Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)

Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries

December 2001

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Postfach 33 00 22
D-14191 Berlin
Tel.: +49 (0)30 8903-0
Fax: + 49 (0)30 8903-3993
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „*Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries*“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind, sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzen Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzte Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Die Kapitel „Zusammenfassung“, „Vorwort“, „Umfang“ und „Schlussfolgerungen und Empfehlungen“ basieren auf den offiziellen Übersetzungen der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (http://www.umweltbundesamt.de/nfp-bat/kurzue.htm) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Rainer Remus
Scottweg 11
D-10455 Berlin
E-Mail: rainerremus@web.de

Zusammenfassung

Das vorliegende Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Nichteisenmetallindustrie beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates. Das Dokument ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, das die Zielsetzungen des Dokuments beschreibt und Hinweise zu seiner Verwendung gibt.

Das komplexe Gebiet der Produktion von Nichteisenmetallen wurde so behandelt, dass die Herstellung der Metalle aus Primär- und Sekundärrohstoffen zusammen in einem Dokument erfasst wird und die betreffenden Metalle in 10 Gruppen unterteilt werden. Bei diesen Gruppen handelt es sich um:

- Kupfer (einschließlich Sn und Be) und seine Legierungen
- Aluminium
- Zink, Blei und Cadmium, (+ Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te)
- Edelmetalle
- Quecksilber
- Refraktärmetalle
- Ferrolegierungen
- Alkali- und Erdalkalimetalle
- Nickel und Cobalt
- Kohlenstoff und Graphit.

Die Produktion von Kohlenstoff und Graphit wurde ebenfalls als gesonderte Gruppe aufgenommen, da viele dieser Prozesse beim Betrieb von Primäraluminiumhütten eine Rolle spielen. Röst- und Sinterverfahren für Erze und Konzentrate sowie für die Erzeugung von Aluminiumoxid wurden in den entsprechenden Fällen ebenfalls in diese Gruppen aufgenommen. Die Gewinnung und Aufbereitung von Erzen auf dem Bergwerksgelände sind nicht Gegenstand des Dokuments.

Die Informationen werden im Dokument in zwölf Kapiteln dargelegt, von denen Kapitel 1 allgemeine Informationen enthält, während sich Kapital 2 mit allgemeinen Verfahren und die Kapitel 3 bis 12 mit den metallurgischen Produktionsverfahren für zehn Gruppen von Metallen befassen. Kapitel 13 enthält die Schlussfolgerungen und Empfehlungen. Ferner umfasst das Dokument Anhänge mit Informationen über Kosten und internationale Vorschriften. Die allgemeinen Verfahren in Kapitel 2 werden wie folgt unterteilt:

- Verwendung des Kapitels - komplexe Anlagen
- Emissionsdaten – Verwendung und Berichtswesen
- Management, Auslegung und Schulung
- Annahme, Lagerung und Handhabung von Rohstoffen
- Vorverarbeitung und Vorbehandlung von Rohstoffen und Transport zu den Produktionsprozessen
- Metallerzeugungsverfahren – Ofentypen und Prozesssteuerungsverfahren
- Verfahren zum Erfassen von Abgas und zur Abgasreinigung
- Abwasserbehandlung und Wiederverwendung von Wasser
- Minimierung, Recycling und Behandlung von Prozessrückständen (einschließlich Nebenprodukte und Abfälle)
- Energie- und Abwärmenutzung
- Medienübergreifende Erwägungen
- Lärm und Erschütterungen
- Geruchsstoffe
- Sicherheitsaspekte
- Stillegung

Jedes der Kapitel 2 bis 12 enthält Abschnitte über verwendete Verfahren und Techniken, derzeitige Emissions- und Verbrauchswerte, bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigende Techniken und Schlussfolgerungen zu den BVT. In Kapitel 2 werden Schlussfolgerungen zu BVT nur für die Handhabung und Lagerung von Materialien, die Prozesssteuerung, das Erfassen und Reinigen von Abgas, die Beseitigung von Dioxinen, die Rückgewinnung von Schwefeldioxid, die Entfernung von Quecksilber und die Abwasserbehandlung/Wiederverwendung von Wasser gezogen. Für ein umfassendes Verständnis ist es notwendig, sich mit den BVT-Schlussfolgerungen, die in allen Kapiteln enthalten sind, vertraut zu machen.

1. Nichteisenmetallbranche

In der EU werden mindestens 42 Nichteisenmetalle und darüber hinaus noch Ferrolegierungen und Kohlenstoff sowie Graphit erzeugt und in einer Vielzahl von Anwendungen in der metallurgischen und chemischen Industrie, im Baugewerbe, im Transportwesen und in der Stromerzeugung bzw. –verteilung eingesetzt. So ist zum Beispiel hochreines Kupfer äußerst wichtig für die Stromerzeugung und –verteilung, und kleine Mengen an Nickel oder Refraktärmetallen verbessern die Korrosionsbeständigkeit oder andere Eigenschaften von Stahl. Sie werden auch in vielen hoch technologischen Entwicklungen eingesetzt, insbesondere in der Rüstungs-, Computer-, Elektronik- und Telekommunikationsindustrie.

Nichteisenmetalle werden aus einer Vielzahl von Primär- und Sekundärrohstoffen erzeugt. Primärrohstoffe werden aus Erzen gewonnen, die abgebaut und dann weiterbehandelt werden, bevor sie mit Hilfe metallurgischer Prozesse zu Rohmetall verarbeitet werden. Die Aufbereitung der Erze erfolgt normalerweise in der Nähe der Bergwerke. Bei Sekundärrohrstoffen handelt es sich um Schrott und Rückstände, die unter Umständen ebenfalls vorbehandelt werden müssen, um Beschichtungsmaterialien zu entfernen.

In Europa sind die Erzlagerstätten, die Metalle in wirtschaftlich nutzbaren Konzentrationen enthalten, weitgehend erschöpft, und die Anzahl der noch verbleibenden Lagerstätten ist gering. Die meisten Konzentrate werden deshalb aus Bezugsquellen in der gesamten Welt importiert.

Sekundärrohstoffe bilden bei einer Reihe von Metallen einen wichtigen Bestandteil der Rohstoffversorgung. Kupfer, Aluminium, Blei, Zink, Edelmetalle und Refraktärmetalle können aus Produkten und Rückständen zurückgewonnen und dem Produktionsprozess erneut zugeführt werden, ohne dass die Qualität darunter leidet. Insgesamt entfällt auf die Gewinnung aus Sekundärrohstoffen ein hoher Anteil der Produktion, wodurch der Verbrauch an Rohstoffen und Energie gesenkt wird.

Bei den in der Branche erzeugten Produkten handelt es sich entweder um raffinierte Metalle oder um Halbzeug oder -fabrikate, d. h. aus Metall oder Metalllegierungen bestehende Gussbarren oder Schmiedeprofile, stranggezogene Profile, Folien, Bleche, Bandmaterial, Stangenmaterial usw.

Die Branche weist von Metall zu Metall eine unterschiedliche Struktur auf. Es gibt kein Unternehmen, das sämtliche Nichteisenmetalle herstellt, obwohl es einige europaweit operierende Unternehmen gibt, die mehrere Metalle herstellen, z. B. Kupfer, Blei, Zink, Cadmium usw.

Die Größe der Metalle und Metalllegierungen produzierenden Unternehmen in Europa reicht von wenigen Beschäftigten bis zu mehr als 5000 Beschäftigten bis zu einer großen Zahl von Unternehmen, deren Beschäftigtenzahl zwischen 50 und 200 liegt. Die Eigentumsverhältnisse sind unterschiedlich und reichen von europaweiten und nationalen Metallkonzernen über Industrieholdings bis zu staatlichen und privaten Einzelunternehmen.

Einige Metalle spielen als Spurenelemente eine wichtige Rolle, sind aber in höheren Konzentrationen durch die Toxizität des Metalls, des Ions oder der Verbindungen gekennzeichnet. Viele dieser Metalle werden in verschiedenen Toxizitätslisten geführt. Blei, Cadmium und Quecksilber sind ganz besonders problematisch.

2. In der Branche bestehende Umweltprobleme

Als wichtigste Umweltprobleme bei der Erzeugung der meisten Nichteisenmetalle aus Primärrohstoffen gelten die mögliche Belastung der Luft mit Staub und Metallen/Metallverbindungen sowie mit Schwefeldioxid, wenn Sulfidkonzentrate geröstet und geschmolzen werden oder wenn schwefelhaltige Brennstoffe oder andere schwefelhaltige Stoffe zum Einsatz kommen. Das Erfassen des Schwefels und seine Umwandlung oder Entfernung spielen demzufolge bei der Produktion von Nichteisenmetallen eine wichtige Rolle. Pyrometallurgische Prozesse stellen potentielle Quellen für Emissionen von Staub und Metallen aus Schachtöfen, Reaktoren und beim Transport geschmolzener Metalle dar.

Der Energieverbrauch und die Rückgewinnung von Wärme und Energie sind wichtige Faktoren bei der Erzeugung von Nichteisenmetallen. Sie hängen von der effizienten Nutzung des Energiegehaltes der sulfidischen Erze, dem Energiebedarf in den Prozessstufen, der Art der verwendeten Energie und der Art und Weise der Energieversorgung sowie von der Nutzung effektiver Verfahren für die Wärmerückgewinnung ab. Praktizierte Beispiele sind in Kapitel 2 des Dokuments aufgeführt.

Auch bei der Erzeugung von Nichteisenmetallen aus Sekundärrohstoffen hängen die wichtigsten Umweltprobleme mit den Abgasen aus den verschiedenen Öfen und mit dem Transport von Materialien, die Staub, Metalle und in einigen Prozessstufen saure Gase enthalten, zusammen. Aufgrund des Vorhandenseins geringer Chlormengen in den Sekundärrohstoffen besteht außerdem die Möglichkeit der Bildung von Dioxinen; die Zerstörung und/oder das Auffangen der Dioxine und flüchtiger organischer Verbindungen ist ein Problem, das behandelt wird.

Die wichtigsten Umweltprobleme bei der Herstellung von Primäraluminium sind die Bildung von polyfluorierten Kohlenwasserstoffen und Fluoriden während der Elektrolyse sowie die Erzeugung fester Abfälle in den Elektrolysezellen und bei der Herstellung von Aluminiumoxid.

Auch für die Herstellung von Zink und anderen Metallen bei der Eisenabscheidung anfallenden festen Abfälle stellen ein Problem dar.

Bei anderen Verfahren werden für das Laugen und Reinigen häufig gefährliche Reagenzien wie beispielsweise HCl, HNO_3, Cl_2 und organische Lösungen eingesetzt. Durch den Einsatz hochentwickelter Prozesstechniken können diese Stoffe zurückgehalten und zurückgewonnen sowie wiederverwendet werden. Die Abdichtung der Reaktoren spielt in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle.

In der Mehrzahl der Fälle erfolgt die Reinigung der Prozessgase in Gewebefiltern, wodurch die Emissionen von Staub und Metallverbindungen, wie zum Beispiel Blei, reduziert werden. Effektiver erfolgt die Reinigung von Prozessgasen mit Hilfe von Nass-Abscheidern und Nass-Elektrofiltern, aus denen der Schwefel in einer Schwefelsäureanlage zurückgewonnen wird. In einigen Fällen, in denen der Staub eine schleißende Wirkung hat oder sich nur schwer herausfiltern lässt, erweisen sich Nass-Abscheider ebenfalls als effektiv. Es ist wichtig, Öfen abzudichten und die Materialien geschlossen zu transportieren und zu lagern, um diffuse Emissionen zu vermeiden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den Produktionsprozessen für die einzelnen Metallgruppen die folgenden Umweltbelastungen eine wichtige Rolle spielen:

- Bei der Produktion von Kupfer: SO_2, Staub, Metallverbindungen, organische Verbindungen, Abwasser (Metallverbindungen), Rückstände wie beispielsweise

Ofenauskleidungen, Schlamm, Filterstaub und Schlacke. Die Bildung von Dioxinen bei der Aufbereitung von Sekundärkupfermaterialien stellt ebenfalls ein Problem dar.

- Bei der Produktion von Aluminium: Fluoride (einschl. HF), Staub, Metallverbindungen, SO_2, COS, PAK, flüchtige organische Verbindungen, Treibhausgase (PFC und CO_2), Dioxine (sekundär), Chloride und HCl. Rückstände wie zum Beispiel Bauxitrückstände, verbrauchte Tiegelauskleidungen, Filterstaub und Salzschlacke sowie Abwasser (Öl und Ammoniak).
- Bei der Produktion von Blei, Zink und Cadmium: Staub, Metallverbindungen, flüchtige organische Verbindungen (einschließlich Dioxine), Geruchsstoffe, SO_2, sonstige saure Gase, Abwasser (Metallverbindungen), Rückstände wie zum Beispiel Schlamm, die eisenreichen Rückstände, Filterstaub und Schlacke.
- Bei der Produktion von Edelmetallen: flüchtige organische Verbindungen, Staub, Metallverbindungen, Dioxine, Geruchsstoffe, NO_x, sonstige saure Gase wie beispielsweise Chlor und SO_2. Rückstände wie zum Beispiel Schlamm, Filterstaub und Schlacke und Abwasser (Metallverbindungen und organische Verbindungen).
- Bei der Produktion von Quecksilber: Quecksilberdampf, Staub, Metallstaub, Metallverbindungen, Geruchsstoffe, SO_2, sonstige saure Gase, Abwasser (Metallverbindungen), Rückstände wie beispielsweise Schlamm, Filterstaub und Schlacke.
- Bei der Produktion von Refraktärmetallen, Hartmetallpulver und Metallcarbiden: Staub, feste Hartmetall- und Metallverbindungen, Abwasser (Metallverbindungen), Rückstände wie zum Beispiel Filterstaub, Schlamm und Schlacke. Prozesschemikalien wie beispielsweise Fluorwasserstoff (HF) werden bei der Verarbeitung von Tantal und Niob eingesetzt und sind hochgiftig. Dies muss bei der Handhabung und Lagerung dieser Stoffe berücksichtigt werden.
- Bei der Produktion von Ferrolegierungen: Staub, Metallverbindungen, CO, CO_2, SO_2, Energierückgewinnung, Abwasser (Metallverbindungen), Rückstände wie zum Beispiel Filterstaub, Schlamm und Schlacke.
- Bei der Produktion von Alkali- und Erdalkalimetallen: Chlor, HCl, Dioxin, SF_6, Staub, Metallverbindungen, CO_2, SO_2, Abwasser (Metallverbindungen), Rückstände wie zum Beispiel Schlamm, Aluminat, Filterstaub und Schlacke.
- Bei der Produktion von Nickel und Cobalt: flüchtige organische Verbindungen, CO, Staub, Metallverbindungen, Geruchsstoffe, SO_2, Chlor und sonstige saure Gase, Abwasser (Metallverbindungen und organische Verbindungen), Rückstände wie zum Beispiel Schlamm, Filterstaub und Schlacke.
- Bei der Produktion von Kohlenstoff und Graphit: PAK, Kohlenwasserstoffe, Staub, Geruchsstoffe, SO_2, Vermeidung von Abwasser, Rückstände wie zum Beispiel Filterstaub.

3. Eingesetzte Verfahren

Für die verschiedenen Anlagen steht ein großes Sortiment an Rohstoffen zur Verfügung, und dies bedeutet, dass eine Vielzahl metallurgischer Produktionsverfahren eingesetzt wird. In vielen Fällen hängt es von den Rohstoffen ab, welches Verfahren gewählt wird. Die folgenden Tabellen geben einen zusammenfassenden Überblick über die Öfen, die für die Erzeugung von Nichteisenmetallen eingesetzt werden:

Ofen	Verwendete Metalle	Verwendete Materialien	Anmerkungen
Dampfschlangen-trockner, Wirbel-schichttrockner Schnelltrockner	Cu und einige andere Metalle	Konzentrate	
Drehrohrofen	Für die meisten Metalle zum Trocknen. Verflüchtigen von ZnO. Calcinieren bei Aluminiumoxid, Ni und Ferrolegierungen. Verbrennen von fotografischen Filmen zur Produktion von Edelmetallen. Entölen von Cu- and Al-Schrott	Erze, Konzentrate und Schrott unterschiedlicher Art und Rückstände	Zum Trocknen, Calcinieren und Verflüchtigen. Einsatz als Verbrennungsofen
Wirbelschicht	Kupfer und Zink Al_2O_3	Konzentrate. $Al(OH)_3$	Calcinieren und Rösten
Druckschicht-Sintermaschine	Zink und Blei	Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Sintern
Saugzug-Sintermaschine	Zink und Blei	Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Sintern
Stahlband-Sintermaschine	Ferrolegierungen, Mn, Nb.	Erz	Weitere Anwendungen möglich
Herreshoff-Ofen	Quecksilber. Molybdän (Rückgewinnung von Rhenium)	Erze und Konzentrate	Rösten, Calcinieren

Öfen zum Trocknen, Rösten, Sintern und Calcinieren

Ofen	Verwendete Metalle	Verwendete Materialien	Anmerkungen
Geschlossene Tiegel mit feuerfester Auskleidung	Refraktärmetalle, spezielle Ferrolegierungen	Metalloxide	
Gießgraben*)	Refraktärmetalle, spezielle Ferrolegierungen	Metalloxide	
Baiyin	Kupfer	Konzentrate	
Lichtbogenofen	Ferrolegierungen	Konzentrate, Erze	
Contop/Zyklon	Kupfer	Konzentrate	
Tauchelektroden-schmelzofen	Edelmetalle, Kupfer, Ferrolegierungen	Schlacke, Sekundärrohstoffe, Konzentrate	Zur Herstellung von Ferrolegierungen werden offene, halbgeschlossene und geschlossene Bauarten eingesetzt
Drehrohrofen	Aluminium, Blei, Kupfer, Edelmetalle	Schrott und andere Sekundärrohrstoffe, Blisterkupfer	Oxidation und Reaktion mit Zuschlägen
Kippdrehofen	Aluminium	Schrott und andere Sekundärrohstoffe	Minimiert den Einsatz von Schmelzsalz
Herdofen	Aluminium, Kupfer, andere	Schrott und andere Sekundärrohstoffe, Schwarzkupfer	Außerhalb Europas zum Schmelzen von Cu-Konzentraten eingesetzt
Vanyucov	Kupfer	Konzentrate	
ISA Smelt/Ausmelt	Kupfer, Blei	Zwischenprodukte, Konzentrate und Sekundärrohstoffe	
QSL	Blei	Konzentrate und Sekundärrohstoffe	
Kivcet	Blei Kupfer	Konzentrate und Sekundärrohrstoffe	
Noranda	Kupfer	Konzentrate	
El Teniente	Kupfer	Konzentrate	
TBRC TROF	Kupfer (TBRC), Edelmetalle	Die meisten Sekundärrohrstoffe einschließlich Feingut	
Minischmelzofen	Kupfer/Blei/Zinn	Schrott	
Schachtofen und ISF	Blei, Blei/Zink, Kupfer, Edelmetalle, kohlenstoffreiches Ferromangan	Konzentrate, die meisten Sekundärrohstoffe	Bei der Ferromangan-erzeugung nur in Ver-bindung mit Energie-rückgewinnung genutzt
Inco-Flash-Ofen	Kupfer, Nickel	Konzentrate	
Outokumpu-Flash-Schmelzofen	Kupfer, Nickel	Konzentrate	
Mitsubishi-Ofen	Kupfer	Konzentrate und Anodenschrott	
Peirce Smith	Kupfer (Konverter), Ferrolegierungen, Metalloxidproduktion	Stein und Anodenschrott	
Hoboken	Kupfer (Konverter)	Stein und Anodenschrott	
Outokumpu-Flash-Konverter	Kupfer (Konverter)	Stein	
Noranda-Konverter	Kupfer (Konverter)	Stein	
Mitsubishi-Konverter	Kupfer (Konverter)	Stein	

*) offener Reaktionsofen

Schmelz- und Raffinieröfen

Ofen	Verwendete Metalle	Verwendete Materialien	Anmerkungen
Induktionsofen	Die meisten Metalle	Sauberes Metall und Schrott	Durch die Nutzung von Induktionsrührwerken wird das Legieren unterstützt. Bei einigen Metallen kann mit Vakuum gearbeitet werden.
Elektronenstrahlofen	Refraktärmetalle	Sauberes Metall und Schrott	
Drehtrommelofen	Aluminium, Blei	Verschiedene Schrottsorten	Für komplexe Matrizen werden Flussmittel und Salze eingesetzt.
Herdofen	Aluminium (Primäraluminium und Sekundäraluminium)	Verschiedene Schrottsorten	Unterschiedliche Bad- oder Herdkonfigurationen sind möglich. Schmelzen oder Warmhalten
Contimelt	Kupfer	Kupferanoden, sauberer Schrott und Blasenkupfer	Integriertes Ofensystem
Schachtofen	Kupfer	Kupferkathoden und sauberer Schrott	Reduktionsbedingungen
Trommelofen (Thomasofen)	Kupfer	Kupferschrott	Schmelzen, Feuerraffination
Beheizte Tiegel (Schalenfeuerung mit indirekter Beheizung)	Blei, Zink	Sauberer Schrott	Schmelzen, Raffinieren, Legieren
Direkt beheizte Tiegel	Edelmetalle	Sauberes Metall	Schmelzen, Legieren

Einschmelzöfen

Auch hydrometallurgische Verfahren kommen zum Einsatz. Säuren und Basen (NaOH, manchmal auch Na_2CO_3) werden verwendet, um den Metallanteil einer Vielzahl von Calcinationsprodukten, Erzen und Konzentraten vor der Raffination und elektrolytischen Metallgewinnung aufzulösen. Der zu laugende Stoff liegt normalerweise in Oxidform vor, und zwar entweder als oxidisches Erz oder als durch Rösten erzeugtes Oxid. Die direkte Laugung einiger Konzentrate oder Steine erfolgt ebenfalls sowohl unter erhöhtem Druck als auch unter atmosphärischem Druck. Einige Kupfersulfiderze können mit Schwefelsäure oder anderen Medien gelaugt werden, wobei bisweilen natürliche Bakterien eingesetzt werden, um die Oxidation und Auflösung zu fördern. Die Verweilzeiten sind aber sehr lang.

Den Laugungssystemen können Luft, Sauerstoff, Chlor oder Lösungen, die Eisen(III)-chlorid enthalten, hinzugefügt werden, um günstige Bedingungen für eine Auflösung zu erzeugen. Die entstehenden Lösungen werden auf verschiedene Art und Weise behandelt, um die Metalle zu raffinieren und zu gewinnen. Dort, wo sich dies anbietet, ist es im allgemeinen üblich, die erschöpften Lösungen wieder der Laugungsstufe zuzuführen, um den Verbrauch an Säuren und alkalischen Lösungen zu senken.

4. Aktuelle Situation bei Emissionen und Verbrauch

Die Palette an vorhandenen Rohstoffen spielt ebenfalls eine wichtige Rolle und beeinflusst den Energieverbrauch, die Menge an erzeugten Rückständen sowie die Menge der sonstigen zur Anwendung kommenden Stoffe. Als Beispiel mag die Beseitigung von Verunreinigungen wie beispielsweise Eisen in Schlacke dienen; die vorhandene Menge an Verunreinigungen ist entscheidend für die Menge an Schlacke, die erzeugt wird, sowie für den Energieverbrauch.

Wie viele Emissionen in die Umwelt gelangen, hängt von den eingesetzten Erfassungs- oder Reinigungssystemen ab. Die derzeitigen Zahlen, die während des Informationsaustauschs für

eine Reihe von Reinigungsverfahren genannt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Reinigungs-verfahren	Gemeldete Emissionswerte			Spezifische Emission (Menge pro t erzeugten Metalls)
	Komponente	min.	max.	
Gewebefilter, Heißelektrofilter Zyklon	Staub (Metalle in Abhängigkeit von der Zusammensetz-ung)	< 1 mg/Nm^3	100 mg/Nm^3	100 - 6000 g/t
Aktivkohlefilter	C, gesamt	< 20 mg/Nm^3		
Nachbrenner (einschl. Abkühlen zur Vermeidung von Dioxinen)	C, gesamt	< 2 mg/Nm^3	100 mg/Nm^3	10 - 80 g/t
	Dioxin (TEQ)	< 0,1 ng/Nm^3	5 ng/Nm^3	5 - 10 µg/t
	PAK (EPA)	< 1 µg/Nm^3	2500 µg/Nm^3	
	HCN	< 0,1 mg/Nm^3	10 mg/Nm^3	
Nass- oder halbtrockene Abscheider	SO_2	< 50 mg/Nm^3	250 mg/Nm^3	500 - 3000 g/t
	Kohlenwasser-stoff	<10 mgC/Nm^3	200 mgC/Nm^3	
	Chlor	< 2 mg/Nm^3		
Trockensorption mit Aluminiumoxid	Staub	< 1 mg/Nm^3	20 mg/Nm^3	
	Kohlenwasser-stoff	< 1 mgC/Nm^3	50 mgC/Nm^3	
	PAK (EPA)	< 20 µg/Nm^3	2000 µg/Nm^3	
Chlorrück-gewinnung	Chlor	< 5 mg/Nm^3		
Optimierte Verbrennung NO_x-arme Brenner	NO_x	10 mg/Nm^3	500 mg/Nm^3	
Oxidationswäscher	NO_x		< 100 mg/Nm^3	
Schwefelsäure-anlage, laut Angaben mit Umwandlung von SO_2	Doppelkontakt	99,3 %	99,7%	1 - 16 kg/t
	Einzelkontakt	95	99,1%	
Kühler, Elektrofilter, Kalk-/Aktiv-kohlesorption und Gewebefilter	PAK (EPA)	0,1 mg/Nm^3	6 mg/Nm^3	
	Kohlenwasser-stoffe	20 mgC/Nm^3	200 mgC/Nm^3	

Aktuelle Emissionswerte

Prozessgase werden erfasst und dann in Gewebefiltern gereinigt, um die Emissionen an Staub und Metallverbindungen, wie beispielsweise Bleiverbindungen, zu reduzieren. Bei modernen Gewebefiltern sind die Leistung, Zuverlässigkeit und Lebensdauer wesentlich verbessert worden. Nachverbrennungsanlagen und Aktivkohleadsorption werden eingesetzt, um Dioxine und flüchtige organische Verbindungen zu zerstören bzw. abzuscheiden.

Unkontrolliert entweichende Gase oder flüchtige Emissionen werden aber nicht behandelt. Zu Staubemissionen kommt es auch bei der Lagerung, dem Umschlag und Vorbehandlung von Rohstoffen. In diesen Fällen spielen diffuse Staubemissionen ebenfalls eine wichtige Rolle. Dies gilt sowohl für die Verarbeitung von Primär- als auch von Sekundärrohstoffen, da ihre

Bedeutung viel größer sein kann als die der gefassten und gereinigten Emissionen. Bei der Konstruktion von Anlagen und der verfahrenstechnischen Auslegung ist sorgfältig vorzugehen, damit Prozessgase in den Fällen, in denen diffuse Emissionen eine große Rolle spielen, erfasst und behandelt werden können.

Die folgenden Tabelle zeigt, dass flüchtige oder nicht gereinigte Emissionen ein nicht zu vernachlässigendes Problem darstellen:

	Staubemission kg/a	
	Vor der zusätzlichen Sekundärgasreinigung (1992)	**Nach der zusätzlichen Sekundärgasreinigung (1996)**
Anodenproduktion t/a	220000	325000
Diffuse Emissionen Schmelzanlagen insgesamt	66490	32200
Schmelzanlagen Dachreiter	56160	17020
Schornsteinemissionen von Primärschmelz-anlagen Schmelzanlage/ Säureanlage	7990	7600
Schornstein – Sekundärhauben	2547	2116

Gereinigte und diffuse Staubemissionen in einer Primärkupferschmelzanlage

In vielen Verfahren werden geschlossene Kühl- und Prozesswassersysteme eingesetzt. Dabei besteht aber immer noch die Möglichkeit, dass Schwermetalle ins Wasser gelangen. Die zur Reduzierung des Wasserverbrauchs und der anfallenden Abwassermengen sowie zur Behandlung von Prozesswasser eingesetzten Verfahren werden in Kapitel 2 erörtert.

Die anfallenden Rückstände stellen in diesem Industriezweig ebenfalls einen wichtigen Faktor dar. Die Rückstände enthalten aber rückgewinnbare Metallmengen, und es ist weithin üblich, die Rückstände an Ort und Stelle oder in anderen Anlagen zur Rückgewinnung von Metallen einzusetzen. Ein Großteil der anfallenden Schlacken ist inert, nicht auslaugbar und kann für viele Zwecke bei Bauvorhaben eingesetzt werden. Andere Schlackearten wie beispielsweise Salzschlacke können behandelt werden, um andere Bestandteile zu gewinnen, die in anderen Branchen zum Einsatz kommen. Die Branche muss aber sicherstellen, dass die Wiedergewinnungsverfahren strengen Umweltmaßstäben gerecht werden.

5. Wesentliche Schlussfolgerungen zu den BVT

Der Austausch von Informationen, der während der Erarbeitung des BREF für die Erzeugung von Nichteisenmetallen stattfand, hat es ermöglicht, Schlussfolgerungen zu den BVT für die Produktion und die damit verbundenen Verfahren zu ziehen. Um ein klares Bild von den BVT und den damit zusammenhängenden Verfahren und Emissionen zu erhalten, muss man daher die Abschnitte in den jeweiligen Kapiteln, in denen die BVT beschrieben werden, heranziehen. Die wichtigsten Erkenntnisse sind nachstehend zusammengefasst.

Vorgelagerte Aktivitäten

Das Prozessmanagement, die Überwachung und Steuerung der Prozesse und Reinigungssysteme stellen äußerst wichtige Faktoren dar. Geeignete Schulungen und die Einweisung und Motivation des Bedienpersonals sind ebenfalls wichtig, insbesondere um Umweltverschmutzungen zu verhindern. Durch geeignete Umschlagtechniken für Rohstoffe lassen sich diffuse Emissionen vermeiden. Als weitere wichtige Techniken lassen sich anführen:

- Beachtung der Auswirkungen eines neuen Verfahrens oder Rohstoffs auf die Umwelt bereits während der Anfangsphase des Projekts und anschließende Überprüfung dieses Aspekts in regelmäßigen Abständen.
- Verfahren sind so auszulegen, dass die vorgesehenen Rohstoffmengen problemlos bewältigt werden können. Es können sich zum Beispiel ernsthafte Probleme ergeben, wenn die anfallenden Gasmengen zu groß sind oder wenn der Energieverbrauch des Materials höher ist als erwartet. Die Auslegungsphase stellt den kostengünstigsten Zeitpunkt für die Einführung von Maßnahmen dar, die insgesamt auf eine Verbesserung der Umweltverträglichkeit abzielen.
- Nutzung von Unterlagen zum Konstruktions- und Entscheidungsprozess, mit deren Hilfe nachvollzogen werden kann, wie die Abwägung zwischen verschiedenen Verfahren und Möglichkeiten der Emissionsminderung erfolgte.
- Planung der Inbetriebnahme einer neuen oder umgebauten Anlage.

In der folgenden Tabelle sind die Techniken für die Lagerung und den Umschlag von Rohstoffen nach Art und Beschaffenheit des jeweiligen Materials zusammengefasst.

Rohstoff	Metallgruppe	Handhabungs-verfahren	Lagerungs-verfahren	Anmerkungen
Konzentrate	Alle – sofern Staubentwicklung möglich ist	Geschlossene Förderanlagen oder pneumatische Förderung	Geschlossenes Gebäude	Vermeidung von Wasserverunreinigung
	Alle – sofern keine Staubentwicklung möglich ist	Abgedeckte Förderanlagen	Überdachter Lagerplatz	
Feinkörniges Material (z.B. Metallpulver)	Refraktärmetalle	Geschlossene Förderanlagen oder pneumatisch; abgedeckte Förderanlagen	Geschlossene Fässer, Bunker und Silos	Vermeidung von Wasserverunreinigung und Luftverunreinigung durch flüchtige Emissionen
Sekundärroh-stoffe:	Alle – große Teile	Mechanische Beladevorrichtungen	Offen	Vermeidung von Wasserverunreinigung oder Verhinderung von Reaktionen mit Wasser. Ölige gebrauchte Kühlschmiermittel
	Alle – kleine Teile	Beschickungskübel	Überdachte Lagerboxen	
	Alle – feines Material	Geschlossen oder als Agglomerat	Geschlossen bei staubigem Material	
Schmelzmittel:	Alle – sofern Staubentwicklung möglich ist	Geschlossene Förderanlagen oder pneumatisch	Geschlossene Gebäude	Vermeidung von Wasserverunreinigung
	Alle – sofern keine Staubentwicklung möglich ist	Abgedeckte Förderanlagen	Überdachte Lager	
Festbrennstoffe und Koks:	Alle	Abgedeckte Förderanlagen, sofern keine Staubentwicklung möglich ist	Überdachte Lagerflächen, sofern keine Staubentwicklung möglich ist	
Flüssigbrenn-stoffe und Flüssiggas	Alle	Überkopfleitungen	Lagerung in genehmigten Lagern Mit Tankwall umgebene Flächen	Rückführung der aus Lieferleitungen austretenden Gase
Prozessgase:	Alle	Überkopfleitungen Mit vermindertem Druck betriebene Leitungen (Chlor, CO)	Lagerung in genehmigten Lagern	Überwachung des Druckverlusts, Alarmauslösung im Falle toxischer Gase
Lösemittel	Cu-, Ni-, Zn-Gruppe, Edelmetalle, Kohlenstoff	Überkopfleitungen Manuell	Fässer, Behälter	Rückführung der aus Lieferleitungen austretenden Gase
Produkte – Kathoden, Walzdraht, Knüppel, Rohbarren, Kuchen usw.	Alle	Je nach Umständen	Offene Betonfläche oder Überdachte Lagerung.	Geeignetes Entwässerungssystem
Für Wiederaufberei-tung vorgesehene Rückstände	Alle	Je nach Umständen	Offen, überdacht oder geschlossen, je nach Staubbildung und Reaktion mit Wasser	Geeignetes Entwässerungssystem
Zur Entsorgung vorgesehene Abfälle (z. B. Ofenauskklei-dungen)	Alle	Je nach Umständen	Offene, überdachte oder geschlossene Lagerboxen oder hermetisch dichte (Fässer), je nach Material	Geeignetes Entwässerungssystem

Zusammenfassung der Rohstoffe und Rohstoffhandhabungstechniken

Es wurde festgestellt, dass die Konstruktion der Öfen, die Verwendung geeigneter Vorbehandlungsverfahren und die Prozesssteuerung wichtige Bestandteile der BVT darstellen.

Durch die Mischung von Rohstoffen mit dem Ziel einer Optimierung des Verfahrens wird verhindert, dass ungeeignetes Material zum Einsatz kommt und zugleich eine maximale Wirksamkeit des Verfahrens gewährleistet. Probenahmen und Analyse des Beschickungsguts sowie Aussonderung einiger Materialien stellen wichtige Bestandteile dieser Technik dar.

Eine gute Konstruktion, Wartung und Überwachung sind während aller Prozess- und Reinigungsstufen von Bedeutung. Probenahmen und die Überwachung der in die Umwelt abgegebenen Emissionen sollten nach den genormten nationalen oder internationalen Verfahren erfolgen. Wichtige Parameter, die für die Prozesssteuerung oder die Verringerung der Umweltbelastung genutzt werden können, sollten überwacht werden. Sofern dies praktikabel ist, sollten Schlüssel-Parameter ständig überwacht werden.

- **Prozesskontrolle**

Prozesskontrolltechniken, die dazu dienen, optimale Parameter wie zum Beispiel Temperatur, Druck, Gasbestandteile und andere wichtige Prozessparameter usw. zu messen und aufrechtzuerhalten, gelten als BVT.

Probenahmen und Analyse der Rohstoffe zur Steuerung der Betriebsbedingungen in der Anlage. Eine gute Vermischung der verschiedenen Beschickungsstoffe sollte gewährleistet werden, um eine möglichst effiziente Umwandlung zu erreichen und die Emissionen und die Ausschussproduktion zu reduzieren.

Die Verwendung von Wiege- und Dosiersystemen für das Beschickungsgut und die Nutzung von Mikroprozessoren für die Regelung der zugeführten Materialmenge, von kritischen Prozess- und Verbrennungsbedingungen sowie der Gaszufuhr gestatten es, den Prozessbetrieb zu optimieren. Für diese Zwecke können mehrere Parameter gemessen und Alarmmeldungen für kritische Parameter angezeigt werden, wie zum Beispiel:

- Online-Überwachung der Temperatur, des Ofendrucks (oder –unterdrucks) und des Gasvolumens oder der Gasfördermenge.
- Überwachung gasförmiger Bestandteile (O_2, SO_2, CO, Staub, NO_x usw.).
- Online-Überwachung von Erschütterungen zur Feststellung von Verstopfungen und eventuellen Ausrüstungsschäden.
- Online-Überwachung des Stroms und der Spannung elektrolytischer Prozesse.
- Online-Überwachung der Emissionen zur Regelung kritischer Prozessparameter.
- Überwachung und Regelung der Temperatur von Schmelzöfen zur Verhinderung der Bildung von Metall- und Metalloxiddämpfen infolge von Überhitzung.

Das Bedienpersonal, Ingenieure und andere Mitarbeiter sollten ständig im Hinblick auf die Verwendung der Bedienungsanleitungen geschult und überprüft werden, desgleichen auch in Bezug auf die Nutzung der modernen Regelverfahren und die Bedeutung von Alarmmeldungen und die Maßnahmen, die zu ergreifen sind, wenn eine Alarmmeldung erfolgt.

Optimierung der einzelnen Überwachungsebenen, damit die obigen Funktionen nutzbringend eingesetzt werden können und das Bedienpersonal seiner Verantwortung stets gerecht werden kann.

- **Erfassen und Reinigen von Abgas**

Die verwendeten Abgaserfassungssysteme sollten Ofen- oder Reaktorenabdichtsysteme beinhalten und ständig mit vermindertem Druck arbeiten, der gewährleistet, dass Undichtigkeiten und diffuse Emissionen vermieden werden. Es sollten Systeme verwendet werden, bei denen der Ofen ständig dicht bleibt oder Hauben zum Einsatz kommen. Beispiele dafür sind: die Zufuhr von Materialien über Elektroden, die Beschickung über Düsen oder

Lanzen und die Verwendung robuster Drehschieber in Beschickungssystemen. Das Auffangen sekundärer Rauche/Dämpfe ist teuer und verbraucht viel Energie, ist aber bei einigen Öfen erforderlich. Es sollte ein intelligentes System verwendet werden, das in der Lage ist, die Rauche/Dämpfe zielgerichtet am Entstehungsort und über die Dauer der Austritts zu erfassen.

Im allgemeinen eignen sich Gewebefilter (nach der Wärmewiedergewinnung oder Abkühlung des Gases) am besten für die Abscheidung von Staub und der im Zusammenhang damit anfallenden Metalle, sofern moderne verschleißfeste Gewebe verwendet werden, sich die Partikel für eine Filterung eignen und eine ständige Überwachung erfolgt, damit ein Ausfall des Filters bemerkt wird. Moderne Filtergewebe (z. B. Membranfilter) sind wesentlich leistungsfähiger, zuverlässiger und langlebiger als frühere Filter und führen damit auf mittlere Sicht zu Kosteneinsparungen. Sie können in bestehenden Anlagen eingesetzt und im Verlaufe von Wartungsarbeiten eingebaut werden. Sie sind mit Systemen ausgestattet, die anzeigen, wenn ein Filterschlauch reißt und eine Abreinigung während des Betriebs erlauben.

Bei klebrigen oder schleißenden Stäuben können sich Nass-Elektrofilter oder Nass-Abscheider als wirksam erweisen, sofern sie ordnungsgemäß für diesen Anwendungsfall konstruiert worden sind.

Die Gasbehandlung beim Schmelzen oder Verbrennen sollte auch die Eliminierung und/oder Nachverbrennung des Schwefeldioxids beinhalten, wenn dies als notwendig angesehen wird, um lokalen, regionalen oder weitreichenden Luftqualitätsanforderungen zu entsprechen oder weil eventuell Dioxine vorhanden sind.

Bei den Rohstoffen können Abweichungen auftreten, die sich auf die darin vorkommenden Bestandteile oder den physikalischen Zustand einiger Bestandteile, wie zum Beispiel die Größe und die physikalischen Eigenschaften des erzeugten Staubs, auswirken. Der Einfluss derartiger Abweichungen sollte von Fall zu Fall überprüft werden.

- **Vermeidung der Bildung und Zerstörung von Dioxinen**

Das Vorhandensein von Dioxinen oder die Bildung von Dioxinen während eines Prozesses ist bei vielen pyrometallurgischen Prozessen, die bei der Erzeugung von Nichteisenmetallen eingesetzt werden, in Betracht zu ziehen. Spezielle Fälle sind in den Kapiteln, die sich mit den Metallen beschäftigen, aufgeführt. In diesen Fällen gelten die folgenden Techniken als BVT zur Vermeidung der Bildung von Dioxinen und zur Zerstörung aller vorhandenen Dioxine. Diese Techniken können auch kombiniert zur Anwendung kommen. Von einigen Nichteisenmetallen wird berichtet, dass sie als Katalysator eine De-Novo-Synthese bewirken, so dass es manchmal erforderlich ist, das Gas zu reinigen, bevor die weiteren Schritte zur Eliminierung der Dioxine durchgeführt werden.

- Qualitätskontrolle des als Beschickungsgut eingesetzten Schrotts in Abhängigkeit von den eingesetzten Verfahren. Verwendung des richtigen Beschickungsguts für den jeweiligen Ofen oder den jeweiligen Prozess. Auswählen und Sortieren des Beschickungsguts, um so zu verhindern, dass Material verarbeitet wird, das mit organischen Stoffen oder Vorläufersubstanzen verschmutzt ist. Damit kann die Gefahr, dass sich Dioxin bildet, verringert werden.
- Einsatz korrekt konstruierter und betriebener Nachbrenner und schnelle Abkühlung der heißen Gase auf < 250°C.
- Nutzung optimaler Verbrennungsbedingungen. Einblasen von Sauerstoff im oberen Teil eines Ofens, um eine vollständige Verbrennung der Ofengase zu gewährleisten, wenn dies zur Erreichung dieses Ziels erforderlich ist.
- Adsorption durch Aktivkohle in einem Festbett- oder Wirbelschichtreaktor oder durch Einblasen in den Gasstrom und Abführung in Form von Filterstaub.
- Hochwirksame Staubabscheidung, zum Beispiel durch Keramikfilter, hochwirksame Gewebefilter oder die einer Schwefelsäureanlage vorgelagerte Gasreinigungsstrecke.

- Einsatz einer katalytischen Oxidationsstufe oder von mit einem Katalysator beschichteten Gewebefiltern.
- Behandlung der aufgefangenen Stäube in Hochtemperaturöfen zur Vernichtung von Dioxinen und Rückgewinnung von Metallen.

Die bei den obigen Techniken auftretenden Emissionskonzentrationen reichen je nach Beschickungsgut, verwendetem Schmelzverfahren und den zur Dioxineliminierung eingesetzten Techniken oder Technikkombinationen von <0,1 bis 0,5 ng/Nm³ TEQ.

- **Metallurgische Verfahren**

Für die verschiedenen Anlagen steht ein großes Sortiment an Rohstoffen zur Verfügung. Dies bedeutet, dass in die Abschnitte zu den BVT für die Mehrzahl der Metallgruppen eine Vielzahl von metallurgischen Produktionsverfahren aufgenommen werden muss. In vielen Fällen hängt es von den Rohstoffen ab, welches Verfahren ausgewählt wird, so dass der Ofentyp die BVT nur in geringerem Umfang beeinflusst, sofern der Ofen für die verwendeten Rohstoffe ausgelegt ist und in den Fällen, in denen dies praktikabel erscheint, eine Energierückgewinnung erfolgt.

Es gibt Ausnahmen. So wurden zum Beispiel zentral bediente Zellen mit Punktdosierung des Aluminiumoxids und vorgebrannter Anode als BVT bei Primäraluminiumhütten festgelegt.
Das gleiche gilt auch für die Verwendung vollkommen abgedichteter Öfen bei der Erzeugung von Ferrolegierungen, die gewährleisten sollen, das Gas mit einem hohen Brennwert aufgefangen werden kann. Im Falle von Hüttenkupfer gelten Herdöfen nicht als BVT. Zu den weiteren wichtigen Einflussfaktoren zählen die Vermischung der Rohstoffe, die Prozesssteuerung, die Kontrolle und das Auffangen von Rauchen/Dämpfen. Für die Auswahl eines neuen oder veränderten Verfahrens wurde die folgende Rangfolge festgelegt:

- Thermische oder mechanische Vorbehandlung des Sekundärrohstoffs zur Minimierung der organischen Verschmutzung des Beschickungsguts.
- Der Einsatz vollkommen abgedichteter Öfen oder anderer Anlagen zur Vermeidung diffuser Emissionen, zur Wärmerückgewinnung und zum Erfassen von Prozessgasen, damit diese für andere Zwecke (z. B. CO als Brennstoff und SO_2 als Schwefelsäure) eingesetzt oder gereinigt werden können.
- Die Verwendung teilweise abgedichteter Öfen in den Fällen, in denen vollkommen dichte Öfen nicht zur Verfügung stehen.
- Die Minimierung von Materialtransporten zwischen den Prozessstufen.
- Dort, wo derartige Transporte unvermeidlich sind, der Einsatz von Gießrinnen für geschmolzene Materialien anstelle von Gießtiegeln.
- In manchen Fällen kann dadurch, dass man sich bei den Techniken auf diejenigen beschränkt, bei denen der Transport geschmolzenen Materials vermieden wird, die Rückgewinnung einiger Sekundärrohstoffe verhindert werden. Diese würden dadurch zu Abfall. In derartigen Fällen empfiehlt sich der Einsatz sekundärer und tertiärer Abgasauffangsysteme, damit man diese Materialien zurückgewinnen kann.
- Abzüge und Abgasführungssysteme sind so zu konstruieren, dass die von dem heißen Metall oder transportierten Stein oder der transportierten Schlacke sowie während des Abstechens freigesetzten Rauche/Dämpfe erfasst werden.
- Es kann erforderlich sein, Öfen oder Reaktoren einzuhausen, um die Emission von entwichenen Rauchen/Dämpfen in die Atmosphäre zu verhindern.
- In den Fällen, in denen zu erwarten ist, dass eine Absaugung und Einhausung nicht die gewünschte Wirkung erzielen, kann der Ofen komplett geschlossen werden und die Ventilationsluft durch Absauggebläse abgesaugt und einem geeigneten Behandlungs- und Auslasssystem zugeführt werden.
- Maximale Ausnutzung des Energiegehalts der Schwefelkonzentrate.

- **Emissionen in die Luft**

Zu Emissionen in die Luft kommt es bei der Lagerung, dem Umschlag, der Vorbehandlung sowie der pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Verarbeitung. Dem Transport der Materialien kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Die zur Verfügung gestellten Informationen haben bestätigt, dass die diffusen Emissionen in vielen Prozessen eine sehr große Rolle spielen und dass die diffusen Emissionen viel größer sein können, als die gefassten und gereinigten Emissionen. In diesen Fällen ist es möglich, die Auswirkungen auf die Umwelt zu vermindern, indem man die Rangfolge der Gaserfassungstechniken bei der Lagerung und dem Umschlag der Materialien, bei den Reaktoren oder Öfen und an Materialübergabestellen, einhält. Die Möglichkeit des Auftretens diffuser Emissionen ist in allen Stadien der Verfahrensauslegung und -entwicklung zu berücksichtigen. In bezug auf die Maßnahmen zum Erfassen des in allen Prozessstadien auftretenden Gases gilt die folgende Rangfolge:

- Prozessoptimierung und Minimierung von Emissionen;
- Einsatz vollkommen abgedichteter Reaktoren und Öfen;
- Gezieltes Erfassen von Rauchen/Dämpfen und Abgasen;

Das Auffangen von Abgasen am Dachreiter ist mit einem sehr hohen Energieverbrauch verbunden und sollte nur als letzte Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

Die potentiellen Quellen von Emissionen in die Luft sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, die auch eine Übersicht über Verfahren zur Vermeidung und Behandlung enthält. Die Angaben zu den Luftemissionen beruhen auf den erfassten Emissionen. Die damit zusammenhängenden Emissionen werden als tägliche Mittelwerte angegeben, die durch eine kontinuierliche Überwachung während des Betriebszeitraums ermittelt wurden. In den Fällen, in denen eine ständige Überwachung nicht durchführbar ist, stellt der Wert den Durchschnitt aller während des Probenahmezeitraums gewonnenen Proben dar. Es gelten vereinheitlichte Bedingungen: 273 K, 101,3 kPa, der gemessene Sauerstoffgehalt und trockenes Gas ohne Verdünnung der Gase.

Beim Rösten oder Schmelzen sulfidischer Erze bzw. Konzentrate stellt das Erfassen des Schwefels eine wesentliche Forderung dar. Das durch den Prozess erzeugte Schwefeldioxid wird erfasst und kann als Schwefel, Gips (wenn keine medienübergreifenden Auswirkungen zu erwarten sind) oder Schwefeldioxid zurückgewonnen oder in Schwefelsäure umgewandelt werden. Welches Verfahren eingesetzt wird, hängt davon ab, ob es für Schwefeldioxid lokale Abnehmer gibt. Die Erzeugung von Schwefelsäure in einer Doppelkontaktschwefelsäureanlage mit mindestens vier Horden oder die Erzeugung in einer Einfachkontaktanlage mit Erzeugung von Gips aus dem Abgas sowie unter Verwendung eines modernen Katalysators gelten als BVT. Die Konfiguration der Anlagen hängt von der Konzentration des Schwefeldioxids, das während der Röstung oder Schmelzung erzeugt wird, ab.

Prozessstufe	Abgasbestandteile	Behandlungsverfahren
Materialumschlag und -lagerung	Staub und Metalle	Richtige Lagerung, Handhabung und Transport. Staubabscheidung und Gewebefilter erforderlich
Feinzerkleinern, Trocknen	Staub und Metalle	Prozessschritte. Erfassen des Gases und Gewebefilter
Sintern/Rösten Schmelzen Umwandlung Feuerraffination	Flüchtige organische Verbindungen, Dioxine	Nachbrenner, Adsorptionsmittel oder Zugabe von Aktivkohle
	Staub und Metallverbindungen	Erfassen des Gases, Gasreinigung im Gewebefilter, Wärmerückgewinnung
	Kohlenmonoxid	Nachbrenner, falls erforderlich
	Schwefeldioxid	Schwefelsäureanlage (für sulfidische Erze) oder Wäscher
Schlackebehandlung	Staub und Metalle	Erfassen, Kühlen des Gases und Gewebefilter
	Schwefeldioxid	Wäscher
	Kohlenmonoxid	Nachbrenner
Laugung und chemische Raffination	Chlor	Erfassen und Wiederverwendung des Gases, chemischer Nasswäscher
Carbonylraffination	Kohlenmonoxid Wasserstoff	Vollkommen abgedichteter Prozess, Wiedergewinnung und Wiederverwendung. Nachbrenner und Staubabscheidung im Gewebefilter für Abgas
Lösemittelextraktion	Flüchtige organische Verbindungen (Bestandteile hängen vom verwendeten Lösemittel ab und sollten von Fall zu Fall ermittelt werden, um die möglichen Gefahren bewerten zu können)	Einhausung, Erfassendes Gases, Lösemittelrückgewinnung. Aktivkohleadsorption, falls erforderlich
Thermische Raffination	Staub und Metalle	Erfassen des Gases und Gewebefilter
	Schwefeldioxid	Wäscher, falls erforderlich
Schmelzflusselektrolyse	Fluorid, Chlor, PFC	Prozessschritte Erfassen des Gases, Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter
Brennen von Elektroden, Graphitieren	Staub, Metalle, SO_2, Fluorid, PAK, Teer	Erfassen des Gases, Kühler und Elektrofilter, Nachbrenner oder Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter. Wäscher, sofern für SO_2 erforderlich
Metallpulvererzeugung	Staub und Metalle	Erfassen des Gases und Gewebefilter
Pulvererzeugung	Staub, Ammoniak	Erfassen und Wiedergewinnung des Gases Säurewäscher
Hochtemperatur-reduktion	Wasserstoff	Vollkommen abgedichtete Prozesse, Wiederverwendung
Elektrolytische Extraktion	Chlor Säurenebel	Gasreinigung und -wiederverwendung. Nass-Abscheider. Brüdenabscheider
Schmelzen und Gießen	Staub und Metalle	Gaserfassung und Gewebefilter
	Flüchtige organische Verbindungen, Dioxine (organische Fracht)	Nachbrenner (Einblasen von Kohle)
Anmerkung. Bei der Staubabscheidung mit Hilfe eines Gewebefilters kann es notwendig sein, die heißen Teilchen zu entfernen, um das Entstehen eines Brandes zu verhindern. Heißelektrofilter würden in einem Gasreinigungssystem vor einer Schwefelsäureanlage oder für nasse Gase eingesetzt werden.		

Zusammenfassung der Emissionsquellen und Behandlungs-/Reinigungsvarianten

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung der Emissionswerte, die mit den für Nichteisenmetallverfahren als BVT eingestuften Reinigungssystemen erzielt werden. Nähere Einzelheiten sind den Schlussfolgerungen zu den BVT in den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen.

Reinigungstechnik	**Erzielte Werte**	**Anmerkungen**
Gewebefilter	Staub 1 - 5 mg/Nm^3 Metalle – je nach Zusammensetzung des Staubs	Je nach Beschaffenheit des Staubs
Aktivkohle oder Biofilter	Gesamtmenge an organischem C < 20 mg/Nm^3	Phenol < 0,1 mg/Nm^3
Nachbrenner (einschließlich Abkühlung zur Vermeidung von Dioxinen)	Gesamtmenge an organischem C < 5 - 15 mg/Nm^3 Dioxin < 0,1 – 0,5 ng/Nm^3 TEQ PAK (OSPAR 11) < 200 µg CNm^3 HCN < 2 mg/Nm^3	Für Gasmenge ausgelegt. Die Dioxinemissionen können mit Hilfe von Aktivkohle/Kalkeinblasen, katalytischen Reaktoren/Filtern noch weiter reduziert werden
Optimierte Verbrennungs-bedingungen	Gesamtmenge an organischem C < 5 - 50 mg/Nm^3	
Nass-Elektrofilter, Keramikfilter	Staub < 5 mg/Nm^3	Hängt von bestimmten Faktoren ab, wie zum Beispiel Staub, Feuchtigkeit oder hohe Temperatur
Alkalischer Nass- oder halbtrockene Abscheider	SO_2 < 50 - 200 mg/Nm^3 Teer < 10 mg/Nm^3 Chlor < 2 mg/Nm^3	
Trockensorption mit Aluminiumoxid	Staub 1 - 5 mg/Nm^3 Kohlenwasserstoff < 2 mg/Nm^3 PAK (OSPAR 11) < 200 µg C/Nm^3	
Chlorwieder-gewinnung	Chlor < 5 mg/Nm^3	Chlor wird wiederverwendet. Es kann zum unbeabsichtigten Austritt von flüchtigem Chlor kommen.
Oxidationswäscher	NO_x < 100 mg/Nm^3	Aus der Verwendung von Salpetersäure – nach Wiedergewinnung werden Spurenbestandteile eliminiert
NO_x-arme Brenner	< 100 mg/Nm^3	Bei höheren Werten erfolgt Sauerstoffanreicherung zur Verringerung des Energieverbrauchs. In diesen Fällen wird die Gasmenge und Massenemission verringert
Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	< 100 - 300 mg/Nm^3	
Schwefelsäureanlage	> 99,7% Umwandlung (Doppelkontakt)	Einschließlich Quecksilberreiniger unter Anwendung des Boliden/Norzink-Verfahrens oder eines Thiosulfatreinigers Hg < 1 ppm in erzeugter Säure
	> 99,1% Umwandlung (Einzelkontakt)	
Kühler, Elektrofilter, Kalk-/Aktivkohle-adsorption und Gewebefilter	PAK (OSPAR 11) < 200 µg C/Nm^3 Kohlenwasserstoffe (flüchtig) < 20 mg C/Nm^3 Kohlenwasserstoffe (kondensiert) < 2 mg C/Nm^3	
Anmerkung. Nur gefasste Emissionen. Die jeweils auftretenden Emissionen werden als Tagesmittelwerte angegeben, die auf einer kontinuierlichen Überwachung während des Betriebszeitraums und vereinheitlichten Bedingungen mit 273 K, 101,3 kPa, Messung des Sauerstoffgehalts und Trockengas ohne Verdünnung der Gase mit Luft basieren. In den Fällen, in denen eine kontinuierliche Überwachung nicht durchführbar ist, stellt der Wert den Durchschnittswert für den Probenahmezeitraum dar. Für das eingesetzte Reinigungssystem werden die Eigenschaften des Gases und Staubs bei der Konstruktion des Systems berücksichtigt, und es wird die richtige Betriebstemperatur verwendet. Bei einigen Bestandteilen können Schwankungen der Rohgaskonzentration während der diskontinuierlichen Verfahren die Leistung des Reinigungssystems beeinträchtigen.		

Emissionen in die Luft bei Einsatz der BVT

Bei der chemischen Behandlung von Metalllösungen oder verschiedenen metallurgischen Prozessen werden mehrere spezifische Reagenzien verwendet. Nachstehend werden einige der Verbindungen, Quellen und Behandlungsverfahren für die Gase, die bei der Verwendung dieser Reagenzien erzeugt werden, angegeben:

Prozess/verwendete Reagenzien	Bestandteile im Abgas	Behandlungsverfahren
Arsen oder Antimonoxid. (Raffination von Zn/Pb)	Arsin/Stibin	Sorption mittels Permanganat
Pech usw.	Teer und PAK	Nachbrenner, Kühler und Elektrofilter oder Trockensorption
Lösemittel, flüchtige organische Verbindungen	Flüchtige organische Verbindungen, Geruchsstoffe	Einhausung, Kondensation. Aktivkohle, Biofilter
Schwefelsäure (+ Schwefel im Brennstoff oder Rohmaterial)	Schwefeldioxid	Nasse oder halbtrockene Abscheidersysteme. Schwefelsäureanlage
Königswasser	NOCl, NO_x	Alkalisches Wäschersystem
Chlor, HCl	Cl_2	Alkalisches Wäschersystem
Salpetersäure	NO_x	Oxidation und Absorption, Recycling, Wäschersystem
Na oder KCN	HCN	Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder Hypochlorit
Ammoniak	NH_3	Wiedergewinnung, Wäschersystem
Ammoniumchlorid	Aerosol	Wiedergewinnung durch Sublimation, Reinigungssystem
Hydrazin	N_2H_4 (möglicherweise karzinogen)	Wäscher oder Aktivkohle
Natriumborwasserstoff	Wasserstoff (Explosionsgefahr)	Möglichst bei PGM-Verarbeitung vermeiden (besonders Os, Ru)
Ameisensäure	Formaldehyd	Laugenreinigungssystem
Natriumchlorat/HCl	Cl_2 –Oxide (Explosionsgefahr)	Überwachung des Prozessendpunkts

Überblick über chemische Behandlungsmethoden für einige gasförmige Bestandteile

- **Emissionen in das Wasser**

Emissionen in das Wasser fallen bei einer Reihe von Quellen an. Je nach Quelle und vorhandenen Bestandteilen steht eine Vielzahl von Minimierungs- und Behandlungsmöglichkeiten zur Verfügung. Die Abwässer können im allgemeinen lösliche und unlösliche Metallverbindungen, Öl und organische Stoffe enthalten. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der möglichen Abwässer, der erzeugten Metalle sowie der Minimierungs- und Behandlungsmethoden.

Abwasserquelle	Dazugehöriges Verfahren	Minimierungsmethoden	Behandlungsmethoden
Prozesswasser	Aluminiumoxid-erzeugung, Bleibatterierecycling. Beizen	In größtmöglichem Umfang Rückführung in den Prozess	Neutralisieren und Ausfällen. Elektrolyse
Wasser für indirekte Kühlung	Ofenkühlung bei den meisten Metallen. Elektrolytkühlung bei Zn	Verwendung eines dichten Kühlsystems oder eines Luftkühlsystems. Systemüberwachung zum Aufspüren von Undichtigkeiten	Absetzen
Wasser für direkte Kühlung	Al-, Cu-, Zn-Gussstücke. Kohleelektroden	Absetzen. Geschlossenes Kühlsystem	Absetzen. Ausfällen, sofern erforderlich
Schlacken-granulierung	Cu, Ni, Pb, Zn, Edelmetalle, Ferrolegierungen		Absetzen. Ausfällen, sofern erforderlich
Elektrolyse	Cu, Ni, Zn	Vollkommen abgedichtetes System. Elektrolytische Extraktion von abgelassenem Elektrolyt	Neutralisieren und Ausfällen
Hydrometal-lurgie (Ablassen, Abschlämmen)	Zn, Cd	Vollkommen geschlossenes System	Absetzen. Ausfällen, sofern erforderlich
Reinigungssyste m (Ablassen, Abschlämmen)	Nass-Abscheider. Nass-Elektrofilter und Wäscher für Säureanlagen	Wiederverwendung schwach saurer Ströme, sofern möglich	Absetzen. Ausfällen, sofern erforderlich
Oberflächen-wässer	Alle	Zweckmäßige Lagerung der Rohstoffe und Verhinderung flüchtiger Emissionen	Absetzen. Ausfällen, sofern erforderlich. Filtern

Überblick über die BVT für Abwässer

Mit Abwasserbehandlungssystemen lässt sich durch Sedimentation und eventuell durch Filtration die Entfernung von Metallen maximieren. Als Reagenzien können beim Ausfällen Hydroxid, Sulfid oder eine Kombination beider Stoffe zum Einsatz gelangen, je nachdem, welche Metalle im Abwasser vorkommen. In vielen Fällen lässt sich das behandelte Wasser auch wiederverwenden.

	Hauptbestandteile [mg/l]					
	Cu	Pb	As	Ni	Cd	Zn
Prozesswasser	<0,1	<0,05	<0,01	<0,1	<0,05	<0,15
Anmerkung: Die jeweiligen Emissionen in das Wasser basieren auf einer qualifizierten Stichprobe oder einer Sammelprobe aus einem Zeitraum von 24 Stunden. Der Abwasserbehandlungsaufwand hängt von der Quelle und den im Abwasser enthaltenen Metallen ab.						

Beispiel für Emissionen in das Wasser bei Anwendung von BVT

- **Prozessrückstände**

Prozessrückstände fallen in verschiedenen Prozessstufen an und hängen in starkem Maße von den Bestandteilen der Rohstoffe ab. Erze und Konzentrate enthalten nicht nur das Metall, um das es eigentlich geht. Die Prozesse sind so ausgelegt, dass das Hauptmetall in Reinform vorliegt und daneben noch andere wertvolle Metalle gewonnen werden.

Diese Begleitmetalle konzentrieren sich vielfach in den Prozessrückständen, und diese Rückstände bilden wiederum das Ausgangsmaterial für weitere Metallrückgewinnungsprozesse. Die nachstehende Tabelle enthält einen Überblick über einige Prozessrückstände und die Möglichkeiten, die zu ihrer Behandlung zur Verfügung stehen.

Quelle der Rückstände	Vorkommende Metalle	Rückstand	Behandlungsmöglichkeiten
Umschlag von Rohstoffen usw.	Alle Metalle	Staub, Kehricht	Beschickungsgut für den Hauptprozess
Schmelzofen (für Erz)	Alle Metalle	Schlacke	Als Baumaterial nach Behandlung der Schlacke. Strahlmittelherstellung. Teile der Schlacke können als feuerfestes Material verwendet werden, z. B. Schlacke aus der Erzeugung von Chrommetall
	Ferrolegierungen	Reiche Schlacke	Ausgangsmaterial für andere Ferrolegierungsprozesse
Konverter	Cu	Schlacke	Rückführung zur Schmelzanlage
Raffinationsöfen	Cu	Schlacke	Rückführung zur Schmelzanlage
	Pb	Krätze	Zurückgewinnung anderer wertvoller Metalle
	Edelmetalle	Krätze und Schlacke	Interne Rückführung
Schlackenbehandlung	Cu und Ni	Gereinigte Schlacke	Baumaterial, Stein
Schmelzofen (für Metall)	Alle Metalle	Krätze Schlacke und Salzschlacke	Rückführung in den Prozess nach Behandlung. Metallwiedergewinnung, Wiedergewinnung des Salzes und anderer Stoffe
Elektrolytische Raffination	Cu	Abgelassener Elektrolyt Anodenrückstände Anodenschlamm	Wiedergewinnung von Ni. Rückführung zum Konverter Wiedergewinnung von Edelmetallen
Elektrolytische Extraktion	Zn, Ni, Co, Edelmetalle	Verbrauchter Elektrolyt	Wiederverwendung im Laugungsprozess
Salzschmelz-Elektrolyse	Al	Ofenausbruch Überschüssige Badflüssigkeit Anodenreste	Kohlenstoffträger oder Entsorgung. Verkauf als Elektrolyt Wiedergewinnung
	Na und Li	Zellenmaterial	Eisenschrott nach der Reinigung
Destillation	Hg	Rückstände (Holline)	Wiederverwendung als Beschickungsgut für den Prozess
	Zn, Cd	Rückstände	Rückführung in den Prozess
Laugung	Zn	Ferritrückstände	Sichere Deponierung, Wiederverwendung der Flüssigkeit
	Cu	Rückstände	Sichere Deponierung
	Ni/Co	Cu/Fe-Rückstände	Rückgewinnung, Entsorgung
Schwefelsäureanlage		Katalysator	Regenerierung
		Saure Schlämme	Sichere Deponierung
		Schwache Säure	Laugen, Beseitigen
Ofenauskleidungen	Alle Metalle	Feuerfestes Material	Verwendung als Verschlackungsmittel, Entsorgung
Mahlen, Feinzerkleinern	Kohlenstoff	Kohlenstoff- und Graphitstäube	Verwendung als Ausgangsmaterial in anderen Prozessen
Beizen	Cu, Ti	Gebrauchte Säure	Wiedergewinnung
Trockenreinigungs-systeme	Die meisten – bei Verwendung von Gewebefiltern oder Elektrofiltern	Filterstaub	Rückführung in den Prozess Gewinnung anderer Metalle
Nass-Abscheider-Systeme	Die meisten – bei Verwendung von Wäschern oder Nass-Elektrofiltern	Filterschlamm	Rückführung in den Prozess oder Gewinnung anderer Metalle (z. B. Hg). Deponierung
Abwasserbehand-lungsschlamm	Die meisten Metalle	Hydroxid- oder Sulfidschlämme	Sichere Deponierung. Wiederverwendung
Aufschluss	Aluminiumoxid	Rotschlamm	Sichere Deponierung, Wiederverwendung der Flüssigkeit

Überblick über die Rückstände und die zu ihrer Behandlung verfügbaren Möglichkeiten

Filterstäube können innerhalb der gleichen Anlage recycelt werden, aber auch zur Gewinnung von Begleitmetallen in anderen Nichteisenmetallanlagen oder für andere Zwecke verwendet werden.

Rückstände und Schlacken können behandelt werden, um wertvolle Metalle zu gewinnen und die Rückstände für andere Anwendungen, zum Beispiel als Baumaterial, geeignet zu machen. Einige Bestandteile lassen sich zu marktfähigen Produkten umwandeln.

Rückstände, die bei der Wasserbehandlung anfallen, können wertvolle Metalle enthalten und lassen sich in einigen Fällen recyceln.

Die zuständige Aufsichtsbehörde und der Anlagenbetreiber müssen sicherstellen, dass die Wiedergewinnung von Rückständen durch Dritte auf umweltverträgliche Art und Weise erfolgt und nicht zu negativen medienübergreifenden Auswirkungen führt.

- **Toxische Verbindungen**

Die spezifische Toxizität einiger Verbindungen, die emittiert werden können (und ihre ökologischen Auswirkungen oder Folgen) unterscheidet sich von Gruppe zu Gruppe. Einige Metalle weisen toxische Verbindungen auf, die bei den Prozessen freigesetzt werden können und demzufolge reduziert werden müssen.

- **Energierückgewinnung**

Zwar kommt eine Energierückgewinnung vor oder nach der Reinigung in der Mehrzahl der Fälle in Frage, aber die lokalen Umstände spielen eine wichtige Rolle, beispielsweise dann, wenn keine Möglichkeit besteht, die zurückgewonnene Energie zu verwerten. Bezüglich der Energierückgewinnung gelten die folgenden BVT-Schlussfolgerungen:

- Erzeugung von Dampf und Strom aus der in Abhitzekesseln gewonnenen Wärme
- Nutzung der Reaktionswärme zum Schmelzen oder Rösten von Konzentraten oder zum Schmelzen von Metallschrott in einem Konverter
- Nutzung der heißen Prozessgase zur Trocknung von Beschickungsgut
- Vorwärmen einer Ofencharge unter Nutzung des Energiegehalts der Ofengase oder der aus einer anderen Quelle stammenden heißen Gase
- Nutzung von Rekuperativbrennern oder Vorwärmen der Verbrennungsluft
- Nutzung des erzeugten CO als Heizgas
- Erwärmen von Laugungsflüssigkeiten durch heiße Prozessgase oder Flüssigkeiten
- Nutzung des Kunststoffgehalts einiger Rohstoffe als Brennstoff, sofern hochwertiger Kunststoff nicht wiedergewonnen werden kann und dabei keine flüchtigen organischen Verbindungen und Dioxine freigesetzt werden
- Nutzung feuerfester Materialien mit niedriger Masse in Fällen, in denen dies realisierbar ist.

6. Grad des Konsenses und Empfehlungen für die zukünftige Arbeit

Dieses BREF fand breite Unterstützung durch die technische Arbeitsgruppe (TWG) und die Teilnehmer der 7. Sitzung des Informationsaustauschforums. Kritische Anmerkungen bezogen sich hauptsächlich auf Informationslücken und die Präsentation betreffende Gesichtspunkte (Forderung, in die Zusammenfassung mehr BVT-bezogene Emissions- und Verbrauchswerte aufzunehmen).
Es wird empfohlen, dieses Dokument in 4 Jahren zu überarbeiten. Zu den Gebieten, auf denen zusätzliche Anstrengungen unternommen werden sollten, um eine solide Informationsbasis zu erhalten, zählen vor allem die flüchtigen Emissionen und auch spezifische Emissions- und Verbrauchsdaten, Prozessrückstände, Abwasser und Aspekte, die sich auf mittelständische Unernehmen beziehen. Kapitel 13 enthält weitere Empfehlungen.

VORWORT

1. Status des Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken” berücksichtigt werden.

2. In der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung verankerte rechtliche Pflichten und Definition der BVT

Um dem Leser das Verständnis des Rechtsrahmens für die Erarbeitung des vorliegenden Dokuments zu erleichtern, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken” gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich Informationszwecken. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder präjudiziert in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Die Richtlinie dient der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hohes Umweltschutzniveau erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Umsetzung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie berücksichtigt werden, so dass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den regelnden Behörden und sonstigen Einrichtungen ein integriertes, ganzheitliches Betrachten des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt sichergestellt wird. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 definierte allgemeine Prinzip, das die Betreiber auffordert, alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Leistungen im Hinblick auf den Umweltschutz verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ wird in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet

oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen die in Artikel 3 definierten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsauflagen müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen ergänzt bzw. ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie sind diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken zu stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird; hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsauflagen Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu sichern.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

3. Zielsetzung des Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, und mehrere technische Arbeitsgruppen wurden unter der Schirmherrschaft des IEF eingesetzt. Im Informationsaustauschforum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie im Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

Ziel dieser Reihe von Dokumenten ist es, den stattgefundenen und unter Artikel 16 Absatz 2 geforderten Informationsaustausch genau wiederzugeben und der Genehmigungsbehörde Referenz-Informationen zur Verfügung zu stellen, die von dieser bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen zu berücksichtigen sind. Mit ihren Informationen über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als wertvolle Instrumente zur Verbesserung des Umweltschutzes dienen.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung über Informationen, die aus verschiedenen Quellen, einschließlich insbesondere sachkundiger Angaben der zur Unterstützung der Tätigkeit der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, stammen und durch die Dienste der Kommission geprüft wurden. Für alle Beiträge wird anerkennend gedankt.

5. Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sind als Unterstützung bei der Bestimmung der BVT in speziellen Fällen gedacht. Bei der Bestimmung der BVT und Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen ist stets vom Gesamtziel, das heißt, einem insgesamt hohen Umweltschutzniveau, auszugehen.
Der verbleibende Teil des vorliegenden Abschnitts beschreibt die Art der Information, die in den einzelnen Kapiteln des Dokuments enthalten ist.

Kapitel 1 gibt allgemeine Informationen über die Branche. Kapitel 2 gibt Informationen über die in der Branche gewöhnlich angewandten industriellen Verfahren, Reinigungssysteme und allgemeinen Techniken. Die Kapitel 3 bis 12 enthalten Informationen zu den angewandten Verfahren, den aktuellen Emissions- und Verbrauchswerten, den für die Bestimmung der BVT zu berücksichtigenden Techniken, zu den Techniken, die als BVT gelten und zu in der Entwicklung befindlichen Verfahren für die in den Kapiteln erfassten Metallgruppen.

Für jedes der Kapitel 3 bis 12 werden gemäß den folgenden Abschnitten Daten für die in dem entsprechenden Kapitel behandelte Metallgruppe angegeben.

Abschnitt 1 beschreibt die zum Einsatz kommenden Verfahren und die Methoden, die für die jeweilige Metallgruppe verwendet werden.

Abschnitt 2 enthält Daten und Angaben zu den aktuellen Emissions- und Verbrauchswerten. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In Abschnitt 3 werden Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden eingehend beschrieben, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT sowohl allgemein als auch bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen betrachtet werden. Diese Information schließt die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die bei Einsatz des Verfahrens als erreichbar betrachtet werden, und Angaben zu den mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und den medienübergreifenden Aspekten sowie zu ihrer Anwendbarkeit auf Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, zum Beispiel neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, finden keine Berücksichtigung.

In Abschnitt 4 werden die Verfahren und Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen oder allgemein verbindlichen Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsauflagen sind lokale standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, und diese Abwägungen sind oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wurde, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die

in den BVT-Abschnitten aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus einschließlich der weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsauflagen nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Somit ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument ggf. überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IVU-Büro beim Institute for Prospective Technological Studies mit folgender Anschrift zu senden:

World Trade Center, Isla de la Cartuja s/n, E-41092 Sevilla – Spanien
Telefon: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426
e-mail eippcb@jrc.es
Internet: http://eippcb.jrc.es

Best Available Technique Reference Document on the Non Ferrous Metals Production Process

*(All **bold** text sections below are kept in the original English version in this document)*

PREFACE XXII

1 GENERAL INFORMATION 1

1.1 Processes covered in the scope of the work 1

1.2 Industry Overview 2

1.2.1 Non-ferrous metals and alloys 2

1.2.2 Scope of the industry 2

1.2.3 Structure of the industry 3

1.2.4 Economics of the industry 3

1.2.5 Environmental performance 4

1.3 Copper and its' Alloys 5

1.3.1 General 5

1.3.2 Sources of materials 5

1.3.3 Production and consumption 6

1.3.4 Production sites 7

1.3.5 Environmental issues 10

1.4 Aluminium 12

1.4.1 General 12

1.4.2 Sources of materials 12

1.4.3 Production and consumption 12

1.4.4 Production sites 13

1.4.5 Environmental issues 14

1.5 Zinc, Lead and Cadmium 15

1.5.1 Zinc 15

1.5.1.1 General 15

1.5.1.2 Sources of materials 16

1.5.1.3 Production and consumption 16

1.5.1.4 Production sites 18

1.5.1.5 Environmental issues 19

1.5.2 Lead 19

1.5.2.1 General 19

1.5.2.2 Sources of materials 20

1.5.2.3 Production and consumption 20

1.5.2.4 Production sites 21

1.5.2.5 Environmental issues 22

1.5.3 Cadmium 23

1.5.3.1 General 23

1.5.3.2 Source of materials 23

1.5.3.3 Production and consumption 23

1.5.3.4 Environmental issues 24

1.6 Precious Metals 26

1.6.1 General 26

1.6.2 Sources of materials 26

1.6.3 Production and consumption 27

1.6.4 Production sites 28

1.6.5 Environmental issues 28

1.7 Mercury 29

1.7.1 General 29

1.7.2 Sources of materials 29

1.7.3 Production and consumption 29

1.7.4 Environmental issues 30

1.8 Refractory Metals 31
1.8.1 General 31
1.8.2 Sources of materials 32
1.8.3 Production and consumption 34
1.8.4 Production sites 34
1.8.5 Environmental issues 35
1.9 Ferro-Alloys 37
1.9.1 General 37
1.9.2 Sources of material 38
1.9.3 Production and consumption 39
1.9.4 Production sites 42
1.9.5 Environmental issues 42
1.10 Alkali and Alkaline Earth Metals 43
1.10.1 General 43
1.10.2 Sources of materials 43
1.10.3 Production and consumption 44
1.10.4 Production sites 46
1.10.5 Environmental issues 46
1.11 Nickel and Cobalt 48
1.11.1 Nickel 48
1.11.1.1 General 48
1.11.1.2 Sources of materials 48
1.11.1.3 Production and consumption 49
1.11.1.4 Production sites 50
1.11.1.5 Environmental issues 50
1.11.2 Cobalt 52
1.11.2.1 General 52
1.11.2.2 Sources of materials 52
1.11.2.3 Production and consumption 52
1.11.2.4 Production sites 53
1.11.2.5 Environmental issues 54
1.12 Carbon and Graphite 55
1.12.1 General 55
1.12.2 Sources of materials 55
1.12.3 Production and consumption 56
1.12.4 Production sites 57
1.12.5 Environmental issues 58

2 COMMON PROCESSES AND EQUIPMENT 61
2.1 Organisation of the chapter 61
2.1.1 Installations that produce a number of metals or have associated processes on-site. 62
2.2 Emission measurement and use of emission data 63
2.2.1 Measurement of emissions 63
2.2.1.1 Sampling locations 63
2.2.1.2 Components and parameters. 64
2.2.1.3 Reference conditions 64
2.2.1.4 Continuous measurement 64
2.2.2 Reporting emission data 65
2.2.2.1 Interrelationship between concentration and specific emissions. 66
2.2.2.2 Uses of emission data 67
2.3 Management systems 68
2.3.1 Management policy and commitment 68
2.3.2 Design and maintenance 69
2.3.3 Training 69
2.4 Receipt, storage and handling of raw materials and residues 70
2.4.1 Applied processes and techniques 70
2.4.1.1 Ores and concentrates 70
2.4.1.2 Secondary raw materials 71
2.4.1.3 Fuels 72

2.4.1.4 Process chemicals and gases ... 73
2.4.1.5 Residues ... 74
2.4.2 Present emissions and consumption levels ... 74
2.4.3 Techniques to consider in the determination of BAT ... 75
2.5 Pre-processing and transfer of Raw Materials ... 77
2.5.1 Applied processes and techniques ... 77
2.5.1.1 Thawing ... 77
2.5.1.2 Drying ... 77
2.5.1.3 Crushing and size reduction ... 77
2.5.1.4 Battery breaking ... 78
2.5.1.5 Blending ... 78
2.5.1.6 Briquetting, pelletising and other agglomeration methods ... 78
2.5.1.7 Sintering and calcination ... 79
2.5.1.8 Fuming processes ... 79
2.5.1.9 De-coating and de-oiling ... 80
2.5.1.10 Incineration and pyrolysis ... 80
2.5.1.11 Leaching procedures ... 80
2.5.1.12 Separation techniques ... 81
2.5.1.13 Transfer and charging systems ... 81
2.5.2 Present emission and consumption levels ... 81
2.5.3 Techniques to consider in the determination of BAT ... 82
2.6 Metal Production and Process Control Techniques ... 84
2.6.1 Furnaces for roasting, calcining etc ... 85
2.6.1.1 Rotary kilns ... 85
2.6.1.2 Fluidised bed roaster ... 86
2.6.1.3 Herreshoff furnace ... 86
2.6.1.4 Sintering furnaces ... 87
2.6.2 Smelting furnaces ... 88
2.6.2.1 Reverberatory furnace ... 88
2.6.2.2 The blast furnace (and Imperial Smelting Furnace) ... 89
2.6.2.3 Electric arc furnaces ... 90
2.6.2.4 Electric (resistance) furnace ... 92
2.6.2.5 Refractory lined pits and crucibles ... 93
2.6.2.6 The ISA Smelt/Ausmelt furnace ... 93
2.6.2.7 The Top Blown Rotary furnace ... 94
2.6.2.8 The Noranda, El Teniente, Baiyin and Vanyucov processes ... 95
2.6.2.9 The Mitsubishi process ... 96
2.6.2.10 QSL furnace ... 97
2.6.2.11 Cyclone smelting furnaces ... 98
2.6.2.12 The Outokumpu Flash Furnace ... 99
2.6.2.13 The INCO furnace ... 100
2.6.2.14 The Kivcet (KSS) furnace ... 100
2.6.3 Converters ... 101
2.6.3.1 The Peirce-Smith Converter ... 101
2.6.3.2 The Hoboken Converter ... 102
2.6.3.3 Other converters ... 103
2.6.4 Melting and refining furnaces ... 103
2.6.4.1 Induction furnaces ... 103
2.6.4.2 Indirectly heated kettles ... 104
2.6.4.3 The shaft furnace for melting of metal ... 104
2.6.4.4 The Contimelt process ... 104
2.6.4.5 Electron beam furnaces ... 105
2.6.4.6 The rotary furnace ... 106
2.6.4.7 The reverberatory furnace ... 106
2.6.5 Summary of furnaces ... 107
2.6.6 Electrochemical processes ... 109
2.6.6.1 Electro-winning ... 109
2.6.6.2 Electro-refining ... 109
2.6.6.3 Molten salt electrolysis ... 110
2.6.7 Hydrometallurgical processes ... 110

2.6.7.1 Heap leaching ... **110**
2.6.7.2 Atmospheric leaching (open tank) ... **110**
2.6.7.3 Pressure leaching (autoclave) ... **111**
2.6.7.4 Solvent extraction ... **111**
2.6.8 Process control techniques ... **111**
2.7 Off Gas Collection Techniques ... **113**
2.7.1 Applied techniques ... **114**
2.7.1.1 Use of energy ... **114**
2.7.1.2 Design criteria ... **114**
2.7.2 Techniques to consider in the determination of BAT ... 114
2.7.2.1 Some examples of the techniques to consider ... 114
2.7.2.2 Fugitive emissions ... 118
2.8 Air Abatement and Recovery Techniques ... **120**
2.8.1 Applied processes and techniques ... **120**
2.8.1.1 Dust and particle removal ... **120**
2.8.1.1.1 Electrostatic precipitators ... **120**
2.8.1.1.2 Wet electrostatic precipitator ... **121**
2.8.1.1.3 Cyclones ... **122**
2.8.1.1.4 Fabric or bag filters ... **123**
2.8.1.1.5 Ceramic and metal mesh filters ... **126**
2.8.1.1.6 Wet scrubbers ... **126**
2.8.1.1.7 Afterburners and flares ... **127**
2.8.1.2 Gas scrubbing systems ... **128**
2.8.1.2.1 Wet scrubbing ... **128**
2.8.1.2.2 Dry and semi-dry scrubbers ... **128**
2.8.1.3 Gas recovery systems ... **129**
2.8.1.4 Sulphur capture ... **129**
2.8.1.5 Total carbon and VOCs ... **132**
2.8.1.6 Dioxins ... **133**
2.8.1.7 Removal of other impurities ... **133**
2.8.1.7.1 Non-ferrous metals ... **134**
2.8.1.7.2 Mercury ... **134**
2.8.1.8 Use of oxygen enrichment in combustion systems ... **135**
2.8.1.9 Process control techniques for collection and abatement equipment ... **136**
2.8.2 Current emission and consumption levels ... **136**
2.8.3 Techniques to consider in the determination of BAT ... 138
2.8.3.1 General principles ... 138
2.8.3.2 Particle removal ... 139
2.8.3.2.1 Electrostatic precipitators ... 139
2.8.3.2.2 Fabric or bag filters ... 139
2.8.3.2.3 Ceramic filters ... 140
2.8.3.2.4 Wet scrubbers ... 140
2.8.3.2.5 Afterburners and flares ... 141
2.8.3.3 Gas scrubbing systems ... 143
2.8.3.3.1 Wet scrubbers ... 143
2.8.3.3.2 Dry or semidry scrubbers ... 143
2.8.3.4 Gas recovery systems ... 144
2.8.3.5 Sulphur capture ... 144
2.8.3.6 Dioxins ... 147
2.8.3.7 The removal of other impurities ... 147
2.8.3.8 The use of oxygen in combustion systems ... 147
2.8.3.9 The process control techniques for collection and abatement plant ... 147
2.9 Effluent Treatment and Water Reuse ... **148**
2.9.1 Main sources of liquid effluent arisings ... **148**
2.9.1.1 Effluents from off-gas cleaning ... **148**
2.9.1.2 Effluent from slag granulation and the production of metal shot and density separation ... **149**
2.9.1.3 Cooling water ... **150**
2.9.1.4 Surface run-off water ... **151**
2.9.1.5 Effluents from the hydrometallurgical process ... **151**
2.9.1.6 Other process waters ... **152**

2.9.1.7 Miscellaneous sources ... **153**
2.9.2 Applied treatment techniques ... **153**
2.9.2.1 Process integrated measures ... **153**
2.9.2.2 End of pipe techniques ... **155**
2.9.2.2.1 Chemical precipitation ... **155**
2.9.2.2.2 Sedimentation ... **156**
2.9.2.2.3 Filtration ... **157**
2.9.2.2.4 Electrolysis ... **157**
2.9.2.2.5 Reverse osmosis ... **158**
2.9.2.2.6 Ion exchange ... **158**
2.9.2.2.7 Activated carbon ... **159**
2.9.2.3 Process control techniques for effluent treatment ... **159**
2.9.3 Present consumption and emission levels ... **159**
2.9.4 Techniques to consider in the determination of BAT ... 162
2.10 Waste Minimisation and Handling ... **165**
2.10.1 Residues and waste from non ferrous metal production ... **165**
2.10.2 Applied process and techniques ... **167**
2.10.2.1 Residues from the smelting process ... **167**
2.10.2.2 Residues from the abatement system ... **169**
2.10.2.3 Residues from liquid effluent treatment ... **170**
2.10.2.4 Residues from the non-ferrous metal hydrometallurgical processes ... **170**
2.10.2.5 Other residues from the production of non-ferrous metals ... **171**
2.10.3 Techniques to consider in the determination of BAT ... 171
2.10.3.1 Minimisation of residues from the metallurgical process ... 171
2.10.3.2 Minimisation of residues arising from the abatement system ... 172
2.10.3.3 Reduction of residue generated by the effluent treatment ... 173
2.10.3.4 Reduction of other residues arising from the production of non-ferrous metals ... 173
2.10.3.5 Recycling and reuse of residues form non-ferrous metal smelting processes ... 173
2.11 Energy Recovery ... **176**
2.11.1 Applied techniques ... **176**
2.12 Cross Media Issues ... **179**
2.13 Noise and Vibration ... **179**
2.14 Odour ... **180**
2.15 Safety Aspects ... **181**
2.15.1 Prevention principle ... **181**
2.15.2 Consideration of complex systems in process industries ... **181**
2.15.3 Appropriateness of means ... **181**
2.16 Plant operation and decommissioning ... **182**
2.17 Best Available Techniques ... 183
2.17.1 Materials handling and storage ... 184
2.17.2 Process control ... 187
2.17.3 Fume and gas collection ... 187
2.17.4 Sulphur dioxide removal ... 188
2.17.5 Prevention and the destruction of dioxins ... 189
2.17.6 Removal of mercury ... 190
2.17.7 Effluent treatment and water reuse ... 190
2.17.8 Other common processes ... 191
2.18 Emerging Techniques ... **192**
2.18.1 Sulphur removal ... **192**

3 PROCESSES TO PRODUCE COPPER AND ITS ALLOYS (INCLUDING SN AND BE) FROM PRIMARY AND SECONDARY RAW MATERIALS ... **193**
3.1 Applied Processes and Techniques ... **193**
3.1.1 Primary copper ... **193**
3.1.1.1 The pyrometallurgical route ... **193**
3.1.1.1.1 Concentrate to matte smelting ... **193**
3.1.1.1.2 Converting ... **195**
3.1.1.1.3 Fire refining ... **197**
3.1.1.1.4 Electrolytic refining ... **198**

3.1.1.1.5 Slag treatment **199**
3.1.1.2 The hydrometallurgical route **200**
3.1.2 Secondary production **201**
3.1.2.1 Secondary smelting stage **202**
3.1.2.2 Converting, fire refining, slag treatment and electro-refining, processing of pure alloy scrap **202**
3.1.3 Tin **204**
3.1.4 Wire-rod production **204**
3.1.4.1 Southwire process **205**
3.1.4.2 Contirod process **206**
3.1.4.3 Properzi and Secor processes **206**
3.1.4.4 Upcast process **207**
3.1.4.5 Dip Forming process **207**
3.1.5 Production of semi finished products of copper and copper alloys **207**
3.1.5.1 Melting processes **208**
3.1.5.2 Casting **209**
3.1.5.3 Fabrication of tubes, sections and rod **209**
3.1.5.4 Fabrication of sheets and strips **210**
3.1.6 Copper and copper alloy ingots **211**
3.1.6.1 Master alloys **212**
3.1.7 Pickling operations **212**
3.1.7.1 Non acid pickling of copper rod **213**
3.1.7.2 Acid pickling of copper rod and semis of copper and copper alloys **213**
3.2 Present Emission and Consumption Levels **214**
3.2.1 Energy usage in copper production **214**
3.2.2 Emissions and consumption data **215**
3.2.2.1 Primary copper input and output **215**
3.2.2.2 Secondary copper input and output **217**
3.2.2.3 Emissions to air **218**
3.2.2.3.1 Carbon monoxide **219**
3.2.2.3.2 Dust and metal compounds **220**
3.2.2.3.3 Organic carbon compounds **221**
3.2.2.3.4 Dioxins **221**
3.2.2.3.5 Sulphur dioxide **221**
3.2.2.3.6 Nitrogen oxides **223**
3.2.2.3.7 Summary of air emissions **223**
3.2.2.4 Emissions to water **224**
3.2.2.4.1 Suspended solids and metal compounds **225**
3.2.2.4.2 Oil **226**
3.2.2.5 By-products, process residues and wastes **227**
3.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT 230
3.3.1 Materials storage, handling and pre-treatment processes 231
3.3.1.1 Primary raw materials 231
3.3.1.2 Secondary raw materials 232
3.3.2 Primary smelting processes 234
3.3.3 Sulphur dioxide removal 236
3.3.4 Secondary smelting processes 240
3.3.5 Converting 242
3.3.5.1 Primary copper converters 242
3.3.5.2 Secondary copper converters 244
3.3.6 Fire refining 244
3.3.7 Electro-refining 245
3.3.8 Slag treatment processes 245
3.3.9 Hydrometallurgical processes 245
3.3.10 Tin and other metals 245
3.3.11 Copper wire-rod 246
3.3.12 Ingots, tubes and semi-finished products 246
3.3.13 Fume/gas collection and abatement 246
3.3.14 Process control and management 251
3.3.15 Wastewater 251
3.3.16 Process residues 254

3.4 Best Available Techniques 255
3.4.1 Materials handling and storage 257
3.4.2 Process selection 259
3.4.2.1 Primary copper smelting 259
3.4.2.2 Secondary copper smelting 262
3.4.2.3 Primary and secondary converting 262
3.4.2.4 Other processes and processing stages 264
3.4.3 Gas collection and abatement 264
3.4.3.1 Emissions to air associated with the use of BAT 266
3.4.4 Wastewater 270
3.4.5 Process residues 271
3.4.6 Costs associated with the techniques 272
3.5 Emerging Technologies 273

4 PROCESSES TO PRODUCE ALUMINIUM FROM PRIMARY RAW MATERIALS AND SECONDARY RAW MATERIALS 275

4.1 Applied Processes and Techniques 275
4.1.1 Primary aluminium 275
4.1.1.1 Production of alumina 275
4.1.1.2 Aluminium production by electrolysis 276
4.1.1.3 Refining 278
4.1.1.4 Casting 278
4.1.2 Secondary aluminium 279
4.1.2.1 Production processes 279
4.1.2.2 Refining and casting processes 280
4.1.2.3 Skimmings and slags 281
4.1.2.4 Salt slag recovery 281
4.2 Present Emission and Consumption Levels 283
4.2.1 Primary aluminium 283
4.2.1.1 Energy and other inputs 283
4.2.1.2 Emissions to air 285
4.2.1.2.1 Capture of gases 285
4.2.1.2.2 Fluorides 286
4.2.1.2.3 PFCs 287
4.2.1.2.4 Tars and PAHs 288
4.2.1.2.5 Sulphur dioxide and sulphur compounds 288
4.2.1.2.6 Dust 288
4.2.1.2.7 Metals 289
4.2.1.2.8 Oxides of nitrogen 289
4.2.1.2.9 Carbon monoxide 289
4.2.1.2.10 Carbon dioxide 289
4.2.1.2.11 Summary of main air pollutants 290
4.2.1.2.12 Climate gases 291
4.2.1.3 Water emissions 291
4.2.1.4 Process residues and waste 292
4.2.1.4.1 Red mud 292
4.2.1.4.2 Spent Pot Lining 292
4.2.1.4.3 Other materials 293
4.2.2 Secondary aluminium 294
4.2.2.1 Emissions to air 296
4.2.2.1.1 Capture of gases 296
4.2.2.1.2 Dust and metals 297
4.2.2.1.3 Organic materials (VOC, dioxins) and CO 297
4.2.2.1.4 Sulphur dioxide and oxides of nitrogen 297
4.2.2.1.5 HF, HCl and Chlorides 298
4.2.2.1.6 Summary of emissions to air 298
4.2.2.2 Water emissions 300
4.2.2.3 Process residues and waste 300
4.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT 303
4.3.1 Materials storage, handling and pre-treatment processes 303

4.3.1.1 Primary raw materials ... 303
4.3.1.2 Secondary raw materials ... 304
4.3.2 The production of alumina from bauxite ... 306
4.3.3 Primary aluminium smelting processes ... 306
4.3.4 Secondary smelting furnaces ... 310
4.3.5 Refining processes ... 318
4.3.6 Casting processes ... 318
4.3.7 Skimmings ... 318
4.3.8 Integrated anode production ... 318
4.3.9 Fume/gas collection and abatement ... 318
4.3.9.1 Primary aluminium ... 318
4.3.9.2 Secondary aluminium ... 319
4.3.10 Process control ... 319
4.3.11 Wastewater ... 319
4.3.12 Process residues ... 319
4.3.12.1 Primary aluminium ... 319
4.3.12.2 Secondary aluminium ... 320
4.4 Best Available Techniques ... 321
4.4.1 Materials handling and storage ... 323
4.4.2 Process selection ... 325
4.4.2.1 Primary aluminium smelting ... 326
4.4.2.2 Secondary aluminium smelting ... 326
4.4.2.3 Other process stages ... 328
4.4.3 Gas collection and abatement ... 328
4.4.3.1 Emissions to air associated with the use of BAT ... 330
4.4.4 Wastewater ... 332
4.4.5 Process residues ... 333
4.4.6 Costs associated with the techniques ... 334
4.5 Emerging Technologies ... 335

5 PROCESSES TO PRODUCE LEAD, ZINC AND CADMIUM. (+ SB, BI, IN, GE, GA, AS, SE, TE) ... 337
5.1 Applied Processes and Techniques ... 337
5.1.1 Primary lead ... 337
5.1.1.1 Sintering/smelting using the Blast Furnace or Imperial Smelting Furnace ... 337
5.1.1.2 Direct smelting ... 339
5.1.2 Secondary lead ... 339
5.1.2.1 The recovery of lead from scrap batteries ... 339
5.1.2.2 Recovery of lead from other scrap and residues ... 342
5.1.3 Refining of primary and secondary lead ... 342
5.1.4 Melting and alloying processes for lead ... 343
5.1.5 Primary zinc ... 344
5.1.5.1 The pyrometallurgical route ... 344
5.1.5.2 The hydrometallurgical route ... 345
5.1.6 Secondary zinc ... 349
5.1.6.1 General processes ... 349
5.1.6.2 Waelz kilns ... 350
5.1.6.3 Slag fuming processes ... 352
5.1.7 Melting and alloying processes for zinc ... 352
5.1.8 Casting processes for zinc ... 353
5.1.9 Production of zinc dust ... 353
5.1.10 Cadmium ... 353
5.1.10.1 Production of cadmium from lead and zinc processes ... 353
5.1.10.2 Production of cadmium from batteries ... 354
5.1.11 Production of other metals (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi) ... 354
5.2 Present Emission and Consumption Levels ... 355
5.2.1 Energy ... 359
5.2.2 Emissions to air ... 359
5.2.2.1 Sulphur dioxide and other sulphur compounds ... 361
5.2.2.2 Nitrogen oxides ... 362
5.2.2.3 Dust and metals ... 362

5.2.2.4 VOCs and dioxins ... 363
5.2.3 Emissions to water ... 363
5.2.3.1 Waste waters from abatement plant ... 364
5.2.3.2 Battery recovery ... 365
5.2.3.3 Electrolyte bleed effluent ... 365
5.2.3.4 Miscellaneous sources ... 365
5.2.4 Process residues and wastes ... 368
5.2.4.1 Leaching residues ... 368
5.2.4.2 Pyrometallurgical slags and residues ... 369
5.2.4.3 Other materials ... 371
5.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 375
5.3.1 Materials storage, handling and pre-treatment processes ... 375
5.3.2 Primary lead smelting processes ... 378
5.3.3 Secondary lead smelters ... 379
5.3.4 Slag treatment ... 382
5.3.5 Refining of lead ... 382
5.3.6 Primary zinc ... 382
5.3.6.1 Chemical refining ... 383
5.3.6.2 Electro-winning ... 383
5.3.7 Secondary zinc ... 384
5.3.7.1 Waelz Kilns and slag fuming furnaces ... 384
5.3.8 Cadmium and other metals ... 385
5.3.9 Fume/gas collection and abatement ... 385
5.3.10 Sulphuric acid plants ... 387
5.3.11 Process control ... 391
5.3.12 Wastewater ... 391
5.3.13 Process residues ... 391
5.4 Best Available Techniques ... 392
5.4.1 Materials handling and storage ... 394
5.4.2 Process selection ... 394
5.4.2.1 Primary lead smelting ... 394
5.4.2.2 Secondary lead smelting ... 395
5.4.2.3 Lead refining processes ... 396
5.4.2.4 Primary zinc ... 396
5.4.2.4.1 Electrolyte purification ... 396
5.4.2.5 Secondary zinc ... 396
5.4.2.6 Cadmium and other metals ... 397
5.4.2.7 Other process stages ... 397
5.4.2.7.1 Electro winning ... 397
5.4.2.8 Gas collection and abatement ... 397
5.4.2.9 Emissions to air associated with the use of BAT ... 399
5.4.3 Wastewater ... 402
5.4.4 Process residues ... 403
5.4.5 Costs associated with the techniques ... 403
5.5 Emerging Technologies ... 404

6 PROCESSES TO PRODUCE PRECIOUS METALS ... 405
6.1 Applied Processes and Techniques ... 405
6.1.1 Silver ... 408
6.1.1.1 Photographic materials ... 408
6.1.1.2 Ashes, sweeps etc ... 408
6.1.1.3 Recovery from base metal production ... 409
6.1.1.4 Refining ... 410
6.1.2 Gold ... 410
6.1.2.1 The Miller process ... 410
6.1.2.2 Electro-refining ... 410
6.1.2.3 Other processes ... 411
6.1.3 Platinum Group Metals ... 411
6.2 Present Emission and Consumption Levels ... 412
6.2.1 Material loops in the precious metal recycling industry ... 412

6.2.1.1 The non-metallic cycles ... **412**
6.2.1.2 The non-PM-loops ... **413**
6.2.2 Emissions to air ... **414**
6.2.2.1 Dust and metals ... **415**
6.2.2.2 Sulphur dioxide ... **416**
6.2.2.3 Chlorine and HCl ... **416**
6.2.2.4 Nitrogen oxides ... **416**
6.2.2.5 VOC and dioxins ... **416**
6.2.3 Emissions to water ... **417**
6.2.4 Process residues and wastes ... **418**
6.2.5 Energy use ... **418**
6.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 419
6.3.1 Raw materials handling ... 419
6.3.2 Metal production processes ... 421
6.3.3 Fume/gas collection and abatement ... 423
6.3.4 Process control ... 427
6.3.5 Wastewater ... 428
6.3.6 General techniques ... 428
6.3.7 Energy use ... 429
6.4 Best Available Techniques ... 430
6.4.1 Materials handling and storage ... 432
6.4.2 Process selection ... 432
6.4.2.1 Pre-treatment processes ... 433
6.4.2.2 Pyrometallurgical stages ... 433
6.4.2.3 Hydrometallurgical stages ... 433
6.4.3 Gas collection and abatement ... 434
6.4.3.1 Emissions to air associated with the use of BAT ... 435
6.4.4 Wastewater ... 438
6.4.5 Process residues ... 438
6.4.6 Costs associated with the techniques ... 438
6.5 Emerging Technologies ... **439**

7 PROCESSES TO PRODUCE MERCURY ... **441**
7.1 Applied Processes and Techniques ... **441**
7.1.1 Primary production ... **441**
7.1.1.1 Production from Cinnabar ... **441**
7.1.1.2 Production from the ores and concentrates of other metals ... **441**
7.1.2 Secondary production ... **442**
7.2 Present Emission and Consumption Levels ... **443**
7.2.1 Primary mercury ... **443**
7.2.2 Secondary mercury ... **443**
7.2.3 Process residues ... **444**
7.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 445
7.3.1 Emissions to air ... 445
7.3.2 Wastewater ... 447
7.4 Best Available Techniques ... 448
7.4.1 Materials handling and storage ... 450
7.4.2 Process selection ... 450
7.4.3 Gas collection and abatement ... 450
7.4.3.1 Emissions to air associated with the use of BAT ... 451
7.4.4 Wastewater ... 452
7.4.5 Process residues ... 453
7.5 Emerging Technologies ... **453**

8 REFRACTORY METALS ... **455**
8.1 Applied Processes and Techniques ... **455**
8.1.1 Chromium ... **455**
8.1.1.1 Production of chromium metal by metallo-thermic reduction ... **455**
8.1.1.2 Production of chromium metal by electrolysis ... **457**

8.1.2 Manganese ... **458**
8.1.2.1 Electrolysis of aqueous manganese salts ... **458**
8.1.2.2 Electrothermal decomposition of manganese ores ... **458**
8.1.3 Tungsten ... **459**
8.1.3.1 Production of tungsten metal powder from primary raw material ... **461**
8.1.3.2 Processing of tungsten secondary raw material ... **463**
8.1.4 Vanadium ... **464**
8.1.4.1 Production of vanadium metal from primary raw material ... **464**
8.1.4.2 Processing of vanadium secondary raw material ... **465**
8.1.5 Molybdenum ... **466**
8.1.5.1 Production of molybdenum metal powder ... **467**
8.1.5.2 Processing of molybdenum secondary raw material ... **467**
8.1.6 Titanium ... **467**
8.1.6.1 Production of titanium metal sponge ... **468**
8.1.6.2 Processing of titanium secondary raw material and titanium sponge ... **469**
8.1.7 Tantalum ... **469**
8.1.7.1 Production of metallic tantalum from primary raw material ... **469**
8.1.7.2 Processing of tantalum secondary raw material ... **471**
8.1.8 Niobium ... **471**
8.1.8.1 Production of niobium from primary raw material ... **472**
8.1.9 Rhenium ... **473**
8.1.9.1 Rhenium recovery by molybdenite roasting ... **473**
8.1.9.2 Production of rhenium metal ... **473**
8.1.10 Zirconium and Hafnium ... **474**
8.2 Present Emission and Consumption Levels ... **475**
8.2.1 Consumption of raw material and energy ... **475**
8.2.2 Emissions ... **476**
8.2.2.1 Emissions to air ... **476**
8.2.2.2 Emission to Water ... **477**
8.2.2.3 By-products, process residues and wastes ... **477**
8.2.2.4 Summary of emissions by producing refractory metals ... **477**
8.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 485
8.3.1 Materials, storage and handling ... 488
8.3.2 Smelting, firing, hydrogen reduction and carburisation processes ... 488
8.3.3 Gas collection and abatement ... 491
8.3.4 Process control ... 491
8.3.5 Wastewater ... 491
8.3.6 Process residues ... 492
8.4 Best Available Techniques ... 493
8.4.1 Materials handling and storage ... 494
8.4.2 Process selection ... 494
8.4.2.1 Smelting, firing, hydrogen reduction and carburisation process ... 494
8.4.2.2 Process control ... 496
8.4.3 Gas collection and abatement ... 496
8.4.4 Wastewater ... 497
8.4.5 Process residues ... 498
8.5 Emerging Techniques ... **499**

9 FERRO-ALLOYS ... **501**
9.1 Applied Processes and Techniques ... **502**
9.1.1 Ferro-chrome ... **502**
9.1.1.1 Raw materials ... **502**
9.1.1.2 Pre-treatment techniques ... **502**
9.1.1.3 Production of ferro-chrome and silico-chromium ... **503**
9.1.1.3.1 High-carbon ferro-chrome ... **503**
9.1.1.3.2 Medium-carbon ferro-chrome ... **505**
9.1.1.3.3 Low-carbon ferro-chrome ... **505**
9.1.1.3.4 Silico-chromium ... **505**
9.1.2 Ferro-silicon and silicon alloys ... **505**
9.1.2.1 Raw materials ... **506**

9.1.2.2 Production of ferro-silicon, silicon metal and silico-calcium ... 506
9.1.3 Ferro-manganese and manganese alloys ... 508
9.1.3.1 Raw materials ... 509
9.1.3.2 Pre-treatment techniques ... 509
9.1.3.3 Production of ferro-manganese and silico-manganese ... 509
9.1.3.3.1 High-carbon ferro-manganese ... 509
9.1.3.3.2 Medium-carbon ferro-manganese ... 512
9.1.3.3.3 Low-carbon ferro-manganese ... 512
9.1.3.3.4 Silico-manganese ... 512
9.1.4 Ferro-nickel ... 513
9.1.4.1 Raw materials ... 513
9.1.4.2 Production of ferro-nickel from primary raw material ... 513
9.1.4.3 Production of ferro-nickel from secondary raw material ... 514
9.1.5 Ferro-vanadium ... 515
9.1.6 Molybdenite roasting and the production of ferro molybdenum ... 515
9.1.6.1 Molybdenite roasting ... 515
9.1.6.2 Production of ferro-molybdenum ... 517
9.1.6.2.1 Raw materials ... 517
9.1.6.2.2 Carbo-thermic production of ferro-molybdenum ... 517
9.1.6.2.3 Metallo-thermic production of ferro-molybdenum ... 517
9.1.7 Ferro-tungsten ... 519
9.1.7.1 Production of ferro-tungsten and tungsten melting base ... 520
9.1.7.1.1 Ferro-tungsten ... 520
9.1.8 Ferro-titanium ... 520
9.1.9 Ferro-boron ... 522
9.1.10 Ferro-niobium ... 523
9.1.11 Production of ferro-alloys from secondary raw material ... 523
9.1.11.1 Raw material and raw material preparation ... 523
9.1.11.2 Preprocessing ... 525
9.1.11.2.1 Mixing and drying (Plasmadust process only) ... 525
9.1.11.3 Submerged arc furnace process ... 525
9.1.11.4 Plasmadust process ... 526
9.2 Present Emission and Consumption Levels ... 528
9.2.1 Consumption of raw material and energy ... 528
9.2.2 Emissions ... 533
9.2.2.1 Emissions to air ... 533
9.2.2.1.1 Dust and fume emissions ... 533
9.2.2.1.2 Other emissions to air ... 538
9.2.2.2 Emissions of noise and vibrations ... 541
9.2.2.3 Emission to water ... 541
9.2.2.4 By-products, process residues and wastes ... 543
9.2.3 Energy recovery ... 546
9.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 550
9.3.1 Materials, storage and handling ... 550
9.3.2 Pre-treatment techniques ... 550
9.3.3 Sintering ... 553
9.3.4 Pre-reduction and pre-heating ... 554
9.3.5 Smelting processes ... 555
9.3.6 Gas collection and abatement ... 558
9.3.7 Process control ... 561
9.3.8 Post furnace operations ... 561
9.3.9 Water treatment ... 562
9.3.10 Reduction of process residues ... 562
9.3.11 Techniques to reduce the overall energy consumption ... 563
9.4 Best Available Techniques ... 570
9.4.1 Materials storage and handling ... 571
9.4.2 Process selection ... 571
9.4.2.1 Pre-treatment techniques ... 571
9.4.2.2 Sintering ... 572
9.4.2.3 Pre-reduction and pre-heating ... 572

9.4.2.4 Smelting process ... 572
9.4.2.5 Process control ... 576
9.4.2.6 Post furnace operations ... 576
9.4.3 Gas collection and abatement ... 576
9.4.4 Wastewater ... 578
9.4.5 Process residues ... 578
9.4.6 Energy recovery ... 580
9.5 Emerging Technologies ... 583

10 PROCESSES TO PRODUCE ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS ... 585
10.1 Applied Processes and Techniques ... 585
10.1.1 Sodium metal ... 585
10.1.2 Lithium metal ... 587
10.1.3 Potassium metal ... 588
10.1.4 Calcium and strontium metal ... 588
10.1.4.1 Calcium metal ... 588
10.1.4.1.1 The electrolytic process ... 588
10.1.4.1.2 The metallo-thermic process ... 588
10.1.4.2 Strontium metal ... 589
10.1.5 Magnesium metal ... 590
10.1.5.1 Production of primary magnesium by thermal reduction ... 590
10.1.5.2 Electrolytic production of primary magnesium ... 591
10.1.5.3 Production of magnesium from secondary raw material ... 593
10.2 Present Emission and Consumption Levels ... 595
10.2.1 Consumption of raw material and energy ... 595
10.2.2 Emissions to air ... 595
10.2.3 Typical emissions to water ... 598
10.2.4 By-products, process residues and wastes ... 599
10.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 601
10.3.1 Materials, storage and handling ... 601
10.3.2 Pre-treatment techniques ... 601
10.3.3 Core processes ... 603
10.3.4 Gas collection and abatement ... 605
10.3.5 Process control ... 606
10.3.6 Post furnace operations ... 606
10.3.7 Water treatment ... 607
10.3.8 Reduction of process residues ... 609
10.4 Best Available Techniques ... 610
10.4.1 Materials storage and handling ... 611
10.4.2 Process selection ... 611
10.4.2.1 Pre-treatment techniques ... 611
10.4.2.2 Core processes ... 611
10.4.2.3 Process control ... 613
10.4.2.4 Post furnace operations ... 613
10.4.3 Gas collection and abatement ... 613
10.4.4 Wastewater ... 615
10.4.5 Process residues ... 615
10.5 Emerging Technologies ... 617

11 PROCESSES TO PRODUCE NICKEL AND COBALT ... 619
11.1 Applied Processes and Techniques ... 619
11.1.1 Oxidic ores ... 619
11.1.2 Sulphidic ores ... 620
11.1.2.1 Conventional flash smelting process ... 621
11.1.3 Matte refining processes ... 623
11.1.3.1 Chloride leaching of matte followed by electro-winning ... 624
11.1.3.2 Sulphate based atmospheric - pressure leaching followed by electro -winning/hydrogen reduction625
11.1.3.3 Ammonia pressure leach and hydrogen reduction ... 626
11.1.3.4 Ferric chloride leaching ... 627
11.1.3.5 Carbonyl process ... 627

11.1.3.6 Matte electro-refining ... **628**
11.1.3.7 Solvent extraction ... **628**
11.1.4 Nickel alloy production from secondary materials ... **628**
11.1.5 Cobalt production ... **629**
11.2 Present Emission and Consumption Levels ... **631**
11.2.1 Energy use ... **631**
11.2.2 Emissions to air ... **631**
11.2.2.1 Sulphur dioxide and other acid gases ... **632**
11.2.2.2 VOCs ... **633**
11.2.2.3 Dust and metals ... **633**
11.2.2.4 Chlorine ... **634**
11.2.2.5 Hydrogen, carbon monoxide and carbonyls ... **634**
11.2.2.6 Nitrogen oxides ... **634**
11.2.2.7 Fugitive emissions ... **635**
11.2.3 Emissions to water ... **635**
11.2.3.1 Waste waters from abatement plant ... **636**
11.2.3.2 Miscellaneous sources ... **636**
11.2.4 Process residues and wastes ... **637**
11.2.4.1 Precipitates from purification processes ... **638**
11.2.4.2 Pyrometallurgical slags and residues ... **638**
11.2.4.3 Other materials ... **639**
11.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT ... 640
11.3.1 Materials storage, handling and pre-treatment processes ... 640
11.3.2 Primary smelting processes ... 641
11.3.3 Refining and transformation processes ... 642
11.3.3.1 Leaching, chemical refining and solvent extraction ... 642
11.3.3.2 Electro-winning ... 643
11.3.3.3 Other metals ... 644
11.3.3.4 Production of metal powders ingots and other products ... 644
11.3.4 Fume/gas collection and abatement ... 644
11.3.5 Process control and management ... 645
11.3.6 Wastewater ... 645
11.3.7 Process residues ... 645
11.4 Best Available Techniques ... 646
11.4.1 Materials handling and storage ... 648
11.4.2 Process selection ... 650
11.4.2.1 Pyrometallurgical processes ... 650
11.4.2.2 Refining and transformation processes ... 650
11.4.3 Gas collection and abatement ... 650
11.4.3.1 Emissions to air associated with the use of BAT ... 651
11.4.4 Wastewater ... 655
11.4.5 Process residues ... 655
11.4.6 Costs associated with the techniques ... 656
11.5 Emerging Technologies ... **656**

12 PROCESSES TO PRODUCE CARBON AND GRAPHITE ELECTRODES ETC. ... **657**
12.1 Applied Processes and Techniques ... **657**
12.1.1 Processes to produce electrodes. ... **657**
12.1.1.1 Green paste, Søderberg paste, Søderberg electrodes and green shapes ... **658**
12.1.1.2 Prebaked anodes, electrodes and carbon shapes ... **658**
12.1.1.3 Graphite electrodes ... **661**
12.1.2 Processes to produce other carbon and graphite products ... **663**
12.1.2.1 Blending and forming ... **664**
12.1.2.2 Baking and re-baking ... **665**
12.1.2.3 Impregnation ... **665**
12.1.2.4 Graphitising ... **665**
12.1.2.5 Product shaping ... **665**
12.1.2.6 Special processes. ... **665**
12.2 Present Emission and Consumption Levels ... **666**
12.2.1 Emissions to air ... **667**

12.2.1.1 VOCs, Hydrocarbons and PAHs **667**
12.2.1.2 Dust **668**
12.2.1.3 Combustion gases **668**
12.2.1.4 Sulphur dioxide **668**
12.2.1.5 Fluorides (Anode production if anode remnants are used) **668**
12.2.1.6 VOCs (Manufacture of special carbon and graphite products) **668**
12.2.1.7 Cyanides (poly acrylo nitrile (PAN) based carbon fibre production) **669**
12.2.1.8 Dioxins **669**
12.2.1.9 Summary of main air pollutants. **669**
12.2.2 Wastewater **672**
12.2.3 Process residues **673**
12.3 Techniques to Consider in the Determination of BAT 674
12.3.1 Materials storage, handling and pre-treatment processes 674
12.3.2 Other process stages 675
12.3.3 Wastewater 679
12.3.4 Process residues 679
12.4 Best Available Techniques 680
12.4.1 Materials handling and storage 682
12.4.2 Process selection 683
12.4.3 Gas collection and abatement 683
12.4.3.1 Emissions to air associated with the use of BAT 684
12.4.4 Emissions to water 688
12.4.5 Process residues 688
12.4.6 Costs associated with the techniques 688
12.5 Emerging Technologies **689**

13 CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 691
13.1 Timing of the work 691
13.2 Sources of information 691
13.3 Recommendations for Future work 692

REFERENCES **695**

ANNEX I SPECIFIC COST DATA FOR METAL PRODUCTION AND ABATEMENT **717**
I.1 Influences on cost data **717**
I.2 Specific Investment Costs for Copper Process Plants **718**
I.3 Specific investment costs for primary and secondary aluminium processes **722**
I.4 Specific investment costs for Pb-Zn processes **724**
I.5 Cost Data for Abatement Techniques **726**
I.5.1 Air abatement copper industry **726**
I.5.2 Air abatement – aluminium industry **735**
I.5.3 Sulphuric acid plants **740**
I.5.4 Effluent treatment systems **742**

ANNEX II INTERNATIONAL REGULATIONS (OVERVIEW) **743**
II.1 Long Range Treaty on Air Pollution (LRTAP) **743**
II.2 Basel Conventions **743**
II.3 OECD-Council decision on Trans-frontier Movements of Hazardous Wastes **743**
II.4 Protection of the aquatic environment **744**
II.5 Global Environment Monitoring System (WHO/UNEP) **744**
II.6 Member State emission Limit Values **745**

Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken in der Nichteisenmetallindustrie

*(Alle **fett** markierten Kapitel und Unterkapitel sind in dem Dokument ins Deutsche übersetzt)*

VORWORT XXII

1 ALLGEMEINE INFORMATION 1

1.1 Im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Prozesse 1

1.2 Überblick über die Industrie 2

1.2.1 Nichteisenmetalle und –legierungen 2

1.2.2 Einbezogene Industrien 2

1.2.3 Strukturmerkmale der Industrie 3

1.2.4 Wirtschaftliche Seite der Industrie 3

1.2.5 Umweltschutzleistung 4

1.3 Kupfer und Kupferlegierungen 5

1.3.1 Allgemeines 5

1.3.2 Herkunft der Materialien 5

1.3.3 Produktion und Verbrauch 6

1.3.4 Produktionsanlagen 7

1.3.5 Umweltprobleme 10

1.4 Aluminium 12

1.4.1 Allgemeines 12

1.4.2 Herkunft der Materialien 12

1.4.3 Produktion und Verbrauch 12

1.4.4 Produktionsanlagen 13

1.4.5 Umweltprobleme 14

1.5 Zink, Blei und Cadmium 15

1.5.1 Zink 15

1.5.1.1 Allgemeines 15

1.5.1.2 Herkunft der Materialien 16

1.5.1.3 Produktion und Verbrauch 16

1.5.1.4 Produktionsanlagen 18

1.5.1.5 Umweltprobleme 19

1.5.2 Blei 19

1.5.2.1 Allgemeines 19

1.5.2.2 Herkunft der Materialien 20

1.5.2.3 Produktion und Verbrauch 20

1.5.2.4 Produktionsanlagen 21

1.5.2.5 Umweltprobleme 22

1.5.3 Cadmium 23

1.5.3.1 Allgemeines 23

1.5.3.2 Herkunft der Materialien 23

1.5.3.3 Produktion und Verbrauch 23

1.5.3.4 Umweltprobleme 24

1.6 Edelmetalle 26

1.6.1 Allgemeines 26

1.6.2 Herkunft der Materialien 26

1.6.3 Produktion und Verbrauch 27

1.6.4 Produktionsanlagen 28

1.6.5 Umweltprobleme 28

1.7 Quecksilber 29

1.7.1 Allgemeines 29

1.7.2 Herkunft der Materialien 29

1.7.3 Produktion und Verbrauch 29

1.7.4 Umweltprobleme 30

1.8 Refraktärmetalle 31

1.8.1 Allgemeines 31

1.8.2 Herkunft der Materialien ... 32
1.8.3 Produktion und Verbrauch ... 34
1.8.4 Produktionsanlagen ... 34
1.8.5 Umweltprobleme ... 35
1.9 Eisenlegierungen ... 37
1.9.1 Allgemeines ... 37
1.9.2 Herkunft der Materialien ... 38
1.9.3 Produktion und Verbrauch ... 39
1.9.4 Produktionsanlagen ... 42
1.9.5 Umweltprobleme ... 42
1.10 Alkali- und Erdalkalimetalle ... 43
1.10.1 Allgemeines ... 43
1.10.2 Herkunft der Materialien ... 43
1.10.3 Produktion und Verbrauch ... 44
1.10.4 Produktionsanlagen ... 46
1.10.5 Umweltprobleme ... 46
1.11 Nickel and Cobalt ... 48
1.11.1 Nickel ... 48
1.11.1.1 Allgemeines ... 48
1.11.1.2 Herkunft der Materialien ... 48
1.11.1.3 Produktion und Verbrauch ... 49
1.11.1.4 Produktionsanlagen ... 50
1.11.1.5 Umweltprobleme ... 50
1.11.2 Cobalt ... 52
1.11.2.1 Allgemeines ... 52
1.11.2.2 Herkunft der Materialien ... 52
1.11.2.3 Produktion und Verbrauch ... 52
1.11.2.4 Produktionsanlagen ... 53
1.11.2.5 Umweltprobleme ... 54
1.12 Carbon and Graphite ... 55
1.12.1 Allgemeines ... 55
1.12.2 Herkunft der Materialien ... 55
1.12.3 Produktion und Verbrauch ... 56
1.12.4 Produktionsanlagen ... 57
1.12.5 Umweltprobleme ... 58

2 ÜBLICHE PROZESSE UND AUSRÜSTUNGEN ... 61
2.1 Kapitelaufbau ... 61
2.1.1 Anlagen zur Produktion verschiedener Metalle oder damit verbundenen Prozessen. ... 62
2.2 Emissionsmessungen und Verwendung von Emissionsdaten ... 63
2.2.1 Emissionsmessungen ... 63
2.2.1.1 Probenahmestellen ... 63
2.2.1.2 Inhaltsstoffe und Parameter ... 64
2.2.1.3 Standardbedingungen ... 64
2.2.1.4 Kontinuierliche Messungen ... 64
2.2.2 Berichtete Emissionsdaten ... 65
2.2.2.1 Zusammenhang zwischen Emissionskonzentrationen und spezifischen Emissionen. ... 66
2.2.2.2 Verwendung von Emissionsdaten ... 67
2.3 Unternehmensleitung ... 68
2.3.1 Unternehmenspolitik und –verantwortung ... 68
2.3.2 Design and maintenance ... 69
2.3.3 Training ... 69
2.4 Receipt, storage and handling of raw materials and residues ... 70
2.4.1 Applied processes and techniques ... 70
2.4.1.1 Ores and concentrates ... 70
2.4.1.2 Secondary raw materials ... 71
2.4.1.3 Fuels ... 72
2.4.1.4 Process chemicals and gases ... 73
2.4.1.5 Residues ... 74

2.4.2 Present emissions and consumption levels ... 74
2.4.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 75
2.5 Pre-processing and transfer of Raw Materials ... 77
2.5.1 Applied processes and techniques ... 77
2.5.1.1 Thawing ... 77
2.5.1.2 Drying ... 77
2.5.1.3 Crushing and size reduction ... 77
2.5.1.4 Battery breaking ... 78
2.5.1.5 Blending ... 78
2.5.1.6 Briquetting, pelletising and other agglomeration methods ... 78
2.5.1.7 Sintering and calcination ... 79
2.5.1.8 Behandlung durch Verflüchtigung ... 79
2.5.1.9 Abrennen und Entölen ... 80
2.5.1.10 Verbrennung und Pyrolyse ... 80
2.5.1.11 Laugungsverfahren ... 80
2.5.1.12 Trenntechniken ... 81
2.5.1.13 Förder- und Beschickungssysteme ... 81
2.5.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 81
2.5.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 82
2.6 Metallproduktion und Prozesskontrolltechniken ... 84
2.6.1 Röst- und Calzinieröfen etc. ... 85
2.6.1.1 Drehrohröfen ... 85
2.6.1.2 Wirbelschicht-Rösten ... 86
2.6.1.3 Herreshoff-Ofen ... 86
2.6.1.4 Sinteröfen ... 87
2.6.2 Schmelzöfen, (Hüttenöfen) ... 88
2.6.2.1 Herdofen ... 88
2.6.2.2 Der Schachtofen (und ISF) ... 89
2.6.2.3 Elektrolichtbogenofen ... 90
2.6.2.4 Widerstandsbeheizter Elektroofen ... 92
2.6.2.5 Mit Refraktärmetallen beschichtete Gießgraben und Schmelztiegel ... 93
2.6.2.6 ISA-Smelt/Ausmeltofen ... 93
2.6.2.7 Top Blown TBRC-Drehrohrofen ... 94
2.6.2.8 Noranda, El Teniente, Baiyin und Vanyucov-Prozess ... 95
2.6.2.9 Mitsubishi-Prozess ... 96
2.6.2.10 QSL-Ofen ... 97
2.6.2.11 Zyklon-Schmelz-Ofen ... 98
2.6.2.12 Outokumpu-Schmelzofen ... 99
2.6.2.13 INCO-Ofen ... 100
2.6.2.14 Kivcet (KSS)-Ofen ... 100
2.6.3 Konverter ... 101
2.6.3.1 Peirce-Smith Konverter ... 101
2.6.3.2 Hoboken Konverter ... 102
2.6.3.3 Sonstige Konverter ... 103
2.6.4 Schmelz- und Raffinieröfen ... 103
2.6.4.1 Induktionsöfen ... 103
2.6.4.2 Indirekt beheizte Kessel ... 104
2.6.4.3 Der Schachtofen zum Einschmelzen von Metallen ... 104
2.6.4.4 Contimelt-Verfahren ... 104
2.6.4.5 Elektronenstrahlofen ... 105
2.6.4.6 Drehrohrofen ... 106
2.6.4.7 Herdofen ... 106
2.6.5 Zusammenfassung der Ofentypen ... 107
2.6.6 Elektrochemische Verfahren ... 109
2.6.6.1 Elektrolytische Extraktion ... 109
2.6.6.2 Elektrolytische Raffination ... 109
2.6.6.3 Salz-Schmelz-Elektrolyse ... 110
2.6.7 Hydrometallurgische Prozesse ... 110
2.6.7.1 Haufwerk-Laugung ... 110
2.6.7.2 Atmosphärische Laugung (offener Tank) ... 110

2.6.7.3 Drucklaugung (autoklavieren) ... 111
2.6.7.4 Lösemittelextraktion ... 111
2.6.8 Prozesskontrolltechniken ... 111
2.7 Abgaserfassungstechniken ... 113
2.7.1 Angewandte Techniken ... 114
2.7.1.1 Energieverbrauch ... 114
2.7.1.2 Auslegungskriterien ... 114
2.7.2 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 114
2.7.2.1 Beispiele zu berücksichtigender Techniken ... 114
2.7.2.2 Diffuse Emissionen ... 118
2.8 Abgasreinigung und –verwertungsverfahren ... 120
2.8.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 120
2.8.1.1 Staub- und Partikelabscheidung ... 120
2.8.1.1.1 Elektrofilter ... 120
2.8.1.1.2 Nass-Elektrofilter ... 121
2.8.1.1.3 Zyklon ... 122
2.8.1.1.4 Gewebe- oder Taschenfilter ... 123
2.8.1.1.5 Keramische und metallische Maschenfilter ... 126
2.8.1.1.6 Nass-Abscheider ... 126
2.8.1.1.7 Nachverbrennung und Abfackeln ... 127
2.8.1.2 Abgaswaschverfahren ... 128
2.8.1.2.1 Abgaswäscher ... 128
2.8.1.2.2 Trockene und halbtrockene Abscheideverfahren ... 128
2.8.1.3 Abgasverwertungsverfahren ... 129
2.8.1.4 Schwefelabscheidung ... 129
2.8.1.5 Gesamtkohlenstoff und VOC ... 132
2.8.1.6 Dioxine ... 133
2.8.1.7 Abscheidung sonstiger Verunreinigungen ... 133
2.8.1.7.1 Nichteisenmetalle ... 134
2.8.1.7.2 Quecksilber ... 134
2.8.1.8 Anwendung einer Sauerstoffanreicherung in Verbrennungssystemen ... 135
2.8.1.9 Prozesskontrolltechniken für Erfassungs- und Reinigungseinrichtungen ... 136
2.8.2 Derzeitige Emissions- und Verbrauchswerte ... 136
2.8.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 138
2.8.3.1 Allgemeine Grundsätze ... 138
2.8.3.2 Partikelabscheidung ... 139
2.8.3.2.1 Elektrofilter ... 139
2.8.3.2.2 Gewebe- oder Taschenfilter ... 139
2.8.3.2.3 Keramische Filter ... 140
2.8.3.2.4 Nass-Abscheider ... 140
2.8.3.2.5 Nachverbrennung und Abfackeln ... 141
2.8.3.3 Gas-Wäscher ... 143
2.8.3.3.1 Nass-Abscheider ... 143
2.8.3.3.2 Trockensorption oder halbtrockene Abscheideverfahren ... 143
2.8.3.4 Gasverwertungssysteme ... 144
2.8.3.5 Schwefelabscheidung ... 144
2.8.3.6 Dioxine ... 147
2.8.3.7 Entfernung sonstiger Verunreinigungen ... 147
2.8.3.8 Verwendung von Sauerstoff in Verbrennungssystemen ... 147
2.8.3.9 Prozesskontrolltechniken für die Erfassungs- und Reinigungseinrichtungen ... 147
2.9 Abwasserbehandlung und –verwendung ... 148
2.9.1 Hauptanfallquellen für Abwasser ... 148
2.9.1.1 Abwässer aus der Abgasreinigung ... 148
2.9.1.2 Abwasser aus der Schlackegranulation, der Herstellung von metallischen Strahlmitteln und aus dem Dichtetrennverfahren ... 149
2.9.1.3 Kühlwasser ... 150
2.9.1.4 Oberflächenablaufwasser ... 151
2.9.1.5 Sonstige Prozessabwässer ... 151
2.9.1.6 Sonstige Prozessabwässer ... 152
2.9.1.7 Vermischte Quellen ... 153

2.9.2 Angewendete Behandlungstechniken ... 153
2.9.2.1 Prozessintegrierte Maßnahmen ... 153
2.9.2.2 Nachgeschaltete Reinigungstechniken (End of pipe) ... 155
2.9.2.2.1 Chemische Fällung ... 155
2.9.2.2.2 Sedimentation ... 156
2.9.2.2.3 Filtration ... 157
2.9.2.2.4 Elektrolyse ... 157
2.9.2.2.5 Umkehrosmose ... 158
2.9.2.2.6 Ionenaustausch ... 158
2.9.2.2.7 Aktivkohle ... 159
2.9.2.3 Prozesskontrolltechniken zur Abwasserbehandlung ... 159
2.9.3 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 159
2.9.4 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 162
2.10 Abfallminimierung und -umschlag ... 165
2.10.1 Rückstände und Abfälle aus der Erzeugung von Nichteisenmetallen ... 165
2.10.2 Angewandte Prozesse und Techniken ... 167
2.10.2.1 Rückstände aus dem Schmelzprozess ... 167
2.10.2.2 Rückstände aus der Abgasreinigung ... 169
2.10.2.3 Rückstände aus der Abwasserbehandlung ... 170
2.10.2.4 Rückstände aus hydrometallurgischen Prozessen der Nichteisenmetallindustrie ... 170
2.10.2.5 Sonstige Rückstände aus der Erzeugung von Nichteisenmetallen ... 171
2.10.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 171
2.10.3.1 Minimierung von Rückständen aus metallurgischen Prozessen ... 171
2.10.3.2 Minimierung der Rückstände aus dem Abgasreinigungssystem ... 172
2.10.3.3 Reduzierung der Rückstände aus der Abwasserbehandlungsanlage ... 173
2.10.3.4 Reduzierung sonstiger Rückstände aus der Produktion von Nichteisenmetallen ... 173
2.10.3.5 Recycling und Wiederverwendung von Abfällen aus Nichteisenmetallschmelzanlagen ... 173
2.11 Energienutzung (-rückgewinnung) ... 176
2.11.1 Angewandte Techniken ... 176
2.12 Medienübergreifende Aspekte ... 179
2.13 Lärm und Erschütterungen ... 179
2.14 Geruchsstoffe ... 180
2.15 Sicherheitsaspekte ... 181
2.15.1 Vermeidungsprinzipien ... 181
2.15.2 Berücksichtigung komplexer Systeme in verarbeitender Industrie ... 181
2.15.3 Angemessenheit der Mittel ... 181
2.16 Betrieb und Stilllegung der Anlage ... 182
2.17 Beste Verfügbare Techniken ... 183
2.17.1 Rohstoffumschlag und -lagerung ... 184
2.17.2 Prozesskontrolle ... 187
2.17.3 Erfassung von Rauchen/Dämpfen und Abgasen ... 187
2.17.4 Schwefeldioxidabscheidung ... 188
2.17.5 Vermeidung und Zerstörung von Dioxinen ... 189
2.17.6 Quecksilberabscheidung ... 190
2.17.7 Abwasserbehandlung und –nutzung ... 190
2.17.8 Sonstige angewandte Verfahren ... 191
2.18 Techniken in der Entwicklung ... 192
2.18.1 Schwefelabscheidung ... 192

3 PROZESSE ZUR ERZEUGUNG VON KUPFER UND SEINER LEGIERUNGEN (EINSCHLIEßLICH SN UND BE) ... 193
3.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 193
3.1.1 Primärkupfer ... 193
3.1.1.1 Pyrometallurgische Verfahrensweise ... 193
3.1.1.1.1 Umschmelzen von Konzentraten zu Stein ... 193
3.1.1.1.2 Konvertierung ... 195
3.1.1.1.3 (Feuer)Raffinieren ... 197
3.1.1.1.4 Elektrolytisches Raffinieren ... 198
3.1.1.1.5 Schlackebehandlung ... 199

3.1.1.2 Hydrometallurgische Verfahrensweise ... 200
3.1.2 Sekundärerzeugung ... 201
3.1.2.1 Sekundäre Schmelzstufen ... 202
3.1.2.2 Konvertierung, Raffination, Schlackebehandlung und elektrolytische Raffination, Verarbeitung reiner Legierungsschrotte ... 202
3.1.3 Zinn ... 204
3.1.4 Walzdrahtherstellung ... 204
3.1.4.1 Southwire-Prozess ... 205
3.1.4.2 Contirod-Prozess ... 206
3.1.4.3 Properzi und Secor-Prozesse ... 206
3.1.4.4 Upcast Prozess (kontinuierliches Kupfergießverfahren) ... 207
3.1.4.5 Dip Forming Prozess (kontinuierliches Kupfergießverfahren) ... 207
3.1.5 Herstellung von Halbzeug aus Kupfer und Kupferlegierungen ... 207
3.1.5.1 Schmelzprozesse ... 208
3.1.5.2 Gießen ... 209
3.1.5.3 Herstellung von Rohren, Profilen und Rundstäben ... 209
3.1.5.4 Herstellung von Blechen und Bänder ... 210
3.1.6 Kupfer- und Kupferlegierungsbarren ... 211
3.1.6.1 Vorlegierungen ... 212
3.1.7 Beizprozesse ... 212
3.1.7.1 Säurefreies Beizen von Kupferrundstäben ... 213
3.1.7.2 Säurebeizen von Kupfer und Kupferrundstäben und halbfertiger Kupfer- und Kupferlegierungsprodukte213
3.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 214
3.2.1 Energieverbrauch bei der Kupferherstellung ... 214
3.2.2 Emissions- und Verbrauchsdaten ... 215
3.2.2.1 Primärkupfererzeugung - Eingangsstoffe und Ausgangsstoffe ... 215
3.2.2.2 Sekundärkupfererzeugung - Eingangsstoffe und Ausgangsstoffe ... 217
3.2.2.3 Emissionen in die Luft ... 218
3.2.2.3.1 Kohlenmonoxid ... 219
3.2.2.3.2 Staub und metallische Verbindungen ... 220
3.2.2.3.3 Organische Kohlenstoffverbindungen ... 221
3.2.2.3.4 Dioxine ... 221
3.2.2.3.5 Schwefeldioxid ... 221
3.2.2.3.6 Stickstoffoxide ... 223
3.2.2.3.7 Zusammenfassung der Emissionen in die Luft ... 223
3.2.2.4 Emissionen ins Wasser ... 224
3.2.2.4.1 Gelöste Feststoffe und metallische Verbindungen ... 225
3.2.2.4.2 Nebenprodukte, Prozessrückstände und Abfälle ... 226
3.2.2.5 Nebenprodukte, Prozessrückstände und Abfälle ... 227
3.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 230
3.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen ... 231
3.3.1.1 Primärrohstoffe ... 231
3.3.1.2 Sekundärrohstoffe ... 232
3.3.2 Primärschmelzprozesse (Primärhütten) ... 234
3.3.3 Schwefeldioxidabscheidung ... 236
3.3.4 Sekundärschmelzprozesse (Sekundärhütten) ... 240
3.3.5 Konvertierung ... 242
3.3.5.1 Primärkupferkonverter ... 242
3.3.5.2 Sekundärkupferkonverter ... 244
3.3.6 Feuerraffinieren ... 244
3.3.7 Elektrolytische Raffination ... 245
3.3.8 Schlackebehandlungsprozesse ... 245
3.3.9 Hydrometallurgische Prozesse ... 245
3.3.10 Zinn und sonstige Metalle ... 245
3.3.11 Kupferwalzdraht ... 246
3.3.12 Barren, Rohre und Halbzeug ... 246
3.3.13 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung ... 246
3.3.14 Prozesskontrolle und -management ement ... 251
3.3.15 Abwasser ... 251
3.3.16 Prozessrückstände ... 254

3.4 Beste Verfügbare Techniken ... **255**
3.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... **257**
3.4.2 Prozessauswahl ... **259**
3.4.2.1 Primärkupferschmelzen (Primärkupferhütten) ... **259**
3.4.2.2 Sekundärkupferschmelzen (Sekundärkupferhütten) ... **262**
3.4.2.3 Primäres und sekundäres Konvertieren ... **262**
3.4.2.4 Sonstige Prozesse und Verarbeitungsstufen ... **264**
3.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... **264**
3.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT ... **266**
3.4.4 Abwasser ... **270**
3.4.5 Prozessrückstände ... **271**
3.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten ... **272**
3.5 Techniken in der Entwicklung ... 273

4 PROZESSE ZUR ALUMINIUMHERSTELLUNG AUS PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN ROHSTOFFEN ... 275
4.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 275
4.1.1 Primäraluminium ... 275
4.1.1.1 Aluminiumoxiderzeugung (Tonerde) ... 275
4.1.1.2 Aluminiumerzeugung durch Elektrolyse ... 276
4.1.1.3 Raffinieren ... 278
4.1.1.4 Gießen ... 278
4.1.2 Secondary aluminium ... 279
4.1.2.1 Produktionsverfahren ... 279
4.1.2.2 Verfahren zum Raffinieren und Gießen ... 280
4.1.2.3 Krätzen und Schlacken ... 281
4.1.2.4 Salzschlackeaufbereitung ... 281
4.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 283
4.2.1 Primäraluminiumerzeugung ... 283
4.2.1.1 Energieeintrag und andere Einträge ... 283
4.2.1.2 Emissionen in die Luft ... 285
4.2.1.2.1 Abgaserfassung ... 285
4.2.1.2.2 Fluoride ... 286
4.2.1.2.3 PFC ... 287
4.2.1.2.4 Teere und PAK ... 288
4.2.1.2.5 Schwefeldioxid und Schwefelverbindungen ... 288
4.2.1.2.6 Staub ... 288
4.2.1.2.7 Metalle ... 289
4.2.1.2.8 Stickstoffoxide ... 289
4.2.1.2.9 Kohlenmonoxid ... 289
4.2.1.2.10 Kohlendioxid ... 289
4.2.1.2.11 Zusammenfassung der wichtigsten Schadstoffe ... 290
4.2.1.2.12 Klimarelevante Emissionen ... 291
4.2.1.3 Abwasser und Emissionen ins Wasser ... 291
4.2.1.4 Prozessrückstände und -abfälle ... 292
4.2.1.4.1 Rotschlamm ... 292
4.2.1.4.2 Ofenausbruch ... 292
4.2.1.4.3 Sonstige Materialien ... 293
4.2.2 Sekundäraluminiumerzeugung ... 294
4.2.2.1 Emissionen in die Luft ... 296
4.2.2.1.1 Abgaserfassung ... 296
4.2.2.1.2 Staub und Metalle ... 297
4.2.2.1.3 Organische Stoffe (VOC, Dioxine) und CO ... 297
4.2.2.1.4 Schwefeldioxid und Stickstoffoxide ... 297
4.2.2.1.5 HF, HCl und Chloride ... 298
4.2.2.1.6 Zusammenfassung der Emissionen in die Luft ... 298
4.2.2.2 Abwasser und Emissionen ins Wasser ... 300
4.2.2.3 Prozessrückstände und -abfälle ... 300
4.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... **303**
4.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen ... **303**
4.3.1.1 Primärrohstoffe ... **303**

4.3.1.2 Sekundärrohstoffe ... 304
4.3.2 Die Erzeugung von Aluminiumoxid (Tonerde) aus Bauxit ... 306
4.3.3 Primäraluminiumschmelzverfahren ... 306
4.3.4 Sekundärschmelzöfen (Umschmelzöfen) ... 310
4.3.5 Verfahren zum Raffinieren ... 318
4.3.6 Gießverfahren ... 318
4.3.7 Krätzen ... 318
4.3.8 Integrierte Anodenherstellung ... 318
4.3.9 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung ... 318
4.3.9.1 Primäraluminium ... 318
4.3.9.2 Sekundäraluminium ... 319
4.3.10 Prozesskontrolle ... 319
4.3.11 Abwasser ... 319
4.3.12 Prozessrückstände ... 319
4.3.12.1 Primäraluminium ... 319
4.3.12.2 Sekundäraluminium ... 320
4.4 Beste Verfügbare Techniken ... 321
4.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 323
4.4.2 Prozessauswahl ... 325
4.4.2.1 Primäraluminiumschmelzverfahren ... 326
4.4.2.2 Sekundäraluminiumschmelzen (Umschmelzen von Aluminium) ... 326
4.4.2.3 Sonstige Prozessstufen ... 328
4.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 328
4.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT ... 330
4.4.4 Abwasser ... 332
4.4.5 Prozessrückstände ... 333
4.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten ... 334
4.5 Techniken in der Entwicklung ... 335

5 PROZESSE ZUR ERZEUGUNG VON BLEI, ZINK UND CADMIUM (+ SB, BI, IN, GE, GA, AS, SE, TE) ... 337
5.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 337
5.1.1 Primärbleierzeugung ... 337
5.1.1.1 Sintern/Schmelzen im Schachtofen oder Imperial Smelting Furnace ... 337
5.1.1.2 Direktschmelzverfahren ... 339
5.1.2 Sekundärbleierzeugung ... 339
5.1.2.1 Gewinnung von Blei aus Batterieschrott ... 339
5.1.2.2 Gewinnung von Blei aus sonstigen Schrotten und Rückständen ... 342
5.1.3 Raffinieren von primärem und sekundärem Blei ... 342
5.1.4 Schmelz- und Legierungsprozesse für Blei ... 343
5.1.5 Primärzinkerzeugung ... 344
5.1.5.1 Pyrometallurgische Verfahrenweise ... 344
5.1.5.2 Hydrometallurgische Verfahrenweise ... 345
5.1.6 Sekundärzinkerzeugung ... 349
5.1.6.1 Allgemeine Prozesse ... 349
5.1.6.2 Wälzrohrprozess ... 350
5.1.6.3 Verflüchtigen von Metallen aus der Schlacke ... 352
5.1.7 Schmelz- und Legierungsprozesse für Zink ... 352
5.1.8 Gießprozesse für Zink ... 353
5.1.9 Herstellung von Zinkstaub ... 353
5.1.10 Cadmium ... 353
5.1.10.1 Gewinnung von Cadmium aus Blei- und Zinkerzeugungsprozessen ... 353
5.1.10.2 Erzeugung von Cadmium aus Batterien ... 354
5.1.11 Erzeugung sonstiger Metalle (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi) ... 354
5.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 355
5.2.1 Energie ... 359
5.2.2 Emissionen in die Luft ... 359
5.2.2.1 Schwefeldioxid und sonstige Schwefelverbindungen ... 361
5.2.2.2 Stickstoffoxide ... 362
5.2.2.3 Staub und Metalle ... 362
5.2.2.4 VOC und Dioxine ... 363

5.2.3 Emissionen ins Wasser ... 363
5.2.3.1 Abwasser aus Abgasreinigungsanlagen ... 364
5.2.3.2 Batterieverwertung ... 365
5.2.3.3 Abstoßelektrolyt ... 365
5.2.3.4 Vermischte Quellen ... 365
5.2.4 Prozessrückstände und -abfälle ... 368
5.2.4.1 Laugungsrückstände ... 368
5.2.4.2 Pyrometallurgische Schlacken und Rückstände ... 369
5.2.4.3 Sonstige Materialien ... 371
5.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 375
5.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen ... 375
5.3.2 Primärbleischmelzprozesse ... 378
5.3.3 Sekundärbleischmelzanlagen ... 379
5.3.4 Schlackebehandlung ... 382
5.3.5 Bleiraffination ... 382
5.3.6 Primärzink ... 382
5.3.6.1 Chemisches Raffinieren ... 383
5.3.6.2 Elektrolytische Extraktion ... 383
5.3.7 Sekundärzink ... 384
5.3.7.1 Wälzrohrofen und Öfen zum Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke ... 384
5.3.8 Cadmium und sonstige Metalle ... 385
5.3.9 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung ... 385
5.3.10 Schwefelsäureanlagen ... 387
5.3.11 Prozesskontrolle ... 391
5.3.12 Abwasser ... 391
5.3.13 Prozessrückstände ... 391
5.4 Beste Verfügbare Techniken ... 392
5.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 394
5.4.2 Prozessauswahl ... 394
5.4.2.1 Primärbleischmelzverfahren ... 394
5.4.2.2 Sekundärbleischmelzverfahren ... 395
5.4.2.3 Verfahren zum Raffinieren von Blei ... 396
5.4.2.4 Primärzink ... 396
5.4.2.4.1 Elektrolytreinigung ... 396
5.4.2.5 Sekundärzink ... 396
5.4.2.6 Cadmium und sonstige Metalle ... 397
5.4.2.7 Sonstige Prozessstufen ... 397
5.4.2.7.1 Elektrolytische Extraktion ... 397
5.4.2.8 Abgaserfassung und -reinigung ... 397
5.4.2.9 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT ... 399
5.4.3 Abwasser ... 402
5.4.4 Prozessrückstände ... 403
5.4.5 Mit den Techniken verbundene Kosten ... 403
5.5 Techniken in der Entwicklung ... 404

6 PROZESSES ZUR ERZEUGUNG VON EDELMETALLEN ... 405
6.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 405
6.1.1 Silber ... 408
6.1.1.1 Photographische Materialien ... 408
6.1.1.2 Aschen, Krätze etc. ... 408
6.1.1.3 Gewinnung aus der Erzeugung der Metalle Zink, Blei, Kupfer ... 409
6.1.1.4 Raffinieren ... 410
6.1.2 Gold ... 410
6.1.2.1 Der Miller-Prozess ... 410
6.1.2.2 Elektrolytische Raffination ... 410
6.1.2.3 Sonstige Prozesse ... 411
6.1.3 Metalle der Platin-Gruppe ... 411
6.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 412
6.2.1 Materialkreisläufe in der Edelmetallverwertungsindustrie ... 412
6.2.1.1 Die nicht-metallischen Kreisläufe ... 412

6.2.1.2 Die nicht edelmetallischen Kreisläufe ... 413
6.2.2 Emissionen in die Luft ... 414
6.2.2.1 Staub und Metalle ... 415
6.2.2.2 Schwefeldioxid ... 416
6.2.2.3 Chlor und HCl ... 416
6.2.2.4 Stickstoffoxide ... 416
6.2.2.5 VOC und Dioxine ... 416
6.2.3 Emissionen ins Wasser ... 417
6.2.4 Prozessrückstände und -abfälle ... 418
6.2.5 Energieverbrauch ... 418
6.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 419
6.3.1 Umschlag von Rohstoffen ... 419
6.3.2 Metallerzeugungsprozesse ... 421
6.3.3 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung ... 423
6.3.4 Prozesskontrolle ... 427
6.3.5 Abwasser ... 428
6.3.6 Allgemeine Techniken ... 428
6.3.7 Energieverbrauch ... 429
6.4 Beste Verfügbare Techniken ... 430
6.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 432
6.4.2 Prozessauswahl ... 432
6.4.2.1 Vorbehandlungsprozesse ... 433
6.4.2.2 Pyrometallurgische Stufen ... 433
6.4.2.3 Hydrometallurgische Stufen ... 433
6.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 434
6.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT ... 435
6.4.4 Abwasser ... 438
6.4.5 Prozessrückstände ... 438
6.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten ... 438
6.5 Techniken in der Entwicklung ... 439

7 PROZESSE ZUR ERZEUGUNG VON QUECKSILBER ... 441
7.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 441
7.1.1 Primärerzeugung ... 441
7.1.1.1 Erzeugung aus Zinnober ... 441
7.1.1.2 Erzeugung aus Erzen und Konzentraten sonstiger Metalle ... 441
7.1.2 2 Sekundärerzeugung ... 442
7.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 443
7.2.1 1 Primärquecksilber ... 443
7.2.2 Sekundärquecksilber ... 443
7.2.3 Prozessrückstände ... 444
7.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 445
7.3.1 Emissionen in die Luft ... 445
7.3.2 Abwasser ... 447
7.4 Beste Verfügbare Techniken ... 448
7.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen/Produkten ... 450
7.4.2 Prozessauswahl ... 450
7.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 450
7.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT ... 451
7.4.4 Abwasser ... 452
7.4.5 Prozessrückstände ... 453
7.5 Techniken in der Entwicklung ... 453

8 REFRAKTÄRMETALLE ... 455
8.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 455
8.1.1 Chrom ... 455
8.1.1.1 Erzeugung von metallischem Chrom durch metallothermische Reduktion ... 455
8.1.1.2 Erzeugung von metallischem Chrom durch Elektrolyse ... 457
8.1.2 Mangan ... 458

8.1.2.1 Elektrolyse wasserhaltiger Mangansalze ... 458
8.1.2.2 Elektrothermische Auflösung von Manganerzen ... 458
8.1.3 Wolfram ... 459
8.1.3.1 Erzeugung von metallischem Wolframpulver aus Primärrohstoffen ... 461
8.1.3.2 Verarbeitung von wolframhaltigem Sekundärrohstoffen ... 463
8.1.4 Vanadium ... 464
8.1.4.1 Erzeugung von metallischem Vanadium aus Primärrohstoffen ... 464
8.1.4.2 Verarbeitung von vanadiumhaltigem Sekundärrohstoffen ... 465
8.1.5 Molybdän ... 466
8.1.5.1 Erzeugung von metallischem Molybdänpulver ... 467
8.1.5.2 Verarbeitung von molybdänhaltigem Sekundärrohstoffen ... 467
8.1.6 Titanium ... 467
8.1.6.1 Erzeugung metallischem Titanschwamm ... 468
8.1.6.2 Verarbeitung von titanhaltigem Sekundärrohstoff und Titanschwamm ... 469
8.1.7 Tantal ... 469
8.1.7.1 Erzeugung von metallischem Tantal aus Primärrohstoffen ... 469
8.1.7.2 Verarbeitung von tantalhaltigem Sekundärrohstoffen ... 471
8.1.8 Niobium ... 471
8.1.8.1 Erzeugung von Niobium aus Primärrohstoffen ... 472
8.1.9 Rhenium ... 473
8.1.9.1 Rheniumgewinnung durch Rösten von Molybdän ... 473
8.1.9.2 Erzeugung von metallischem Rhenium ... 473
8.1.10 Zirconium und Hafnium ... 474
8.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 475
8.2.1 Rohstoff- und Energieverbrauch ... 475
8.2.2 Emissionen ... 476
8.2.2.1 Emissionen in die Luft ... 476
8.2.2.2 Emissionen ins Wasser ... 477
8.2.2.3 Nebenprodukte, Prozessrückstände und -abfälle ... 477
8.2.2.4 Zusammenfassung der Emissionen aus der Erzeugung von Refraktärmetallen ... 477
8.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 485
8.3.1 Lagerung und Umschlag von Einsatzstoffen ... 488
8.3.2 Schmelz-, Feuerungs-, Wasserstoffreduktionsprozesse und Karburierungsverfahren ... 488
8.3.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 491
8.3.4 Prozesskontrolle ... 491
8.3.5 Abwasser ... 491
8.3.6 Prozessrückstände ... 492
8.4 Beste Verfügbare Techniken ... 493
8.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 494
8.4.2 Prozessauswahl ... 494
8.4.2.1 Schmelz-, Feuerungs-, Wasserstoffreduktionsprozesse und Karburierungsverfahren ... 494
8.4.2.2 Prozesskontrolle ... 496
8.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 496
8.4.4 Abwasser ... 497
8.4.5 Prozessrückstände ... 498
8.5 Techniken in der Entwicklung ... 499

9 FERROLEGIERUNGEN ... 501
9.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 502
9.1.1 Ferro-Chromlegierungen ... 502
9.1.1.1 Rohstoffe ... 502
9.1.1.2 Vorbehandlungstechniken ... 502
9.1.1.3 Erzeugung von Ferro-Chrom- und Ferro-Silicium-Chromlegierungen ... 503
9.1.1.3.1 Kohlenstoffreiche Ferro-Chromlegierung ... 503
9.1.1.3.2 Kohlenstoffhaltige Ferro-Chromlegierung (mittlerer Gehalt) ... 505
9.1.1.3.3 Kohlenstoffarme Ferro-Chromlegierung ... 505
9.1.1.3.4 Silicium-Chromlegierungen ... 505
9.1.2 Ferro-Silicium und Ferro-Siliciumlegierungen ... 505
9.1.2.1 Rohstoffe ... 506
9.1.2.2 Erzeugung von Ferro-Silicium, metallischem Silicium und Calcium-Silicium ... 506

9.1.3 Ferro-Mangan und Ferro-Manganlegierungen ... 508
9.1.3.1 Rohstoffe ... 509
9.1.3.2 Vorbehandlungstechniken ... 509
9.1.3.3 Erzeugung von Ferro-Mangan- und Mangan-Siliciumlegierungen ... 509
9.1.3.3.1 Kohlenstoffreiche Ferro-Manganlegierung ... 509
9.1.3.3.2 Kohlenstoffhaltige Ferro-Manganlegierung (mittlerer Gehalt) ... 512
9.1.3.3.3 Kohlenstoffarme Ferro-Manganlegierung ... 512
9.1.3.3.4 Silicium-Manganlegierungen ... 512
9.1.4 Ferro-Nickellegierungen ... 513
9.1.4.1 Rohstoffe ... 513
9.1.4.2 Erzeugung von Ferro-Nickellegierungen aus Primärrohstoffen ... 513
9.1.4.3 Erzeugung von Ferro-Nickellegierungen aus Sekundärrohstoffen ... 514
9.1.5 Ferro-Vanadiumlegierungen ... 515
9.1.6 Rösten von Molybdän und Erzeugung von Ferro-Molybdänlegierungen ... 515
9.1.6.1 Rösten von Molybdän ... 515
9.1.6.2 Erzeugung von Ferro-Molybdänlegierungen ... 517
9.1.6.2.1 Rohstoffe ... 517
9.1.6.2.2 Kohlenstoff-thermische Erzeugung von Ferro-Molybdänlegierungen ... 517
9.1.6.2.3 Metallo-thermische Erzeugung von Ferro-Molybdänlegierungen ... 517
9.1.7 Ferro-Wolframlegierungen ... 519
9.1.7.1 Erzeugung von Ferro-Wolfram und Wolframlegierungen (TMB) ... 520
9.1.7.1.1 Ferro-Wolframlegierungen ... 520
9.1.8 Ferro-Titanlegierung ... 520
9.1.9 Ferro-Borlegierungen ... 522
9.1.10 Ferro-Niobiumlegierungen ... 523
9.1.11 Production of ferro-alloys from secondary raw material ... 523
9.1.11.1 Rohstoffe und Rohstoffvorbereitung ... 523
9.1.11.2 Rohstoffaufbereitungsprozesse ... 525
9.1.11.2.1 Mischen und Trocknen (nur Plasmastaubprozess) ... 525
9.1.11.3 Tauchelektrodenlichtbogenofenprozess ... 525
9.1.11.4 Plasmastaubprozess ... 526
9.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 528
9.2.1 Rohstoff- und Energieverbrauch ... 528
9.2.2 Emissionen ... 533
9.2.2.1 Emissionen in die Luft ... 533
9.2.2.1.1 Staub- und Rauche-/Dämpfeemissionen ... 533
9.2.2.1.2 Sonstige Emissionen in die Luft ... 538
9.2.2.2 Lärm und Erschütterungen ... 541
9.2.2.3 Emissionen ins Wasser ... 541
9.2.2.4 Nebenprodukte, Prozessrückstände und -abfälle ... 543
9.2.3 Energienutzung (-rückgewinnung) ... 546
9.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 550
9.3.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 550
9.3.2 Vorbehandlungstechniken ... 550
9.3.3 Sinterprozess ... 553
9.3.4 Vorreduktions- und Vorwärmungsprozesse ... 554
9.3.5 Schmelzprozesse ... 555
9.3.6 Abgaserfassung und -reinigung ... 558
9.3.7 Prozesskontrolle ... 561
9.3.8 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte ... 561
9.3.9 Abwasserbehandlung ... 562
9.3.10 Reduzierung von Prozessrückständen ... 562
9.3.11 Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs ... 563
9.4 Beste Verfügbare Techniken ... 570
9.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 571
9.4.2 Prozessauswahl ... 571
9.4.2.1 Vorbehandlungstechniken ... 571
9.4.2.2 Sinterprozess ... 572
9.4.2.3 Vorreduktions- und Vorwärmungsprozesse ... 572
9.4.2.4 Schmelzprozesse ... 572

9.4.2.5 Prozesskontrolle ... **576**
9.4.2.6 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte ... **576**
9.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... **576**
9.4.4 Abwasser ... **578**
9.4.5 Prozessrückstände ... **578**
9.4.6 Energierückgewinnung ... **580**
9.5 Techniken in der Entwicklung ... 583

10 PROZESSE ZUR ERZEUGUNG VON ALKALI- UND ERDALKALIMETALLEN ... 585
10.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 585
10.1.1 Natrium ... 585
10.1.2 Lithium ... 587
10.1.3 Kalium ... 588
10.1.4 Calcium und Strontium ... 588
10.1.4.1 Calcium ... 588
10.1.4.1.1 Das elektrolytische Verfahren ... 588
10.1.4.1.2 Das metallo-thermische Verfahren ... 588
10.1.4.2 Strontium ... 589
10.1.5 Magnesium ... 590
10.1.5.1 Erzeugung von Primärmagnesium durch thermische Reduktion ... 590
10.1.5.2 Elektrolytische Erzeugung von Primärmagnesium ... 591
10.1.5.3 Erzeugung von Magnesium aus Sekundärrohstoffen ... 593
10.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 595
10.2.1 Rohstoff- und Energieverbrauch ... 595
10.2.2 Emissionen in die Luft ... 595
10.2.3 Typische Emissionen ins Wasser ... 598
10.2.4 Nebenprodukte, Prozessrückstände und -abfälle ... 599
10.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... **601**
10.3.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... **601**
10.3.2 Vorbehandlungstechniken ... **601**
10.3.3 Hauptprozesse ... **603**
10.3.4 Abgaserfassung und -reinigung ... **605**
10.3.5 Prozesskontrolle ... **606**
10.3.6 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte ... **606**
10.3.7 Abwasserbehandlung ... **607**
10.3.8 Reduzierung von Prozessrückständen ... **609**
10.4 Beste Verfügbare Techniken ... **610**
10.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... **611**
10.4.2 Prozessauswahl ... **611**
10.4.2.1 Vorbehandlungstechniken (-methoden) ... **611**
10.4.2.2 Hauptprozesse ... **611**
10.4.2.3 Prozesskontrolle ... **613**
10.4.2.4 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte ... **613**
10.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... **613**
10.4.4 Abwasser ... **615**
10.4.5 Prozessrückstände ... **615**
10.5 Techniken in der Entwicklung ... 617

11 PROZESSE ZUR ERZEUGUNG VON NICKEL UND COBALT ... 619
11.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 619
11.1.1 Oxidische Erze ... 619
11.1.2 Sulfidische Erze ... 620
11.1.2.1 Konventioneller Schmelzofenprozess ... 621
11.1.3 Matte refining processes ... 623
11.1.3.1 Chloridische Laugung von Stein und anschließende elektrolytische Extraktion ... 624
11.1.3.2 Sulfat basierte atmosphärische Drucklaugung und anschließende elektrolytische Extraktion/Wasserstoffreduktion ... 625
11.1.3.3 Drucklaugung mit Ammoniak und Wasserstoffreduktion ... 626
11.1.3.4 Laugung mit Eisenchlorid ... 627
11.1.3.5 Carbonylprozess ... 627

11.1.3.6 Elektrolytische Raffination von Stein ... 628
11.1.3.7 Lösemittelextraktionsprozess ... 628
11.1.4 Erzeugung von Nickellegierungen aus Sekundärrohstoffen ... 628
11.1.5 Erzeugung von Cobalt ... 629
11.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 631
11.2.1 Energieverbrauch ... 631
11.2.2 Emissionen in die Luft ... 631
11.2.2.1 Schwefeldioxid und sonstige saure Gase ... 632
11.2.2.2 VOC ... 633
11.2.2.3 Staub und Metalle ... 633
11.2.2.4 Chlor ... 634
11.2.2.5 Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Carbonyle ... 634
11.2.2.6 Stickstoffoxide ... 634
11.2.2.7 Diffuse Emissionen ... 635
11.2.3 Emissionen ins Wasser ... 635
11.2.3.1 Abwasser aus der Abgasreinigungsanlage ... 636
11.2.3.2 Vermischte Quellen ... 636
11.2.4 Prozessrückstände und -abfälle ... 637
11.2.4.1 Niederschläge aus Reinigungsprozessen ... 638
11.2.4.2 Pyrometallurgische Schlacken und Rückstände ... 638
11.2.4.3 Sonstige Materialien ... 639
11.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 640
11.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen ... 640
11.3.2 Primärschmelzprozesse ... 641
11.3.3 Raffinier- und Konvertierungsprozesse ... 642
11.3.3.1 Laugung, chemisches Raffinieren und Lösemittelextraktion ... 642
11.3.3.2 Elektrolytische Extraktion ... 643
11.3.3.3 Sonstige Metalle ... 644
11.3.3.4 Erzeugung von metallischen Pulvern, Barren und sonstigen Produkten ... 644
11.3.4 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung ... 644
11.3.5 Prozesskontrolle und -management ... 645
11.3.6 Abwasser ... 645
11.3.7 Prozessrückstände ... 645
11.4 Beste Verfügbare Techniken ... 646
11.4.1 Lagerung und Umschlag von Einsatzstoffen ... 648
11.4.2 Prozessauswahl ... 650
11.4.2.1 Pyrometallurgische Prozesse ... 650
11.4.2.2 Raffinier- und Konvertierungsprozesse ... 650
11.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 650
11.4.3.1 Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft ... 651
11.4.4 Abwasser ... 655
11.4.5 Prozessrückstände ... 655
11.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten ... 656
11.5 Techniken in der Entwicklung ... 656

12 PROZESSE ZUR HERSTELLUNG VON KOHLE- UND GRAPHITELEKTRODEN ETC. ... 657
12.1 Angewandte Prozesse und Techniken ... 657
12.1.1 Prozesse zur Herstellung von Elektroden ... 657
12.1.1.1 Frischpaste (Grünpaste), Søderberg Paste, Søderberg Elektroden und unbehandelte Formen (Grünformen) ... 658
12.1.1. Vorgebrannte Anoden, Elektroden und Kohleformen ... 658
12.1.1.3 Graphitelektroden ... 661
12.1.2 Prozess zur Herstellung sonstiger Kohle- und Graphitprodukte ... 663
12.1.2.1 Mischen und Formen ... 664
12.1.2.2 Brennen (Backen) und Vorbrennen von Anoden ... 665
12.1.2.3 Imprägnieren ... 665
12.1.2.4 Graphitierung ... 665
12.1.2.5 Formen der Produkte ... 665
12.1.2.6 Spezielle Prozesse ... 665
12.2 Vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte ... 666

12.2.1 Emissions to air ... 667
12.2.1.1 VOC, Kohlenwasserstoffe und PAK ... 667
12.2.1.2 Staub ... 668
12.2.1.3 Verbrennungsabgase ... 668
12.2.1.4 Schwefeldioxid ... 668
12.2.1.5 Fluoride (bei Anodenproduktion unter Einsatz von Anodenresten) ... 668
12.2.1.6 VOC (Erzeugung von speziellen Kohle- und Graphitprodukten) ... 668
12.2.1.7 Cyanide (Polyacrylnitril (PAN) basierte Kohlefaserproduktion) ... 669
12.2.1.8 Dioxine ... 669
12.2.1.9 Zusammenfassung der wesentlichen Luftschadstoffe. ... 669
12.2.2 Abwasser ... 672
12.2.3 Prozessrückstände ... 673
12.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind ... 674
12.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen ... 674
12.3.2 Sonstige Prozessstufen ... 675
12.3.3 Abwasser ... 679
12.3.4 Prozessrückstände ... 679
12.4 Beste Verfügbare Techniken ... 680
12.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen ... 682
12.4.2 Prozessauswahl ... 683
12.4.3 Abgaserfassung und -reinigung ... 683
12.4.3.1 Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft ... 684
12.4.4 Emissionen ins Wasser ... 688
12.4.5 Prozessrückstände ... 688
12.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten ... 688
12.5 Techniken in der Entwicklung ... 689

13 SCHLUSSFORGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN ... 691
13.1 Zeitliche Abfolge der Arbeiten ... 691
13.2 Informationsquellen ... 691
13.3 Empfehlungen für die zukünftige Arbeit ... 692

QUELLEN/REFERENZEN ... 695

ANHANG I SPEZIFISCHE KOSTENANGABEN FÜR DIE METALLERZEUGUNG UND REINIGUNGTECHNIKEN ... 717
I.1 Einflüsse auf Kostenangaben ... 717
I.2 Spezifische Investitionskosten für Anlagen zur Kupfererzeugung ... 718
I.3 Spezifische Investitionskosten für Anlagen zur Primär- und Sekundäraluminiumerzeugung ... 722
I.4 Spezifische Investitionskosten für Anlagen zur Pb-Zn-Erzeugung ... 724
I.5 Kostenangaben für Reinigungstechniken ... 726
I.5.1 Abgasreinigung – Kupferindustrie ... 726
I.5.2 Abgasreinigung – Aluminiumindustrie ... 735
I.5.3 Schwefelsäureanlagen ... 740
I.5.4 Abwasserbehandlungssysteme ... 742

ANHANG II INTERNATIONALE BESTIMMUNGEN (ÜBERBLICK) ... 743
II.1 Long Range Treaty on Air Pollution (LRTAP) ... 743
II.2 Basler Abkommen ... 743
II.3 OECD-Ratsbeschluss über die Kontrolle von grenzüberschreitenden Abfallverbringungen zur Verwertung ... 743
II.4 Schutz aquatischer Systeme ... 744
II.5 Globales Umweltüberwachungssystem (WHO/UNEP) ... 744
II.6 Emissionsgrenzwerte der Mitgliedsstaaten ... 745

List of figures

Figure 1.1: Worldwide copper production in 1997 6
Figure 1.2: European Production Sites 9
Figure 1.3: Copper Semis Production 1995. Total for 1995 = 4700000 tonnes 10
Figure 1.4: Primary aluminium production by country 1997 (thousand tonnes) 13
Figure 1.5: World production of zinc from concentrates in 1994 17
Figure 1.6: Production of zinc metal in EU (1994) 19
Figure 1.7: European lead refining capacity 22
Figure 1.8: Total European precious metal refining capacity 27
Figure 1.9: Use of ferro-alloys in different industrial sectors in 1994 37
Figure 1.10: Use of bulk- and special ferro-alloys in different industrial sectors in 1994 38
Figure 1.11: Production of bulk ferro-alloys in Europe 39
Figure 1.12: World use of magnesium metal 44
Figure 1.13: Western World uses of Ni in 1996 49
Figure 1.14: European nickel production 50
Figure 1.15: Worldwide cobalt production 53
Figure 1.16: European production sites for carbon and graphite 58
Figure 2.1: Rotary kiln 85
Figure 2.2: The Herreshoff Furnace 87
Figure 2.3: Steel belt sintering furnace 88
Figure 2.4: An example of a tilting reverberatory hearth furnace used for secondary materials 89
Figure 2.5: Blast furnace for secondary copper production 90
Figure 2.6: Søderberg electrode system in an electric arc furnace 91
Figure 2.7: Rotary Electric Arc Furnace 92
Figure 2.8: Electric Furnace for concentrate or calcine smelting 93
Figure 2.9: The Ausmelt/ISA Smelt process 94
Figure 2.10: Top Blown Rotary Furnace 95
Figure 2.11: The Noranda Reactor 96
Figure 2.12: El Teniente Reactor 96
Figure 2.13: The Mitsubishi Process 97
Figure 2.14: QSL Process 98
Figure 2.15: Contop Process 98
Figure 2.16: The Outokumpu Furnace 99
Figure 2.17: The INCO Furnace 100
Figure 2.18: The Kivcet Furnace 101
Figure 2.19: The Peirce-Smith Converter 102
Figure 2.20: The Hoboken Converter 103
Figure 2.21: Induction Furnaces 103
Figure 2.22: Contimelt Process 105
Figure 2.23: Solvent extraction (SX) processing stages 111
Figure 2.24: Point feeder prebake anode cell 115
Figure 2.25: Coincident charging and tapping system 116
Figure 2.26: Fourth hole fume collection 116
Figure 2.27: Secondary hooding system for a converter 117
Figure 2.28: Outline secondary fume collection system for a primary copper process 118
Figure 2.29: Tap-hole fume collection 119
Figure 2.30: Typical arrangement of an electrostatic precipitator (only two zones shown) 121
Figure 2.31: Wet electrostatic precipitator 122
Figure 2.32: Arrangement of a cyclone 122
Figure 2.33: General arrangement of a fabric filter (with one compartment in the cleaning cycle) 123
Figure 2.34: Reverse pulsed jet cleaning system 124
Figure 2.35: Radial flow scrubber 127
Figure 2.36: Typical gas cleaning train for a sulphuric acid plant 131
Figure 2.37: A Typical Double Absorption Sulphuric Acid Plant 132
Figure 2.38: Effluent Classification 148

Figure 2.39: Granulation of molten metal 150
Figure 2.40: Example of a Cooling Water Re-circulation System 154
Figure 2.41: Electric furnace cleaning of copper slags 168
Figure 2.42: Different recycling routes according to the amount of residues generated by some non ferrous metals producing plants in North-Rhine Westpfalia 175
Figure 2.43: Energy balance of the Contimelt process 178
Figure 2.44: Arrangement of a simple Bio-filter 180
Figure 3.1: Primary Copper Production Route 197
Figure 3.2: Flowsheet of a heap leaching process 200
Figure 3.3: Generic flow sheet for secondary copper production 203
Figure 3.4: Example of the Southwire process 205
Figure 3.5: Example of the Contirod process 206
Figure 3.6: General flow-sheet of semi-finished product fabrication 208
Figure 3.7: Principle of continuous or semi-continuous casting 209
Figure 3.8: Generic input and output diagram for primary copper 215
Figure 3.9: Treatment of smelter and converter gases 216
Figure 3.10: Generic input-output diagram for secondary copper smelting 217
Figure 3.11: Example of an Input–Output diagram from a secondary copper production site with a tin/lead recovery process 218
Figure 3.12: General arrangement of the system 247
Figure 3.13: Targeted secondary fume capture system 248
Figure 3.14: General arrangement of an afterburner system 250
Figure 4.1: Alumina production – Bayer process 275
Figure 4.2: Primary aluminium electrolytic cells 277
Figure 4.3: Secondary aluminium generic process 280
Figure 4.4: Input and output from primary aluminium production 283
Figure 4.5: Input and output from secondary aluminium production 295
Figure 4.6: An example of a pumped metal system 313
Figure 4.7: A diagram of an integral fume collection system 317
Figure 5.1: Diagram of a typical Imperial Smelting Process for zinc and lead production 338
Figure 5.2: Outline of a typical battery recovery process 341
Figure 5.3: Diagram of lead refining processes 343
Figure 5.4: Diagram of zinc/cadmium distillation 345
Figure 5.5: Diagram of the zinc hydrometallurgical process 346
Figure 5.6: Simplified flow sheets of some iron removal processes 347
Figure 5.7: Concentrate leaching process 348
Figure 5.8: Waelz Kiln 351
Figure 5.9: Waelz Oxide leaching process 352
Figure 5.10: Afterburner system used with a whole battery smelter 380
Figure 5.11: Diagram of a Waelz oxide washing circuit 384
Figure 5.12: Co-incident fume collection system 386
Figure 5.13: Diagram of WSA process 389
Figure 6.1: General flow-sheet for precious metal recovery 406
Figure 6.2: Example flow-sheet for anode slime treatment 407
Figure 6.3: Recovery of silver from zinc and lead production 409
Figure 6.4: Incinerator for photographic film 422
Figure 6.5: Co-incident fume capture system 424
Figure 6.6: Ore treatment flow-sheet 439
Figure 6.7: Metallurgical process flow-sheet 440
Figure 8.1: Production of chromium metal by the metallo-thermic process 456
Figure 8.2: Production of chromium metal by electrolysis 457
Figure 8.3: Tungsten flow-sheet 460
Figure 8.4: Production of tungsten metal powder 462
Figure 8.5: Production of tungsten carbide 463
Figure 8.6: Production of vanadium pentoxide and vanadium metal 466
Figure 8.7: Reaction vessel of the titanium production using the Kroll process 468
Figure 8.8: The production of tantalum and niobium oxides from tin slag 470

Figure 8.9: Production of pure tantalum metal powder 471
Figure 8.10: Processing of niobium and tantalum compounds 472
Figure 8.11: The recovery of rhenium from the flue gases in the roasting of molybdenite.....473
Figure 8.12: Production of tungsten powder and tungsten carbide.....490
Figure 9.1: High-carbon ferro-chrome production by using a closed furnace 504
Figure 9.2: Electric arc furnace for the production of Si-metal, ferro-silicon and CaSi 507
Figure 9.3: Process flow diagram for a modern production of ferro-silicon and silicon metal 508
Figure 9.4: Production of HC FeMn in a blast furnace.....510
Figure 9.5: Closed electric arc ferro-manganese furnace operating Søderberg electrodes 511
Figure 9.6: Rotary kiln-electric arc furnace process for the ferro-nickel production.....514
Figure 9.7: Molybdenite roasting flow sheet 516
Figure 9.8: Metallo-thermic firming arrangement 518
Figure 9.9: Production of ferro-molybdenum by a metallo-thermic reduction.....519
Figure 9.10: Flow diagram of the ferro-titanium production 521
Figure 9.11: Process for ferro-boron and boron –alloy production.....522
Figure 9.12: Ferroalloy production flow diagram showing potential points of air emissions 533
Figure 9.13: Energy flow in a 10 MW silicon furnace 546
Figure 9.14: Gas cleaning system for a de-greasing plant 552
Figure 9.15: Steel belt sinter furnace 554
Figure 9.16: Collection of tapping and casting fume.....560
Figure 9.17: Hooding system for a blast furnace 561
Figure 9.18: Direct use of the CO gas for the production of electrical energy 565
Figure 9.19: Energy recovery from a semi-closed furnace 566
Figure 9.20: Energy recovery system for a blast furnace.....568
Figure 10.1: Flow sheet of sodium production 585
Figure 10.2: The Downs Cell.....587
Figure 10.3: Flow diagram of the production of calcium metal 589
Figure 10.4: Flow diagram of the production of strontium metal.....590
Figure 10.5: Schematic flow sheet of the thermal reduction process to produce magnesium metal591
Figure 10.6: Process flow diagram of magnesium production by electrolysis 592
Figure 10.7: Flow sheet of a production process for secondary magnesium 594
Figure 10.8: Gas Suspension calciner 602
Figure 10.9: Block diagram for the dehydration process for primary magnesium production 604
Figure 10.10: Schematic of an extrusion plant for the production of alkali-metal billets.....607
Figure 10.11: Treatment plant for cleaning dioxin and chlorinated hydrocarbon contaminated wastewater.....608
Figure 11.1: Generic flow sheet for nickel production from Laterite ores 620
Figure 11.2: Generic flow sheet for the production of nickel from sulphide concentrates.....621
Figure 11.3: Conventional flash smelting.....622
Figure 11.4: The DON process 623
Figure 11.5: Generic flow sheet for nickel matte refining processes.....624
Figure 11.6: Falconbridge process.....625
Figure 11.7: Sulphate based leaching process 625
Figure 11.8: Flow sheet of the DON refinery process 626
Figure 11.9: Sherritt ammoniacal leaching.....627
Figure 11.10: Solvent extraction (SX) process outline 628
Figure 11.11: Generic flow sheet showing possible process steps for cobalt production.....630
Figure 12.1: Overview of process steps.....657
Figure 12.2: General views of an open baking furnace for anodes.....659
Figure 12.3: Temperature profile during the baking of anodes 660
Figure 12.4: Castner graphitising furnace.....661
Figure 12.5: Acheson graphitising furnace 662
Figure 12.6: Graphite shape production.....664
Figure 12.7: Generic emission diagram of the processes used 666
Figure 12.8: Fate of coal tar pitch fractions 667
Figure 12.9: Example of a Bio-filter.....676

List of Tables

Table 1.1: E U (and EAA) Production of copper and it's alloys in 000's tonnes in 1997 7
Table 1.2: Primary aluminium production by country 1997 (thousand tonnes) 12
Table 1.3: European aluminium production in 1997 14
Table 1.4: World and European uses of zinc. 15
Table 1.5: Primary zinc grades 15
Table 1.6: Secondary zinc grades 16
Table 1.7: Production of zinc concentrates 17
Table 1.8: Production of refined zinc 18
Table 1.9: Top European producers in terms of annual capacity, 1994 18
Table 1.10: Lead grades 20
Table 1.11: Uses of lead Worldwide 20
Table 1.12: Annual capacities for European lead processes 21
Table 1.13: Main cadmium producers and users in 1996 24
Table 1.14: Precious metal - primary resources 1997 26
Table 1.15: Annual capacity of European refineries (tonnes) 27
Table 1.16: Precious Metal Demand 1996 28
Table 1.17: Sources of mercury 29
Table 1.18: Production of mercury in Western Europe 30
Table 1.19: Physical properties of refractory metals 31
Table 1.20: Primary and secondary raw materials for the production of refractory metals 33
Table 1.21: World chromium metal production capacity 34
Table 1.22: Principal world producers of niobium and tantalum producers 35
Table 1.23: European production of bulk ferro-alloys in tonnes per year 40
Table 1.24: World production of bulk ferro-alloys 41
Table 1.25: World primary magnesium production capacity by country 45
Table 1.26: Produced amounts of primary and secondary magnesium in tonnes per year 46
Table 1.27: Nickel production sites 50
Table 1.28: Breakdown of the total cobalt production to the different sectors of use 53
Table 1.29: Annual production of carbon and graphite in EU and Norway 56
Table 1.30: E U Production of carbon & graphite in 1000's of tonnes in 1998 57
Table 2.1: Processes that may form integrated installations 62
Table 2.2: Example of priority setting data 67
Table 2.3: Summary of pre-treatment methods 83
Table 2.4: Typical furnace applications 84
Table 2.5: Drying, roasting, sintering and calcining furnaces 107
Table 2.6: Smelting and converting furnaces 108
Table 2.7: Melting Furnaces 109
Table 2.8: Comparison of abated and fugitive dust loads at a primary copper smelter 113
Table 2.9: Comparison between different bag filter systems 125
Table 2.10: Example of current emissions from some dust abatement applications (dust mg/Nm^3) 137
Table 2.11: An example of the concentrations of main constituents in the cleaned gas from a sulphuric acid plant 137
Table 2.12: Example of the performance of some existing sulphuric acid plants 138
Table 2.13: Overview of dust abatement techniques 142
Table 2.14: Measured performance of dust removal systems when using various dust abatement techniques with suitable dusts 142
Table 2.15: Potential sources of liquid effluents from electrolytic production of non-ferrous metals 151
Table 2.16: Overview of Recycling and Reuse 154
Table 2.17: Concentration of some metals after wastewater treatment with lime or with NaHS 156
Table 2.18: Typical passage of ions across the reverse osmosis membrane 158
Table 2.19: Example of the metal content in waste waters before and after treatment relevant to a copper smelter/refinery complex 160
Table 2.20: The treatment of some copper waste-streams 161
Table 2.21: Overview of wastewater streams 162
Table 2.22: a) Summary of advantages and disadvantages of common wastewater treatment techniques 163
Table 2.23: b) Summary of advantages and disadvantages of common wastewater treatment techniques 164
Table 2.24: Materials from non-ferrous metal production 167
Table 2.25: Amount of recycled, reused and discharged residues that have been reported in 1996 for some non-ferrous metal plants in North-Rhine Westphalia 169

Table 2.26: Amount of recycled, reused and discharged residues that have been reported in 1996 for some non-ferrous metal plants in North-Rhine Westphalia 170
Table 2.27: Residues and potential uses....174
Table 2.28: Summary of handling and storage techniques....186
Table 2.29: Overview of wastewater streams....191
Table: 3.1: Primary copper smelting technologies 194
Table 3.2: Worldwide use of the smelting technologies 195
Table 3.3: Example of impurity removal during electro refining....199
Table 3.4: Secondary raw materials for copper production....201
Table 3.5: Typical data for a process to produce brass strip 211
Table 3.6: Comparison of abated and fugitive dust loads at a primary copper smelter....214
Table 3.7: Example input and output data for a primary copper smelter/refinery....216
Table 3.8: Input-Output data for the above secondary copper process diagram 218
Table 3.9: Significance of potential emissions to air from copper production processes....219
Table 3.10: Main constituents of dust from copper processes....221
Table 3.11: Specific emissions to air from some primary and secondary processes....223
Table 3.12: Achievable emissions from a semis fabrication process 224
Table 3.13: Specific emissions from a semis fabrication process 224
Table 3.14: Significance of potential emissions to water from copper production processes 225
Table 3.15: Example of the metal content in various waste waters after treatment 226
Table 3.16: Annual loads discharged to water from a copper semis production plant....226
Table 3.17: Intermediate products, by-products and residues from the production of copper 227
Table 3.18: Example of the quantity of residues produced by a complex primary and secondary installation 228
Table 3.19: Example of the quantity of residues produced by a secondary installation....229
Table 3.20: Composition of some copper smelting slags before slag cleaning treatment....229
Table 3.21: Average sulphur fixation vs operating cost in €/kg achieved by smelters worldwide 230
Table 3.22: Storage, handling and pre-treatment techniques to consider for copper 233
Table 3.23: Overview of Primary Copper Smelting furnaces 236
Table 3.24: Performance data of a sulphuric acid plant operating under varying gas conditions 238
Table 3.25: Overview of secondary smelting furnaces 241
Table 3.26: Overview of converters for primary and secondary copper production....243
Table 3.27: Abatement methods to consider 246
Table 3.28: Performance data of the system 247
Table 3.29: Performance of secondary fume capture improvements 248
Table 3.30: Performance of gas treatment after roofline capture 249
Table 3.31: Performance data for the treatment of weak acid....252
Table 3.32: Performance data for a treatment system using NaHS....253
Table 3.33: Performance data for a cooling water bleed treatment system....254
Table 3.34: Summary of handling and storage techniques for copper 259
Table 3.35: Primary copper smelters considered as BAT 261
Table 3.36: Secondary copper smelters considered as BAT 263
Table 3.37: Summary of the abatement methods for components in off-gases....265
Table 3.38: Emissions to air from primary smelting and converting associated with the use of BAT in the copper sector....267
Table 3.39: Emissions to air from hydrometallurgical and electro-winning processes associated with the use of BAT in the copper sector 267
Table 3.40: Emissions to air from secondary smelting and converting, primary and secondary fire refining, electric slag cleaning and melting associated with the use of BAT in the copper sector 268
Table 3.41: Emissions to air from secondary fume collection systems and drying processes associated with the use of BAT in the copper sector 269
Table 3.42: Metal content of some dusts from various copper production processes 269
Table 3.43: Associated concentration range of metals from a variety of copper wastewater streams 270
Table 3.44: Potential uses of intermediate products, by-products and residues from the production of copper 271
Table 3.45: Emerging bath smelting technology....273
Table 4.1: Input Ranges for alumina production....284
Table 4.2: Input Ranges for Electrolysis 284
Table 4.3: Cast House Consumption data 285
Table 4.4: Untreated primary aluminium cell gas concentrations....286
Table 4.5: Significance of potential emissions from primary aluminium 290
Table 4.6: Total air emissions from primary aluminium smelters....290

Table 4.7: Primary aluminium cast house - emissions to air 291
Table 4.8: Emissions to water from the primary aluminium electrolysis plants 292
Table 4.9: Composition of Spent Pot Lining 293
Table 4.10: Options to reduce waste for a primary aluminium smelter 294
Table 4.11: Specific waste quantities from primary aluminium production 294
Table 4.12: Significance of potential emissions to air 296
Table 4.13: Typical composition of filter dust from secondary aluminium 297
Table 4.14: Swarf drying 298
Table 4.15: Induction furnace melting (abated) 298
Table 4.16: Rotary furnace melting (abated) 299
Table 4.17: Reverberatory and side-well furnace melting (abated) 299
Table 4.18: Sloping hearth furnace melting (abated) 299
Table 4.19: Typical residues from secondary aluminium production 301
Table 4.20: Skimmings preparation 301
Table 4.21: Typical composition of salt slag 302
Table 4.22: Typical collected air emissions from salt slag recycling (excluding boiler exhaust - if fitted) 302
Table 4.23: Primary materials storage, handling and pre-treatment methods for aluminium 304
Table 4.24: Secondary materials storage, handling and pre-treatment methods for aluminium 305
Table 4.25: Overview of secondary smelting furnaces 311
Table 4.26: Summary of handling and storage techniques for aluminium 325
Table 4.27: Furnaces considered being BAT for secondary aluminium production 327
Table 4.28: Other process stages considered as Best Available Techniques for primary aluminium production 328
Table 4.29: Other process stages considered as Best Available Techniques for secondary aluminium production 328
Table 4.30: Abatement applications considered as Best Available Techniques for primary aluminium production 329
Table 4.31: Abatement applications considered as Best Available Techniques for secondary aluminium production 329
Table 4.32: Summary of potential pollutants and abatement options 330
Table 4.33: Emissions to air associated with the use of BAT for primary aluminium electrolysis 331
Table 4.34: Emissions to air associated with BAT for holding and de-gassing molten metal from primary and secondary aluminium 331
Table 4.35: Emissions to air associated with the use of BAT for materials pre-treatment (including swarf drying), melting and smelting of secondary aluminium 332
Table 4.36: Emissions to water associated with the use of BAT for primary aluminium production with an associated anode plant 333
Table 4.37: Options for residues from a primary aluminium smelter 334
Table 4.38: Options for residues from secondary aluminium production 334
Table 5.1: Direct smelting processes 339
Table 5.2: Composition of typical lead-acid automotive battery scrap 340
Table 5.3: Input and output data for an ISP plant (1998) 355
Table 5.4: Input and output data for the ISA Smelt furnace (lay out and preliminary data) 355
Table 5.5: Input and output data for the QSL plant (1997) 355
Table 5.6: Input and output data for a battery recovery plant without de-sulphurisation (1998) 356
Table 5.7. Input and output data for a battery recovery plant with de-sulphurisation (1998) 356
Table 5.8: Input and output data for a battery recovery plant with paste removal (1998) 357
Table 5.9: Input and output data for a battery recovery plant with whole battery smelting (1998) 357
Table 5.10: Typical data for a zinc electrolysis plant. Roast - Leach – Purification - Electrolysis 357
Table 5.11: Typical composition of feed and products for a zinc electrolysis plant 358
Table 5.12: Input and output data for a Waelz kiln using a two stage oxide leaching process 358
Table 5.13: Input and output data for a Waelz plant (1996/97) 358
Table 5.14: Energy requirement of various lead processes 359
Table 5.15: Energy requirement of various zinc processes 359
Table 5.16: Significance of potential emissions to air from lead, zinc and cadmium production 360
Table 5.17: Significance of plant improvements on fugitive emissions 361
Table 5.18: Sulphur dioxide production from several zinc and lead processes 362
Table 5.19: Mass release of metals from some European processes (controlled emissions only) 363
Table 5.20: Typical gas cleaning effluents 365
Table 5.21: Typical wastewater analyses 366
Table 5.22: Summary Table of Potential Wastewater Sources and Options 367
Table 5.23: Example compositions of different types of residues 369
Table 5.24: Eluate values of granulated IS furnace slag 370

Table 5.25: Eluate values for acidic Waelz slag....370
Table 5.26: Eluate values for slag from QSL process....370
Table 5.27: Solid Material from the refining of lead bullion....371
Table 5.28: Residues from zinc processes....372
Table 5.29: Residues from lead processes....373
Table 5.30: Residues from direct smelting lead processes....374
Table 5.31: Storage, handling and pre-treatment methods for lead, zinc and cadmium....377
Table 5.32: Overview of primary lead smelters....378
Table 5.33: Performance data for after-burning....380
Table 5.34: Overview of secondary smelting furnaces....381
Table 5.35: Overview of primary zinc smelters....382
Table 5.36: Effect of washing....385
Table 5.37: Wastewater from the washing process....385
Table 5.38: Chemical treatment methods for gaseous components....387
Table 5.39: Performance of WSA system....389
Table 5.40: Performance of the sulphuric acid process....390
Table 5.41: Primary lead smelters considered as BAT....395
Table 5.42: Secondary lead smelters considered as BAT....395
Table 5.43: Summary of other process stages considered as Best Available Techniques....397
Table 5.44: Summary of abatement options for components in the off-gas....398
Table 5.45: Emissions to air from primary smelting, roasting and sintering associated with the use of BAT in the lead and zinc sector....399
Table 5.46: Emissions to air from chemical refining, electro-winning and solvent extraction....400
Table 5.47: Emissions to air from the melting of clean material, alloying and zinc dust production....400
Table 5.48: Emissions to air from materials pre-treatment, secondary smelting, thermal refining, melting, slag fuming and Waelz kiln operation....401
Table 5.49: Metal content of some dusts from various lead and zinc production processes....402
Table 5.50: Summary of associated emissions to water for some processes....403
Table 6.1: Homogenisation categories for sampling....405
Table 6.2: Significance of potential emissions to air from precious metals production....415
Table 6.3: Emissions to air from a range of large processes....415
Table 6.4: Emissions to air from a range of small processes....417
Table 6.5: Significance of potential emissions to water from precious metals production....417
Table 6.6: Emissions to water from 5 large processes....418
Table 6.7: Example of waste quantities....418
Table 6.8: Material handling and pre-treatment....420
Table 6.9: Techniques to consider for metal production stages....421
Table 6.10: Smelting and cupelling furnaces....423
Table 6.11: Chemical treatment methods for some gaseous components....425
Table 6.12: Furnace options for precious metals....433
Table 6.13: Abatement applications considered as Best Available Techniques....434
Table 6.14: Emissions to air associated with the use of BAT from complex metallurgical processes uses for precious metal recovery in conjunction with copper and lead production....436
Table 6.15: Emissions to air associated with the use of BAT from chemical extraction and refining, electro-winning and solvent extraction for precious metal recovery....436
Table 6.16: Emissions to air associated with the use of BAT from materials pre-treatment (including incineration), roasting, cupelling, smelting, thermal refining, and melting for precious metal recovery....437
Table 6.17: Emissions to water associated with the use of BAT....438
Table 7.1: Emissions to air from primary production....443
Table 7.2: Emissions to water from primary production....443
Table 7.3: Emissions to air from secondary production....443
Table 7.4: Emissions to water from secondary production....443
Table 7.5: Summary of abatement methods for components in the off-gas....451
Table 7.6: Emissions to air from ore grinding, roasting, distillation and associated processes for primary production of mercury....452
Table 7.7: Emissions to air from secondary production and production from base metals associated with the use of BAT in the mercury sector....452
Table 8.1: Consumption data for the production of refractory metals as specific input factors....475
Table 8.2: Process data for smelting refractory metals in an electron beam furnace....476
Table 8.3: Emissions by producing chromium and manganese metal....478
Table 8.4: Emissions by producing tungsten metal and tungsten metal powder....479
Table 8.5: Emissions by producing vanadium and molybdenum metal....480

Table 8.6: Emissions by producing titanium metal 481
Table 8.7: Emissions by producing tantalum metal 482
Table 8.8: Emissions by producing niobium metal 483
Table 8.9: Emissions by producing rhenium, zirconium and hafnium metal 484
Table 8.10: Summary of advantages and disadvantages of the used smelting systems in the production of refractory metals 489
Table 8.11 Dust emission after abatement 490
Table 8.12: Furnaces considered as BAT for the production of refractory metals 495
Table 8.13: Emission levels to air associated with the use of BAT 497
Table 8.14: Recycling and reuse of residues from the production of refractory metals 498
Table 9.1: Raw material for the production of ferro-silicon, Si-metal and silico-calcium 506
Table 9.2: Typical amounts of metal oxides in secondary raw material 524
Table 9.3: Gross consumption of raw material and energy by producing ferro-chrome 529
Table 9.4: Consumption data for the recovery of ferro-alloys from steel mill residues as specific input factors based on one tonne of recovered metal 530
Table 9.5: Consumption of raw material and energy by producing ferro-silicon, silicon and CaSi as specific input factors 530
Table 9.6: Consumption data for the production of manganese ore sinter, ferro-manganese and silico-manganese as specific input factors 531
Table 9.7: Consumption data for the production of special ferro-alloy as specific input factors 532
Table: 9.8 Dust emissions by producing ferro-chrome based on one tonne of produced alloy 534
Table 9.9: Dust emissions by producing ferro-silicon and silicon-metal based on one tonne of produced alloys 535
Table 9.10: Dust emissions by producing ferro-manganese and silico-manganese based on one tonne of produced alloy 536
Table 9.11: Dust emissions to air (after abatement) by producing ferro-alloys 537
Table 9.12: Emissions to air (after abatement) by producing bulk ferro-alloys 540
Table 9.13: Emissions to air from Ferro-nickel 541
Table 9.14: Emission concentration figures by producing secondary ferro-alloys 541
Table 9.15: Emissions to water by recovering ferro-alloys from steel mill residues by using the plasmadust process with a wet scrubber as the used abatement technique 543
Table 9.16: Emissions to water by roasting molybdenite 543
Table 9.17: Generation, recycling, reuse and discharge of ferro-alloy slag 544
Table 9.18: Generation, recycling, reuse and discharge of dust and sludge from the air abatement system .. 545
Table 9.19: Overview of energy recovery in the Norwegian ferro-alloys industry in 1989 549
Table 9.20: Energy reuse by producing bulk ferro-alloys 549
Table 9.21: Summary of advantages and disadvantages of the used smelting systems in the ferro-alloy industry. 557
Table 9.22: Recoverable and total recovered energy 563
Table 9.23: Total energy balance for a FeCr smelter 563
Table 9.24: Comparison of electrical and fuel energy consumption 564
Table 9.25: Smelting furnaces considered as BAT for the production of ferro-alloys 574
Table 9.26: Smelting furnaces considered as BAT for the production of ferro-alloys 575
Table 9.27: Emission levels to air associated with the use of BAT 577
Table 9.28: Recycling and reuse of slag from the production of ferro-alloys 579
Table 9.29: Recycle and reuse of the collected filter dust and sludge from the production of ferro-alloys 580
Table 9.30: BAT for energy recovery by producing ferro-alloys 581
Table 10.1: Definition of magnesium containing scrap and materials for recycling 593
Table 10.2: Emission to air from the production of sodium and lithium metal 596
Table 10.3: Emission to air by producing magnesium metal by using the chlorination-electrolytic process . 597
Table 10.4: Emission to air by producing magnesium metal by using the thermal reduction process 598
Table 10.5: Emissions to Water by producing sodium and lithium metal 598
Table 10.6: Emission to water by producing magnesium metal using the electrolytic process 599
Table 10.7: Residues by producing alkali and alkaline metals 600
Table 10.8: Production units considered as BAT for the production of alkali and alkaline metals 612
Table 10.9: Emission levels to air associated with the use of BAT 614
Table 10.10: Utilisation, recycling and reuse of residues by producing alkali and alkaline metals 616
Table 11.1: Composition of some ores 619
Table 11.2: Example input and output data for worldwide nickel production 631
Table 11.3: Significance of potential emissions to air from cobalt and nickel production 632
Table 11.4: Sulphur dioxide production from some nickel and cobalt processes 633
Table 11.5: Mass release of metals from some European processes 634
Table 11.6: Significance of secondary fume capture and fugitive emissions 635

Table 11.7: Typical gas cleaning effluents....636
Table 11.8: Summary table of potential wastewater sources and options....637
Table 11.9: Examples of wastewater analyses....637
Table 11.10: Example-compositions of different types of residues....638
Table 11.11: Composition of typical nickel slags....638
Table 11.12: Solid residues from Ni and Co processes....639
Table 11.13: Chemical treatment methods for some gaseous components....644
Table 11.14: Storage, handling and pre-treatment methods for nickel and cobalt....649
Table 11.15: Summary of the abatement options considered as Best Available Techniques....651
Table 11.16: Emissions to air associated with the use of BAT from materials pre-treatment incineration or after-burning, roasting, smelting, thermal refining, and melting for nickel and cobalt production....653
Table 11.17: Emissions to air associated with the use of BAT from leaching, chemical extraction and refining, electro-winning and solvent extraction for nickel and cobalt production....654
Table 11.18: Emissions to air associated with the use of BAT from the roasting and smelting of sulphide concentrates and intermediates for nickel and cobalt production....654
Table 12.1: Raw gas from anode production in a plant associated with a primary aluminium smelter....669
Table 12.2: Mass releases from the production of prebake anodes....669
Table 12.3: Emission ranges for a number of carbon and graphite processes....670
Table 12.4: Significance of potential emissions to air from carbon and graphite production....671
Table 12.5: Examples of some ranges of PAH reported using different groups of compounds....672
Table 12.6: Techniques to consider for storage, handling and pre-treatment methods....675
Table 12.7: Treatment methods for gaseous components....676
Table 12.8: Storage, handling and pre-treatment methods considered to be BAT....682
Table 12.9: Sources and treatment of abated and fugitive emissions from carbon and graphite production....684
Table 12.10: Reporting conventions for PAHs....685
Table 12.11: Emissions to air associated with the use of BAT in the storage and handling of coke and pitch....686
Table 12.12: Emissions to air associated with the use of BAT in the grinding and mixing, stages....686
Table 12.13: Emissions to air associated with the use of BAT in the production of prebaked anodes where it is not feasible to share the abatement with smelter cell gases and in the baking, impregnating and re-baking for the production of carbon and graphite anodes....687
Table 12.14: Emissions to air associated with the use of BAT in the production of prebaked anodes from a process sharing the abatement system with a primary aluminium smelter....687
Table 12.15: Emissions to air associated with the use of BAT in the machining and graphitising stages....688
Table 12.16: Emissions to air associated with the use of BAT in the mixing and impregnation stages if solvents are used and in the production of carbon fibres....688
Table I.1: Some currency exchange rates....717
Table I.2: Primary copper smelter / acid plant complexes....719
Table I.3: Secondary copper smelters....720
Table I.4: Electrolytic copper refineries....721
Table I.5: Copper wire-rod plants....721
Table I.6: Lead processes....724
Table I.7: Zinc processes....725
Table I.8: Zinc and lead processes....725
Table I.9: Zinc residues....725
Table I.10: Indirect Gas Cooling - Energy Recovery....726
Table I.11: Dry EP Gas Cleaning....727
Table I.12: Fabric filters....727
Table I.13: Wet EP gas Cleaning....728
Table I.14: Wet EP gas cleaning....728
Table I.15: Afterburner, reactor and fabric filter....729
Table I.16: Afterburner....730
Table I.17: Wet de-sulphurisation....731
Table I.18: Semi-dry scrubber....732
Table I.19: Activated carbon filter....733
Table I.20: SCR....734
Table I.21: Dry scrubber and fabric filter....735
Table I.22: Semi-dry scrubber and fabric filter....736
Table I.23: Semi-dry scrubber and fabric filter....737
Table I.24: Wet scrubber and EP....738
Table I.25: Semi-dry scrubber and fabric filter....739
Table I.26: Copper smelter sulphuric acid plants....740

Table I.27: Sulphuric acid plants 741
Table I.28: Weak acid neutralisation 742
Table II.1: Atmospheric pollution - Emission limits for dust and metallic contaminants 746
Table II.2: Atmospheric pollution - Emission limits for non-metallic contaminants..... 748
Table II.3: Water pollution - Limit values for discharges into water..... 753
Table II.4: German emission limit values for incineration processes 755

Glossary of Terms

Associated emissions to air are given as daily averages based on continuous monitoring and standard conditions of 273 K, 101.3 kPa, measured oxygen content and dry gas without dilution of the gases with air. In cases where continuous monitoring is not practicable the value will be the average over the sampling period.

Emissions are quoted as the daily average unless stated to the contrary.

Values for the emission of total carbon to air does not include carbon monoxide (CO).

Associated emissions to water are based on a qualified random sample or a 24-hour composite sample.

ppm is parts per million. Concentrations of metals or other substances in water or wastewater are given as a total of soluble and insoluble material.

ppb is parts per billion

An afterburner is - A specifically designed additional combustion unit with burner system (not necessarily used all of the time) that provides time, temperature and turbulence with sufficient oxygen to oxidise organic compounds to carbon dioxide. Units can be designed to use the energy content of the raw gas to provide most of the heat input required and are more energy efficient.

BAT is Best Available Techniques according to Article 2 (11) of the Directive.

B(a)P is benzo(a)pyrene and is used as an indicator of PAH content.

Blast furnace is a vertical furnace using tuyeres to blast heated or cold air into the furnace burden to smelt the contents. (also known as a hearth shaft furnace, a water jacket furnace and a lead shaft furnace).

CWPB is a centre worked pre-baked anode cell.

DEVS4 - Leaching test according to German DIN 38 414.

Dioxins means polychlorinated di-benzo para dioxins and polychlorinated di-benzo para furans (PCDD and PCDF).

I-TEQ is the PCDD/F toxicity equivalent.

EU is the European Union

EFTA is the European Free Trade Area

EP means an Electrostatic Precipitator.

Fugitive emissions are un-captured or diffuse emissions.

GWP is global warming potential.

Irony material (Al, Cu) is material that includes discrete iron components.

"If necessary" - means if a pollutant is present and has an environmental impact.

Launder – A channel used to convey molten metal or slag.

Liquation is a refining technique that involves heating a molten metal to temperature where the solubility of impurities decreases so that they can be separated.

n.a. means not available.

n.d. means not detectable.

PFC means poly fluorinated hydrocarbon.

Recuperation is the recovery of heat. In this sector, it can be the use of process heat to pre-heat raw material, fuel or combustion air. Recuperative burners are designed to circulate hot gases within the burner system to achieve this.

PB is pre-baked anode.

SPL is spent pot lining.

Semis are semi finished products such as rod, wire, extrusions, ingots etc that are used as an input for the production of other finished products.

Shaft furnace is a vertical furnace used to melt metal.

SWPB is a side worked pre-baked anode cell.

Tapping is the opening of a furnace outlet to remove molten metal or slag.

VSS is vertical stud Soderberg anode cell.

Units

µg	Microgram	kg	Kilogram	Nm^3	Normal cubic metre (NTP) 273 K (0º C) 101.3 kPa (1 atmosphere)
€	Euro				
a	Year	kWh	Kilowatt hour	ng	Nanogram
cm	Centimetre	l	Litre	ppm	Parts per million
Cts (US)	Cents (United States)	lb	Pounds weight (avoirdupois)	Rpm	Revolutions (rotations) per minute
d	Day	m^3	Cubic metre	t	Tonne
DM	Deutsche Mark	mg	Milligram	Wt.-%	Weight-percent
g	Gram	mm	Millimetre	°C	Degree Celsius
GJ	Gigajoule	MJ	Megajoule	K	Absolute temperature - Kelvin
h	Hour	MWh	Megawatt hour		

Chemical Symbols

Ag	Silver	HCl	Hydrogen chloride	Pb	Lead
Al	Aluminium	HF	Hydrogen fluoride	PbO	Lead oxide
Al_2O_3	Aluminium oxide	Hf	Hafnium	S	Sulphur
As	Arsenic	Hg	Mercury	SO_2	Sulphur dioxide
Au	Gold	Ir	Iridium	SO_3	Sulphur trioxide
B	Boron	H_2SO_4	Sulphuric acid	Se	Selenium
Be	Beryllium	K	Potassium	Sn	Tin
Bi	Bismuth	K_2O	Potassium oxide	Sr	Strontium
C	Carbon	Li	Lithium	Sb	Antimony
Ca	Calcium	Mg	Magnesium	Si	Silicon
CaO	Calcium oxide, lime	MgO	Magnesium oxide, Magnesia	SiO_2	Silica, silicon oxide
Co	Cobalt	Mn	Manganese	Ta	Tantalum
Cd	Cadmium	MnO	Manganous oxide	Ti	Titanium
Cl	Chlorine	Mo	Molybdenum	Tl	Tellurium
Cr	Chromium	Na	Sodium	Re	Rhenium
Cs	Caesium	Nb	Niobium (columbium)	Rh	Rhodium
Cu	Copper	NO_2	Nitrogen dioxide	Ru	Ruthenium
F	Fluorine	Ni	Nickel	V	Vanadium
Fe	Iron	NO_x	Sum of all nitrogen oxides	W	Tungsten
FeO	Iron oxide	Os	Osmium	Zn	Zinc
Ga	Gallium	Pd	Palladium	ZnO	Zinc oxide
Ge	Germanium	Pt	Platinum	Zr	Zirconium

PMs are precious metals: - Ag, Au and PGMs

PGMs are platinum group metals: - Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru

1 ALLGEMEINE INFORMATION

1.1 Im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Prozesse

Zwischen der Primär- und Sekundärerzeugung von Nichteisenmetallen bestehen viele Ähnlichkeiten, und nicht immer ist es möglich, eine Unterscheidung zwischen den eingesetzten Techniken vorzunehmen. Die Sekundärerzeugung von Nichteisenmetallen umfasst die Herstellung von Metallen aus Sekundärrohstoffen (einschließlich Schrott) sowie die Schmelz- und Legierungsverfahren. Dieses BREF-Dokument gilt für die Techniken, die bei der Produktion primärer als auch sekundärer Nichteisenmetalle eingesetzt werden.

Die Produktion von Kohlenstoff- und Graphitanoden (Abschnitt 6.8 von Anhang I der IVU-Richtlinie) wurde mit aufgenommen, da die Herstellung von Anoden in manchen Primäraluminiumhütten einen integralen Bestandteil des Produktionsprozesses bildet.

In den Ländern, die verpflichtet sind, die IVU-Richtlinie anzuwenden, wurde ermittelt, dass die Produktion von 42 Nichteisenmetallen und die Produktion von Ferrolegierungen von der Richtlinie betroffen sind. Die Metalle wurden in 10 Gruppen, bei denen ähnliche Produktionsverfahren zur Anwendung kommen, eingeteilt. Im Rahmen der Untersuchung wurden die Informationen dementsprechend zusammengetragen, und das vorliegende Dokument folgt dieser Gliederung.

Bei den Gruppen handelt es sich um die folgenden:

- **Cu und seine Legierungen, Sn und Be**
- **Al und seine Legierungen**
- **Zn, Pb, Cd, Sb und Bi**
- **Edelmetalle**
- **Quecksilber**
- **Feuerfeste Metalle, zum Beispiel Cr, W, V, Ta, Nb, Re, Mo.**
- **Ferrolegierungen, zum Beispiel FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB.**
- **Alkali- und Erdalkalimetalle Na, K, Li, Sr, Ca, Mg und Ti**
- **Ni und Co**
- **Kohlenstoff- und Graphitelektroden**

Die Produktion radioaktiver Metalle ist nicht Gegenstand des Dokuments. Auch die Herstellung von Bauteilen, wie zum Beispiel Halbleitern, bleibt unberücksichtigt.

Das vorliegende Dokument gilt für die in 2.1 von Anlage I der Richtlinie aufgeführten Anlagen zum Sintern und Rösten. Die Röst- und Sinterverfahren werden für zwei Anwendungsfälle erörtert: a) für den Fall, dass sie Teil des Prozesses 2.5a) zur Erzeugung des Metalls sind, und b) für den Fall, dass das Rösten und Sintern getrennt erfolgt, zum Beispiel im Falle des Röstens von Molybdänsulfid.

Es gibt zwar Schnittstellen zur Chemiebranche, aber es sind spezifische Probleme und Unterschiede zu berücksichtigen, wenn diese Verfahren im Zusammenhang mit der Produktion von Metallen eingesetzt werden oder wenn Metallverbindungen als Nebenprodukte der Metallerzeugung anfallen. Das vorliegende Dokument gilt für die folgenden Verfahren: -

Die Herstellung von Schwefelprodukten, wie zum Beispiel Elementarschwefel, Schwefeldioxid und Schwefelsäure, wenn die Herstellung im Zusammenhang mit der Produktion von Nichteisenmetall erfolgt. Was die Schwefelsäure betrifft, so wird sie aus dem Schwefeldioxid erzeugt, das in den Gasen enthalten ist, die während der verschiedenen Prozessstufen emittiert werden. Gaskonzentration, Temperatur und im Spurenbereich vorkommenden Schadstoffe beeinflussen die Verfahrensauslegung und Katalysatorauswahl.

- Die Erzeugung von Zinkoxid aus dem Abgas bei der Produktion anderer Metalle,
- Die Erzeugung von Nickelverbindungen aus während der Produktion eines Metalls anfallenden Flüssigkeiten,
- Die Erzeugung von CaSi und Si, die im gleichen Ofen wie die Erzeugung von Ferrosilicium stattfindet,
- Die Erzeugung von Aluminiumoxid aus Bauxit vor der Produktion von Primäraluminium. Hierbei handelt es sich um eine Vorbehandlungsstufe, die auf dem Betriebsgelände des Bergwerks oder in der Hütte durchgeführt werden könnte. Wenn sie in der Hütte durchgeführt wird, stellt sie einen integralen Bestandteil der Metallerzeugung dar und wird mit in das BREF aufgenommen.

Wenn das Walzen, Ziehen und Pressen von Nichteisenmetallen direkt in die Metallerzeugung integriert ist, muss dafür eine Genehmigung eingeholt werden, so dass diese Prozesse mit in dieses Dokument aufgenommen worden sind. Gießereiprozesse wurden nicht mit einbezogen und werden an anderer Stelle erfasst.

1.2 Industry Overview

The European non-ferrous Metals Industry has an economic and strategic importance greater than employment, capital and turnover statistics indicate. For example high purity copper is essential for electricity generation and distribution and small amounts of nickel improve the corrosion resistance of steel.

Non-ferrous metals and their alloys therefore lie at the heart of modern life and many high technology developments, particularly in the computing, electronic, telecommunications and transport industries are dependent upon them.

1.2.1 Non-ferrous metals and alloys

All the non-ferrous metals considered in this document and listed in 1.1 above have there own individual properties and applications. In several cases however, e.g. copper and aluminium, alloys are used in more applications than pure metals because they can be designed to have specific strength, toughness, etc., to meet the requirements of particular applications.

Metals are inherently recyclable and can be recycled time after time without losing any of their properties. They thus make a significant contribution to sustainable development. It is normally not possible to distinguish between refined metal that has been produced from primary or secondary raw materials and that produced from secondary raw materials (i.e. scrap etc.).

1.2.2 Scope of the industry

The output of the industry is derived from a variety of primary and secondary raw materials. Primary raw materials are derived from ores that are mined and then further treated before they are metallurgically processed to produce crude metal. The treatment of ores is carried out close to the mines as, increasingly, is metal production. Secondary raw materials are indigenous scrap and residues.

In Europe, ore deposits containing metals in viable concentrations have been progressively depleted and few indigenous sources remain. Most concentrates are thus imported into Europe from a variety of sources worldwide.

The output of the industry is either refined metal or what is known as semi manufactures, i.e. metal and metal alloy cast ingots or wrought shapes, extruded shapes, foil, strip, rod etc.

For this BREF Document the non-ferrous foundries that produce cast metal products have not been included but are covered by the Smitheries and Foundries BREF Document. The collection, sorting and supply of secondary raw materials for the industry lies within the metals recycling industry, which again is not considered in this BREF.

Although an apparent contradiction in terms, the production of ferro-alloys, which are mainly used as master alloys in the iron and steel industry, is considered part of the non-ferrous metals industry. Their alloying elements, i.e. refractory metals, chromium, silicon, manganese and nickel are all non-ferrous metals.

The precious metals sector is also considered part of the non-ferrous metals industry for the purposes of this document.

1.2.3 Structure of the industry

The structure of the industry varies metal by metal. There are no companies that produce all, or even a majority of, non-ferrous metals although there are a few pan European companies producing several metals, e.g. copper, lead, zinc, cadmium etc.

The size of the companies producing metals and metal alloys in Europe varies from a few employing more than 5000 people and a large number having between 50 and 200 employees.

Ownership varies between pan European and national metals groups, industrial holdings groups, stand-alone public companies and private companies.

1.2.4 Economics of the industry

The key statistics of the European Non-Ferrous Metals Industry as defined for the purpose of this document are:

Output	18 - 20 million tonnes
Sales	40 - 45 billion €
Employees	more than 200000

Many refined non-ferrous metals are international commodities. The major metals (aluminium, copper, lead, nickel, tin and zinc) are traded on one of two futures markets, the London Metal Exchange and Comex in New York. The collectively named ‘minor’ metals have no central market place; price levels are imposed by either producers or by merchants trading in the free markets. In most applications non-ferrous metals are in competition with other materials, notably ceramics, plastics and other ferrous and non-ferrous metals.

The profitability of each metal or metals group, and thus the economic viability of the industry varies, both absolutely and on a short term basis, depending upon the current metal price and a wide range of other economic factors.

The general economic rule applies however, i.e. that the nearer a material or product approaches global market conditions and international commodity status the lower is the return on the capital invested.

There are thus severe constraints on the availability of capital for non-productive expenditure on environmental protection improvements. These are generally a part of overall process development and improvement. Investments in environmental and process improvements in general need to be competitive in a global environment as the European industry is in competition with similar plants in other developed and developing countries.

1.2.5 Environmental performance

There has been a steady, and in some cases a very significant, improvement in the environmental performance and energy efficiency of the industry over the last twenty five years since the adoption of Directive 84/360/EEC 'On the Control of Pollution from Industrial Plants'. The requirement to use Best Available Techniques to minimise pollution is well understood by the industry in most Member States.

The recycling performance of the industry is unmatched by any other industry.

1.3 Copper and its' Alloys

1.3.1 General

Copper has been used for many centuries; it has a very high thermal and electrical conductivity and is relatively corrosion resistant. Used copper can be recycled without loss of quality. These properties mean that copper is used in diverse sectors such as electrical engineering, automobiles, construction, plumbing, machinery, shipbuilding, aircraft, and precision instruments. Copper is frequently alloyed with Zn, Sn, Ni, Al and other metals to make a range of brasses and bronzes [tm 36, Panorama 1997].

Copper production is based on grade A copper cathodes i.e. 99.95% Cu. The grade A designation comes from the London Metal Exchange vocabulary for cathodes and refers to a British Standard. This has been replaced recently by a European CEN Standard - EN 1978, where the quality is designated as Cu CATH1 or in the new European alphanumeric system CR001A.

The maximum tolerable impurities in% are as follows: -

- Ag 0.0025 - As 0.0005 - Bi 0.00020 - Fe 0.0010 - Pb 0.0005 - S 0.0015 - Sb 0.0004 - Se 0.00020
- Te 0.00020 with As+Cd+Cr+Mn+P+Sb 0.0015
- Bi+Se+Te 0.0003
- Se+Te 0.0003
- Ag+As+Bi+Cd+Co+Cr+Fe+Mn+Ni+P+Pb+S+Sb+Se+Si+Sn+Te+Zn 0.0065

1.3.2 Sources of materials

Refined copper is produced from primary and secondary raw materials by a relatively small number of copper refineries; their product is copper cathode. This is melted, alloyed and further processed to produce rods, profiles, wires, sheets, strips, tubes, etc. This step may be integrated with the refinery but is frequently carried out at another site.

About 55% of the feed supplies to the copper refineries are purchased on the international market in the form of copper concentrates, blister, anodes or scrap. The remaining 45% come from domestic copper concentrates as well as domestic copper bearing residue or scrap.

The EU possesses few primary copper resources, but its copper metallurgical activities are highly significant. Sizeable copper mine production can only be found in Portugal (start-up of mining at Neves Corvo in 1989, 106500 tonnes of copper in 1997) and in Sweden (86600 tonnes). With about 239000 tonnes of copper extracted from domestic ores in 1997, the EU accounts for around 2% of the total worldwide copper mine output.

Refining and semis manufacturing capabilities have developed in line with the requirements of its large consumption, using imported primary raw materials and domestic as well as imported scrap. Access to primary supplies has become increasingly difficult over the past few years, as copper mining countries have developed their own refining facilities close to their mines, thereby reducing raw materials availability on the international market.

Recycling constitutes an important component of the raw material supplies to the copper refining and manufacturing facilities. Altogether, secondary raw materials account for about 45% of the use of copper and it's alloys in Europe, either by refineries as the whole or part of their feed or by the semis manufacturers directly.

The quality of secondary raw materials varies greatly and many sources of these materials are not suitable for direct use by the Semis manufacturers. The scrap industry is relied upon to provide graded material of adequate cleanliness for the Industry and although there are agreed specifications for scrap, wide variations are encountered. Additional treatment or abatement systems may be needed.

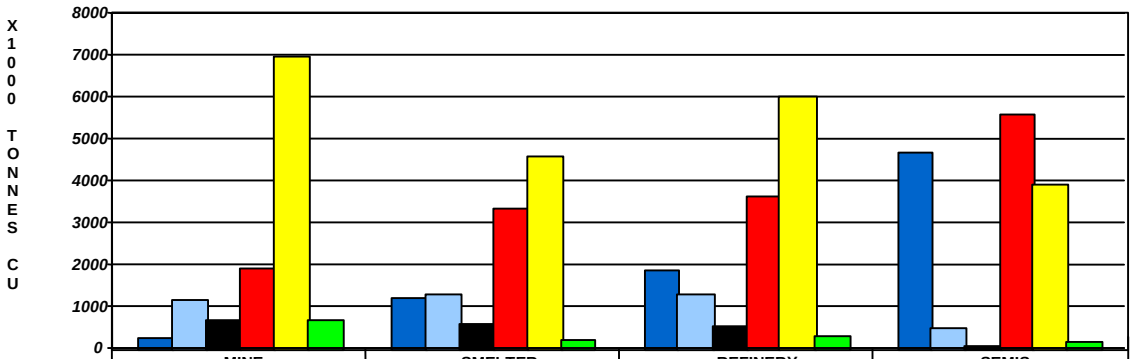
1.3.3 Production and consumption

Annual production of copper cathode at the time of writing is 959000 tonnes from primary sources and 896000 tonnes from secondary sources. Beryllium is not produced in EU and is not thought to be present in sufficient amounts in scrap to present any environmental issues.

Three of the secondary smelters and nearly all of the primary smelters have increased their production output. This significant increase in production capacity has been made simultaneously with environmental improvements. Computer scrap and printed circuit boards are becoming more common secondary sources even though the copper content is low. The scrap is pre-treated by both the scrap industry and by some smelters. This provides an outlet for these materials.

Recycling is at a high level as copper can be reprocessed without loss of its intrinsic properties and many secondary materials are available. EU copper refining activity has been able to grow primarily by securing raw materials on the international market and making use of copper or brass scrap and residues generated by consumers and processors.

EU copper semis manufacturers have an output that is three times that of EU refinery output. They use the international market to secure adequate volumes of supplies of copper and brass, together with alloying materials (mainly zinc, tin and nickel). This part of the industry is a net exporter of about 500000 tonnes per year.



	MINE	SMELTER	REFINERY	SEMIS
EU	239	1168	1854	4700
NON EU EUROPE	1135	1310	1271	500
AFRICA	642	562	531	20
ASIA	1884	3330	3630	5600
AMERICA	6952	4586	6000	3900
OCEANIA	672	208	271	150

Figure 1.1: Worldwide copper production in 1997

Country	Mine production	Primary cathode(Anode)	Secondary cathode (anode)	Semis Production
Austria			77	58
Belgium		203 (35)	183 (126)	392
Denmark				
Finland	9	116 (171)		120
France		6	29	684
Germany		296	378	1406
Greece				81
Ireland				
Italy		6	80	990
Luxembourg				
Netherlands				
Portugal	108			
Spain	37	229 (+61)	63 (+28)	268
Sweden	87	95	34	206
U K		9	58	483
Iceland				
Norway	7*	33		
Switzerland				70

Notes:
* Current ore production will cease in 2000.

Table 1.1: E U (and EAA) Production of copper and it's alloys in 000's tonnes in 1997
Ore production in Europe accounts for ~30% of primary feed

1.3.4 Production sites

There are ten major refineries in the EU. Five use primary and secondary raw materials and the others use secondary raw materials only. It is estimated that the copper refining industry employed more than 7500 people in 1997. Three companies have capacities of over 250000 tonnes refined copper cathode per year capacity: Atlantic Copper (E), Union Minière (B) and Norddeutsche Affinerie (D). Four others, MKM Hettstedt (D), Hüttenwerke Kayser (D), Boliden (SW) and Outokumpu (FIN), each produce more than 100000 tonnes per year. Production capacity at the other facilities in Italy, Spain, Austria, the United Kingdom and Belgium range between 35000 and 100000 tonnes of copper cathode per year.

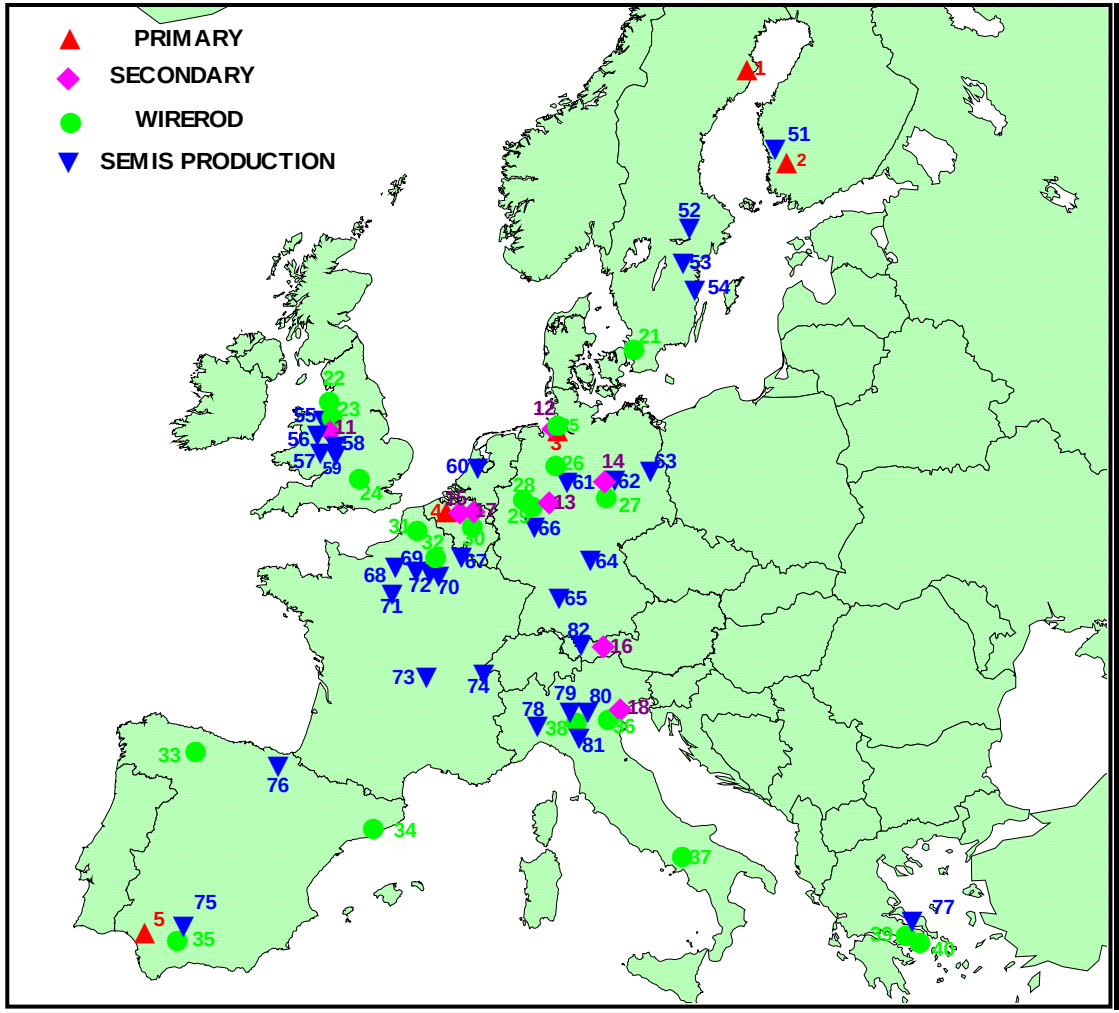
There are many more companies in the Semis manufacturing industry. They use refined copper and high quality secondary raw materials as feed materials. About 100 companies are involved throughout the EU, employing some 40000 people. The industry can suffer from over-capacity and is vulnerable to cyclical movements in demand. EU copper demand follows the slow growth pattern of a mature market.

The electrical wire-rod sector accounts for around half of semis production. Some 20 companies, employing around 3000 people, are involved in this sector. A significant part of this activity is attached to the cable sector as an integrated upstream input source (Alcatel, Pirelli, BICC etc.) whilst another part is attached to the refinery sector as integrated downstream output (Deutsche Giessdraht, Norddeutsche Affinerie, Union Minière, Atlantic Copper etc.).

There are many more companies in the other copper semis manufacturing industry, producing copper and copper alloys rods, bars, wires, sections, tubes, plates, sheet and strip: about 80

companies are involved throughout the EU, employing some 35000 people. The industry is however dominated by three large groups: KME-Europa Metal (D), with major manufacturing activities in France, Germany, Italy and Spain; Outokumpu (FIN) in Finland, Sweden, Netherlands and Spain; and Wieland Werke (D) in Germany and UK. Other major independent companies include Boliden (S), with plants in Sweden, Netherlands, Belgium and the UK, Carlo Gnutti (I), and IMI (UK).

There has been considerable rationalisation of and subsequent investment in the copper industry in Europe over the past two decades. This has been in response to the creation of the single market in the EU and economic pressures, such as increased energy costs, the need for substantial investment in pollution abatement and frequent changes in exchange rates.



PRIMARY
1 Boliden, Rönnskär
2 Outokumpu, Harjavalta
3 Norddeutsche Affinerie, Hamburg
4 Union Miniere, Olen
5 Atlantic Copper, Huelva

SECONDARY
11 IMI Refiners, Walsall
12 Norddeutsche Affinerie, Hamburg
13 Hüttenwerke Kayser, Lünen
14 MKM, Hettstedt
15 Metallo-Chimique, Beerse
16 Montanwerke Brixlegg
17 Union Miniere, Hoboken
18 Enirisorse, Porto Marghera

WIREROD
21 Electrokoppar, Helsingborg
22 BICC, Prescott
23 RODCO, Skelmersdale
24 BICC, Enfield
25 Norddeutsche Affinerie, Hamburg
26 Lacroix & Kress, Bramsche
27 MKM, Mansfeld
28 Deutsche Giessdraht, Emmerich
29 Kemper, Duisburg
30 Union Miniere, Olen
31 Alcatel, Lens
32 Alcatel, Chauny
33 SIA, Santa Barbara
34 Lacambra, Barcelona
35 Metalcable (Atl.Copper), Cordoba
36 Cavi Rivest, Padova
37 Metalrame, Avelino
38 Colata Continua, Pizzighetone
39 Halcor, Inofita
40 Fulgor, Athens

SEMIS (with foundry)
51 Outokumpu, Pori
52 Outokumpu, Vasteras
53 Outokumpu, Finspang
54 Boliden, Gusum
55 IMI Copper Tubes, Kirkby
56 Boliden MKM, Walsall
57 Wednesbury, Bilston
58 Delta Extr., W.Bromwiich
59 B. Mason, Birmingham
60 HME, Drunen
61 KME, Osnabruck
62 MKM, Hettstedt
63 KME, Berlin
64 Diehl, Rothenbach
65 Wieland Werke, Ulm
66 Sundwiger, Hemel
67 Trefimetaux, Givet
68 Trefimetaux, Boisthorel
69 Trefimetaux, Serifontaine
70 Griset, Villers Saint Paul
71 Lego, La Ferté Bernard
72 CLAL-MSX, Bornel
73 Trefimetaux, Pt deCheruy
74 Bonmartin, Domene
75 Locsa, Cordoba
76 Outokumpu, Zaratamo
77 Halcor, Athens
78 Europa Metalli, Serravalle
79 Carlo Gnutti, Chiari
80 Eredi Gnutti, Brescia
81 Europa Metalli, Fornaci di Barga
82 Buntmetall, Amstetten

Figure 1.2: European Production Sites

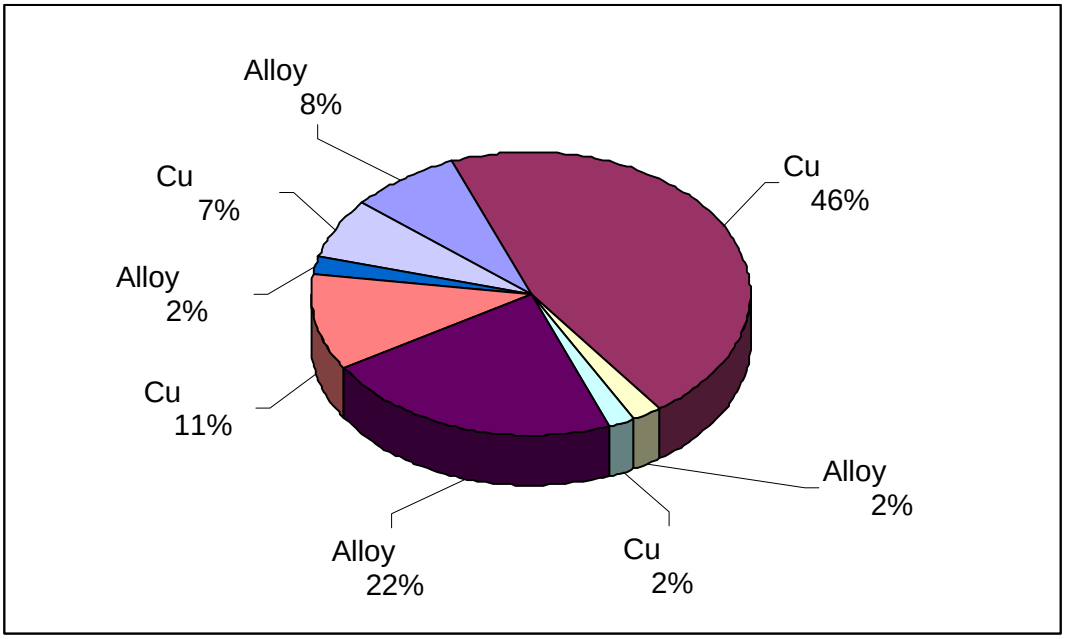


Figure 1.3: Copper Semis Production 1995. Total for 1995 = 4700000 tonnes

1.3.5 Environmental issues

Historically the major environmental problem associated with the production of copper from primary sources was the emission of sulphur dioxide to air from the roasting and smelting of sulphide concentrates. This problem has been effectively solved by the EU smelters who now achieve on average 98.9% fixation of the sulphur and produce sulphuric acid and liquid sulphur dioxide.

The main environmental issues associated with the production of secondary copper are also related to the off gases from the various furnaces in use. These gases are cleaned in fabric filters and so can reduce the emissions of dust and metal compounds such as lead. There is also the potential for the formation of dioxins due to the presence of small amounts of chlorine in the secondary raw materials and the destruction of dioxins is an issue that is being pursued.

Fugitive or uncaptured emissions is also an issue that becoming increasingly important for both primary and secondary production. Careful plant design and process operation is needed to capture process gases.

The control of emissions to air and discharges to water from the production of copper wire-rod and copper and copper alloy semis is well developed. The control of the emissions of carbon monoxide from shaft furnaces especially those operating under reducing conditions is achieved by burner optimisation.

Recycling constitutes an important component of the raw material supplies of the copper refining and manufacturing facilities. Copper can be recovered from the major part of its applications and returned to the production process without loss of quality in recycling. Having very limited access to domestic primary sources of copper, the EU industry has traditionally given much attention to so-called "surface mines", relying to a large extent on scrap feed to reduce the large deficit of its copper raw materials trade balance.
Almost 100% of new or process copper scrap is recycled and according to some studies it has been estimated that 95% of old copper scrap that becomes available is also recycled.

Overall, secondary raw materials account for the production of about 45% of EU copper but in some cases, such as brass rods, the product is made entirely from recycled copper and brass, with only a small input of primary zinc.

The EU copper industry has developed advanced technologies and made considerable investments so as to be able to process a wide range of copper scrap, including complex, low-grade residues, and to comply at the same time with increasingly stringent environmental constraints.

The ability of the industry to increase this high recycling rate depends on a number of complex factors.

1.4 Aluminium

1.4.1 General

Aluminium [tm 36, Panorama 1997] is a material with a large range of applications, in the transportation, construction and packaging industries, the electricity sector, in all high voltage electricity distribution systems, household appliances, and the mechanical and agricultural sectors. It is light, has good electrical conductivity and forms a surface oxide layer when exposed to air that prevents further corrosion. Aluminium is highly reactive particularly in the form of powder and is used in alumino-thermic reactions to produce a variety of other metals.

The aluminium industry is the youngest and largest of the non-ferrous metal industries, aluminium smelting only began about a century ago. The EU aluminium industry directly represents a workforce of about 200000 people and its annual turnover is in the order of 25 billion €. Total production of un-wrought metal amounted to 3.9 million tonnes in 1997. About 43% of this output is accounted for by the processing of recycled scrap, which has been constantly increasing.

1.4.2 Sources of materials

Primary aluminium is produced from bauxite that is converted into alumina. 100 tonnes of bauxite produces 40 - 50 tonnes of alumina (aluminium oxide) which then produces 20 - 25 tonnes of aluminium. Most of the bauxite is mined outside Europe but there are several alumina production facilities within Europe.

The secondary industry is dependent on sources of scrap. Scrap can be termed “New Scrap” that is generated during the production and fabrication of wrought and cast products or “Old Scrap” that is recovered from articles at the end of their useful life. The recycling rate of “New Scrap is 100% of the amount produced. The supply of raw materials to the EU primary and secondary industry is largely met by domestic alumina production and scrap recycling. The total metal output however, falls short of the processing industry needs and at present it meets only 55% of the EU demand.

1.4.3 Production and consumption

The European aluminium industry features mining and alumina production, primary and secondary smelting and metal processing into semi-finished products (e.g. bars, profiles, wires, sheets, foils, tubes, pipes) or speciality products (e.g. powders, special alloys).

Area	Production	Consumption
Europe	3216	5603
USA	3603	5390
Russia	2907	509
Canada	2327	642
China	1776	2013
Australia	1495	362
Brazil	1189	479
Venezuela	643	193

Table 1.2: Primary aluminium production by country 1997 (thousand tonnes)

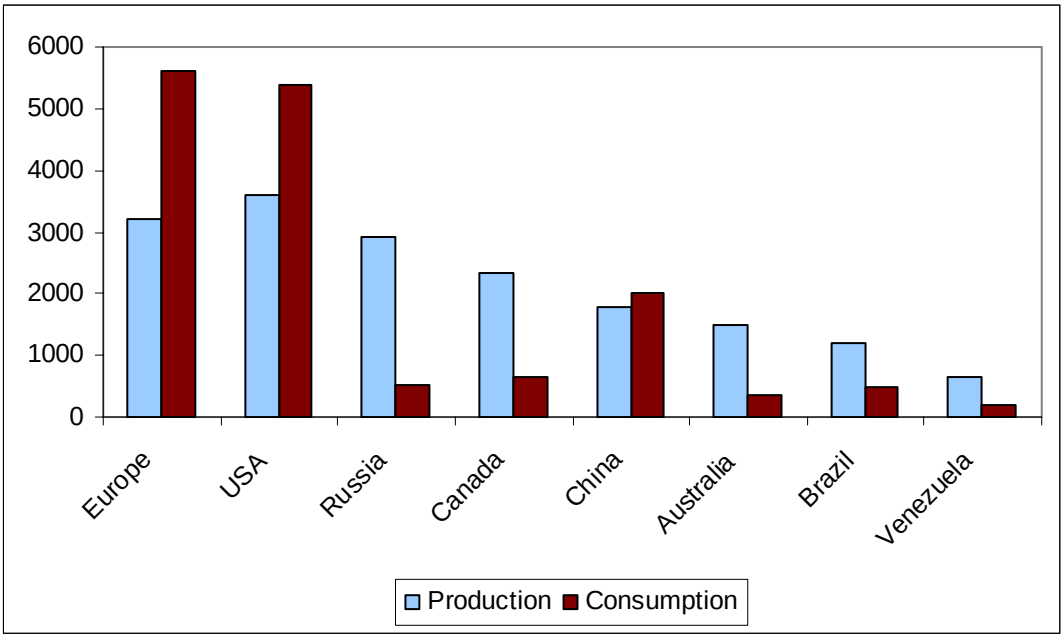


Figure 1.4: Primary aluminium production by country 1997 (thousand tonnes)

Many of these activities are integrated, but a number of EU manufacturers focus their activity on one particular segment only, such as recycling and secondary smelting or semis fabrication.

The EU accounted for 10% of the total world production in 1997. Production of aluminium from secondary raw materials in the EU is one of the highest in the world at about 1.7 million tonnes in 1997. It represented 23% of the Western world output from recycled materials.

1.4.4 Production sites

At the beginning of 1998, twenty-two primary aluminium smelters were operating in the EU, and a further 8 in the EEA. The number of producer companies is, in fact, much smaller: the major ones are Aluminium Pechiney (F), VAW aluminium (D), Alcoa Spain (E), Alcoa Italy (I), Hoogovens (NL), British Alcan (UK), Hydro (N) and Alusuisse (CH). Some of these companies operate plants in different European countries or have subsidiaries or branches in other parts of the world, or are part of international corporations.

The number of companies involved in secondary aluminium production is very much larger. There are about 200 companies whose annual production of secondary aluminium is more than 1000 tonnes per year [tm 116, Alfed 1998]. There is a good integration of the rolling activity with the production processes but the extrusion industry is much less integrated, with about 200 production sites scattered on the EU territory.

Country	Bauxite Production in 1000's of tonnes	Alumina Production in 1000's of tonnes	Primary Aluminium in 1000's of tonnes	Secondary Aluminium in 1000's of tonnes	Semis Production in 1000's of tonnes
Austria				98	189
Belgium					353
Denmark				14	18
Finland				33	35
France		600	399	233	741
Germany		750	572	433	1797
Greece	2211	640	133	10	213
Ireland		1250			
Italy		880	188	443	862
Luxembourg					
Netherlands			232	150	200
Portugal				3	
Spain		1110	360	154	330
Sweden			98	26	131
U K		120	248	257	507
Iceland			123		
Norway			919	59	250
Switzerland			27	6	131
Europe Total	2211	5350	3216	1803	5757

Table 1.3: European aluminium production in 1997

1.4.5 Environmental issues

The main environmental issues for primary aluminium are the production of poly fluorinated hydrocarbons and fluorides during electrolysis, the production of solid waste from the cells and the production of solid waste during the production of alumina. Similarly for the production of secondary aluminium there are potential emissions of dust and dioxins from poorly operated furnaces and poor combustion and the production of solid wastes (salt slag, spent furnace linings, dross and filter dust). The industry has made progress to reduce these emissions. They have been reduced over the last fifteen years by a factor of between four to ten, depending on the type of emission and the process used.

The main cost of producing primary aluminium is electricity and production tends to concentrate where low cost electricity is available, this influences the distribution of sites. The European aluminium industry has made considerable efforts to reduce its electricity consumption, bringing it down from 17 kWh per kg produced in 1980 to 15 kWh per kg in 1998. The production and refining of secondary aluminium is much less energy demanding and consumes less than 5% of the energy needed to produce primary aluminium.

There are many initiatives involved in improving the return of scrap aluminium and the industry is an active player in this area. The recycling of used beverage cans (UBCs) is an example of this. Collected material is recycled in a closed loop to produce more beverage cans to the same alloy specification. Much attention is paid by the secondary industry to producing the correct alloy composition and pre-sorting of scrap types is important. An example of this is the segregation of extrusion scrap to preserve the particular alloy.

1.5 Zinc, Lead and Cadmium

1.5.1 Zinc

1.5.1.1 General

Zinc [tm 36, Panorama 1997; tm 120, TU Aachen 1998] has the third highest usage of non-ferrous metal, behind aluminium and copper. It has a relatively low melting point and is used in the production of a number of alloys such as brass. It can easily applied to the surface of other metals such as steel (galvanising) and when it is used as a metal coating, zinc corrodes preferentially as a sacrificial coating. Zinc is also used in the pharmaceutical, nutrient, construction, battery and chemical industries.

Commercial use of zinc	World-wide 1975 [%]	World-wide 1984 [%]	World-wide 2005 [%]	Europe 1995 [%]
Galvanising	38.0	48.5	54.8	43
Brass	19.8	17.6	16.6	23
Die casting	18.3	14.3	10.5	13
Semi-finished products	8.5	7.3	6.4	12
Chemicals	12.7	9.6	8.0	8
Others	2.8	2.7	3.7	1

Table 1.4: World and European uses of zinc.

Zinc is supplied to the market in various qualities, the highest quality is special high grade (SHG) or Z1 which contains 99.995% zinc while the lowest quality good ordinary brand (GOB) or Z5 is about 98% pure. Extrusion products such as bars, rods and wires (mainly brass); rolling products such as sheets and strips; casting alloys; and powders and chemical compounds, such as oxides are produced.

Grade Classification	Colour code	Nominal Zinc content	1 Pb max.	2 Cd* max.	3 Fe max.	4 Sn max.	5 Cu max.	6 Al max.	Total of 1 to 6 max.
Z1	white	99.995	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.005
Z2	yellow	99.99	0.005	0.005	0.003	0.001	0.002	-	0.01
Z3	green	99.95	0.03	0.01	0.02	0.001	0.002	-	0.05
Z4	blue	99.5	0.45	0.01	0.05	-	-	-	0.5
Z5	black	98.5	1.4	0.01	0.05	-	-	-	1.5

Notes:
*For a period of five years after the date of ratification of this standard the max. Cd contents of grades Z3, Z4 and Z5 shall be 0.020, 0.050 and 0.050 respectively

Table 1.5: Primary zinc grades

Grade	Nominal Zinc content	1 Pb max.	2 Cd* max.	3 Fe max.	4 Sn max.	5 Cu max.	6 Al max.	Total of 1 to 6 max.	Remarks
ZS1	98.5	1.4	0.05	0.05	*)	-	-	1.5 **)	Grades made mainly by recycling of scrap and used products
ZS2	98	1.6	0.07	0.12	*)	-	-	2.0 **)	
Z3S	97.75	1.7	0.09	0.17	-	-	-	2.25	
ZSA	98.5	1.3	0.02	0.05	-	-	-	1.5	Grade made mainly from Zn containing residues, ashes

Notes:
*) Sn max 0.3% for brass making, 0.7% for galvanising. When present at these levels the actual Zn content may be lower than the nominal Zn content.
**) Excluding Sn when present at the levels given in *)

Table 1.6: Secondary zinc grades

End-uses include a wide range of applications, the most important being steel protection against rust for the automobile, appliance and building industries. Zinc alloys (e.g. brass, bronze, die casting alloys) and zinc semis are respectively the second and third major consumption areas with applications also in the building, appliance and car industries.

1.5.1.2 Sources of materials

The metal is produced from a range of zinc concentrates by pyrometallurgical or hydrometallurgical processes. Some concentrates contain high proportions of lead and these metals are also recovered. Zinc is also associated with cadmium and the concentrates are a source of this metal.

EU concentrates used to meet more than 45% of the EU refinery requirements 10 years ago but they now account for less than 25% of these. The deficit is filled in by increased imports, as mine production capacity is currently increasing in North America, Australia and some South American countries.

Secondary raw materials such as galvanising residues (ashes, skimmings, sludges etc), flue dust from steel plants and brass processing and die-casting scrap are also sources of zinc. Metal production from secondary sources accounted for more than 8% of the total EU refined zinc output in 1994. The recycling of zinc and zinc containing products is a key issue for the industry.

1.5.1.3 Production and consumption

The EU mine output is essentially accounted for by Ireland and Spain and was 383000 tonnes of zinc concentrates in 1994. This was a fall from 397000 tonnes in 1993, as a result of the exhaustion of reserves and the lower ore grades at some mining operations. Metal production stepped back below the 1.8 million tonnes mark which it had overstepped in 1992, while consumption of refined zinc increased from 1640000 tonnes to 1770000 tonnes, accounting for 30% of the demand for zinc in the market economy countries.

Country	Production in 1992 (in 1000's of tonnes)	Production in 1993 (in 1000's of tonnes)	Production in 1994 (in 1000's of tonnes)
Canada	1325	1004	1008
Australia	1014	1007	928
Peru	626	668	682
USA	551	513	601
European Union	500	411	383

Table 1.7: Production of zinc concentrates
[tm 36, Panorama 1997]

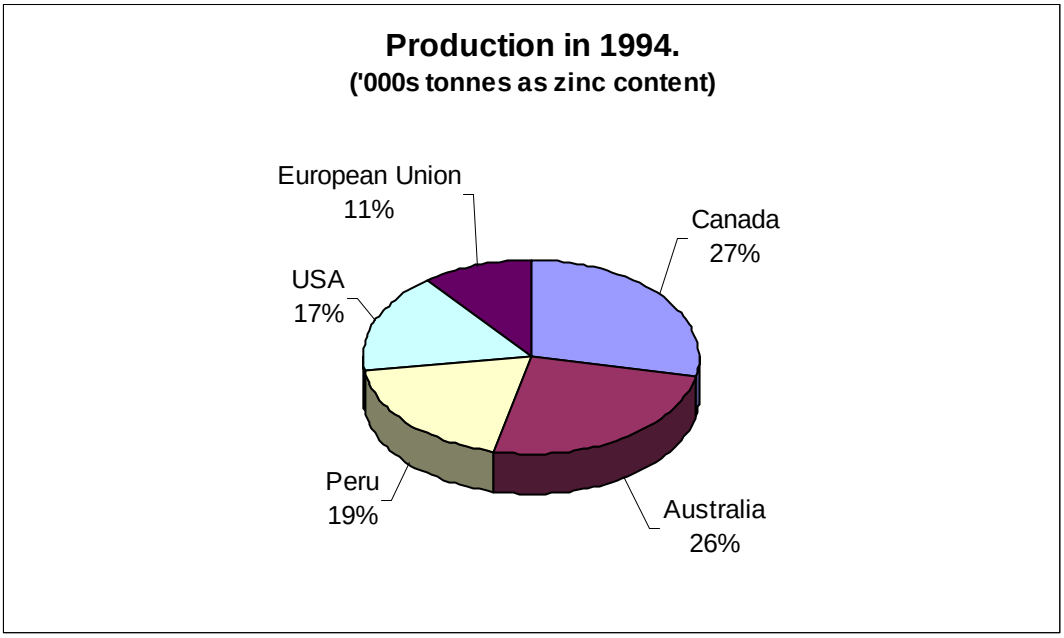


Figure 1.5: World production of zinc from concentrates in 1994

The EU stands as the world leader in zinc production, far ahead of Canada and Japan, which rank second and third respectively. In 1994, the EU output was recorded at 1749000 tonnes metal, accounting for nearly 33% of the market economy countries' total of 5376000 tonnes. The EU is also the major consumer area for zinc among the market economy countries. The 1770000 tonnes zinc consumed in 1994 was 49% above the second largest consumer market, (USA) and 145% above the third (Japan).

Country	Production in 1992 (in 1000's of tonnes)	Production in 1993 (in 1000's of tonnes)	Production in 1994 (in 1000's of tonnes)
European Union	1844	1819	1749
Canada	672	662	693
Japan	729	696	666
USA	400	382	356
Australia	333	317	318
CIS		431	390

Table 1.8: Production of refined zinc

1.5.1.4 Production sites

Zinc is produced by roast-leach-electro-winning processes and by the Imperial Smelting Furnace – distillation process. The following tables show the location and capacities of the sites in EU.

Country	Company	Location	Process	Capacity [t/a]
Belgium	Union Minière	Balen-Wezel	E	200000
Germany	Ruhr-Zink MIM Hüttenwerke Duisburg Metaleurop Weser Zink	Datteln Duisburg-Wanheim Nordenham	E ISF-RT E	96000 100000 130000
Spain	Asturiana de Zinc Española del Zinc	Sun Juan de Nieva Cartagena	E E	320000 60000
France	Union Minière France Metaleurop	Auby Noyelles Godault	E ISF-RT	220000 100000
Finland	Outokumpu Zinc Oy	Kokkola	E	175000
Italy	Enirisorse Pertusola Sud	Porte Vesme (Sardegna) Porte Vesme (Sardegna) Crotone (Calabria)	ISF-RT E E	75000 100000 80000
Netherlands	Budelco (Pasminco)	Budel-Dorplein	E	210000
Norway	Norzink		E	140000
UK	Britannia Zinc (MIM Holdings)	Avonmouth	ISF-RT	105000

Notes:
E = electrolytic plant;
ISF= imperial smelting furnace;
RT = fire refining. Source: industry statistics

Table 1.9: Top European producers in terms of annual capacity, 1994

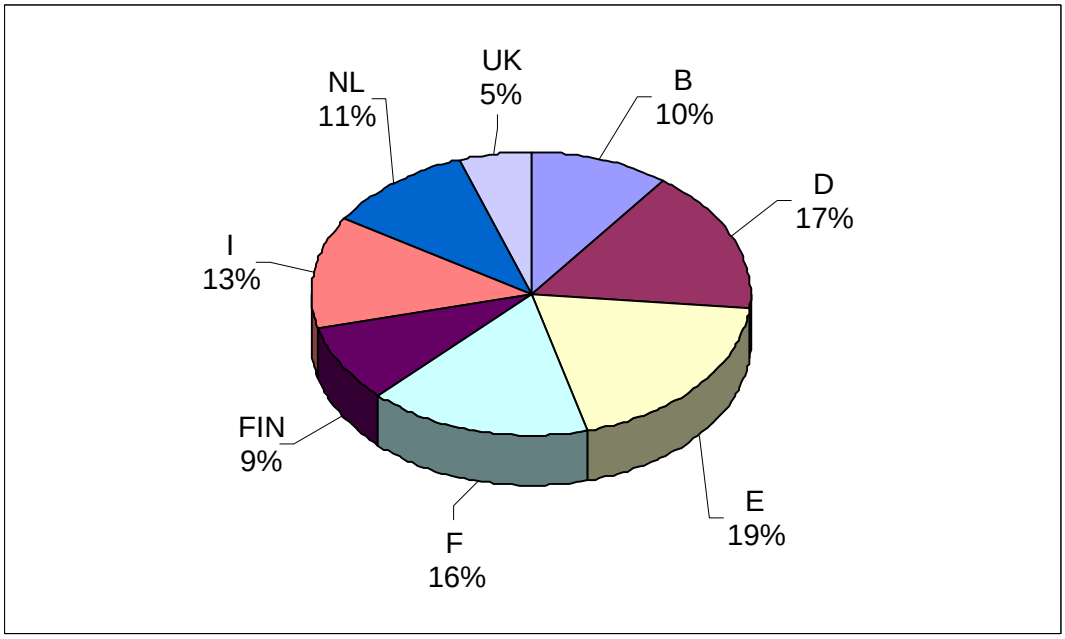


Figure 1.6: Production of zinc metal in EU (1994)

1.5.1.5 Environmental issues

Historically the major environmental problem associated with the production of zinc from primary sources was the emission of sulphur dioxide to air from the roasting and smelting of sulphide concentrates. This problem has been effectively solved by the EU smelters who now achieve a high fixation of the sulphur and produce sulphuric acid and liquid sulphur dioxide.

The leaching of calcine and other material produces liquor that contains iron. The removal of iron results in the production of significant quantities of solid waste that contains a variety of metals. The disposal of this waste requires a very high standard of containment and monitoring.

Fugitive emissions from roasting and calcining are also very important and need to be considered for all of the process stages. The fugitive emissions of acid mists from the electro-winning of zinc is a particular example of this.

Zinc and zinc containing products can be recycled largely. Estimates based on historical consumption and product life cycles indicate that a recovery rate of 80% of recoverable zinc has been reached. The recycling system of zinc is far advanced, not only as zinc metal but also in several different forms.

1.5.2 Lead

1.5.2.1 General

Lead [tm 36, Panorama 1997] is the most abundant heavy metal in the earth's crust and has been used for many centuries. It is found in pure sulphide ores or nowadays more in mixed ores where it is associated with zinc and small amounts of silver and copper. Lead is a soft metal, it has a low melting point and is resistant to corrosion. These properties give it great functional value, both in its pure form and in as alloys or compounds.
Lead is classified in terms of the composition of the product, the following table shows the chemical composition of lead according to the new European Standard.

Grade Designation	Pb min.	1 Bi max.	2 Ag max.	3 Cu max.	4 Zn Max.	5 Ni max.	6 Cd max.	7 Sb max.	8 Sn max.	9 As max.	Total of 1 to 9 max.
PB 990	99.990	0.010	0.0015	0.0005	0.0002	0.0002	0.0002	0.0005	0.0005	0.0005	0.010
PB 985	99.985	0.015	0.0025	0.0010	0.0002	0.0005	0.0002	0.0005	0.0005	0.0005	0.015
PB 970	99.970	0.030	0.0050	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.030
PB 940	99.940	0.060	0.0080	0.0050	0.0005	0.0020	0.0020	0.0010	0.0010	0.0010	0.060
Notes: The German standard DIN 1719 is the basis for the new European Standard EN 12659,											

Table 1.10: Lead grades

There have been major changes in the pattern of use of lead. The battery industry creates up to 70% of the demand and is fairly stable but other uses for lead which include pigments and compounds, protection against radiation, rolled and extruded products for the building industry, cable sheathing, shots and gasoline additives are in decline.

Commercial use	1973 %	1983 %	1993 %	1994 %
Batteries	38	48	56	59
Chemicals	24	27	22	22
Semi-finished products. and casting	17	17	16	16
Cables	15	5	2.5	2.0
Alloys	2	3	1.1	0.8
Others	4	-	1.6	0.2

Table 1.11: Uses of lead Worldwide

1.5.2.2 Sources of materials

Refined lead is derived from primary material in the form of lead ores and concentrates, and secondary material in the form of scrap and residue. Primary production requires the smelting of lead-bearing ores to produce lead bullion that is then refined. The economics of primary lead ore production is linked to the silver and zinc contents of the ore bodies. Lead metal production requires the sulphur content of the ores to be treated to produce sulphuric acid. Most primary lead smelters have a complex refining process associated with them and associated processes to recover the silver content as an Ag-Au alloy. Primary refining is therefore linked to the economics of mining lead-zinc ore-bodies. The zinc and silver content of the ores are the principal profit makers.

The EU possesses few lead mine resources but lead production is a large and important industry. During the last 10 years, EU consumption and production have experienced only modest growth, resulting in a decrease in the EU's share in world markets.

The secondary refining industry now supplies more than 50% of lead consumed. Lead acid accumulators in cars are the main source of scrap for secondary refining. The industry makes positive steps to encourage recycling of these batteries, this proportion is increasing as the world car population increases and the return rate of old batteries increases. Secondary production may also require refining facilities if the secondary raw materials contain unwanted compounds.

1.5.2.3 Production and consumption

EU lead production is high, ranking first among the market economy countries with 1398000 tonnes in 1994, of which 52% was from secondary feed materials. The industry is responding to

ecological concern by recovering ever increasing amounts of lead so that primary production is steadily declining.

The EU is the largest lead producing area worldwide, ahead of the United States. In 1994, these two regions together accounted for 59% of the market economy countries' total refined production of 4.5 million tonnes. The United Kingdom, Germany, France and Italy are the major producers and, on average, 49% of their output is based on secondary feed supplies. The EU average of 52% is in this respect significantly lower than the US average of 72%, which is the highest world-wide, but it remains well above that in any other market economy country.

The EU ranks second to the United States in terms of consumption, accounting for 28% of the market economy countries lead consumption in 1994, whilst the US share is close to 30%. The four major producing member states of the EU are also the major consuming market.

1.5.2.4 Production sites

Within the EU there are 7 primary smelters/refiners whose production capacity ranges in size from 40000 tonnes per year to 245000 tonnes per year. The primary refineries are mostly multinational, and are spread throughout the United Kingdom (Britannia refined metals), France (Metaleurop), Germany (Ecobat, Metaleurop), Belgium (Union Minière) and Italy (Enirisorse). All plants smelt lead or lead/zinc concentrates before refining lead bullion and also refine crude bullion from other sources to recover precious metals. Britannia refined metals also refines crude lead bullion imported from its parent company MIM in Australia. With the exception of Union Minière, all of these primary refiners are involved in secondary recycling/refining as well.

The secondary industry is characterised by a large number of smaller refineries, many of which are independent. There are approximately thirty secondary smelters/refiners in the EU producing from 5000 to 65000 tonnes per year. They recycle and refine scrap generated in their local area. The number of these refineries is decreasing as the large multinational companies, and the major battery manufacturing groups as well, acquire the smaller secondary facilities or set up their own new recycling operations.

Country	Lead blast furnace annual capacity * t/a	Direct smelting annual capacity * t/a	Secondary rotary furnaces annual capacity t/a	Total lead refining capacity t/a
Austria			32000	32000
Belgium	115000		20000	175000
France	110000		162000	299000
Germany	35000	220000	130000	507000
Greece			12000	12000
Italy		90000	125000	235000
Netherlands			20000	20000
Spain	14000		62000	76000
Sweden	50000	65000		155000
United Kingdom		40000 (200000 t/a refining capacity)	107000	307000

Notes:
* Primary and/or secondary raw materials.

Table 1.12: Annual capacities for European lead processes

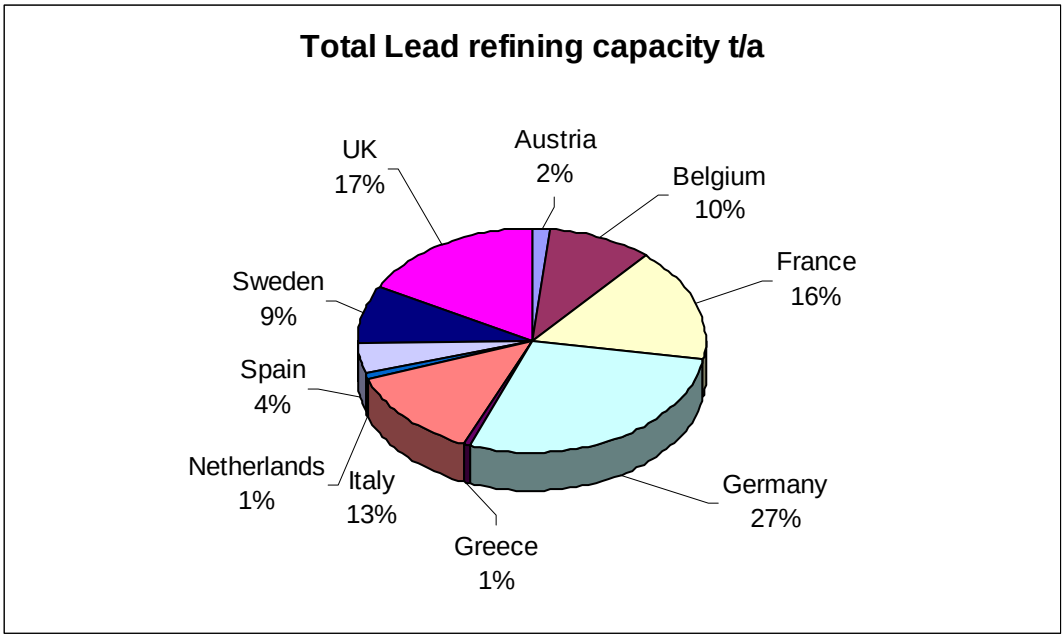


Figure 1.7: European lead refining capacity

1.5.2.5 Environmental issues

Historically the major environmental problem associated with the production of lead from primary sources was the emission of sulphur dioxide to air from the roasting and smelting of sulphide concentrates. This problem has been effectively solved by the EU smelters who now achieve a high fixation of the sulphur and produce sulphuric acid and liquid sulphur dioxide.
The main environmental issues associated with the production of secondary lead are also related to the off gases from the various furnaces in use. These gases are cleaned in fabric filters and so can reduce the emissions of dust and metal compounds. There is also the potential for the formation of dioxins due to the presence of small amounts of chlorine in the secondary raw materials and the destruction of dioxins is an issue that is being pursued.

Lead is of great environmental concern and many lead compounds are classified as toxic. General policy is normally to restrict emissions to the lowest practicable levels given the state of technology, and recycling is normally conducted whenever appropriate and economic. Most control measures are concerned principally with human exposure (humans are most affected by lead exposure) although there are certain instances in which animals can be exposed to environmental lead.

Environmental legislation will require investment to reduce lead in air emissions. In recent years several new technologies have been developed and implemented which offer more efficient methods of smelting lead concentrates. These processes have also reduced emissions to the environment. Existing processes have been improved by using up to date control and abatement systems.

Batteries, which created 52% of lead consumption in the EU in 1994, are recycled with more than 90% efficiency.

Regulations affecting lead fall into three main categories: occupational exposure, emissions (ambient air quality) and controls on food water and products. Occupational exposure is addressed under EU directive 82/605/EEC of July 28, 1992 on the protection of workers from risks related to exposure to metallic lead and its ionic compounds at work. This directive sets limitson the level of lead in air in the workplace and on certain biological indicators which

reflect the level of exposure of individual workers. The limit values are complemented by rules on the protection of the workforce providing for the use of protective clothing, respirators, washing facilities or specifying rules on eating, drinking, smoking, etc.

Lead in the general atmosphere is limited under directive 82/844/EEC of December 3, 1982, which sets a limit for levels of lead in air throughout the EU. These limit values are currently being revised. Levels of lead in water are also controlled in a number of directives relating to water depending on its type and use e.g., water intended for human consumption, water for bathing, fishing waters, etc.

1.5.3 Cadmium

1.5.3.1 General

Cadmium belongs to the zinc subgroup of the periodic table and was discovered by Strohmeyer in 1817 during an investigation into $ZnCO_3$. It is associated with zinc in minerals at a ratio of 1 : 200 Cd to Zn. It is physically similar to zinc but is more dense softer and can be polished. Unlike zinc it is also resistant to alkalis. Cadmium is also a good absorber of neutrons and is therefore often used in nuclear reactors.

In its compounds it has an oxidation state of 2^+. Cadmium is widely distributed Worldwide with a content between 0.1 and 1 ppm in the topsoil.

1.5.3.2 Source of materials

There are only a few cadmium-minerals, such as Greenockite (CdS) or Otavite ($CdCO_3$) and as CdO. None of these minerals is industrially important. Zinc minerals, which contain cadmium as an isomorphic component at concentrations of about 0.2% have economic significance for cadmium recovery. In addition, lead- and Cu-ores may contain small amounts of cadmium.

1.5.3.3 Production and consumption

Unlike other heavy metals, cadmium has been refined and utilised only relatively recently; production and use have risen only during the last 40 - 50 years. The main uses today are: -

- electroplated cadmium coatings,
- nickel-cadmium batteries,
- some pigments and stabilisers for plastics,
- alloys for solders, in fire protection, for control rods in nuclear reactors, for electrical conductors.

Small amounts are used for solar cells.

Since 1970 the cadmium-production of the Western World remained fairly constant between 12000 and 16000 t/a. The World production has been around 20000 t/a. The use of cadmium in various applications has varied since 1970 and has been affected by technical, economic and environmental factors. This has influenced the metal prices. Metal prices in the Seventies reached 3 US $/lb, and in the eighties varied between 1.1 and 6.9 US $/lb. Since that time the cadmium-price fell to 1 US $/lb and even went as low as 0.45 US $/lb, which is equivalent to the zinc-price level.

Main producer and user countries are shown in the following table.

Country	Production t/a	Use t/a
Canada	2832	107
Japan	2357	6527
Belgium	1579	2017
PR China	1300	600
United States	1238	1701
Germany	1145	750
Finland	600	-
France	205	1276

Table 1.13: Main cadmium producers and users in 1996

Cadmium is recovered: -

- From pyro-metallurgical Pb-Cu recovery in the flue dust from the smelting operation.
- From pyro-metallurgical Pb-Zn recovery in the flue dust from the sinter/roast operation and from crude zinc.

Flue dusts are generally leached with H_2SO_4 to separate the cadmium which is afterwards precipitated as $CdCO_3$ or reduced to cadmium sponge with more than 90% cadmium. The sponge may be either smelted under NaOH, or vacuum distilled, or dissolved and electrolysed to produce cadmium of high purity
[≥ 99.99% cadmium].

Crude zinc may be distilled in New Jersey columns to produce pure zinc and a Cd-Zn-alloy with more than 60% cadmium. The Cd/Zn alloy from the New Jersey distillation operation has to be distilled twice, before pure cadmium is produced.

Recycling takes place, but only very few companies take part. Mainly used batteries are recycled to recover cadmium and Ni.

1.5.3.4 Environmental issues

The status of cadmium compounds has a significant impact on the assessment of emissions and nickel is listed in the Directive 76/464 Dangerous Substances Directive for Water in List II. A technical working group under Directive 96/62/EC Air Quality Assessment and Management is developing an environmental air quality standard for cadmium. These factors need to be taken into account.

Cadmium has been ubiquitously distributed in the natural environment for millions of years. Industrial production has affected the total distribution only insignificantly, but in some restricted areas environmental problems have been developed. A typical zinc production process can produce 600tonnes per year of cadmium. Cadmium production is closely controlled to prevent fugitive emissions and remove dust to a very high standard.

More than 90% of the non-smoker intake of cadmium is reported to be by food. Consequently cadmium contamination of cultivated soil has to be lowered and controlled. Limiting emission values for cadmium to air are < 0.2 mg/Nm^3 and for water < 0.2 mg/l.

The critical effect of cadmium is renal tubular dysfunction. The tubular damage is irreversible, so prevention is more important than diagnosis. The long biological half-life of cadmium can

lead to a continuous increase in renal levels over many years and so past exposure is often more important than present exposure.

In many applications, cadmium alloys are essential and cannot be substituted with other materials. Similarly the use of cadmium in rechargeable batteries can also be an environmental benefit.

1.6 Precious Metals

1.6.1 General

Precious metals [tm 36, Panorama 1997] include such well-known metals as gold and silver as well as the six platinum group metals: platinum, palladium, rhodium, iridium, ruthenium and osmium. They are termed precious metals because of their rarity and corrosion resistance.

The EU has the largest refining and fabricating capacity for precious metals in the world, even though its actual mineral resources of such metals are very limited. The recycling of precious metals from scrap and industrial residues has always been an important raw material source for the EU industry.

Consumption of gold in the EU is mainly for jewellery, with smaller amounts used in electronics and other industrial and decorative applications. The principal users of silver are the photographic and jewellery industries. The platinum group metals are used extensively as catalysts and the imposition of strict emissions limits on vehicles sold in the EU has stimulated demand for their use in catalytic converters.

1.6.2 Sources of materials

Mines in all parts of the world consign large quantities of precious metals, in crude ore or by-product forms, to the EU refineries. Refineries with significant precious metal capacities are found in Belgium, Germany, Sweden, Finland and the United Kingdom. These typically recover precious metals from lead and zinc, copper or nickel ores, as well as low-grade scrap materials of all kinds, and they supply the pure metals in bars or plates, grain or sponge.

There are small deposits of precious metal ores in Europe, the following table shows the primary resources in 1997. These resource account for approximately 4.5% of world primary silver, 1.1% of world primary gold and 0.08% of world primary PGM. Deposits of gold are being developed in Greece and their contribution will be significant in coming years.

Country	Silver t/a	Gold t/a	PGM t/a
Finland	11.0	1.0	0.1
France	0.1	5.7	
Greece	1.2		
Ireland	0.4		
Italy	0.3		
Portugal	1.1		
Spain	6.2	5.4	
Sweden	8.8	6.3	

Table 1.14: Precious metal - primary resources 1997

Europe has a number of companies who specialise in the collection, pre-processing and trading of scrap and secondary materials before the actual assay and refining stages take place. Typical items are discarded printed circuit boards, obsolete computers, old photographic film, X-ray plates and solutions, spent electro-plating baths etc.

1.6.3 Production and consumption

The cost of recovery and recycling is more than justified by the high intrinsic value of the precious metals contained in these scrap and residues. It is not just the economic aspects that encourage the recycling of precious metals but also the environmental issues where stricter limits on the tolerable metal content of waste materials sent for dumping are being set.

The refining of gold, silver and the platinum group metals in the EU takes place either at the specialist precious metal refining and fabricating companies or at base metal refineries. Total precious metal refining capacity of the EU firms is the largest in the world.

Country	Silver t/a	Gold t/a	PGM t/a
Austria	190	70	1
Belgium	2440	60	45
France	1520	135	12
Germany	2700	193	92
Italy	1050	115	15
Luxembourg			
Netherlands	130	15	1
Spain	830	30	5
Sweden	250	15	1
U K	2320	300	100
Switzerland	620	565	14
Other EU Countries	50	10	5

Table 1.15: Annual capacity of European refineries (tonnes)

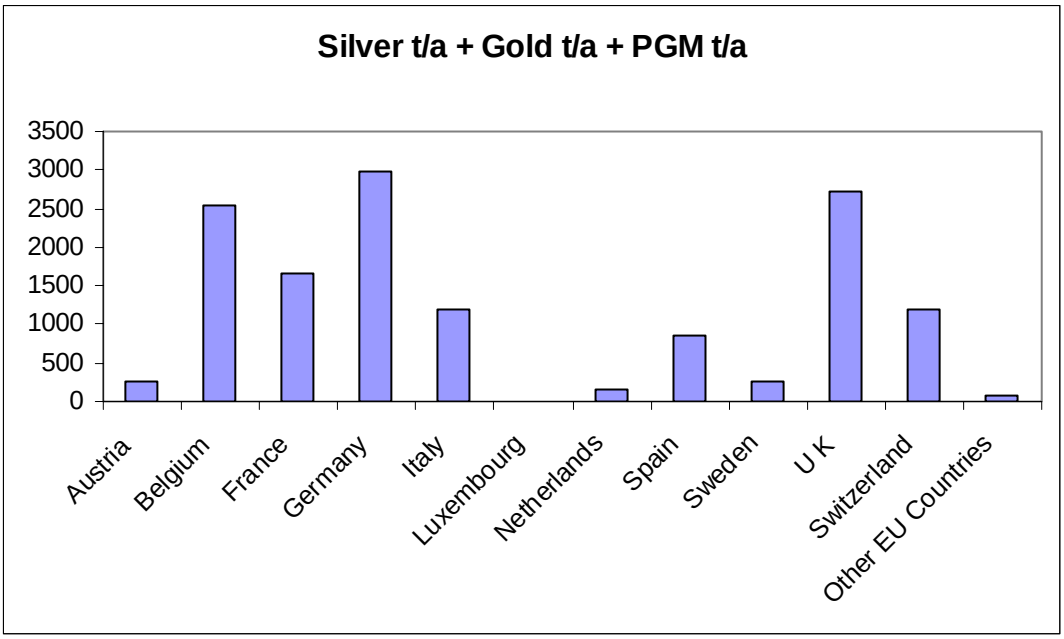


Figure 1.8: Total European precious metal refining capacity

The refinery capacity is approximately double the amount actually processed so that a rapid turn round of processed metal can be maintained.

Most of the precious metals are fairly easily fabricated either as pure metals or as alloys. Gold in particular is usually turned into specific alloys for jewellery or dental purposes in order to improve its wear-resistance or colour. Because of the high intrinsic value and the wide range of forms and alloys required, such metals are usually fabricated or processed in relatively small quantities compared with base metals. One of the few precious metal products manufactured in tonnage quantities is silver nitrate for the photographic industry.

European demand for precious metals is high. The jewellery trade has the highest consumption of gold and the photographic trade for silver. The highest consumption of platinum is in the production of auto catalysts. Other principal uses are in chemicals, dentistry and investment such as coinage. The demand in 1996 for precious metals is shown below.

	Silver t/a	**Gold t/a**	**PGM t/a**
Total European Demand	5710	881	85
Total World Demand	19600	2621	360

Table 1.16: Precious Metal Demand 1996

1.6.4 Production sites

The principal precious metals refiners and fabricators of the EU operate on an international scale and are world leaders in their field. Prominent names are Degussa and Heraeus in Germany and Johnson Matthey in the United Kingdom. The US precious metals firm, Engelhard Corporation, has been operating in the EU for a number of years and in late 1994 announced a joint venture with the French precious metals company CLAL.

Major EU base metal refiners with significant precious metal involvement include Union Minière in Belgium, Norddeutsche Affinerie in Germany, Outokumpu in Finland and Boliden in Sweden.

1.6.5 Environmental issues

The EU precious metal refineries form an advanced technology, high performance industry that is very strongly focused on research and development. The processes often use hazardous reagents such as HCl, HNO_3, Cl_2 and organic solvents. Advanced processing techniques are used to contain these materials and the small scale of production allows these techniques to be used effectively to minimise and abate potential emissions. This encompasses not merely new uses for the precious metals but also the discovery of techniques for economising the quantities of precious metals used in existing applications. The raw materials are subject to intensive sampling and assay and any process wastes are analysed to the same standard.

The recovery of these metals from secondary raw materials is particularly important and many of these materials are classified as wastes from other industries. There are delays in moving raw materials because of the Trans-boundary Shipment of waste legislation and this can be an obstacle to recycling.

1.7 Mercury

1.7.1 General

Mercury is the only metal that is liquid at room temperature and has the lowest fusion and boiling points of all metals. It also has a high electrical conductivity and these features are used in a variety of applications such as electrical switch-gear and battery production. Mercury forms alloys easily with a number of other metals and these are known as Amalgams, which are extensively used in dentistry. The major use of mercury is as a flowing cathode in the Chlor-Alkali process. This process exploits mercury's high conductivity and the formation of an amalgam with sodium.

Mercury is characterised by the toxicity of the metal and its' vapour and the extreme toxicity of some of its' compounds. The result is that mercury is being replaced by alternative materials in many of its' uses and so the demand and production of mercury has declined rapidly. There are implications in the future as it is likely that some existing inventories of mercury will come on the market or may even become wastes.

1.7.2 Sources of materials

Mercury appears in nature in the form of cinnabar (sulphide of mercury), which is associated with very hard gangues such as the quartzite and the basalts. It is also present in the form of other compounds such as oxides, sulphates, chlorides or selenides. These are rare and are always associated with the cinnabar and generally have a low relevance. There are exceptions such as livinstonite (HgSbS), which has been used in Mexico. The quality of primary ores varies considerably from 0.1% mercury to more than 3%.

Other sources of mercury are the ores and concentrates of other metals such as copper, lead and zinc etc. Mercury is produced from the purification of gases emitted during the production of these metals. Mercury is also recovered from secondary materials such as dental amalgam and batteries and it is also obtained from the refining of oil.

1.7.3 Production and consumption

The decomposition of the cinnabar is complete at temperatures of 600º C shown by the formula below. Mercury metal is condensed at room temperature. The heating can be carried out in either "Herreschoff", "Muffle" or rotating furnaces. The last two are not frequently used.

$$\mathbf{HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2}$$

Source	Mercury content in the ore [%]	Production [t/a]
Almaden, Spain	> 3	390
Mc Dermitt, USA	0.5	
Nikitovska, Ukraine	0.1	

Table 1.17: Sources of mercury

In the case of rich ores, above 2% mercury, pre-treatment by crushing and grading is only required and the crushed ore can then be fed directly into the furnace. In the case of poor ores with 0.5% mercury, differential flotation is used to separate the silica rock to obtain

concentrates with an average mercury content of 70%. For minerals below 0.1% of mercury, the ore is roasted after crushing. Furnaces of large capacity (1000 t/day) are used.

Mercury production from the production of other non-ferrous metals in Europe for 1997 is estimated at 350 tonnes. These processes generally produce mercury or calomel in the range 0.02 to 0.8 kg of mercury per tonne of metal produced depending on the mercury content of the concentrate.

The decline in mercury production can be seen in the European production for 1960, 1970 and 1980.

Year	Production [t/a]
1960	4250
1970	3700
1980	1100

Table 1.18: Production of mercury in Western Europe

1.7.4 Environmental issues

The toxicity of mercury and its compounds is a significant factor. Mercury in the environment can interact with various organic compounds to produce very toxic organo-mercury compounds. Current legislation is therefore imposing more stringent standards on the industry to prevent emissions, to curtail its' use in various processes and to remove mercury from the environment.

Mercury is a List 1 Substance under the 76/464 Directive on Pollution covered by the section Dangerous Substances Discharged to the Aquatic Environment of the Community. Directive 84/156 set EU wide discharge limit values for mercury.

1.8 Refractory Metals

1.8.1 General

The term refractory metals refers to a group of metals (in some cases rare earth metals) that can mostly be characterised by the same physical properties. These properties, are for the majority of refractory metals, a high melting point, high density, special electrical properties, inertness and in particular, the ability to confer in small additions to steel and other metals exceptional increases in physical performance. Selected physical properties of some refractory metals are shown below.

Metal	Symbol	Atomic Number	Atomic Mass	Melting Point [ºC]	Boiling Point [ºC]	Density [g/cm^3]
Chromium	Cr	24	51.99	1857	2672	7.19
Manganese	Mn	25	54.94	1220	2150	7.44
Tungsten	W	74	183.85	3410	5900	19.3
Vanadium	V	23	50.94	1929	3450	6.11
Molybdenum	Mo	42	95.94	2610	5560	10.22
Tantalum	Ta	73	180.95	2996	5425	16.65
Titanium	Ti	22	47.88	1725	3260	4.5
Niobium	Nb	41	92.90	2468	4927	8.57
Rhenium	Re	75	186.2	3180	5900	21.02
Hafnium	Hf	72	178.4	2230	4602	13.09
Zirconium	Zr	40	91.22	1857	3580	6.5

Table 1.19: Physical properties of refractory metals

Refractory metals and hardmetal powders are used for a wide range of industrial applications. Chromium metal is important in steel alloying and as a metal coating in the galvanic industry. Among a variety of other uses like steel alloying, manganese is the key component of certain widely used aluminium alloys and is used in oxide form in dry cell batteries [tm 174, T.S. Jones USGS 1997]. The largest use of tungsten is as cemented carbides, which are also called hardmetals. Cemented carbides are wear resistant materials used by the metalworking, mining and construction industry. Tungsten metal wires, electrodes, and /or contacts are used in lighting electronic, heating and welding applications [tm 175, K.S. Shedd USGS 1997]. Molybdenum finds significant usage as a refractory metal in numerous chemical applications, including catalysts, lubricants, and pigments[tm 176, J.W. Blossom USGS 1997]. Tantalum and its twin element niobium as used as tantalum and niobium powder and carbides. Tantalum powder is mainly used for the production of tantalum capacitors.

Niobium and columbium are synonymous names for the same element. Columbium was the first name given, and niobium was the name officially designated by the International Union of Pure and Applied Chemistry in 1950 [tm 172, L.D. Cunningham USGS 1997]. As a metal, titanium is well known for corrosion resistance and for its high strength-to-weight-ratio. However, approximately 95% of titanium is consumed in the form of titanium dioxide (TiO_2), a white pigment in paints, paper, and plastics [tm 177, J. Gambogi USGS 1997]. Rhenium is used in petroleum-reforming catalysts for the production of high-octane hydrocarbons, which are used in the production of lead free gasoline [tm 178, J.W. Blossom USGS 1997].

Zirconium is the 18th most abundant element in the Earth's crust with an average crystal abundance of 165 parts per million. Martin-Heinrich Klaroth discovered the element in 1789 by analysing zircon. Hafnium free zirconium is used as cladding for nuclear fuel rods. Commercial grade zirconium, unlike nuclear grade, contains hafnium and is used in the chemical process industries because of its excellent corrosion resistance. Hafnium is a bright silver, ductile, lustrous metallic element with a very high melting point. Hafnium metal was first produced in 19925 by Anton Edward van Arkel and Jan Hendrik de Boer by passing hafnium tetrachloride

over a tungsten filament. Hafnium is used in nuclear control rods because of its high thermal neutron absorption cross section [tm 179, J.B. Hedrick USGS 1997]. Other applications of refractory metals include the use as mixing elements for the production of metal containing ceramics.

Due to their refractory nature the metals are sometimes processed in different ways from more common metals. The production generally requires hydrometallurgical methods for extraction and purification [tm 8, HMIP 1993] and hydrogen reduction and carburisation for the production of hardmetal powder and hardmetal carbides. The crude refractory metals and metal powders often need powder metallurgical techniques in order to produce finished or semi-finished products.

Processes for the manufacturing of refractory metals that includes the production of hardmetal powder and metal carbides will cover the metals chromium, manganese, tungsten, vanadium, molybdenum, titanium, tantalum, niobium, rhenium as well as the production of zirconium and hafnium.

1.8.2 Sources of materials

Refractory metals can be produced from a wide range of primary and secondary raw materials. Refractory metals are produced from primary raw materials by hydrometallurgical treatment of oxidic and sulphide ores and concentrates and further hydrogen reduction and carburisation in order to produce cemented carbides.

The production from secondary raw material is normally based on hardmetal scrap and residues from other production processes like spent catalysts. The fact that recycling plays an important role can be demonstrated by the point that about 30% of the world tungsten supply is produced from secondary raw materials. The tungsten processing industry is able to treat almost every kind of tungsten containing scrap and waste to recover tungsten and, if present, other valuable constituents.

The following table gives an overview about the most important primary and secondary raw materials that are used for the production of refractory metals. It provides also information about the mineral deposits within the European Union.

A number of other raw materials such as coke, coal, charcoal, silicon, aluminium, calcium and magnesium as reducing agents are also used. Different e.g. sulphuric acid chemicals are needed for leaching, purification, precipitation, ion exchange and electrolytic operations.

Metal	Primary raw material (Resources)				Secondary raw material
	Minerals	Content	Other metals	Deposits within the EU	
Chromium	Chromite	Cr < 50%	Fe, Mg, Al	Finland and Greece	• Chromium scrap
Manganese	Pyrolusite Braunite Manganite Psilomelane	Mn 63% Mn 66% Mn 62% Mn 45 - 60%	Si Ba	Greece [2] and Italy [2]	•
Tungsten	Wolframite Scheelite Ferberite Hübnerite	WO_3 76% WO_3 80% WO_3 76% WO_3 76%	Fe, Mn Ca Fe Mn	Austria, France, Portugal and UK	• Tungsten scrap (grinding wheel swarf and dust) • Hardmetal scrap
Vanadium	Titanomagnetite[3] Montroseite Corvusite Roscoelite	V 1.5% V 45% V 40% V < 14%	Fe, Al, Ti, Cr Fe Al, Si		• Boiler residues • Fly ashes from incinerators • Spent catalysts from the petrochemical and chemical industry • Waste salts from the production of alumina
Molybdenum	Molybdenite Wulfenite Powelite Ferrimolybdite Chalocpyrite[4]		Re Pb Ca, W Fe Cu		• Molybdenum containing spent catalysts from petroleum refining
Titanium	Rutile Ilmenite Leucoxene TiO_2 rich slag from ilmenite	TiO_2 94% TiO_2 < 70% TiO_2 80%			• Titanium scrap mostly from the production of semi-finished products • Titanium swarf
Tantalum	Tantalite Wodginite Microlite Columbite (Cassiterite)[5]	Ta_2O_5 42 - 84% Ta_2O_5 60 - 70% Ta_2O_5 1 - 40%	Fe, Mn, Nb Nb,Sn,Mn,Fe Na,Ca,Nb Fe,Mn,Nb		• Unoxidised metallic tantalum scrap • Tantalum anodes • Capacitors • Sintered pellets • Oxidised tantalum scrap related with other oxidised metals • Tantalum anodes coated with oxidised manganese
Niobium	Tantalite Columbite Microlite	Nb_2O_5 2 - 40% Nb_2O_5 40 - 75%	Fe, Mn, Ta Fe, Mn, Ta Na, Ca, Ta		• Hardmetal scrap
Rhenium	Molybdenite		Mo		• Platinum-rhenium catalysts used in the petroleum industry
Zirconium	Zircon [6]		Hf		
Hafnium	Zircon [6]		Zr		

Notes:
[1] The list contains not all possible raw materials, it only provides an overview of the most important material sources.
[2] The manganese deposits in Greece and Italy contain low-grade minerals and have been used only from time to time.
[3] The vanadium-bearing titanomagnetite deposits are of magmatogenic origin and occur in many parts of the world [tm 107, Ullmanns 1996]. From the titanomagnetite ore a vanadium slag can be produced, which is the first source to produce vanadium compounds.
[4] A copper-molybdenum sulphide concentrate which is used as a secondary ore.
[5] The production of tin from cassiterite ore led to a tantalum and niobium containing slag, which is a main raw material source of tantalum and niobium production
[6] Zirconium and Hafnium sometimes are by-products from heavy sand deposits, which always contain titanium and other rare earth metals.

Table 1.20: Primary and secondary raw materials for the production of refractory metals

1.8.3 Production and consumption

The World European refractory metal production and market is very sensitive to the political and economic situation of the raw material producing countries. The world consumption of primary tungsten for instance was strong in 1997 and remained well above world mine production. An estimated one-third of world supply was from tungsten mineral released from stockpiles in Russia and Kazakhstan The stockpile releases have maintained an oversupplied market and have kept the price of primary tungsten below the operating cost of most mines. As a result, many mines have closed, and world tungsten production capacity has fallen to around 75% of world consumption. Also China continues to be a strong competitor in case of increasing their refractory metal production. However, due to the advantageous properties of refractory metals and the growing understanding how to use refractory metals the production will increase at least on a long-term basis. Future consumption of tungsten cemented carbides for instance, the largest end-use sector is estimated to increase by more than 5% on the 1998 basis [tm 175, K. B. Shedd USGS 1997]. The world production of chromium metal is presented in the following table.

Country	Production capacity [t/a]
Brazil	500
China	4000
France	7000
Germany	1000
India	500
Japan	1000
Kazakhstan	1000
Russia	13000
United Kingdom	10000
USA	3000

Table 1.21: World chromium metal production capacity
[tm 173, J.F. Papp USGS 1997]

1.8.4 Production sites

The production of refractory metals in the European Union is based on a limited number of companies. Mainly two major companies for instance produce chromium metal. These are London and Scandinavian Metallurgical Co Limited who operate a new modern chromium plant built in 1997, and Delachaux in France who just reported the completion of its chromium metal plant in Valenciennes.

The following companies, Kennametal Hertel AG, Widia GmbH and HC Stark GmbH in Germany, Treibacher Industrie AG and Plansee AG in Austria, Sandvik and Seco Tools in Sweden and Eurotunstène Poudres in France [tm 182, ITIA 1999] are producing tungsten metal powder and carbides in Europe.

The companies mentioned above for the production of tungsten metal powder produce some other refractory metals. An overview of the worlds largest tantalum and niobium producing companies and their products is shown in table 1.22. Unfortunately there is no information on Chinese producers available and therefore missing in the table.

Country	Company	Products (N 1)
Austria	Treibacher Chemische Werke AG	Nb and Ta oxide/carbide, FeNb, NiNb.
Brazil	Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineracao (CBNM	Nb oxide/metal, FeNb, NiNb.
	Cia. Industrial Fluminense (N 2)	Nb and Ta oxide.
	Mineracao Catalao de Goias S.A. (Catalao)	FeNb.
Canada	Cainbior Inc., and Teck Corp. (Niobec)	FeNb.
Estonia	Silmet	Nb oxide/metal.
Germany:	Gesellschaft Fur Elektrometallurgie mbH (GFE) (N 2) H.C. Stark GmbH & Co. KG	FeNb, NiNb. Nb and Ta oxide/metal/carbide, K-salt, FeNb, NiNb, Ta capacitor powder.
Japan	Mitsui Mining & Smelting Co.	Nb and Ta oxide/metal/carbide.
	Showa Cabot Supermetals (N 3)	Ta capacitor powder.
	H.C. Stark-V Tech Ltd. (N 4)	Ta capacitor powder.
Kazakstan	Ulba Metallurgical	Ta oxide/metal.
	Irtysh Chemical & Metallurgical Works	Nb oxide/metal.
Russia	Solikamsk Magnesium Works	Nb and Ta oxide.
Thailand	H.C. Starck (Thailand) Co. Ltd. (N 4)	K-salt, Ta metal.
United States	Cabot Corp.	Nb and Ta oxide/metal, K-Salt, FeNb, NiNb,
		Ta capacitor powder.
	H.C. Starck Inc. (N 5)	Nb and Ta metal, Ta capacitor powder.
	Kennametal, Inc.	Nb and Ta carbide.
	Reading Alloys, Inc.	FeNb, NiNb.
	Shieldalloy Metallurgical Corp. (N 2)	FeNb, NiNb.
	Wah Chang (N 6)	Nb oxide/metal, FeNb, NiNb.
	H.C. Starck-TTI, Inc. (N 4)	Ta capacitor powder.

Notes:
(N 1) Nb, niobium; Ta, tantalum; FeNb, ferroniobium; NiNb, nickel niobium; K-salt potassium fluotantalate; oxide, pentoxide.
(N 2) A wholly owned subsidiary of Metallurg Inc., New York-.
(N 3) A joint venture between Showa Denko and Cabot Corp.
(N 4) A subsidiary of H.C. Starck GmbH & Co. KG.
(N 5) Jointly owned by Bayer USA and H.C. Starck GmbH & Co. KG.
(N 6) A subsidiary of Allegheny Teledyne Inc.

Table 1.22: Principal world producers of niobium and tantalum producers [tm 172, L.D. Cunnigham USGS 1997]

1.8.5 Environmental issues

The main environmental impact by producing refractory metals is metal containing dust and hardmetal powder as well as fume from the smelting processes for instance by producing chromium metal. Dust emissions occur from storage, handling of raw materials and products and the furnace operation, where both stack and fugitive emissions play an important role.

The use of hydrogen as a reducing agent contains the possible risk fire hazards. Hydrogen fluoride, which is used in several processes, is highly toxic and needs therefore to be handled very carefully to avoid any health problems for the plant staff. Another environmental impact of the production of hardmetals is the high radioactive level of some raw materials (e.g. Pyrochlore), and the toxicity of metal compounds such as cobalt and nickel.

Process residues and by-products are slag, metal containing sludge, filter dust and spent refractories. These materials are already recycled and reused to a large extent where it is possible. Due to the radioactive levels of several raw materials, residues of such metal processes might be radioactive.

Water emissions are produced from cooling, granulation and other process and site related effluents. An important issue is the wastewater that is generated by wet cleaning abatement systems.

The emissions to air, water and soil and therefore the environmental impact is relatively low compared with other sectors of the non-ferrous metal industry. This is due to the small quantities of refractory metals produced and the high value of these metals. This makes it very important to collect, filter and recycle as much as possible from an economic point of view. The treatment of small off-gas volumes is also less difficult because high performance bag filters for instance may advantageously be used.

1.9 Ferro-Alloys

1.9.1 General

Ferro-alloys are master alloys containing some iron and one or more non-ferrous metals as alloying elements. Ferro-alloys enable alloying elements such as chromium, silicon, manganese, vanadium, molybdenum etc. to be safely and economically introduced into metallurgical processes, thus giving certain desirable properties to the alloyed metal, for instance to increase the corrosion resistance, hardness or wear resistance.

Their importance grew with progress of steel metallurgy, which implied more diversified alloying elements, in better controlled quantities, in purer steel. The ferro-alloy industry became a key supplier to the steel industry.

The ferro-alloys are usually classified in two groups:

- Bulk ferro-alloys (ferro-chrome, ferro-silicon together with silicon-metal, ferro-manganese and silico-manganese), which are produced in large quantities in electric arc furnaces;
- Special ferro-alloys (ferro-titanium, ferro-vanadium, ferro-tungsten, ferro-niobium, ferro-molybdenum, ferro-boron and ternary/quaternary alloys) which are produced in smaller quantities, but with growing importance.

Bulk ferro-alloys are used exclusively in steel making and steel or iron foundries. The uses of special ferro-alloys are far more varied, and the proportion used in steel making has diminished over recent years in favour of those used in the aluminium and chemical industries, especially silicon products. The following figures presents the use of ferro-alloys, bulk and special ferro-alloys as a breakdown by sector for 1994.

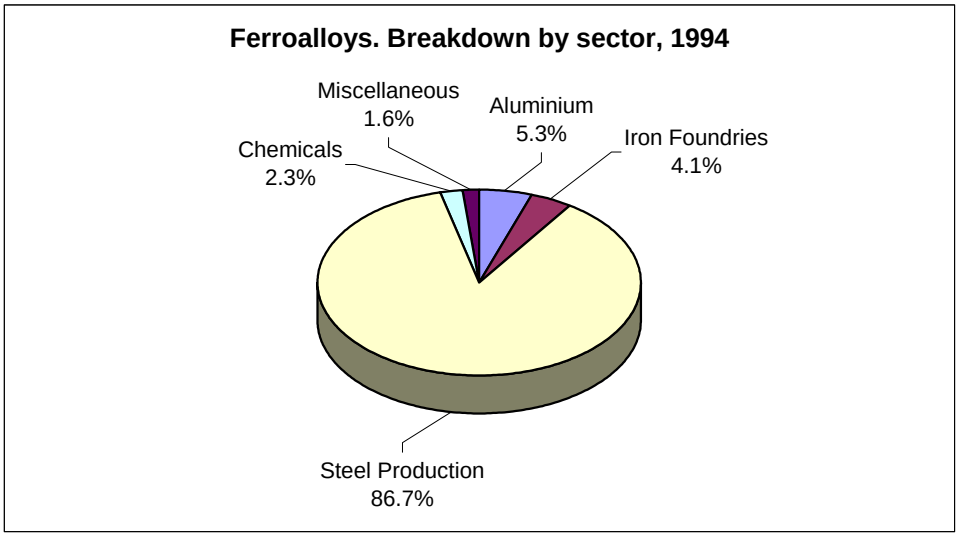
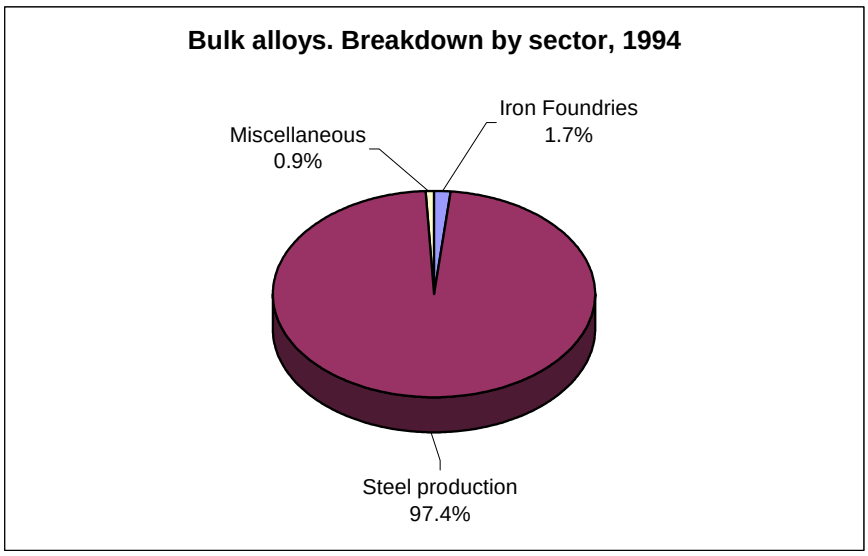


Figure 1.9: Use of ferro-alloys in different industrial sectors in 1994
[tm 36, Panorama 1997]



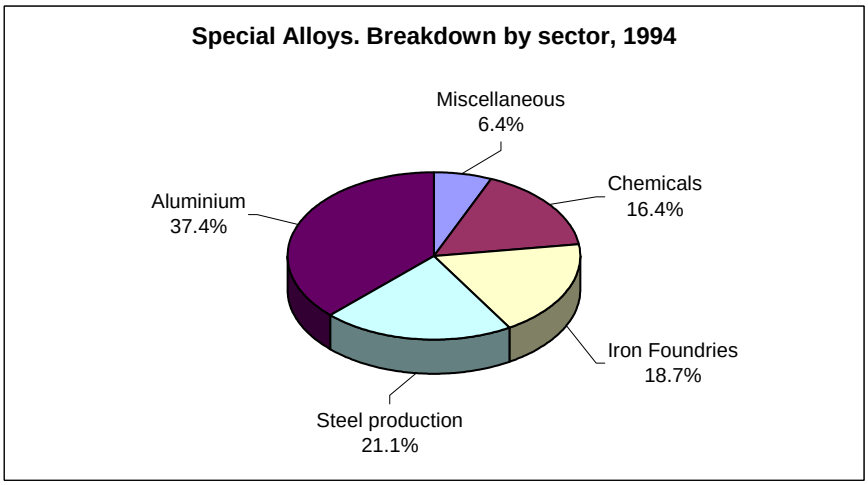


Figure 1.10: Use of bulk- and special ferro-alloys in different industrial sectors in 1994 [tm 36, Panorama 1997]

1.9.2 Sources of material

The raw materials (alloying elements) for the production of ferro-alloys are either mined for themselves (quartzite for silicon, chromite for chrome…) or by-products of another production (e.g. molybdenite from copper mining). Of course the two sources can exist simultaneously.

They can also be recovered from scrap, which is most often the case for the iron share of the composition, which comes from iron and steel scrap, but also for the alloying element itself, titanium for example. Residues from steel mills like electric arc furnace and converter filter dust, as well as shot blasting and grinding dust is an important secondary raw material with increasing significance. The main raw material sources and mineral deposits for the alloying elements are:

- Chromite that is concentrated in two big deposits, which are mainly located in South-Africa and Kazakhstan. Smaller deposits are found in other places in the world, and especially in Europe (Finland, Turkey, Albania, Greece);
- Raw material to produce ferro-silicon and silicon-metal is available everywhere in the world, although not all sources allow the production, under economic and quality conditions, of all the ranges of silicon alloys;

- Manganese containing ore is mainly found in South Africa, Ukraine, Gabon and Australia. Smaller occurrences are found in Brazil, India, Mexico and Burma. The quality (content of manganese and level/nature of the impurities) of the ore can influence greatly the economic of the ferro-alloy production;
- The special alloying elements are very often concentrated in few countries (molybdenum in North America, Chile and China; niobium in Brazil) and prices and availability are very sensitive to economic conditions.

1.9.3 Production and consumption

Over the last 15 to 20 years, the world pattern of the ferro-alloy market has deeply changed:

- The consumption of the developing countries has vastly increased with the development of their steel production;
- Their production has even more increased because they have taken a growing share of the traditional markets of the industrialised countries, where the steel production was stagnant or growing at a slow rate.
- The ferro-alloy industry is facing a growing proportion of imports, at first from the new industrialised countries and in recent years from the countries of East Europe and the CIS.

As a consequence, EU ferro-alloy production has been submitted to a difficult competition that results in a decreasing trend of the total amount of ferro-alloys produced. Although the last years showed some stabilisation, even a slightly increase of the production, the European industry remains very sensitive. The actual production rate of bulk ferro-alloys in the EU expressed in tonnes per year is shown in the graphic below and by the table on the next page. Information's on the production figures are taken from [tm 180, M. Tenton USGS 1997] and have been supplied by the ferro-alloy expert group.

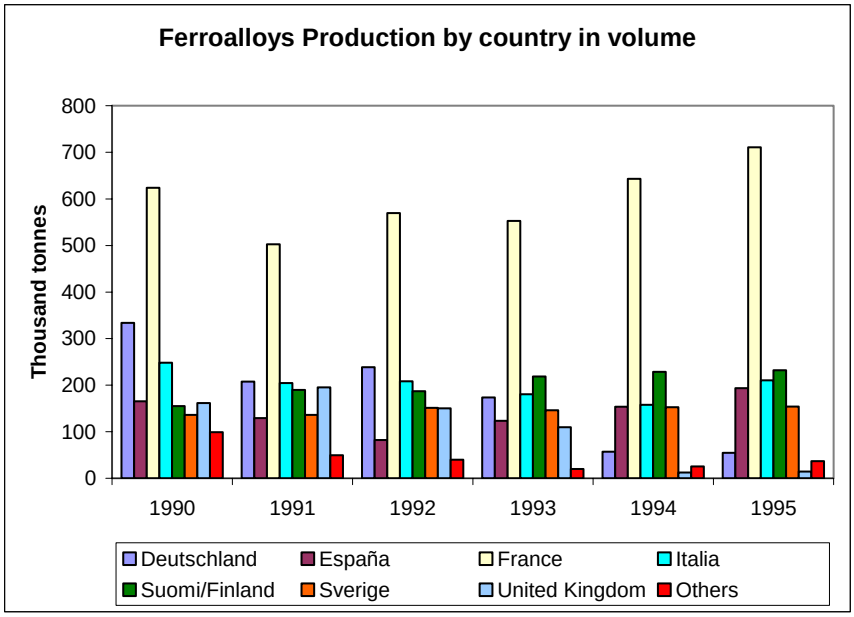


Figure 1.11: Production of bulk ferro-alloys in Europe
[tm 36, Panorama 1997]

The total European production of bulk ferro-alloys split into the different alloys and the furnaces where they are being produced is seen in the following table. The figures presented might not give the exact production capacities and should be seen more like an indication

Production	1993	1994	1995	1996	1997
Austria: Electric furnace:					
Ferronickel 1/	8000	5250	6200	5000	5000
Other e/	5900	5900	5900	5900	5900
Total	13900	11150	12100	10900	10900
Belgium: Electric furnace, ferromanganese e/	25000	25000	25000	25000	25000
Finland: Electric furnace, ferrochromium	218370	229000	232300	236100r/	236652 6/
France:					
Blast furnace, ferromanganese	300000	294000	384000 r/	337000 r/	326000
Electric furnace:					
Ferromanganese	57000	66200	46000 r/	65000 r/	60000
Ferrosilicon	84000	111000	108000	130000 r/e/	130000
Siliconmanganese e/ 2/	80000	66000 r/	71000 r/	61000 r/	66000
Silicon metal	59000	66000	71450 r/	73800 r/	74000
Other e/	29000	20000	20000	20000	20000
Total e/	609000	623000 r/	664000 r/	687000 r/	676000
Germany: e/					
Blast furnace, ferromanganese 3/	100000	--	--	--	--
Electric furnace:					
Ferrochromium	16400 6/	17283 6/	21665 r/6/	25303 r/6/	25856 6/
Ferromanganese 4/	20000	20000	20000	20000	20000
Ferrosilicon	20000	20000	20000	20000	20000
Silicon metal	500	500	500	500	500
Other 5/	30000	30000	30000	30000	30000
Total	187000	87800	92200 r/	95800 r/	96400
Greece					
Ferronickel	10930	16190	17170	17800	17610
Iceland: Electric furnace, ferrosilicon	67375	66003	71410	70520 r/	71000
Italy: Electric furnace: e/					
Ferrochromium	53504 6/	22650 6/	51017 6/	29915 6/	11295 6/
Ferromanganese	17000	16000	20216 r/6/	25143 r/6/	16000
Siliconmanganese	50000	40000	103961 r/6/	100353 r/6/	100000
Silicon metal	10000	--	10000 r/	14000 r/	15000
Other 6/	12000	12000	12000	10000	10000
Total	143000	90700	197000 r/	179000 r/	152000
Norway: Electric furnace:					
Ferrochromium	80000	120000	148000 r/	108900 r/	145124 6/
Ferromanganese	226018	248648	213000 r/	215000 r/	215000
Ferrosilicon	399559	452984	474875 r/	462423 r/	470000
Silicomanganese	218566	197328	210000 r/e/	210000 r/e/	210000
Silicon metal	81000	92000	101000	110000 e/	110000
Other e/ 2/	14000	14000	15000	15000	15000
Total e/	1020000	1120000	1160000 r/	1120000	1170000
Spain: Electric furnace: e/					
Ferrochromium	2390 6/	2300 6/	1320 6/	805 6/	490 6/
Ferromanganese	40000	35000	25000	30000 r/	35000
Ferrosilicon	30000	25000	30000	30000	30000
Silicomanganese	35000	35000	50000	70000 r/	100000
Silicon metal	5000	3000	5000	5000	15000
Other e/ 10/	5000	4000	5000	5000	5000
Total e/	117000	104000	116000	141000 r/	185000
Sweden: Electric furnace					
Ferrochromium	127543	134076	130170	138110	101842 6/
Ferrosilicon	20381	21392	21970	21287 r/	22000
Total	147924	155468	152140	159397 r/	124000
Switzerland: Electric furnace					
Ferrosilicon	3000	--	--	--	--
Silicon metal	2000	--	--	--	--
Total	5000	--	--	--	--
United Kingdom:					
Blast furnace, ferromanganese	45000	--	--	--	--
Electric furnace, other e/	10000	--	--	--	--
Total e/	55000				

Notes: e/ estimated; r/ revised; 1/ Reported figure; 2/ Includes silicospiegeleisen, if any. 3/ Includes spiegeleisen, if any; 4/ Includes silicomanganese, if any; 5/ Includes ferrochromiumsilicon and ferronickel, if any; 6/ Series excludes calcium-silicon.

Table 1.23: European production of bulk ferro-alloys in tonnes per year [tm 180, M. Tenton USGS 1997]

The total world production capacity of bulk ferro-alloys split into the different alloys and the furnaces where they are being produced is seen in the following table. The figures presented might not give the exact production capacities and should be seen more like an indication.

Furnace type, 1/2/ and alloy type 3/	1993	1994	1995	1996	1997 e/
Grand total:	15700000 r/	16300000 r/	17700000 r/	17900000 r/	17600000
Of which:					
Blast furnace:					
Ferromanganese 4/	1210000	1010000	874000 r/	927000 r/	871000
Spiegeleisen 5/	12000	10000	9500	9500	9500
Other 28/	225000	230000	230000	220000	220000
Total, blast furnace	1450000	1250000	1110000 r/	1160000 r/	1100000
Electric arc furnace:					
Ferrochromium 6/	3270000 r/	3530000 r/	4550000 r/	4010000 r/	4470000
Ferrochromiumsilicon	62500	89500	90700	52200	50000
Ferromanganese 7/ 8/	2320000	2770000 r/	2780000 r/	3050000 r/	2900000
Ferronickel	755000 r/	772000 r/	964000 r/	923000 r/	913000
Ferrosilicon	4010000 r/	3830000 r/	4070000 r/	4370000 r/	4130000
Silicomanganese 8/ 9/	2740000 r/	2850000 r/	3010000 r/	3110000 r/	3000000
Silicon metal	564000	559000	588000 r/	649000 r/	662000
Other 10/	575000 r/	635000 r/	589000 r/	589000 r/	383000
Total, electric furnace	14300000 r/	15000000	16600000 r/	16700000 r/	16500000

Notes:
(tonnes, gross weight). e/ Estimated. r/ Revised.
1/ Production of manganese ferroalloys, ferrosilicon, and silicon metal began in 1996 for Saudi Arabia, but data for actual production were not available.
2/ To the extent possible, ferroalloy production of each country has been separated according to the furnace type from which production is obtained; production derived from metallo-thermic operation is included with electric furnace production.
3/ To the extent possible, ferroalloy production of each country has been separated to show the following individual major types of ferroalloys: ferrochromium, ferrochromiumsilicon, ferromanganese, ferronickel, ferrosilicon, silicomanganese, silicon metal, and spiegeteisen. Ferroalloys other than those listed that have been identified specifically in sources, as well as those ferroalloys not identified specifically, but which definitely exclude those listed previously in this footnote, have been reported as "Other." Where one or more of the individual ferroalloys listed separately in this footnote have been inseparable from other ferroalloys owing to a nation's reporting system, deviations are indicated by individual footnotes.
4/ Spiegeleisen, if any, for Germany is included with blast furnace ferromanganese.
5 lncludes ferrophosphorus and data contained in "Blast furnace: Other."
6/ Ferrochromium includes ferrochromiumsilicon, if any, for Japan, South Africa, and the United States.
7/ Ferromanganese includes silicomanganese, if any, for countries carrying footnote 12 on "Ferromanganese" data line. 3 I/ U.S. production under "Other."
8/ Includes silicospiegeleisen, if any, for France.
9/ Includes calcium-silicon, ferromolybdenum, ferrovanadium, and data contained in "Electric furnace:
10/ Other for each country indicated.

Table 1.24: World production of bulk ferro-alloys
[tm 180, M. Tenton USGS 1997]

Due to the technical and metallurgical developments and changes in the iron and steel production also the consumption pattern of ferro-alloys has changed, especially in the industrialised countries:

- A stagnant carbon steel production is increasingly produced in electric arc furnaces from scrap, which allow recovery of the alloying elements, reducing the relative consumption of ferro-alloys;
- A more efficient carbon steel production (continuous casting, for example) and a more advanced metallurgy led to a significant drop of the specific consumption of manganese (from 7 kg/tonne of steel, to 5 kg/tonne in 20 years) and of ferro-silicon (from 5 kg/tonne of steel, to 3.5 kg/tonne in 20 years).
- A growing need for metallurgically sophisticated alloying elements (niobium, molybdenum), and for treatment elements (calcium), led to an increased consumption of special alloys;
- An increasing production of stainless steel led to a significant increase of the consumption of chromium alloys (mainly high carbon ferro-chrome).

All taken into account, Western Europe consumption, has been more or less stagnant, around 4.2 millions tonnes/year, and its production went down from 4 millions tonnes to 3 millions tonnes over the last 10 years.

1.9.4 Production sites

There are a number of companies producing different ferro-alloys in about 60 industrial production sites in Europe. The largest European ferro-alloy producing countries are Norway for the production of bulk ferro-alloys and France and Spain especially for the production of manganese- and silicon-alloys. Finland is a major producer of ferro-chrome from a local chrome ore mine. In Sweden mainly ferro-chrome and ferro-silicon is produced. Special ferro-alloys like ferro-molybdenum, ferro-vanadium and ferro-titanium are produced in the UK, in Belgium, Austria and Germany.

1.9.5 Environmental issues

Production of ferro-alloys generally involves the use of electric arc furnaces and reaction crucibles into which natural products (e.g. quartz, lime, various ores, wood etc.) with relatively fluctuating physical compositions are loaded. Due to this, the main environmental impact by producing ferro-alloys is the emission of dust and fume from the smelting processes. Dust emissions occur as well from storage, handling and the pre-treatment of raw materials where fugitive dust emissions play an important role. Depending on the raw material and the process used other emissions to air are SO_2, NOx, CO-gas CO_2, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), VOCs, and volatile metals. The formation of dioxins in the combustion zone and in the cooling part of the off-gas treatment system (de-novo synthesis) may be possible.

Process residues and by-products with a significant amount is slag, filter dust and sludge and spent refractories. These materials are already recycled and reused to a large extent where it is possible. Rich slag, that means slag with a relatively high proportion of metal oxides, is used as raw material in other ferro-alloy productions. For instance rich slag from the production of ferro-manganese is one of the most important raw materials for the production of silico-manganese.

Water emissions are produced from cooling, granulation and other processes and site related effluents. The wastewater generated by a wet cleaning abatement system plays also an important role.

The ferro-alloys industry, whose basic tool is an electric arc furnace in which metal oxides are reduced by carbon, is a major consumer of energy and a producer of carbon dioxide (CO_2). It has therefore, always regarded reduction of energy consumption as a vital priority. The laws of thermodynamics, which govern the reactions used, limit the reduction of energy necessary for the smelting process. The reduction of the overall energy consumption is therefore in most cases only possible by using an efficient energy recovery system. The recovered energy can be transferred into electrical energy or used as heat for various purposes. CO-rich off-gas from closed furnaces can as well be used as secondary fuel or raw material for chemical processes. The recovery of energy reduces the use of other natural energy resources and therefore the impact of global warming.

1.10 Alkali and Alkaline Earth Metals

1.10.1 General

Alkali metals, which belong chemically to the first group of the periodic table of the elements includes metals such as lithium, sodium, potassium, as well as the extremely rare radioactive substance - francium. Alkali metals are characterised by their low melting point and density. They have a silvery-white colour and are softer than other metals. Alkali metals have only one single, highly mobile electron in the outermost shell. Due to this fact alkali metals are highly reactive especially with oxygen or water where they also can react violently by producing gaseous hydrogen and heat.

Alkaline-earth metals resemble alkali metals in several ways but they react less vigorously with water. Alkaline metals are elements in the second group of the periodic table. In order of their increasing atomic number and their metallurgical and technical importance, they are magnesium, calcium and strontium.

1.10.2 Sources of materials

Sodium as sodium compounds and metal are widely used in industry for manufacturing of chemicals and pharmaceuticals, in metallurgical processes and a variety of other everyday products. Sodium metal is commonly produced by the electrolysis of fused sodium chloride.

Lithium metal is produced in a very similar way to sodium metal. The production occurs by the electrolysis of a molten eutectic mixture of lithium chloride and potassium chloride at about 450 ºC in a Downs cell.

Potassium, which was discovered in 1807 by the English chemist Humphry Davy occurs in many silicate rocks and minerals, where the major commercial source is salt deposits. Potassium metal is silvery-white in colour and was the first metal to be isolated by electrolysis. On industrial scale potassium metal will only be produced by the reduction of potassium chloride with sodium metal.

Like potassium, Humphry Davy discovered magnesium as a metallic element in 1808. It is a silvery–white ductile chemically active metal that depends to the group of alkaline metals. Magnesium can be produced either by electrolysis of magnesium chloride based on raw material as dolomite and sea water, magnesite, carnalite or brines or from dolomite that will be reduced by ferro-silicon and/or aluminium in a thermal reduction process. Magnesium will also be recovered and produced as secondary magnesium from a wide range of magnesium containing residues and metallic magnesium scrap.

The majority of magnesium is used in aluminium alloying, while the fastest rate of growth is experienced in the use of magnesium alloys in die casting of parts for use wherever the light weight is of importance, e.g. in the automotive industry. Another large area of application is steel desulphurisation using magnesium powder The increasing use of secondary magnesium residues for steel desulphurisation is reducing the growth in the production of primary magnesium powder. The world use of magnesium metal in the different markets is shown below [tm 1,HMIP 1993]

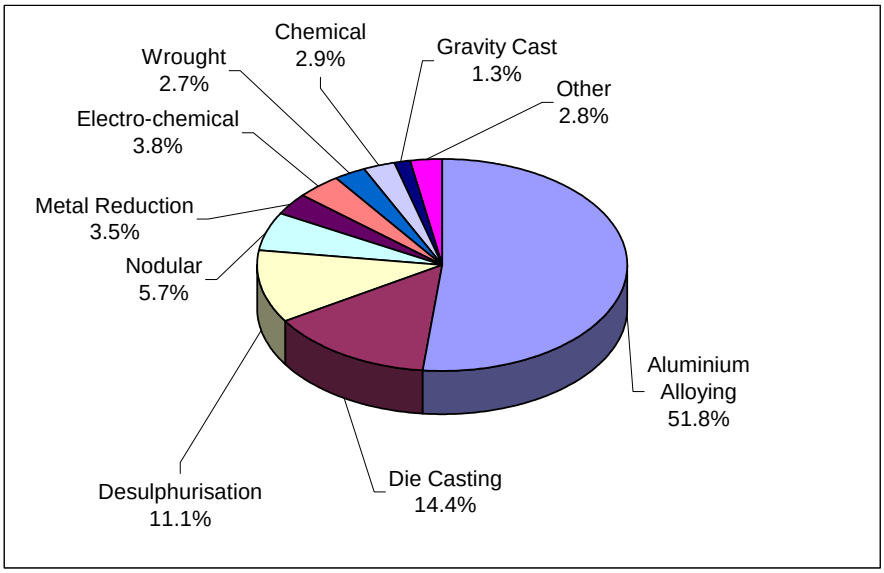


Figure 1.12: World use of magnesium metal

Calcium and strontium metal are used for a variety of purposes. Calcium as an alloying element improves the quality of steels especially the mechanical properties like formability, drawing and machinability. Because of its strong ability to form oxides and sulphites calcium is important in the production of ultraclean steel. Calcium metal may also be used for lead de-bismuthation. Strontium metal is needed in aluminium refining as well as for the rafination of steel slag.

1.10.3 Production and consumption

The production of alkali- and alkaline metals especially for the production of sodium, lithium, calcium and strontium metal is related to only a few companies. The world capacity for primary magnesium productions in the order of about 400000 tonnes per year, where the European production is about 57000 tonnes per year. The following tables gives an overview about the primary magnesium production capacity and the world wide produced amounts of primary and secondary magnesium by country [tm 189, D. Kramer, USGS 1997].

Continent and country	Capacity	Number of producers
North America:		
Canada	49000	2
United States	80000	2
Europe:		
France	17000	1
Kazakhstan (N 3)	10000	1
Norway	35000	1
Russia (N 3)	45000	2
Serbia and Montenegro	5000	1
Ukraine (N 3)	24000	1
Others		
China	~150000 - 200000	~200
India	900	1
Brazil	10000	1
Israel	27500	1
World total (N 1,2)	503400	~215

Notes:
N 1 Includes capacity at operating plants, as well as at plants on standby basis.
N-2 Data are rounded to three significant digits; may not add to totals shown.
N 3 Excluding magnesium production capacity that is used exclusively for titanium production.

Table 1.25: World primary magnesium production capacity by country

Country	1993	1994	1995	1996	1997 e/
Primary production:					
Brazil e/	9700	9700	9700	9000	9000
Canada e/	23000	28900	48100	54000	57700
China e/	11800	24000	93600	73100 r/	92000
France	10982	12280	14450	14000 e/	12000
Israel	-	--	-	-	8000
Japan	7471	3412	-	--	--3/
Kazakstan e/	2000	- 3/	9000 r/	9000 r/	8972 3/
Norway	27300	27635	28000 e/	28000 r/ e/	28000
Russia e/ 4/	30000	35400	37500	35000	39500
Serbia and Montenegro	- e/	-	2560	2500 e/	2500
Ukraine e/	14900	12000	10000 r/	10000 r/	10000
United States	132000	128000	142000	133000	125000 3/
Total	269000	282000	395000 r/	368000 r/	392000
Secondary production:					
Brazil e/	1600	1600	1600	1600	1600
Japan	13215	19009	11767	21243 r/	22797 3/
USSR e/ 5/	6000	5000	6000	6000	n.a.
United Kingdom e/ 6/	1000	1000	1000	1000	1000
United States	58900	62100	65100	70200 r/	80200 3/
Total	80700	88700	85500	100000 r/	106000

Notes:
1/ World totals and estimated data are rounded to three significant digits; may not add to totals shown.
2/ Table includes data available through July 22, 1998.
3/ Reported figure.
4/ Includes secondary.
5/ Dissolved in December. 1991; however, information is inadequate to formulate reliable estimates for individual countries of the former USSR.
6/ Includes alloys.
r/ revised
e/ estimated

Table 1.26: Produced amounts of primary and secondary magnesium in tonnes per year

1.10.4 Production sites

There are only a few production sites of sodium, lithium and potassium within the European Union. Sodium metal is produced by Associated Octel, a company located in the United Kingdom and a company who operates a sodium production in France. For the production of primary magnesium there are two companies in Europe. Hydro magnesium (NHM) operates an electrolytic magnesium plant in Porsgrunn, Norway, based on dolomite and seawater as raw material. Pechiney Électrométallurgie (PEM) operates a thermal reduction plant in Marignac in France, based on the Magnetherme process being a Pechiney developed process. There are some mostly smaller companies within the European Union producing secondary magnesium. In the European Union only one plant each produces calcium and strontium metal. Both plants are operated by Pechiney Électrométallurgie (PEM) in its factory at La Roche de Rame in France.

1.10.5 Environmental issues

The main environmental input by producing alkali and alkaline metals are air and water emissions. The generation of air emissions is due to dusty nature of some processes and unit operations that are used in the alkali and alkaline metal production. For instance unloading,

crushing and calcining of raw materials are related to the generation of dust. Another main environmental issue is the emission of chlorine and chlorine related compounds like chlorinated hydrocarbons and dioxins. Chlorinated hydrocarbons and dioxin are mainly emitted in the chlorination process that is used in the electrolysis of magnesium. These pollutants need to be removed from the off-gas, which can be done by using a wet-cleaning system. This consequently results in pollulated washing water that itself needs an efficient wastewater treatment. Emissions to water are also be produced be washing the filter cake from a sodium process. To prevent the magnesium metal from re-oxidation by the surrounding air, sulphur-hexafluoride (SF_6) is used in the casting equipment, where it is also emitted to the atmosphere.

1.11 Nickel and Cobalt

1.11.1 Nickel

1.11.1.1 General

Nickel [tm 36, Panorama 1997; tm 94, Nickel Expert Group 1998] is a silver white metal with typical metallic properties. Although it was only discovered as a metal in 1751 its alloys have been used for several centuries e.g. the Chinese had been making "white copper" which resembled silver in appearance. Between 1870 - 1880, nickel's use in alloy steels was demonstrated and electrolytic nickel plating was successfully developed.

The great importance of nickel lies in its ability, when alloyed with other elements, to increase a metal's strength, toughness and corrosion resistance over a wide temperature range. Nickel is therefore an extremely important commercial element. Given these beneficial properties, nickel is used in a wide variety of products. Most primary nickel is used in alloys; the most important of which is stainless steel. Other uses include electroplating, foundries, catalysts, batteries, coinage, and other miscellaneous applications. Nickel is found in transportation products, electronic equipment, chemicals, construction materials, petroleum products, aerospace equipment, durable consumer goods, paints and ceramics. Nickel is a vital metal to industrialised societies.

Chemically, nickel resembles iron and cobalt, as well as copper. Nickel can form several compounds e.g. sulphate, chloride, oxide, and hydroxide. One property of nickel is its ability to react directly with carbon monoxide to form a binary carbonyl complex that is volatile at ambient temperatures. At moderate temperatures nickel is corrosion resistant against air, seawater, and non-oxidising acids. Another property of nickel is its corrosion resistance to alkalis. In contrast, nickel is attacked by aqueous ammonia solutions.

1.11.1.2 Sources of materials

Nickel is a naturally occurring element that exists in nature mainly in the form of sulphide, oxide, and silicate minerals. The deposits are of two main types: -

- Nickel sulphides often occur together with economically recoverable amounts of copper, cobalt, gold, silver, platinum group metals and several other metals. The most important occurrences are in Africa, Australia, Canada and Siberia.

- Nickel laterites are products of weathering of ultra-basic rocks that originally contained very small amounts of nickel. Over time impurities were washed out of the deposits and nickel is present as a complex oxide of silicon, iron and magnesium. Cobalt and iron are commonly associated with nickel, but laterites do not contain other valuable constituents. The most important occurrences are in the tropical areas in Southeast Asia, Australia, South-America, Caribbean Ocean and the Balkans area especially Greece, which is the only source of nickel ore in Europe at the time of writing.

The complex metallurgy of nickel is reflected in the wide range of extraction and refining processes in operation. Every plant presents a unique set of process features and environmental issues. The nickel content of sulphide ores usually can be concentrated several times by relatively economical ore dressing techniques before the concentrate is smelted and refined to nickel products.

Laterite ores, in contrast, are amenable to only limited benefication by physical methods e.g. magnetic or heavy media techniques, and therefore almost the entire volume of ore must go

directly to metallurgical plants. Thus, laterite processing tends to be more cost intensive, but mining costs are usually much lower than for sulphide ores.

These differences, plus the availability of by-product value, can have an important influence on the viability of a specific deposit and whether refined metal or ferro-nickel is produced from it.

1.11.1.3 Production and consumption

Nickel products can be divided into three groups based in the Industry classification that is recognised internationally:

Class I - Refined nickel, nickel content 99% or more. The group includes electrolytic nickel, pellets, briquettes, granules, rondelles and powder/flakes.

Class II - Charge nickel, nickel content less than 99%. The group includes ferro-nickel, nickel oxide sinter and utility nickel.

Class III - Chemicals - nickel oxides, sulphate, chloride, carbonate, acetate and hydroxide, etc

The world production of nickel remained below 1000 tonnes per year until 1876; currently it is approximately 1 million tonnes per year. The world's primary nickel production in 1996 was approx. 950000 tonnes and the production capacity approx. 1200000 tonnes. In Europe the production capacity is approximately 200000 tonnes and the consumption is approximately 330000 tonnes therefore Ni is imported.

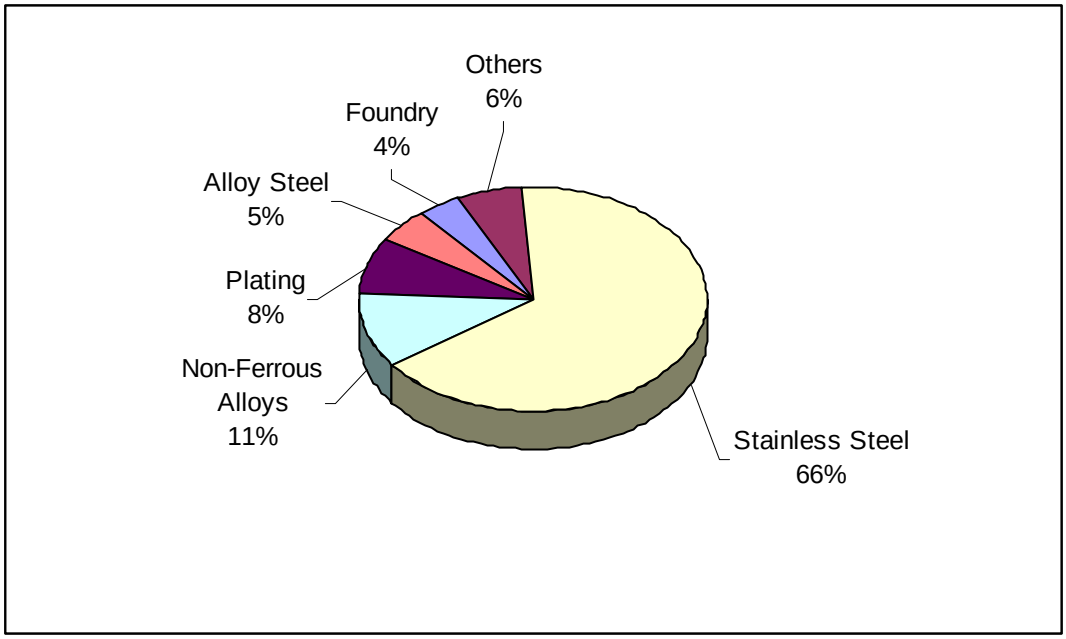


Figure 1.13: Western World uses of Ni in 1996

Western World nickel consumption increased by an average of 6.5% per annum from 1945 to 1974. Consumption dropped sharply in 1975, and the demand for nickel remained flat for the next ten years. Western-world nickel consumption increased respectively in 1987. The new recovery of nickel demand started in 1993 growing about 15% in 1995 in is continuing today. The world's nickel consumption in 1996 was approx. 940000 tonnes and demand is expected to remain strong.

1.11.1.4 Production sites

Nickel is produced in Europe at the following sites.

Producer	Source of Raw Material	Production Capacity t/a Ni	By Products
Outokumpu, Finland	Finland, Norway and Australia	36000	Cu, Co Sulphuric Acid
Eramet, France	New Caledonia	16000	Cobalt Chloride, Ferric Chloride.
Falconbridge, Norway	Canada & Botswana	85000	Cu, Co, Sulphuric Acid
INCO, UK	Canada	41000 (Ni powder and pellets)	Nickel Sulphate
Treibacher, Austria	Secondary	4000	FeNi is produced
Larco, Greece	Greece	20000	FeNi is produced
Total		202000	

Table 1.27: Nickel production sites

The actual production in total from the above sites was 167900 tonnes for 1996 compared to 144800 tonnes for 1994.

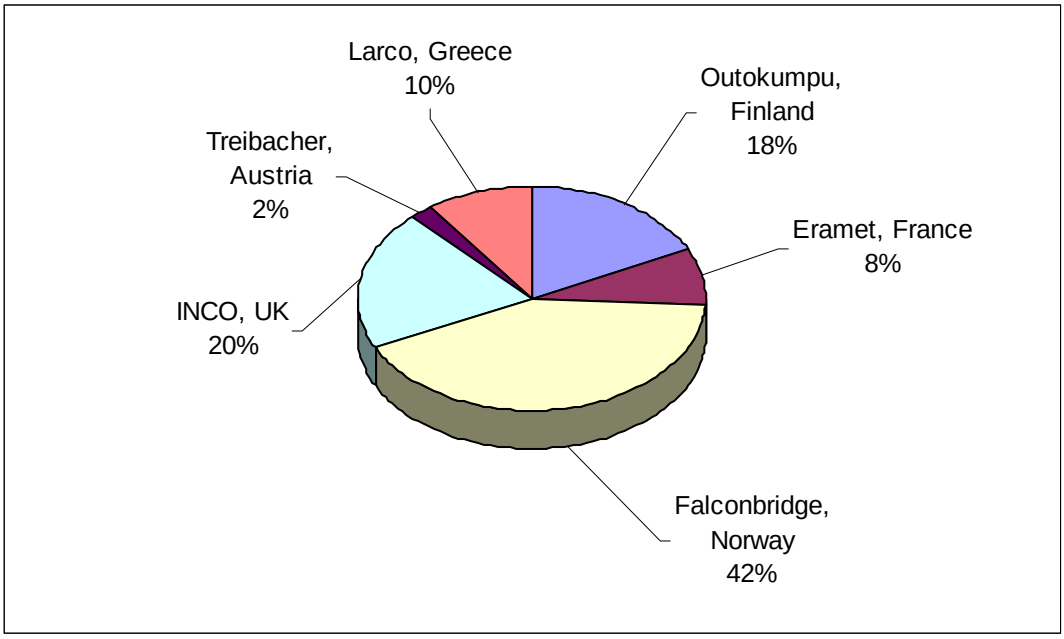


Figure 1.14: European nickel production

1.11.1.5 Environmental issues

The emission of sulphur dioxide to air from the roasting and smelting of sulphide concentrates is a potentially serious environmental issue. This problem has been effectively solved by the EU smelters who now achieve on average 98.9% fixation of the sulphur and produce sulphuric acid and liquid sulphur dioxide. Fugitive emissions of dust, metals and solvents are also an

issue and need to be prevented and controlled. The use of chlorine in some processes is coupled with robust leak prevention measures and alarms.

The main environmental issues associated with the production of secondary nickel are also related to the off gases from the various furnaces in use. These gases are cleaned in fabric filters and so can reduce the emissions of dust and metal compounds such as lead. There is also the potential for the formation of dioxins due to the presence of small amounts of chlorine in the secondary raw materials and the destruction of dioxins is an issue that is being pursued.

The status of some nickel compounds has a significant impact on the assessment of emissions and nickel is listed in the Directive 76/464 Dangerous Substances Directive for Water in List II. A technical working group under Directive 96/62/EC Air Quality Assessment and Management is developing an environmental air quality standard for nickel. On the other hand, nickel has shown to be an essential element in certain micro-organisms, animals, and plants.

Nickel is a sustainable commodity. Stainless steel and other nickel bearing alloys are the primary sources of secondary nickel. It is estimated that around 80 per cent of the nickel is recycled from new and old stainless steel scrap and returns to that end use. Other nickel bearing materials such as precipitates and residues are recycled to primary production.

In many applications, nickel alloys are essential and cannot be substituted with other materials. The use of nickel in applications where its properties of strength, corrosion resistance, high conductivity, magnetic characteristics, and catalytic properties are exploited is seen as a positive environmental benefit. Similarly the use of nickel in rechargeable batteries is also of environmental benefit.

1.11.2 Cobalt

1.11.2.1 General

Cobalt [tm 36, Panorama 1997; tm 94, Nickel Expert Group 1998] is a silver white metal with typical metallic properties, it was first isolated in 1735. Pure metallic cobalt has few applications, but its use as an alloying element for heat or wear resistant applications and as a source of chemicals makes it a strategically important metal.

Although very little cobalt metal was used until the 20th century, its ores have been used for thousands of years as blue colouring agents for glass and pottery e.g. on Egyptian pottery around 2600 BC and on Chinese pottery around 700 AD for instance. The use of cobalt as metal dates from 1907 when E. Haynes patented a series of cobalt-chromium alloys named Stellites that were the forerunners of modern super alloys. Its ability to enhance the properties of permanent magnets was shown in 1930.

Cobalt is used in alloys including super alloys for aircraft engines, magnetic alloys for powerful permanent magnets, hard metal alloys for cutting tool materials, cemented carbides, wear- or corrosion resistant alloys, and electro-deposited alloys to provide wear and corrosion resistant metal coatings. Its use in rechargeable batteries has been a fast growing application over the last few years.

Cobalt chemicals are used in rechargeable batteries; as pigments in the glass, ceramics and paint industries; as catalysts in the petroleum industry; as paint dryers; and as trace metal additives for agricultural and medical use.

1.11.2.2 Sources of materials

From the beginning of the 20th century the world's main supply of cobalt moved from Europe to Africa, Australia, Russia and Canada. Production today is around 30000 t/a.
Cobalt is produced mainly as a by-product of the mining and processing of copper and nickel ores. Silver, gold, lead and zinc ores may also contain considerable amounts of cobalt, their processing does not always lead to recovery. The sources of ores are: -

- the copper-cobalt deposits in Congo and Zambia
- the nickel sulphide ore bodies in Australia, Canada, Finland and Russia
- the nickel oxide ore bodies in Cuba, New Caledonia, Australia and Russia.

Recovery from secondary sources can occur through introduction of the recycled material at an appropriate stage in a primary refining or transformation process, depending on its technical and economical capabilities. Additional or pre-treatment steps may be necessary. The final products can be cathodes, powders, oxides, salts or solutions.

1.11.2.3 Production and consumption

Primary cobalt always occurs associated with other metals, particularly copper and nickel, and these usually are predominant. Depending on the feed material several processes have been developed which can involve pyrometallurgical as well as hydrometallurgical steps. These steps produce either: -

- a cobalt-rich solution in integrated plants
- a cobalt-rich sulphide, hydroxide or carbonate if further refining is done elsewhere
- a cobalt-rich alloy.

Further refining is hydrometallurgical, although the final stage, the production of a commercial product, can be a high temperature process; especially when the product is a powder and the refining activity integrated in the transformation process. Worldwide production capacity is approximately 30000 tonnes.

Cobalt is used for variety purposes and these are shown in the following table.

Uses	Breakdown of the total cobalt production
Alloys	34%
Ceramics	12%
Hard metal	11%
Magnets	10%
Catalysis	8%
Cutting tools	6%
Batteries	6%
Magnetic tapes	4%
Others	9%

Table 1.28: Breakdown of the total cobalt production to the different sectors of use

Demand for cobalt in the western world is around 25000 t/year, Europe accounts for approximately 25% of this. The use of cobalt in batteries is a growth area and this requires cobalt metal, oxide or hydroxide powder, the morphology of the powder is an important factor.

1.11.2.4 Production sites

Cobalt and cobalt compounds are mainly produced at the same sites that produce nickel. The sites are shown in table 1.27 (under nickel). Additionally Union Miniere in Belgium also produces cobalt.

The Worldwide production is shown in the following figure.

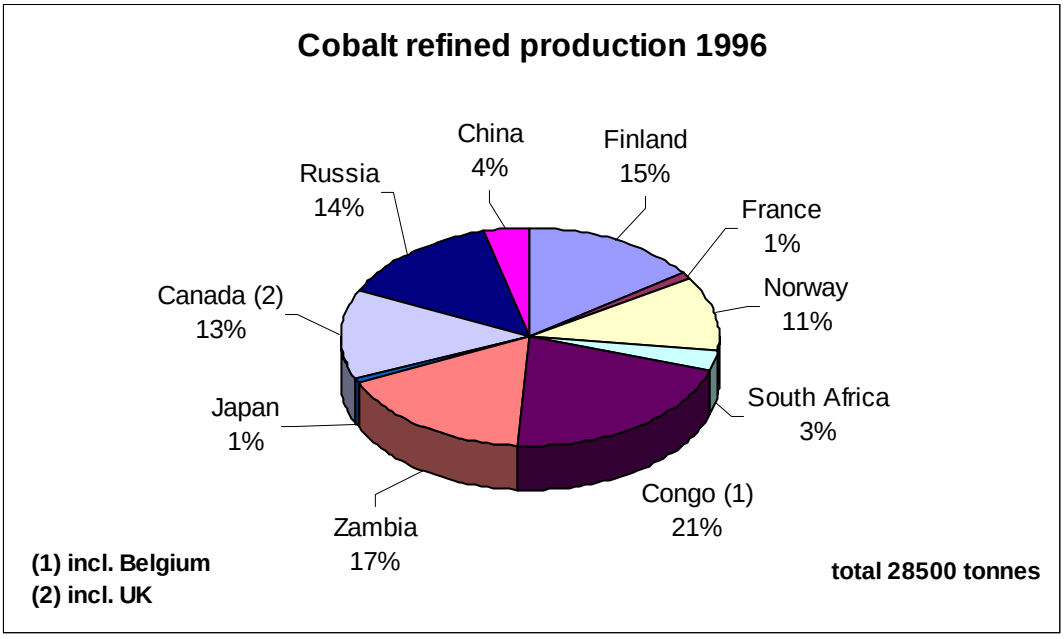


Figure 1.15: Worldwide cobalt production

1.11.2.5 Environmental issues

The status of some cobalt compounds has a significant impact on the assessment of emissions and cobalt is listed in the Directive 76/464 Dangerous Substances Directive for Water in List II. There are potential dust and metals emissions from grinding operations, and to a lesser extent from the hydrometallurgical operations; chlorine in electro-winning and VOC's in solvent extraction; metals in the effluents of hydrometallurgical purification and recovery operations; solid waste from purification and effluent treatment. The industry uses a variety of techniques to recover and produce cobalt depending on the raw materials and end products mix essentially, and the actual occurrence and significance of these issues is therefore site specific.

The use of cobalt in rechargeable batteries is an environmental benefit.

1.12 Carbon and Graphite

1.12.1 General

There is a vast range of carbon and graphite products that are in use at the time of writing. They range from large electrodes to small bushes and bearings. Other specialist products such as carbon fibres and carbon composites are also made for high technology industries that require the very high strength and low weight of these materials.

Carbon exists in three forms, diamonds, graphite and amorphous carbon. The difference between the allotropes is essentially the structure of the carbon atoms and the structure determines the properties of the resulting material. Carbon and graphite products are applied in multiple applications because they can be designed to have specific strength, toughness, electrical and mechanical properties and especially highly purity and chemical resistance under oxygen free conditions etc., to meet the requirements of particular applications [tm 207, TGI 1999].

Carbon and graphite materials are mainly applied for the conduction of electrical power (cathodes and graphite electrodes) and as chemical reducing agent in the aluminium industry (anodes).

Carbon and graphite products can basically divided into for product groups.

- Green mix and paste — Mainly used in the aluminium-, ferro alloys- and for blast furnaces in the steel industry.
- Anodes — Mostly used in the aluminium industry as reducing chemical agent.
- Carbon and graphite — Mostly used for recycling of steel in the arc steel furnace and as cathodes as not consumed electrode in the aluminium industry.
- Speciality carbon & graphite — A wide range of products ranging from very high purity to very high mechanical strength and thermal resistance

The application of carbon specialities can roughly divided into

- high purity carbon and graphite
- highly mechanical and thermal applications
- engineered products like carbon and graphite fibres,
- graphite foils and process equipment

Carbon or graphite anodes and furnace linings are produced for a variety of ferrous and non-ferrous metal production processes and are consumed during the production of the metals. More than 2000 other products of varying sizes, shapes and properties are produced for other applications. Carbon and high purity graphite materials are essential for the production of semi-conductors and microchips, graphite electrodes for the recycling of steel scrap and highly chemical resistant carbon and graphite are used for the recovery of residuals and the treatment of pollutants.

1.12.2 Sources of materials

The production of carbon and graphite materials are mainly based on petroleum coke and coal and a highly annealed coke based on coal tar. Petroleum pitch and coal tar-pitch are used as a binder material, which is finally converted to inert solid carbon or graphite. Resin based binder systems are used, which are cured before application.

The quality of coke varies depending on the source but the most important factor is the sulphur content of the coke as this will be emitted as sulphur dioxide during manufacture or use. Normally petroleum based cokes of a low or medium sulphur content are used for the major product like paste, anodes and electrodes.

The properties of the raw materials have to be very constant and are controlled by physical and chemical tests. New raw materials are tested in production trials to check their suitability and to adjust the production parameters to the new material. The final quality of raw materials is only based on the performance and acceptance of the manufactured carbon and graphite product.

Other materials are used in the production of specialist carbons and include metal and metal powders and a variety of resins.

1.12.3 Production and consumption

Coke or carbon is usually bound with pitch (14 to 18% by weight) to produce a green paste. This paste then undergoes a number of shaping, baking, impregnation and graphitising stages to produce the final product. Green paste is also used directly for Søderberg electrodes. The baking process results in a loss in weight of ~ 5% of the mass of the material. Packing coke is used in certain furnaces and in these cases is consumed at the rate of ~14 kg/t of product.

Carbon and graphite are mostly consumed during their application and converted into carbon dioxide (i.e. anodes for aluminium and steel electrodes). Steel production consumes electrodes at the rate 1.5 to 3 kg per tonne of steel. Due to the significant reduction of the consumption rates in some industries, the quantities of carbon and graphite used for the production of aluminium and steel has been reduced.

The processing stage and size of the process varies according to the product. The aluminium industry is by far the largest user of carbon materials as pre-bake anodes, Søderberg paste and cathode blocks. Generally the specialist graphite products are smaller in scale than electrode producers. The following table shows the size of the various production areas.

Product type	Production t/a
Green mix for Søderberg electrodes or paste.	410000
Anodes for primary Al.	1380000
Electrodes.	420000
Speciality carbon and graphite.	25000

Table 1.29: Annual production of carbon and graphite in EU and Norway

1.12.4 Production sites

Carbon and graphite products are made at 88 sites in EU with an annual capacity of ~ 2 million tonnes.

Country	Green mix pate	Anodes	Electrodes, large shapes	Carbon & graphite specialities
Austria			15(1)	0.2(1)
Belgium			18(1)	
Denmark				
Finland				
France		214(1)	62(2)	16(3)
Germany		450(4)	117(3)	6.2(4)
Greece		77(1)		81
Ireland				
Italy		85(1)	89(2)	0.2(1)
Luxembourg				
Netherlands		479(2)		
Portugal				
Spain	81(1)	100(1)	52(2)	
Sweden	37(1)	13(1)	34	
UK	7(1)	148(3)	11(1)	2.2(1)
Iceland				
Norway	221(3)	162(2)		
Switzerland				
Notes: The number in brackets presents the number of producers in the EU				

Table 1.30: E U Production of carbon & graphite in 1000's of tonnes in 1998

The following figure shows the distribution of the Industry throughout Europe.

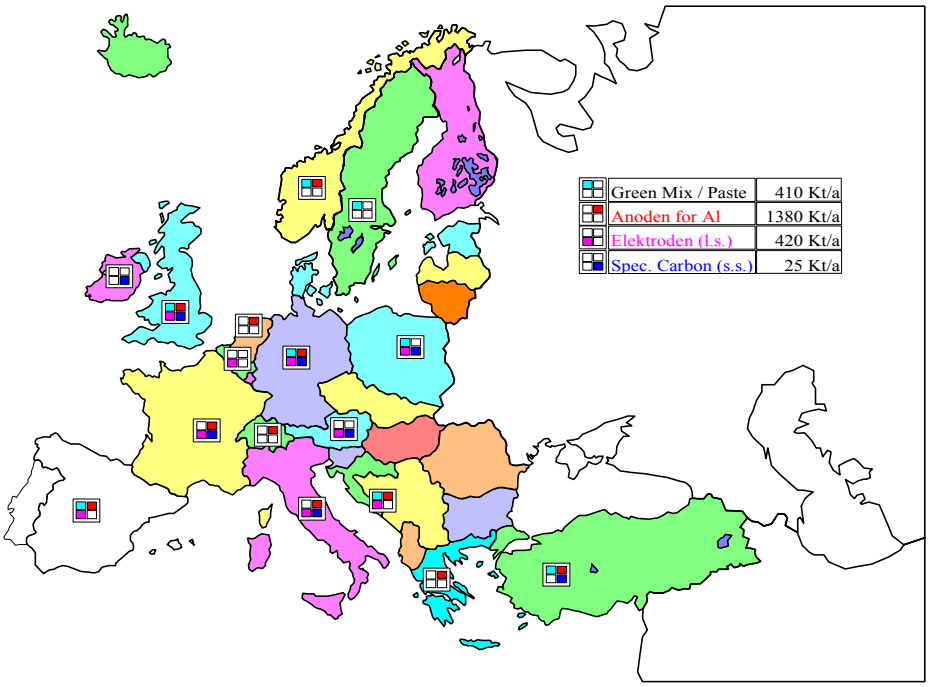


Figure 1.16: European production sites for carbon and graphite

There is a strong tendency to close on-site anode production and to switch to an off site supply. Some of the larger on-site producers with capacities up to 150000 t/a supply also smaller primary aluminium smelters with anodes. The biggest carbon producing plant in Europe and probably in the world is located in Netherlands with a production capacity of 340000 t/a and will be extended to 375000 t/a. Nevertheless the major quantities of anodes is still produced in numerous on-site units.

A few companies only produce cathodes due to the fact that there is a very high life time cycle demanded by the aluminium industry. The life cycle of a cathode block ranges from 6 to 10 years. The properties have to guarantee a very good performance in respect of lifetime, electrical resistance and abrasion.

1.12.5 Environmental issues

The main environmental impact of these processes is the impact of emissions to air of tars and PAHs, sulphur dioxide from coke and fuels and VOCs from impregnating agents. A variety of new abatement processes have been developed to destroy tars and PAHs using novel after-burning systems.

The main environmental issue for the production of carbon and graphite is the use of poly-aromatic, complex mixtures of binder and impregnation pitches.

The pitches release poly-nuclear hydrocarbon compounds while being carbonised. Benz(a)pyrene is used as an guideline substances to monitor the character of the emissions.

Emissions occur during the storage of pitch, mixing and shaping, while carbonising in the baking furnaces and during impregnation.

If cokes with increased sulphur content or sulphur additives are used during the production of carbon speciality products sulphur dioxide might be formed and released.

Dust or particulate emissions are potentially significant. Fine-grained materials are normally not used for paste, anode and electrode production, but are for other products.

The progress in the applied techniques to control the impact on the environment has been significant.

Water pollution is in general a minor issue of the carbon industry, production processes are dry and generally use contained cooling water systems. Exceptionally, surface water for cooling may be used where it is suitable due to local conditions.

Most successfully are the efforts of the carbon and graphite industry in recycling carbon materials (used and unused) and to open new fields of applications of these materials, replacing other natural sources.

2 COMMON PROCESSES AND EQUIPMENT

2.1 Organisation of the chapter

There are many processes, variations in equipment and techniques that are used for the production of non-ferrous metals. These processes and variations need to be treated in a logical manner to allow the information to be presented clearly. Many of the techniques and individual stages of the production processes are common for most of the non-ferrous metals produced and these common stages can be described together to avoid too much repetition. These common stages can be divided as follows: -

- Management, design and training;
- Receipt, storage and handling of raw materials;
- Pre-processing and pre-treatment of raw materials and transfer to production processes;
- Furnace types and process control techniques;
- Fume collection and abatement techniques;
- Water reuse and effluent treatment;
- Prevention, minimisation, recycling and treatment of process residues (including by-products and waste).

In addition the following common issues are covered in this chapter.-

- Emission measurement and use of emission data;
- Energy and waste heat recovery;
- Cross media issues;
- Noise and vibration;
- Odour;
- De-commissioning;

Techniques for reducing the environmental impact of an installation can be described in three categories: -

- management techniques: - relating to the systems and procedures for designing and operating a process and for training operators and other staff;
- process integrated techniques: - relating to the use of techniques to prevent or reduce emissions from activities such as storage, reaction, separation and purification;
- energy reduction and abatement techniques: - relating to end-of-pipe techniques to reduce emissions to air, water and land.

This chapter briefly describes the common techniques covering these three categories that are used in this sector. An indication is given where possible of the techniques that are able to prevent or reduce emissions to each environmental media. This chapter also indicates where these techniques can be used in the various process stages to improve existing processes. This theme is developed in the metal specific chapters that follow.

The **metallurgical production processes** for the 10 Groups identified by the Technical Working Group are covered in chapters 3 to 12 respectively. The techniques to consider in the determination of BAT in these chapters include more detailed process descriptions, examples and diagrams. They also provide more detail of how the integrated process operates and where the variations in the techniques described in Chapter 2 are used e.g. the way furnaces differ from the generic description. This approach has been used to minimise repetitive descriptions and to allow the transfer of information and techniques across the ten groups.

Best Available Techniques are not specified for all of the common processes described in this chapter but the various common processes and techniques will contribute to the Best Available

Techniques described in chapters 3 to 12. Additionally, the techniques described in this chapter are also suitable for reducing the overall emissions and will therefore influence the way existing plants are improved.

Chapter 2 should be used in conjunction with chapters 3 to 12 to give the complete production cycle e.g. chapters 2 and 3 will give the overall range for the production of copper and its alloys.

2.1.1 Installations that produce a number of metals or have associated processes on-site.

A significant number of installations produce a number of metals from different groups or may have associated processes integrated with them. Examples are the processing of bauxite at an aluminium smelter, the presence of an anode production plant at an aluminium smelter or the production of a range of different metals from complex raw materials in particular Cu, lead, zinc and precious metals.

The elements of Integrated Plants may be found in different parts of the BREF e.g. anode slime details in precious metals; prebaked anode details in Chapter 12 and other metals within their metal specific chapter. The chapter describing the main metal will contain some references to these processes e.g. anode slime production in Cu chapter and the presence of an anode plant in Al chapter. This section on integration will explain where these sections and cross-references are and will advise how a complex plant can be approached.

Materials produced in the same Installation	Chapters containing process and other details	Chapters containing overview	Comment
Alumina from bauxite in an Al smelter	Chapter 4 Aluminium	Chapter 4 Aluminium	Integrated with a few Installations
Prebaked anodes produced in an Al smelter	Chapter 12 Carbon & Graphite	Chapter 4 Aluminium	Factors of common abatement taken into account.
Lead, zinc, precious metals with the production of copper	Chapter 5 Lead, Zinc and Chapter 6 Precious Metals	Chapter 3 Copper (plus the main Cu detail)	Some duplication between Cu and the other chapters.
Nickel, cobalt and copper	Chapter 3 Cu and Chapter 11 Ni, Co	Chapter 11 Ni, Co	
Mercury during the production of other metals	Chapter 7 Mercury Chapter 2	Chapter 3 Cu Chapter 5 Pb, Zn	Mercury removal from smelter gases before acid plant.
FeCr, FeSi, FeMn etc	Chapter 9 Ferro Alloys	Chapter 9	Factors of common abatement taken into account. Energy recovery
Refractory metals	Chapter 8 Refractory metals	Chapter 8	
Ferro alloys and refractory metals	Chapters 8 and 9	Chapters 8 and 9	

Table 2.1: Processes that may form integrated installations

2.2 Emission measurement and use of emission data

This section is intended to ensure that the emissions reported in this document are measured in such a way that the results are representative, mutually comparable and clearly describe the relevant operating state of the plant. The methods and instruments used should be the relevant National or International Methods (e.g. European Committee for Standardisation [CEN]; ISO; VDI Richtlinien; Netherlands Emission Regulations - Ch4 [NER]; UK Guidance Notes: British Standards etc.). General principles are given below.

2.2.1 Measurement of emissions

The measurement of emissions is used to determine the substances in the clean gas or wastewater so that they can be reported, used to control the process or abatement plant or used to predict environmental impact. Fugitive (uncaptured) emissions can also be estimated using measurement. Prior to measurement plans can be made to take account of: -

- the mode of operation,
- the operating state of off-gas purification or effluent treatment plants,
- operating conditions in the plant (continuous, discontinuous, start-up and shut-down operations, load change) and
- the effect of thermodynamic interference factors.

These factors can then form the basis for the selection of operating conditions at which: the highest emissions may be recorded; the number and duration of the measurements chosen; the most appropriate method of measurement chosen; and the position of the measurement locations and points determined. For wastewater emissions these qualified random samples can be used or 24 hour composite samples based on flow proportional or time averaged samples taken.

For continuous operations, a minimum sample collection time or measurement time of half an hour (half-hour mean value) is usually necessary. If dust contents are low or if PCDD/PCDF are to be determined, longer measurement times and consequently, other reference times may be necessary because of the limitation of detection. Sampling or measuring should take place only during the operation of the process and dilution air should be excluded. For continuous operation when only slight fluctuations in the emission characteristics, 3 individual measurements can be performed at the highest emission level. If it is anticipated that the emission level will be very variable during continuous operation, more measurements can be carried out; the sampling and averaging time being limited to the emission phase.

For batch operation, the measurement time and the averaging time should be modified so that a sample or samples over the whole batch can be taken. These results can be used to calculate averages or to show where peaks occur during the cycle. Again sampling or measurements should only be made during periods of operation and dilution air should be excluded.

2.2.1.1 Sampling locations

The sampling points should meet the requirements of the relevant National Guidelines. The sampling points should normally: -

- be clearly marked,
- if possible, have a disturbance-free flow in the measurement section,
- have monitoring points that can be closed,
- have the required energy supplies,
- have sufficiently large working platforms, and
- ensure that the requirements for safety at work are met.

2.2.1.2 Components and parameters.

The most common components that are measured in the Non-ferrous Metals Sector include dust, metals, sulphur dioxide, total carbon (also VOC, tars and hydrocarbon), dioxins, oxides of carbon and nitrogen oxides. Acids such as HCl and HF are determined for some processes as are chlorides and fluorides. Specific determinands includes PFC and PAH for primary aluminium, PAH for carbon and graphite and some determinands that are specific to some of the reagents used for precious metals production. The components are reported in the Metal Specific chapters, methods of analysis are given in the relevant National and International Guidelines on monitoring and analysis.

The analysis of some parameters may be covered by methods established by other bodies for example OSPARCOM. In this particular case at the time of writing, several of the methods used in the sampling and measurement of emissions from the primary production of aluminium and the production of pre-bake anodes are defined by OSPARCOM or are subject to assessment. The measurement and determination of PAHs in particular is the subject of a review. The number of PAHs to be determined and the protocol for reporting some or all of them is not certain at the time of writing and the future recommendation from OSPARCOM may resolve this.

2.2.1.3 Reference conditions

For emissions to air, the following off-gas parameters should also be determined to convert the emission concentrations obtained to standard conditions of 273 K, 101.3 kPa, measured oxygen content and dry gas: -

- the volumetric off-gas flow (in order to calculate the concentration and emission mass flow),
- the off-gas temperature,
- the water vapour content of the off-gas,
- the static pressure in the off-gas duct and
- the atmospheric pressure.

The production rate can also be reported so that the emissions can also be reported as specific emissions per tonne of metal. The specific gas volume m^3 per tonne of metal can also be calculated.

2.2.1.4 Continuous measurement

Continuous measurement of several components in gases or in wastewater is possible and in several cases accurate concentrations can be reported continuously or as mean values over agreed time periods (half hourly, daily etc). In these cases an analysis of the averages and the use of percentiles can allow a flexible method of demonstrating compliance with permit conditions and the averages can be easily and automatically assessed.

Methods are available to continuously measure: -

- Dust
- SO_2
- NO_x
- CO
- Fluorine and its compounds
- Chlorine and its compounds
- Total Carbon

Competent authorities may require continuous measurement depending on the mass flow of the pollutant. Conductivity, turbidity, pH and some ionic species can be continuously monitored for water.

Even in cases where absolute values may not be agreed as reliable the use of continuous monitoring can be used to give trends in emissions and as control parameters for the process or abatement plant and are therefore very important.

Some physical parameters can also be used to give an indication of the presence of certain components in the gas stream. For example the presence of an anode effect can indicate the production of PFCs in primary aluminium production and the temperature, oxygen and dust content of the gas can give an indication of the destruction of dioxins. pH can also be used to indicate the effective precipitation of metals.

2.2.2 Reporting emission data

Any measurement report and measurement protocol drawn up should conform to the relevant National and International Guidelines.

The report can contain:

- the objective,
- general information on the measurements,
- a description of the plant, its state and operating data,
- operating conditions during the measurement,
- information on the measurement planning,
- sampling locations,
- methods of measurement,
- tabular presentation of the individual measurements including temperatures, gas flow rates or volumes,
- evaluation of the results,
- consideration of errors,
- presentation of the quality assurance measures, and
- an abstract.

Present emission data in this document is normally reported as hourly or daily averages or as mass emissions per unit tonne of production, dilution of the gases or wastewater is not considered to be acceptable. Both methods of reporting are useful in defining the performance and impact of a process. Competent authorities normally use concentration units (mg/Nm^3 or mg/l) and/or specific emissions factors (g/t of metal) in their permits or in the data reported for emissions. The two forms of data can be linked provided data is available for the gas volumes of all of the process stages. This is not always the case and therefore in this document the emissions associated with the use of BAT are normally given as daily concentration averages based on continuous monitoring during the operating period. The standard conditions of 273 K, 101.3 kPa, measured oxygen content and dry gas are used.

In cases where continuous monitoring is not practicable the value will be the average over the sampling period. Concentrations of metals or other substances in water or wastewater are given as a total of soluble and insoluble material. The emissions to water that have been reported or are associated with BAT are based on a qualified random sample or a 24-hour composite sample.

At the time of writing there has been insufficient reliable data reported to allow specific emissions associated with BAT to be reported in parallel with concentrations.

2.2.2.1 Interrelationship between concentration and specific emissions.

Where information is available, an interrelationship can be provided to transform concentration units into specific emissions factors. Emission data in both forms is very useful for the regulator and operator. However when comparing or converting data in these forms, great care is needed to take account of fugitive (uncaptured emissions). Fugitive emissions can form the major portion of the total emissions, depending on the process.

In the following example a simple conversion of annually averaged emissions is used to show how to convert the concentration of the pollutant of concern (mg/Nm^3) into the specific volumetric loading (m^3/t of metal) and the specific emission factor (g/t of metal). For a complex site the total of all metals produced would be normally used to present the specific emissions.

a) Measured dust concentration on an annual basis, which is normally available as a range from continuous monitoring (mg/Nm^3)
b) Annual average dust concentration (mg/Nm^3)
c) Volumetric off-gas flow rate on a hourly basis (Nm^3/h)
d) Yearly operating time (h/a)

$$\mathbf{c \times d = e}$$

e) Annual off-gas volume (Nm^3/a)

$$\mathbf{b \times e = f}\ \text{mg/a}$$

f) Annual dust emission (kg of pollutant/a)

g) Annual production capacity (t of metal /a)

$$\mathbf{e \div g = h}$$

h) Specific off-gas volume (Nm^3/t)

$$\mathbf{f \div g = i}\ \text{kg/t}$$

i) Specific emission factor (kg/t of metal)

This calculation is based on the reliable knowledge of the following data:

- Dust concentration on an annual average basis (mg/Nm^3)
- Volumetric off-gas flow rate on a hourly basis (Nm^3/h)
- Yearly operating time (h/a)
- Annual production capacity (t of metal /a)

The above interrelationships are based on the knowledge of measured values for instance the range of annual dust concentrations and actual volumetric flow rate, which then need to be transferred into annual averages. The results of these calculations are only valid for captured emissions and are based on average values.

In the case of a new plant or a substantial change of an existing installation, the above interrelation may be based on theoretically calculated or estimated values. The data should take account of any uncertainties in measurement, for example the volume of the off-gases from any single process may vary with the composition of the concentrate. Reliance on the designed fan capacities can lead to errors in the estimates as variable speed fans are commonly used. This problem of volume measurement is also encountered in the estimation of uncaptured or fugitive

emissions, the sampling and measurement of fugitive gases is also uncertain at the time of writing.

2.2.2.2 Uses of emission data

Where information is available, the calculation of the annual dust emissions (kg/a) and the specific emissions factors of a pollutant (g/t of metal produced) allows:-

- The magnitude of individual sources of emissions to air and water can be identified either within an installation or between installations.
- Fugitive emissions can be reported as mass emissions per unit of time or as Mass per tonne of metal produced. See section 2.7.
- The provision of a basis for setting priorities for the future environmental management of a plant or the application of a "bubble concept" for emissions to air or water over a complex site if this is desired.

The following table gives figures of annual dust emissions from some parts of a primary copper production process [tm 213, PRAM 1999] producing 170000 t/a blister copper.

System	Specific emission factor for dust [g/t of Cu]
Dryer	0.2
Roaster	1.5
Converter shaft filter	0.7
Pelletisation	0.1
Slag granulation	7.2
Anode caster	36.7
Hall ventilation	19.3

Table 2.2: Example of priority setting data

In this particular case the equation **[b × e =f]** allows the specific emission of dust to be calculated and leads to the conclusion that the anode caster and the hall ventilation are the largest single sources of dust emissions and can be given priority.

- The long term and long range effects of emissions can be determined by using dispersion modelling and other techniques.

The use of tall chimneys is used to improve the dispersion of gases and this can result in environmental impacts far beyond the installation. Components such as sulphur dioxide can have very long range, accumulative effects and in some cases "critical loads" for some species can be exceeded for some pollutants. Dispersion is therefore not a substitute for low emissions.

The use of concentrations based on defined parameters and methods of measurement allows many parameters to be monitored continuously. These parameters can be linked to the abatement system that is used. Concentration measurement allows:-

- Easy demonstration of compliance.

- Demonstration of "real time" performance.

- A high degree of abatement control and an early warning of equipment failure.

2.3 Management systems

Effective management is important in achieving good environmental performance. It is an important component of BAT and forms part of the definition of techniques given in Article 2 of the Directive.

The work undertaken in preparing this document has shown that there are many significant differences between the environmental performance of a process that is managed and operated well and an identical process that is managed and operated poorly. Management and communication systems are some of the most significant factors in this difference.

Achievement of a good performance requires commitment at all levels within a company staring at Board or policy level and include the site management, supervision and operators. The system needs to establish objectives, set targets and communicate instructions and results. Environmental management systems such as ISO14001 and EMAS or a quality management system such as ISO 9000 can assist by formalising the system.

Although they are not a requirement of the Directive, an installation should consider the benefits that can arise from adopting such a system. The techniques used can also improve economic performance by improving operating efficiency, reducing costs such as energy or disposal costs and improving metal yields. These techniques are therefore essential factors for a modern installation.

2.3.1 Management policy and commitment

An effective management system can include the following factors: -

- Identification of all health, safety and environmental impacts of activities, products and processes.
- A commitment to develop and implement the measures identified.
- The communication of the policy to employees and contractors to ensure that they are aware of the commitment and are involved in its delivery.
- The use of a clear structure for managing environmental issues that is fully integrated with the wider company and site decision- making systems.
- The environmental performance of the process is highly dependent on the attention and awareness of the process operator. Awareness of this and their role in the environmental performance is important.
- The overall environmental performance can be monitored on a regular basis and the results can form part of the management assessment process. Environmental performance indicators can be devised and disseminated to operators, feedback from operators can be obtained and used.
- **C**ontingency plans can be prepared which identify the potential types of incident that can occur and provide clear guidance on how they will be managed and who is responsible. Procedures can be prepared to identify, respond to and learn from all complaints and incidents.
- Where new processes are being commissioned, or where existing processes are being re-commissioned after alterations, a commissioning plan can be prepared that clearly identifies the issues and the person(s) responsible for the environmental performance of the process during the commissioning period.

2.3.2 Design and maintenance

The Directive requires the achievement of "a high level of protection of the environment as a whole". Design and maintenance have the main influence on fulfilling this requirement by assessing the effect of existing plant and any new or substantially changed processes on the degree of protection of air, water and land. This requirement can be achievedas follows: -

- The environmental implications (including noise) of a new or substantially modified process or raw material should be considered at the earliest stages of the project and should continue to be reviewed at regular intervals thereafter. This is the most cost-effective time to introduce improvements in overall environmental performance. An audit trail of the design and decision-making process is a useful method to show how various process and abatement options were considered. Commissioning issues should be planned for new or modified plant.
- Potential fugitive emissions should be considered at all stages.
- A programme of preventive maintenance should be used and be recorded. It should be coupled with diagnostic testing where appropriate.
- Local extraction systems should be examined regularly and defects or damage repaired promptly.
- All staff can be made aware of the role they can play by maintaining vigilance, for example, in relation to damage to hoods and duct work or plant failures. Appropriate procedures should be used to encourage staff involvement and respond to reports.
- An internal procedure should be used to authorise modifications and to undertake checks after modifications before a process starts up.

2.3.3 Training

- All staff should be aware of the implications to the environment of the process and their work activities.
- There should be a clear statement of the skills and competencies required for each job.
- Training given to staff involved in process operation should include the environmental implications of their work and the procedures for dealing with incidents.
- Records of the training given to process operation staff can be very useful in ensuring progressive and complete training.
- Training of other departments in the environmental issues and consequences that affect the installation can also be effective in preventing conflicts that affect environmental performance. For example finance and sales teams can have significant influences on environmental performance. For example full accounting measures can identify excess raw material usage and can identify true energy and disposal costs for process stages; unplanned deliveries and sales can lead to production short cuts and cause incidents.

2.4 Receipt, storage and handling of raw materials and residues

The main raw materials used by the production of non-ferrous metals are ores and concentrates, secondary raw materials, fuels (oil, gases and solid fuel) and process gases (such as oxygen, chlorine and inert gases). Other materials such as fluxes, additives and process chemicals (e.g. for abatement systems) are also used. This variety of materials possesses many handling and storage problems and the specific technique used depends on the physical and chemical properties of the material. The study identified that the following techniques are used.

2.4.1 Applied processes and techniques

2.4.1.1 Ores and concentrates

Ores and concentrates may be delivered to site by road, rail or ship. Dust collection and abatement systems are used extensively at these points.

Process control is becoming more important to improve conversion efficiency, reduce energy consumption and reduce emissions and is frequently based on effective sampling, analysis and recording of raw materials to establish optimum process operating conditions. This influences the choice of techniques for storage and handling.

The unloading, storage and distribution of solid material is carried out by similar techniques to those used for solid fuels. Generally more stringent containment methods are adopted for these materials as they are generally more reactive, have a smaller particle size and are more easily suspended in air or washed into water. Automatic quick sealing devices are commonly used. Fluxing and slagging agents are also received on site and are handled in a similar manner to ores and concentrates.

Ores or concentrates (if they form dust) and other dusty materials are usually stored in enclosed buildings. Closed, covered stockpiles and silos are also used. Open stockpiles are used for large, lumpy material but are usually formed on a hard impervious surface, such as concrete, to prevent material losses, land contamination and contamination of the ore. Some large materials are not stored on a hard surface as damage to surface can frequently occur and cause hidden problems. Bays are often used to segregate different grades of ore.

Ores and concentrates are normally used by large installations and therefore silos are not frequently used for primary storage but can be used for intermediate storage and the preparation of ore/flux blends. “Loss in weight” silo systems and belt weighers etc. are used to meter ores and fluxes to achieve effective optimum blends and improved process control.

Water sprays are frequently used to suppress dust but some operators require dry feed to the processes and are reticent about using water sprays. Alternative methods, such as using atomising sprays to give fine water mists, are used for dust suppression without over wetting the material. Some concentrates naturally contain sufficient water to prevent dust formation.

Sealing agents (such as molasses, lime or Poly Vinyl Acetate) can be used to prevent dust formation in windy conditions. Sealing can prevent oxidation of surface layers and subsequent leaching of material to ground or surface waters.

Unloading minerals may be a potential source of significant dust emissions. The main problem occurs when a rail car or other tipping vehicle discharges by gravity. The rate of discharge is not controlled and results in a high volume of displaced air and dust, which can overwhelm dust extraction systems. Enclosed delivery halls using automatic door closing are used.

Polycarbonate screens, which seal against the tipping car, are used. In this case, displaced air is passed to a sprung section and surge container to absorb the energy of the discharge; the increase in air volume is damped, allowing the extraction system to cope.

Material can be reclaimed by underfeed conveyor, grab crane or front-end loader, totally enclosed conveyors are used to transport dust forming material. Transfer by pneumatic, dense phase systems is also used. For dust forming materials extraction and filter systems may be used to deal with dust from static off-loading points and conveyor transfer points. In case of using open conveyors dust can be produced if the belt is running too fast (i. e. more than 3.5 m/s). When a front-end loader is used dust can be generated during the whole transport distance.

Solids may adhere to wheels and other parts of vehicles and will contaminate roadways both on and off site, the use of wheel and under-body washes (or other cleaning techniques if freezing temperatures are encountered) to decontaminate vehicles are frequently employed.

Road sweepers or other specialised equipment using a combination of water jets and vacuum collection are commonly used to keep internal roads clean.

Materials that contain components with a high environmental concern e.g. lead and cadmium are treated with the most effective of the measures reported.

2.4.1.2 Secondary raw materials

This industry is particularly active in recovering metal from a variety of sources and consequently uses a wide range of secondary raw materials. Scrap metal, skimmings, flue or filter dusts and drosses are used as sources of non-ferrous metals and these materials contain a number of metals or metal compounds. Secondary raw materials are also used in some primary processes.

The source of the secondary raw material may give information of the potential emissions due to the presence of acids, oils, organic contaminants (that can produce dioxins during melting processes), anions and components such as ammonia from the reaction of skimmings with moisture. This directly influences the potential emissions to air, water and land and any of the components of these materials can be emitted. Materials are checked (e.g. by inspection and sorting) for unforeseen impurities and contamination and this can be cost effective in maintaining a cleaner product and reducing emissions..

The physical state of the material also effects the storage and handling methods. These materials can be dusty, oily and range in size from fine dusts to entire components. These factors affect the delivery, handling and storage methods used. The techniques used for primary raw materials are used together with those below.

Secondary raw materials can be delivered to site as loose material, in tote bags or in drums. The physical state of the material dictates the delivery method and storage method used. The source of the material also has a significant impact and there are several methods available for grading material. Quality control and analysis of feed material is practised in most cases.

Large components and material such as swarf or grindings are stored on concrete areas that may be in the open, covered or inside buildings. Some large materials are not stored on a hard surface as damage to the surface can occur. The material is usually stored in segregated piles to keep different grades and alloy compositions separate.

Dusty materials and skimmings are also stored in segregated piles, which may be in the open, covered, or inside buildings. These materials can be pyrophoric or may react with moisture to form ammonia or other gases such as arsine or stibine, depending on the composition. The storage method therefore takes these factors into account. Cold dusty material can be coated

with material such as molasses to form a dry crumb, which is not dust forming. The coating material does not affect pyrometallurgical processes.

Secondary raw materials may be contaminated with a variety of other materials such as oils, acids and organic matter which could be washed into drainage systems. The potential contamination of rain and other water by such contaminants is taken into account in the design of storage methods and the treatment of water run-off from these areas. Bunded areas, sealed floors and oil interceptors are used to prevent emissions to water.

Materials are handled by a variety of methods depending on storage. Grabs, conveyors and shovels are used. Secondary materials frequently need to be blended prior to processing or pre-treatment and intermediate storage is used.

Secondary materials that contain components with a high environmental concern e.g. lead, cadmium are treated with the most effective measures.

2.4.1.3 Fuels

The fuel may be used directly as a heat source, as a reducing agent or both. This needs to be identified for each installation. Fuels may be delivered to site by pipeline, road, rail or ship. The methods used for delivery are outside of the scope of this document but the use of road transport for frequent deliveries can give rise to noise and congestion.

Delivery and storage of fuel is usually controlled by the operator to prevent spillage and leaks, the techniques used include the following: -

a) Liquid fuels

Road and rail tankers are most commonly used for delivery. The site storage systems feature the use of vented or floating roof storage tanks, which are sited in sealed areas or bunds with sufficient capacity to contain the contents of the largest storage tank (or 10% of the total volume of individual tanks if it is greater). Efficient oil interceptors are used to prevent the discharge of oil in site run-off water.

Venting of gases from the storage tank back into the delivery tank is frequently practised unless floating roof storage tanks are used. Automatic resealing of connecting hoses is used when liquids and liquefied gases are delivered. Delivery connections are sited inside the bund.

Regular checks of the tank contents to identify leaks and safe volume for receipt is common practice. Alarms are used. Occasionally the use of inert atmospheres will be encountered.

Pipelines may also be used for liquid fuel delivery and may incorporate intermediate tank storage. Fuel distribution from the site storage tanks to the process is usually by overhead pipeline, by service trenches or less commonly by buried pipeline. Barriers are used for damage protection of overhead pipelines. The use of underground pipes hinders the prompt identification of fuel leaks that can cause contamination of the ground and sub surface water.

If there is a risk of ground water contamination the storage area should be impermeable and resistant to the material stored.

b) Gaseous fuels

Pipelines are the most common delivery system for gaseous fuels. Although LPG can be classed as a liquid, the same techniques are used. Process gases are dealt with later.

Some pyrometallurgical processes (i.e. the carbo-thermic production of ferro-alloys in closed submerged electric arc furnaces) produce a carbon monoxide rich off-gas as a by-product. The amount of CO varies largely depending on the metal and the production process. The off-gas can contain CO from lower amounts (low CV gas) up to 90% (high CV gas). The gas is cleaned (i. e. a cascade wet scrubber) and then distributed throughout the site as a secondary fuel or sold to neighbouring mills. Excess gas may be used for the production of electricity or flared-off.

The delivery of gases is often associated with pressure reduction equipment or occasionally compression equipment. In all cases the use of pressure and volume monitoring is frequently practised to identify leaks and gas monitors are sometimes used to monitor the workplace and in the vicinity of storage tanks.

Once again site distribution by overhead pipeline or pipelines in service trenches are common, damage protection methods are adopted.

c) Solid fuels

Road, rail or ship deliveries are used. Storage in silos, closed stockpiles, open stockpiles and in buildings are used depending on the type of fuel (e.g. coke, coal etc) and its' tendency to form dust.

Open stockpiles are not used frequently but those that exist are designed to give an even, sloping face to the wind and can have retaining walls to reduce the effect of wind and contain the material. Material can be reclaimed using underfed conveyor, grab crane or front-end loader.

Conveyor systems are designed to minimise the number of direction changes and the drop height at these changes to reduced spillage and dust formation. Closed, covered or open conveyors are used depending on the potential for dust formation; extraction and dust filtration is used if needed. In case of open conveyors dust can be produced if the belt is running too fast (i. e. more than 3.5 m/s). Belt scrapers are used to clean the return section of the belt to prevent spillage.

The moisture content of the fuel can be controlled to prevent the release of dust. Dust explosions are possible with dry and fine material.

Some open stockpiles are treated with water sprays or sealing agents (such as Poly Vinyl Acetate or molasses) to prevent dust formation in windy conditions, such as sealing agents can also prevent surface oxidation of the fuel. Solid matter can be washed into drainage systems and efficient settlement is often used to prevent emissions to water from open stockpiles.

Solid fuel can be distributed on site by truck, conveyor or by pneumatic "dense phase" system. Day storage or surge storage, usually in silos or hoppers, is used frequently. These systems usually incorporate dust extraction and filtration equipment.

2.4.1.4 Process chemicals and gases

Acids and alkalis and other chemical reagents are often used in the main process, in abatement equipment and may be produced during the process. They may be used to leach metals, precipitate compounds or can be used for off-gas or effluent treatment processes. Chemical compounds may be produced as part of the main process.

The supplier generally specifies the appropriate storage of these materials. Many of these reagents can react together and the storage and handling methods usually takes this into account by segregating reactive materials. Liquids are usually stored in drums or tanks in open or enclosed bunded areas, acid or chemical resistant coatings are used. Solids are generally stored

in drums or bags (big bags) internally with isolated drainage systems, silos are used for some materials such as lime. Pneumatic transport systems are used.

Gases are used for a variety of purposes in the production of non-ferrous metals. The industry can use large quantities of process gases and the consumption of particular gases influences the method used for transport and distribution.

Oxygen is used to improve combustion, provide oxidation and improve conversion processes and natural gas or propane are used to reduce metal oxides. Carbon dioxide, nitrogen and argon are used to provide inert atmospheres and to degas molten metal. Chlorine is used in the chlorination step of the electrolytic magnesium production, to degas molten metal and to remove unwanted metallic components (e.g. magnesium). Carbon monoxide and hydrogen are used in the main processes. Hydrogen and sulphur dioxide are used to reduce oxides and salts. Chlorine and oxygen are used in leaching processes. Specific applications are discussed under individual metal production processes.

The operator can produce gases on site although contract gas production is encountered and these installations also supply other sites. Several sites use oxygen to improve combustion and nitrogen for spark suppression of pyrophoric materials. The same cryogenic or pressure swing process produces both gases and the low-grade nitrogen produced can be suitable for some inerting operations. In a similar way, combustion gases which have low oxygen content, are used to prevent auto ignition.

Gases can be transported by tanker and pipeline. Chlorine is usually stored as a liquid in drums or tanks and is distributed by evaporation and suction line, gas leakage is therefore prevented. Inventory and pressure control and monitoring can provide leakage detection for all gases.

Flow balancing and pressure decanting are used for the mixing of gases (e.g. argon/chlorine mixtures). For small volumes, pre-mixed gases can be supplied.

Distribution of gases within the site is normally achieved by pipelines, which are carried overhead using good damage protection systems. Health and Safety regulations govern the use and distribution of chlorine.

2.4.1.5 Residues

A variety of residues are produced by the processes in this sector. Many form the basis of raw materials for other parts of the industry. The section above describing secondary raw materials covers most of the techniques that are used. Later chapters describe in more detail the specific residues from the processes and the techniques for handling and storage.

2.4.2 Present emissions and consumption levels

Consumption of raw materials is dependent on the metal being produced and this data is included in chapters 3 to 12.

There are potential emissions of VOCs to air and of oils to water or land during loading, storage, unloading and transfer of liquids and gases. There are potential emissions of VOCs to air from tank breathing and pipeline leaks.

There are potential emissions of dust and metals to air and land from the loading and unloading operations, the transfer and storage of solid material and the re-suspension of dust from the storage areas and conveyors. Suspended solids, metals, oil and various anions such as sulphate (depending on the ore and its treatment) can be emitted to water.

Emissions from these sources are usually fugitive and are hard to quantify. Some estimates may be made from environmental sampling such as deposit gauges for dust or surface water samples. This chapter therefore concentrates on the techniques used that prevent emissions from raw material handling.

2.4.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros.

Die oben diskutierten angewendeten Techniken sind geeignet, Freisetzungen in alle Umweltmedien bis zu einem gewissen Masse zu vermeiden. Die eingesetzten Techniken hängen in starkem Maße von der Art der eingesetzten Stoffe ab. So werden zum Beispiel große, schwere Stoffe durch ganz andere Techniken behandelt als feine, staubige Stoffe. Diese Probleme sind anlagen- und materialspezifisch. Dennoch gibt es einige Techniken, die als besonders effektiv in der Vermeidung von Freisetzungen beim Umschlag von Rohmaterialien angesehen werden. Diese Techniken sind:

- Die Verwendung von Tanklagerystemen innerhalb undurchlässiger Auffangwannen mit der Mindestlagerkapazität des größten Lagerbehälters im System. Jedes Mitgliedsland verfügt über unterschiedliche Richtlinien denen entsprechend zu folgen ist. Lagerbereiche sollten so ausgelegt sein, dass Leckageverluste von höher gelegenen Tankabschnitten und Fördersystemen gesammelt werden und innerhalb der Auffangwanne bleiben. Füllstände sollten angezeigt und damit zusammenhängende Alarmsysteme sollten eingesetzt werden. Planung der Lieferungen und automatischer Kontrollsysteme, um eine Überfüllung des Tanks zu verhindern.

- Schwefelsäure und andere reaktive Materialien sollen in doppelwandigen Tanks oder in Tanks, die sich innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen der gleichen Kapazität befinden, gelagert werden. Die Verwendung von Leckage-Detektionssystemen sowie Alarmsystemen ist sinnvoll. Sofern eine Gefahr der Grundwasserkontamination besteht, soll der Lagerbereich für das gelagerte Material undurchlässig und widerstandfähig sein.

- Fördereinrichtungen sollten sich innerhalb der Auffangwanne befinden, um verschüttete Materialien zu sammeln. Eine Gas-Pendelung zum Lieferfahrzeug sollte angewendet werden, um die VOC Emissionen zu mindern. Um ein Nachtropfen zu verhindern, sollten automatisch schließende Förderverbindungen vorhanden sein.

- Miteinander unverträgliche Materialien (z.B. oxidierende und organische Materialien) sollten separiert werden. Der Einsatz von Inertgasen für Lagertanks und –bereiche kann notwendig sein.

- Sofern erforderlich, Einsatz eines Öl- und Feststoffabscheiders für den Drainageablauf eines offenen Lagers. Materialien die Öl freisetzen können, sollen auf befestigten Flächen mit Rinnsteinen oder anderen Auffangeinrichtungen gelagert werden. Einsatz einer Abwasserbehandlung, wenn chemische Stoffe gelagert werden.

- Fördereinrichtungen und Leitungen sollen sich in sicheren, offenen Bereichen befinden, damit Leckagen schnell erkannt und eine Beschädigung durch Fahrzeuge oder andere Einrichtungen verhindert werden. Sofern Leitungen vergraben werden, kann ihr Verlauf dokumentiert und markiert werden, damit eine sichere Ausbaggerung möglich ist.

- Einsatz gut ausgelegter, robuster Druckkessel für Gase (einschließlich Flüssiggas) mit Drucküberwachung der Tanks und Förderpumpe, um Risse und Leckagen zu erkennen. Gasdetektoren (Gaswächter) sollten in beengten Räumen und in der Nähe der Lagertanks eingesetzt werden.

- Wo notwendig können abgedichtete Förder-, Lager- und Annahmesysteme für staubende Materialien eingesetzt werden. Silos können zur Lagerung des täglichen Materialbedarf eingesetzt werden. Komplett geschlossene Gebäude können ohne spezielle Filtereinrichtungen zur Lagerung staubender Materialien eingesetzt werden.

- Benetzungsmittel, (Staub)Bindemittel (wie Melasse und PVA (Polyvinylalkohol) können, wo angemessen und geeignet, zur Reduktion der Staubneigung eingesetzt werden.

- Wo notwendig, können geschlossene Fördereinrichtungen mit gut ausgelegten, robusten Absaugungen und Filtrationseinrichtungen an Befüllstellen, Silos, in pneumatischen Fördersystemen und Übergabestellen eingesetzt werden, um Staubemissionen zu vermeiden.

- Nichtstaubende, unlösliche Materialien können auf befestigten Oberflächen mit Drainage und Drainageablauferfassung gelagert werden.

- Metallspäne, Rücklaufmaterialien und andere ölige Materialien sollten überdacht gelagert werden, um Auswaschungen durch Regenwasser zu verhindern.

- Rationalisierte Transportsysteme können eingesetzt werden, um die Bildung und den Transport von Staub in der Anlage zu minimieren. Wenn Regenwasser den Staub auswäscht, sollte es vor dem Ableiten gesammelt und behandelt werden.

- Einsatz von Reifen- und Fahrzeugwaschanlagen oder anderen Reinigungseinrichtungen, um Fahrzeuge zu säubern, die staubende Materialien umschlagen oder transportieren. Lokale Bedingungen können die Methode beeinflussen, z.B. Eisbildung. Gezielte Straßenreinigungen können durchgeführt werden.

- Bestandskontrolle und Inspektionssysteme können angewendet werden, um Verschüttungen zu vermeiden und Leckagen festzustellen.

- Materialbeprobungs- und Prüfsysteme können in die Umschlag- und Lagersysteme aufgenommen werden, um die Qualität der Rohmaterialien zu bestimmen und die Verarbeitungsmethoden zu planen. Diese Systeme sollten auf dem gleich hohen Standard wie das Umschlag- und Lagersystem ausgelegt sein und betrieben werden.

- Lagerbereiche für Reduktionsmittel wie Kohle, Koks oder Holzschnitzel sollen überwacht werden, um Brände durch Selbstentzündung zu erkennen.

- Einsatz einer guten Auslegungs- und Konstruktionspraxis und angemessener Wartung.

2.5 Pre-processing and transfer of Raw Materials

2.5.1 Applied processes and techniques

Ores, concentrates and secondary raw materials are sometimes in a form that cannot be used directly in the main process. Drying/thawing may be needed for control or safety reasons. The material size may need to be increased or decreased to promote reactions or reduce oxidation. Reducing agents such as coal or coke and fluxes or other slag forming materials may need to be added to control the metallurgical process. Coatings may need to be removed to avoid process abatement problems and improve melting rates. All of these techniques are used to produce a more controllable and reliable feed for the main process and are also used in precious metal recovery to assay the raw material so that toll recovery charges can be calculated.

2.5.1.1 Thawing

Thawing is performed to allow frozen material to be handled. This occurs for instance when ores or concentrates or fossil solid fuels such as coal are discharged from a train or ship in the wintertime. Thawing can be achieved by using steam jets in order to just melt the ice and to be able to unload the raw material.

2.5.1.2 Drying

Drying processes are used to produce a raw material that is suitable for the main production process. The presence of water is often avoided for several reasons.

- It is dangerous when large volumes of steam are produced rapidly in a very hot furnace.
- Water can produce variable heat demand in a concentrate burner, which upsets the process control and can inhibit auto-thermal operation.
- Separate drying at low temperatures reduces the energy requirements. This is due to the energy required to super heat the steam within a smelter and the significant increase in the overall gas volume, which increases the fan duty.
- Corrosion effects.
- Water vapour may react with carbon to form H_2 and CO.

Drying is usually achieved by the application of direct heat from a burner or by steam jets, or indirectly using steam or hot air in heat exchanger coils. The heat generated from pyrometallurgical processes is also often used for this purpose as well as the CO rich off-gas that can be burned to dry the raw material. Rotary kilns and fluidised bed dryers are used. The dried material is usually very dusty and extraction and abatement systems are used to collect dusty gases. Collected dusts are returned to the process. Dried ores and concentrates can also be pyrophoric and the design of the abatement system usually takes this into account, nitrogen blanketing or the low residual oxygen in combustion gases can be used to suppress ignition. Dryer off-gases may contain SO_2 and treatment of the gases may be considered.

2.5.1.3 Crushing and size reduction

Crushing and size reduction is practised to reduce the size of products, residues or raw material so that is suitable for sale or further processing. Many types of crusher are used including cone crushers and ball crushers. Wet or dry materials are crushed and a blending stage can be included. The specific equipment used will depend on the raw materials to be treated. Dry crushing is potentially a major source of dust emission and extraction and abatement systems are used, collected dusts are returned to the process. Damp materials can be crushed where dust formation can cause problems and where wet pelletising stages follow.

Granulation is used to produce small particles of slag, which are suitable as shot blasting material, road fill or a material that can be reprocessed to recover the metal content. Molten slag is cast into a water bath or poured through a stream of water. Granulation is also used to produce metal shot. Granulation processes have the potential to form fine dust and aerosols, which have to be controlled.

Electronic components are a source of several non-ferrous metals and these may be ground in shredders or mills to liberate the circuit boards and other material from the metallic components so that separation can take place.

2.5.1.4 Battery breaking

Battery breaking is used to recover lead, nickel, cadmium and other materials from batteries. For lead-acid batteries, hammer mills are used to break the battery cases to liberate lead (as grids) and lead compounds (as paste) and allow the recovery of the plastic case material (mainly poly-propylene), the electrolyte is also removed and treated or used. Two-stage crushing can be used to control the particle size and prevent the lead oxide from being impacted into the plastic during a single stage mill. Plastic material is separated and washed to improve the quality and produce plastic that is suitable for recycling. The acid content of the batteries can contaminate land and water if it is not collected and handled properly, sealed acid resistant drainage systems can be used with dedicated collection and storage tanks. The milling stages can produce an acid mist, this can be collected in wet scrubbers or mist filters.

Ni/Cd batteries are pyrolised to remove any plastic coating and to open the batteries. Pyrolysis is carried out at low temperatures and the gases are treated in an afterburner and then a bag filter. Cadmium and nickel are recovered from the electrodes and steel from the casing material.

2.5.1.5 Blending

Blending is performed to mix ores or concentrates of varying quality and to combine fluxes or reductants, if necessary, with the ore to produce a stable feed to the main process. Blending can be achieved in proprietary blending equipment, in the grinding stage or during conveying, drying and storage stages. Accurate blends are produced using loss in weight storage systems, belt weighers or by volume from the loading equipment. Blending can be a very dusty operation and high levels of containment and extraction are used. Collected dusts are returned to the process. Wet mixing is also used to avoid the production of dusts; slurry is produced that is then de-watered and used in a pelletising process. Coating and binding agents may also be used for this purpose. Depending on the process the blended material may be needed to be pelletised before further processing such as sintering.

2.5.1.6 Briquetting, pelletising and other agglomeration methods

Many techniques are used to treat concentrates, flue dusts and other secondary material and they include the baling of wire or small scrap, compressing briquettes of material as mentioned before and extruding or rolling pastes to produce even sized balls of material. Coating and binding agents are used for this purpose to reduce dust development in subsequent process steps.

Briquettes and pellets containing a mixture of fine ore or concentrate, recycled dust and additional material such a reducing agents are often produced to ensure efficient smelting conditions. After adding binders or water the mixture is fed into a press, which often produces pillow shaped briquettes or pelletised in a rotary pelletising drum or a pelletising disc. The binding material must be of such properties that the briquettes have sufficient green strength to enable them to be handled easily and to remain unbroken when they are charged to the furnace.

Various types of binders can be used, such as molasses and lime, sodium silicate, steel slag or cement and they also reduce dust formation. Pitch can be added to improve the green strength. Coarse fractions of filter dust from the furnace bag house filter and filter dust from crushing and screening operations can be mixed with the other materials to be briquetted.

2.5.1.7 Sintering and calcination

These processes are used to increase the size of the raw material or the chemical composition so that it is suitable for further processing. Agglomeration and sintering allow a more even gas flow through a furnace bed and reduce dust formation, gas volume and fugitive emissions [tm 109, UNEP 1993].

Sintering and calcining are also used for this purpose and additionally it is used to adjust the chemical form of the mix or to convert any sulphur present e.g. calcination of dolomite into dolime in the production of magnesium. The main binding mechanism in ore sintering is archived by bringing the ore up to a temperature where the gangue minerals start to melt, whereby individual particles are fused together in a matrix of molten slag. In some case re-crystallisation, e.g. formation of new crystals across former grain boundaries will play some role in the sintering process. The sinter is usually crushed and classified and the fine materials are returned to the sintering process, sometimes the returned material is 2 - 4 times greater than the sinter produced. The feed particles are then sent to the smelter.

The sintering and roasting of sulphide ores are often carried out together at high temperatures and in this case the gases produced are high in sulphur dioxide. The oxidation of sulphur provides the heat necessary for the process. Generally the ore is blended with return sinter and fluxing agents and may be pelletised before sintering. In the case of oxides, coke is also added.

Sinter plants use a moving grate, continuous grate or a steel belt to carry the material through heating and cooling zones, some plants use steel pallets to contain the feed. The gases are drawn upwards or downwards through the bed (up-draught or down-draught sintering). A sintering machine that uses a combination of up-draught and down-draught stages is also used and is capable of minimising gas volumes and fugitive emissions and recovers heat efficiently. Sometimes a layer of sintered material is used between the grate and the blend is used to protect the steel grate.

The sintering of sulphide ores is exo-thermic, other materials use natural gas as a fuel. The hot gases are usually recycled to preheat the bed or the combustion air. The sinter is cooled by air draught on the bed or in a water quench. The sinter is then sieved and sometimes crushed to produce a final feed material of constant size. The fine materials are returned to the sintering process.

Calcining is performed in rotary, fluidised bed or multiple hearth furnaces, there are normally no addition of carbon during the process. Calcination of sulphide concentrates performs the roasting stage and is discussed in the chapters for metal production.

2.5.1.8 Fuming processes

These processes are used to fume volatile metals such as lead or zinc, from a substrate. The process uses high temperatures and a source of carbon to produce an inert slag by fuming or volatilising metals from the material. This allows the metals to be recovered usually as an oxide for further processing. Waelz kilns and slag fuming furnaces are used. Fuming is also achieved during batch converting processes when volatile metals are removed during the process.

2.5.1.9 De-coating and de-oiling

These operations are usually performed on secondary raw materials to reduce the organic content of the feed to some main processes. Washing and pyrolysis processes are used. Centrifuging can recover oil and reduce the load on the thermal system. Major variations in organic content can cause inefficient combustion in some furnaces and produce high volumes of combustion gases that contain residual organic compounds. The presence of coatings can also reduce the melting rate significantly [tm 121, Hoogovens 1998, tm 125, ETSU 1994]. These events can cause significant emissions of smoke, dioxins and metal dusts to air unless the gas collection and combustion systems are sufficiently robust. Sparks or burning particles can be produced that can cause significant damage to abatement equipment. In-furnace de-coating of contaminated scrap is also less efficient in most cases than de-coating shredded material in a separate kiln due the production of more dross [tm 125, ETSU 1994] but some furnaces are specially designed to receive organic contaminants.

The removal of oil and some coatings is achieved in a specially designed furnace such as a swarf dryer. In most cases a rotary furnace is used at low temperature to volatilise oil and water. Direct and indirect heating of the material is used. An afterburner operated at high temperature (more than 850 °C) is used to destroy the organic products produced in the furnace, and the gases are usually filtered in a fabric filter.

Mechanical stripping is also used frequently to remove insulation from cables and coatings from other materials. Some process use cryogenic techniques to make the coating brittle and therefore easier to remove. Washing with solvents (sometimes chlorinated) or with detergents can also be used. Solvent vapour systems with integral condensers are the most common. These processes are also used to de-grease production items. Treatment systems to prevent water contamination are used in these cases.

2.5.1.10 Incineration and pyrolysis

This is normally used to treat photographic film, sweepings, catalysts and other materials to concentrate the precious metals content or to recover nickel. It is also used to pre-treat catalysts to remove the organic content before further treatment. These processes are usually carried out at low temperature to prevent carry over of the metals. The gases produced from the incinerator are then treated in an afterburner and bag filter. The potential formation of dioxins needs to be considered for these processes.

Simple box kilns and rotary furnaces are used for the incineration or pyrolysis stage. Raw materials are fed into the box kilns in trays. The metal-rich ashes are collected or quenched before they are processed further.

2.5.1.11 Leaching procedures

Leaching or pre-leaching is used to remove impurities such as alkali and alkaline earths, magnesium, sulphate or chloride from some concentrates and secondary raw materials before further processing. Leaching is also used to reduce the content of cadmium, chloride and sulphate etc in residues or to recover them as by-products. Examples are - Waelz oxide can be washed to produce material that is suitable for use in a primary process; - Cadmium in filter dust can be removed before the dust is recycled to a smelter. Pre-leaching is also used to remove metals from complex matrices or to concentrate the precious metals that are used to coat catalysts. Ores such as quartz are washed and screened before use. Open or closed circuit washing processes are used, a bleed of liquor is used in a closed circuit system. Wastewater is treated before discharge.

2.5.1.12 Separation techniques

These processes are used to remove impurities from raw materials prior to their use. The separation techniques for ores and concentrates (such as flotation) are generally used at the mine when the material is concentrated or "beneficiated", but these techniques are also used at several production sites to treat slag to remove metal rich fractions. Magnetic separation is used to remove items of iron.

Separation techniques are more frequently used for secondary raw materials and the most common is magnetic separation. Heavy media and density separation (swim/sink) is used by the scrap processing industry but may be encountered in the non-ferrous metals industry for example in the processing of battery scrap to remove plastic material. In this case the density and size difference of the various fractions is used to separate metal, metal oxides and plastic components using a water carrier. Air classification is also used to separate metals from less dense materials such as the plastic and fibres from electronic scrap. Flotation is also used to enrich leach residues.

Magnetic separation is used to remove pieces of iron to reduce contamination of alloys. Generally, over-band magnets are used above conveyors. Sloping hearths in a reverberatory furnace are used to melt zinc, lead and aluminium to leave large, higher melting point impurities (e.g. iron) on the hearth for further processing.

Moving electromagnetic fields (eddy current separation) are used to separate aluminium from other material. A variation on this technique uses this moving electromagnetic field to pump molten aluminium or other metals without direct contact between the metal and mechanical components.

Other separation techniques involve the use of colour, UV, IR, X-ray, laser and other detection systems in combination with mechanical or pneumatic sorters. These are used for example to separate Ni/Cd batteries from other battery types and the techniques are being developed for other applications.

2.5.1.13 Transfer and charging systems

These systems are used to convey the raw materials between pre-treatment stages and then into the main process. Techniques, similar to those used for raw materials are used and similar problems of dust production, containment and extraction exists. Collected material is reused.

Pre-treated materials may be drier than raw materials and more stringent methods are used to prevent dust emissions, water spray systems are generally not used but high standards of housekeeping are needed. Conveyors for the transport of dust forming materials are generally enclosed and in these cases efficient extraction and abatement systems are employed at exposed, sensitive areas such as conveyor change points. An alternative is the use of fine water sprays or mists. Bottom scrapers are used on conveyors to prevent carry over of material on the return section of the belt. Dense phase, pneumatic conveying systems are also used frequently.

2.5.2 Present emission and consumption levels

The potential emissions to all environmental media are similar to those from raw materials handling. In addition, there are releases to air of smoke, acid gases, fume and dust from thermal processes and dust from mechanical processes and releases of metals to water from granulating and filtering systems. The emissions from these processes are usually collected.

2.5.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros.

Die eingesetzten Techniken hängen in starkem Maße von der Art der eingesetzten Stoffe ab. So werden zum Beispiel große, schwere Stoffe durch ganz andere Techniken behandelt als feine, staubige Stoffe. Diese Probleme sind anlagen- und materialspezifisch. Aufbereitungs- und Umschlagtätigkeiten behandeln oftmals trockene Materialien oder solche, die Prozessemissionen in die verschiedenen Umweltmedien freisetzen können. Bei dieser Prozessstufe ist deshalb eine sehr genaue Auslegung der Prozesseinrichtungen notwendig und die Prozesse müssen effektiv überwacht und kontrolliert werden. Die Art der Materialien (z.B. staubend, pyrophor) muss berücksichtigt und potentielle VOC- oder Dioxinemissionen aus thermischen Prozessen müssen geschätzt werden. Insbesondere Absaugungs- und Reinigungssysteme müssen sorgfältig ausgelegt, konstruiert und gewartet werden. Der Überblick über die angewandten Techniken in diesem Abschnitt enthält Probleme, die in den unterschiedlichen Prozessvarianten auftreten können. Auf die Liste der genannten Techniken über den Umschlag von Rohmaterialien sollte verwiesen werden. Die folgenden Punkte können jedenfalls als die Wichtigsten angesehen werden.

- Verwendung von Vorbehandlungs- und Umschlagprozessen mit gut ausgelegter und robuster Absaug- und Reinigungseinrichtung, um Emissionen von Staub und anderen Stoffen zu verhindern. Die Auslegung dieser Einrichtungen sollte die Art sowie die Menge der Emissionen berücksichtigen sowie alle potentiellen Quellen einschließen.
- Verwendung geschlossener Fördereinrichtungen für staubende Materialien. Dort wo Staubemissionen möglich sind, sollten die Einrichtungen mit Absaug- und Reingungssystemen ausgestattet sein.
- Bevorzugte Anwendung von Prozessen, die direkt in die folgenden Prozesse “überleiten”, um Umschlagvorgänge und Wärmeverluste zu minimieren.
- Einsatz nasser Mahl-, Misch- und Pelletierverfahren, sofern andere Techniken zur Minderung der Staubemissionen nicht möglich oder geeignet sind.
- Thermische Reinigungs- und Pyrolyseverfahren (z.B. Metallspänetrocknung und Abbrennen) sollten mit robusten Nachverbrennungseinrichtungen ausgestattet sein, um Verbrennungsprodukte der thermischen Verfahren, wie VOC und Dioxine, umzuwandeln. Die Abgase sollten bei mindestens 6% Sauerstoff mindestens 2 Sekunden auf Temperaturen größer als 850 °C gehalten werden (1100 °C sofern mehr als 1% halogeniertes organisches Material vorhanden ist). Durch kürzere Verweilzeiten kann vielleicht auch eine vollständige Zerstörung von VOC und Dioxinen erreicht werden; dies sollte anlagenspezifisch demonstriert werden. Abgase sollten schnell durch das Temperaturfenster zur Dioxin-Neubildung abgekühlt werden.
- Um den Eintrag von VOC zu reduzieren, sollten umweltfreundlichere Lösemittel in Waschverfahren zur Abtrennung von Öl oder anderen Kontaminanten verwendet werden. Effiziente Rückgewinnungssysteme für Lösemittel und Rauche/Dämpfe sollten eingesetzt werden.
- Stahlband-, Druckschicht- oder komplett geschlossene Saugzugsinterverfahren sind zu berücksichtigende Techniken. Das Stahlbandsinterverfahren hat einige Vorteile für bestimmte Metalle. Damit lassen sich das Abgasvolumen und die diffusen Emissionen minimieren und Wärme rückgewinnen. Dies wird später diskutiert. Abgasabsaugsysteme sollen das Austreten diffuser Emissionen verhindern.

- Einsatz eines Drehrohrofens mit nasser Ablöschung der Asche für Prozesse, die eine Volumenreduzierung einschließen, wie z.B. Filmmaterial. Kleine Anlagen können Öfen mit beweglichen Rosten verwenden. In beiden Fällen sollten die Verbrennungsgase gereinigt werden, um Staub und saure Gase abzuscheiden, falls diese enthalten sind.
- Sofern erforderlich, sollten zur Minimierung der Bildung von Rauchen und Dämpfen sowie zur Steigerung der Schmelzraten, Tennprozesse so ausgelegt sein, dass saubere Materialien erzeugt werden, die im Verwertungsprozess einsetzbar sind.
- Sammlung und Behandlung von Abwasser vor dem Ableiten aus dem Prozess, um Nichteisenmetalle und andere Stoffe abzuscheiden.
- Anwendung einer guten Auslegungs- und Konstruktionspraxis und angemessener Wartung.

Vorbehandlungs-methode	Materialien	Metal Gruppe	Kommentar
Trocknen	Konzentrate und Schmelzmittel	Alle	Trockene Förderung zur Schmelzeinrichtung
Brechen	Schlacke	Alle	Mechanisch oder wasserbasiert
	Batterien		Mechanisch 1 oder 2-stufig. Mögliche Säureemissionen in alle Umweltmedien.
Mischen	Konzentrate und Schmelzezusätze	Alle	Verwendung von Förder- und Mischstufen
Agglomeration	Konzentrate und Schmelzezusätze Rückstände	Alle (selten Cu und Ni)	Beschichten und Pelletierung
Sintern	Konzentrate und Schmelzezusätze	Pb, Zn, Ferro-legierungen	SO_2 und Staubemissionen
Abrauchen	Filterstäube, Schlacken	Pb, Zn	Pb und Zn-haltige Filterstäube aus unterschiedlichen Prozessen
Abbrennen, Entölen	Kabel Metallspäne Zentrifugieren dient der Ölrückgewinnung und reduziert die Fracht für thermische Verfahren	Cu, Al, Ti etc.	VOC- und Dioxinemissionen aus thermischen Verfahren. Mechanische und kryogene Verfahren sind verfügbar
Verbrennung	Filmmaterial, Katalysatoren	Edelmetalle	VOC und Dioxinemissionen
Laugen	Rohmaterialien Rückstände	Pb, Zn, Feinstäube	
Trennung	Kunststoffe Metalle	Pb, Cd, Feinstäube, Al	Luft oder flüssigkeitsbasierte Verfahren
Entfetten	Produkte, die aus lösemittel- oder wasserstämmigen Verfahren stammen	Cu etc.	Potential für chlorierte Kohlenwasserstoffe

Table 2.3: Zusammenfassung der Vorbehandlungsverfahren

2.6 Metal Production and Process Control Techniques

Metal	Type furnace likely to be encountered	Comment
Copper	Flash Smelting Furnaces. Bath Smelting Furnaces. Electric Furnaces. Rotary Furnaces or converters. Blast furnaces. Shaft Furnaces. Induction Furnaces. Reverberatory Furnaces.	• A variety of applications depending on the raw material and process stage.
Aluminium	Molten Electrolyte Cells. Reverberatory Furnaces. Rotary and Shaft Furnaces. Induction Furnaces.	• Molten electrolyte cells only for primary.
Lead	Imperial Smelting Furnace (ISF). Flash Furnace (Kivcet). Bath Furnace (QSL, ISA Smelt/Ausmelt). Short rotary Furnace. Heated Kettle. Sinter machine.	
Zinc	ISF and New Jersey Distillation Fluidised bed roaster, sinter machine. Induction and crucible furnace. Slag fuming furnaces.	• Temperature control of melting is vital.
Precious Metals	Electric Furnace. Blast Furnace. Crucible Furnace, Rotary and Static Incinerator. Cupel and BBOC. Vacuum distillation	• A variety of applications depending on the raw material and process stage.
Mercury	Rotary Kiln. Tube furnace. Herreshoff furnace.	
Refractory Metals	Pusher Furnace. Band Furnace Batch Furnace Rotary Furnace Electron Beam Furnace. Vacuum Induction Furnace.	• Pusher, band, batch and rotary furnaces are used for powder production. • Electron beam furnace is used for ingot smelting
Ferro Alloys	Blast Furnace. Electric Arc Furnace, Electric Furnace. Reaction Crucibles, Herreschoff Furnace Metallo-thermic reactors	• The electric arc furnace is used as an open, semi-closed and closed furnace. • Herreshoff furnace is only used for Mo-roasting.
Alkali Metals	Molten Electrolyte Cells. Electric Furnaces, Induction Furnaces.	• Induction furnaces are mostly used for re-melting.
Nickel and Cobalt	Flash Smelting Furnaces. Bath Smelting Furnaces. Electric Furnaces, Reverberatory Furnaces. Converters. Rotary Kilns & Furnaces. Induction Furnaces.	• A variety of applications depending on the raw material and process stage.
Carbon and graphite	Pit Furnaces, Vacuum Furnaces. Electric Furnaces.	

Table 2.4: Typical furnace applications

There are several processes or combinations of processes used to produce and melt metals. Pyrometallurgical and hydrometallurgical processes are shown below. The order in which they appear is not significant and does not signify a ranking. The techniques described in the metal specific chapters give more details of the pyrometallurgical or hydrometallurgical process, the metals that they are used for and the specific advantages and disadvantages in those applications.

Furnaces are used for a variety of purposes in this industry such as roasting or calcining raw materials, melting and refining metals and for smelting ores and concentrates.

The same "type" of furnace or process may be used for a variety of purposes and this review is therefore intended to give an overview of the various applications [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm 35, LRTAP 1995].

An important aspect of the choice of process is the relationship with the collection of fume and gases; sealed, semi-closed and open processes are encountered. The design of the fume collection system is strongly influenced by geometry, which in some instances can make fume collection difficult. The use of transfer systems that require collection hoods to be moved from a furnace is an illustration of this factor. The other important factor in the applicability of a particular process type is the type and variability of the raw material used, some process allow a range of materials to be used but others need a defined type of material. These issues are considered further in the individual metal production chapters under techniques to consider in the determination of Best Available Techniques. In a similar manner the operation and maintenance of these systems is also critical.

2.6.1 Furnaces for roasting, calcining etc

2.6.1.1 Rotary kilns

Rotary kilns use the same arrangement as a rotary furnace but operate without melting the charge.

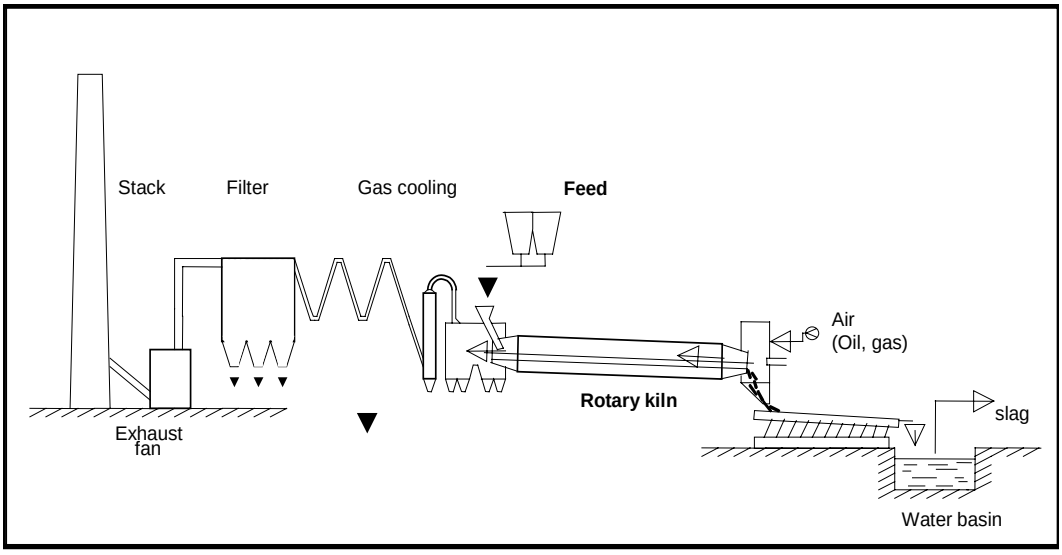


Figure 2.1: Rotary kiln
[tm 124, DFIU Cu 1999]

These kilns are used for a variety of fuming and calcining processes. Principal examples are the production of zinc oxide by fuming in a Waelz kiln; the production of calcine for the ferro nickel process; the calcination of aluminium hydroxide and the calcination of magnesium hydroxide to a light burnt magnesium oxide for electrolytic magnesium production. Other

applications are the pre-treatment of a variety of raw materials at high temperatures, the incineration of photographic film and paper and the drying of concentrates and blends of material at lower temperatures.

2.6.1.2 Fluidised bed roaster

These furnaces are especially suitable when good temperature control is required for example for sulphating roasting and dead roasting of zinc concentrates as well as for Al_2O_3 calcining.

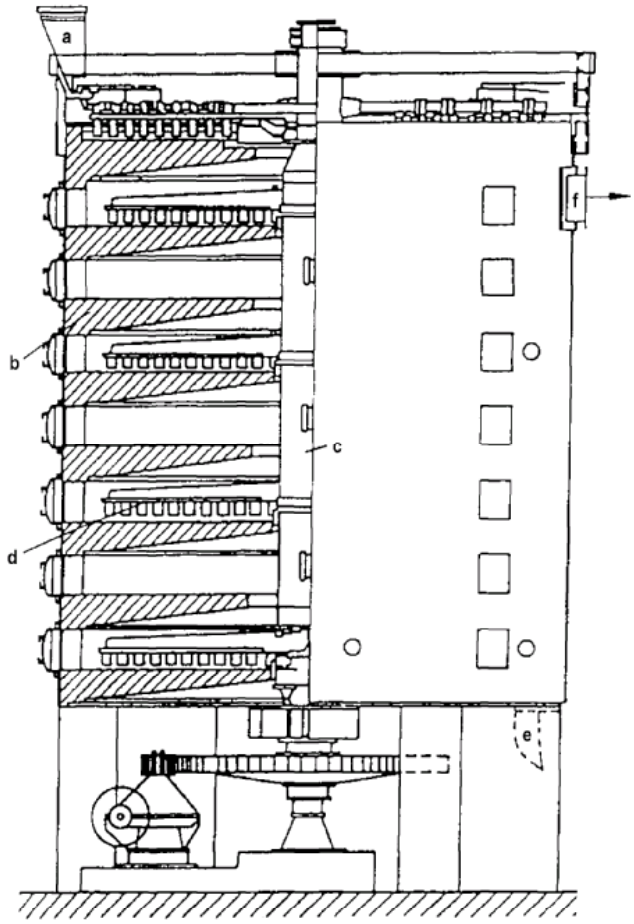
Combustion air is blown through tuyeres in a grid at the bottom of the furnace and through the fluid bed of material being roasted on the grid. The concentrate is fed on to the top of the bed. The oxygen reacts with the sulphides in the bed to produce oxides, the calcine. SO_2 gas is formed at about 900 to 1000 °C by the oxidation of sulphide to form oxide. At this temperature practically all of the iron is combined with heavy metal oxides to give ferrite in the presence of excess oxygen.

Part of the calcine is removed mechanically from the furnace but some is carried over in the gas stream and is removed in a waste heat boiler and EP system. The roasting removes some minor impurities like Cl, F, Se and Hg into the gas phase.

The heat evolved in the roasting is recovered as steam by cooling coils in the bed and in the waste heat boiler. Utilisation of the steam may vary somewhat dependent on the need at the plant site, but part of it is always used for heating in the process.

2.6.1.3 Herreshoff furnace

The furnace consists of a tower that contains a number of 8 to 12 annular shaped refractory brick hearths arranged vertically and enclosed in a cylindrical refractory lined steel shell. The feed to the furnace is usually of the outside of top hearth and material is moved to the centre of this hearth by rabble arms where it falls to the centre of the second hearth. The material flow on the second hearth is from the centre out where it falls to the outside of the third hearth. This zigzag flow is repeated until the roasted material is discharged. The rabble arms are attached to a central, vertical rotating, tube which is air cooled. Gas or oil burners are provided at various points in the furnace depending on the combustion characteristics of the material. The cooling air that is used to cool the central tube normally is used as pre-heated combustion air for the furnace.



a) Hopper; b) Circular hearth; c) Hollow shaft; d) Rabble arm with teeth; e) Discharge outlet; f) Gas outlet

Figure 2.2: The Herreshoff Furnace

This furnace is used to roast sulphide ores, to produce metal directly in the case of mercury or an oxide such as molybdenum oxide. Vaporised rhenium that is liberated in the roasting process of molybdenite can be recovered from the roaster off-gas by using a wet scrubbing system together with a subsequent rhenium recovery plant. The Herreshoff furnace is also used to re-generate activated carbon.

2.6.1.4 Sintering furnaces

The raw materials for the sintering plant are concentrates, ore fines, flue dusts and other secondary material. In the sintering plant the material is first agglomerated to the required extent and may be pelletised. The agglomerated material is fed to the sintering furnace in a layer or in carriers, heated gases are passed up (up-draft) or down (down-draft) through the bed.

In the Steel Belt Sintering machine a multi-compartment oven is used through which the green agglomerate is carried on a perforated steel conveyor belt. The agglomerate is dried in the drying compartment by circulating gas from the last cooling compartment. In the preheating compartment the temperature of the agglomerate is increasing so that the material is calcined and the carbon in the bed is ignited. Heating gas is taken from the second cooling compartment. In the sintering compartment the sintering temperature is achieved. Heating gas, in addition to the energy from burning of carbon and oxidation of iron, is taken from the first cooling compartment.

The front-end compartments are down draft, cooling air to the three cooling compartments is blown through the bed. In case additional energy is required to control the temperature profile in the compartments, CO-gas from the smelting process or natural gas is burned in the preheating and sintering compartments. Part of the product sinter or pellets is used as bottom layer on the steel belt to protect it from too high temperatures. The exhaust gases are cleaned in cascade scrubbers and/or bag filters. Dusts are recycled back to the agglomeration.

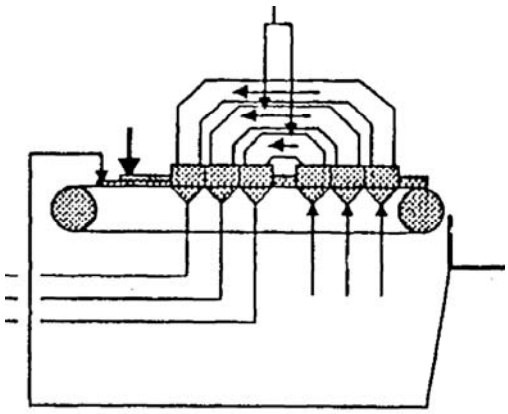


Figure 2.3: Steel belt sintering furnace

Sintering furnaces are applied to sintering of a variety of ores, dusts and sludges. The steel belt sintering furnace is used for chromite pellets, manganese ore and niobium concentrate but may have other applications.

2.6.2 Smelting furnaces

2.6.2.1 Reverberatory furnace

The reverberatory furnace is used for smelting concentrates and secondary material. Two general types exist, a simple bath furnace for smelting of calcine or concentrates and a reverberatory hearth furnace for melting or refining. Furnaces can sometimes be tilted to pour or blow metal. Tuyeres can be used for the injection of treatment gases or for the addition of fine material.

The furnace is constructed in a number of configurations depending on the particular metal and application, variations include the provision of sloping hearths and side wells for specific melting purposes, tuyeres and lances for the addition of gases.

Slag is usually removed by tapping.

When sulphide ores are smelted in a reverberatory furnace the sulphur dioxide concentrations are normally low due to the high volume of combustion gases and the low rate of sulphur elimination in the furnace.

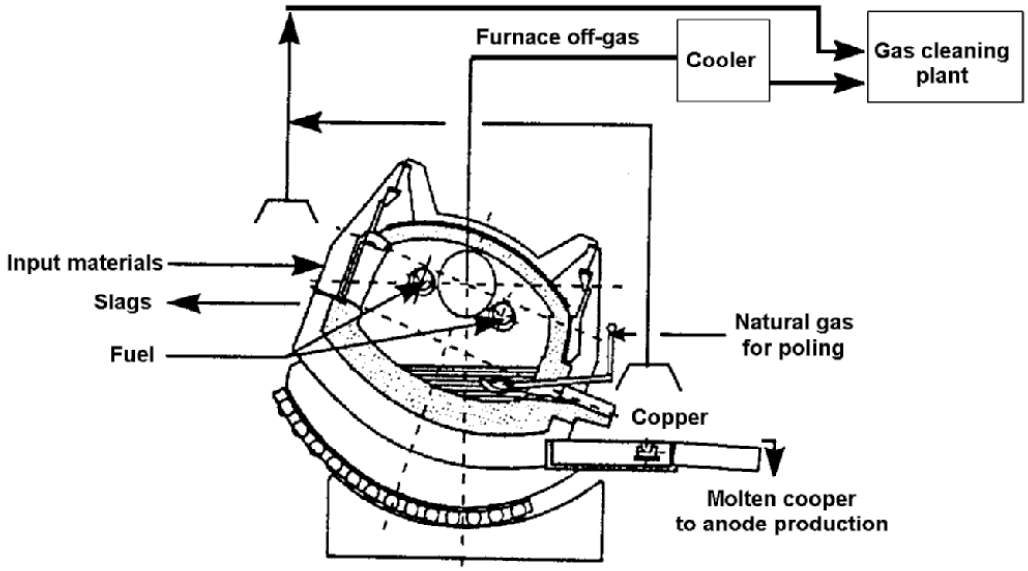


Figure 2.4: An example of a tilting reverberatory hearth furnace used for secondary materials [tm 124, DFIU Cu 1999; tm 226, VDI 2102 1999]

These furnaces are used for smelting a variety of primary and secondary raw materials and for fire refining.

2.6.2.2 The blast furnace (and Imperial Smelting Furnace)

This is a type of shaft furnace. It uses a heated air blast from tuyeres in the lower part of the furnace to burn coke that is mixed with the furnace charge of metal oxide or secondary material and fluxing agents, materials are often briquetted before charging. The combustion of a portion of the coke raises the furnace temperature and the remainder produces CO, which along with hydrogen produced by the water gas reaction reduces the metal oxides to metal. The reaction produces a gas that is rich in carbon monoxide. This can be collected and cleaned and burnt to pre-heat the blast-air or may be burnt off in a separate afterburner or in an oxygen rich part of the furnace. In some instances, raw materials such as zinc oxide dusts are fed via the tuyeres.

The metal collects on a hearth or crucible at the bottom of the furnace and may be tapped continuously or on a batch basis. When tapped batch-wise, the slag floats on top of the metal and the metal is tapped from a separate tap hole. Fume extraction and abatement is used during the tapping process.

The furnace shell is normally water cooled either over its entire height or in the lower part, the blast furnace can also be called a water jacket furnace. There are two variations of the blast furnace depending on the feeding method and the operating temperature used to melt the metal. Furnaces can be: - a) “hot top” where the charge material is fed via a “bell” or a conveyor via a transfer lock or b) “cold top” where the furnace is charged from a hopper and the feedstock provides the top seal itself.

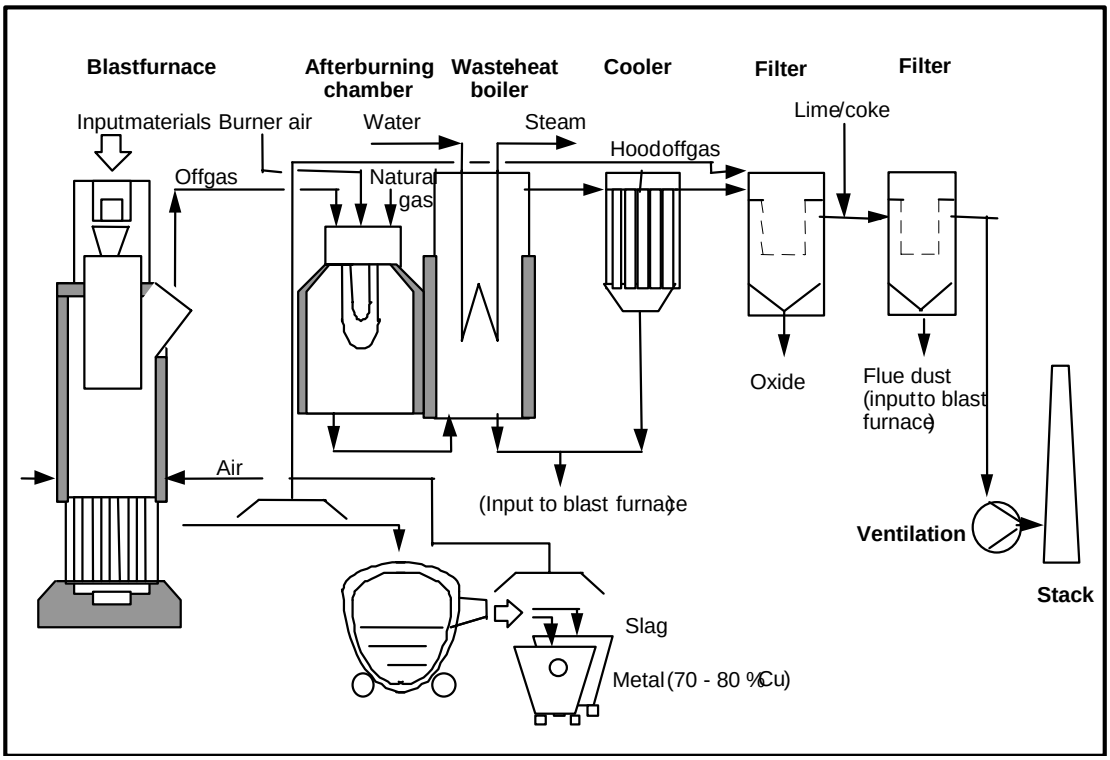


Figure 2.5: Blast furnace for secondary copper production
[tm 124, DFIU Cu 1999; tm 226, VDI 2102 1999]

Blast furnaces are used to smelt and recover a variety of metals including precious metals, copper and lead from primary and secondary raw materials as well as high carbon ferro-manganese. Recent developments allow the charging of fine materials into the furnace via the tuyeres and this can avoid briquetting and reduce the handling of dusty material.

One specific application of the blast furnace is the Imperial Smelting Furnace that is used for mixed lead/zinc concentrates. This furnace uses a molten lead splash condenser after the blast furnace section to collect zinc vapour released in the gases while lead collects on the hearth. The zinc and cadmium collected in the condenser is purified in a fractional distillation system (New Jersey Distillation Column).

2.6.2.3 Electric arc furnaces

Electric arc furnaces operate on the principle of passing a large alternating electrical current between a series of usually three carbon electrodes (for a three phase electrical supply) to produce electrical arcs. A DC (Direct Current) electrical supply can also be used and in this case the arc strikes between a number of electrodes and a carbon furnace lining.

The electric arc furnace can be divided in the following main components:

- Equipment for adding ores and concentrates or a mix of raw material to the furnace.
- Equipment to supply electrical energy to the furnace consisting of electrical grid, transformers, bus bar and the electrodes.
- The furnace body or shaft consisting of a shell, the lining and the furnace hood that protects the equipment from the heat and the chemical load.
- Equipment for tapping the metal and slag from the furnace.

The raw material may be charged to the furnace in different ways. For smaller furnaces the raw material can be charged manually by using a charging car. The charging car may sometimes

also be used for the necessary stoking work to break down crust formation in the upper part of the furnace charge. Large electric arc furnaces are normally charged by charging tubes where the charge flows from the tubes to the hearth so that the material in the tubes form in case of a closed furnace a gas tight seal.

The electrical supply system will transform the electrical energy that normally is at high voltage down to low voltage–high current that is required for the process. Three furnace transformers are situated around the furnace in order to obtain electrical symmetry. The operation of separate transformers has some advantages on the furnace control. The electrodes are connected to the electrical supply system through the bus bar. The electrodes can be pre-baked or of the Søderberg type. They are made from graphite or carbon material and are consumed in the process, so that they have to be replaced continuously.

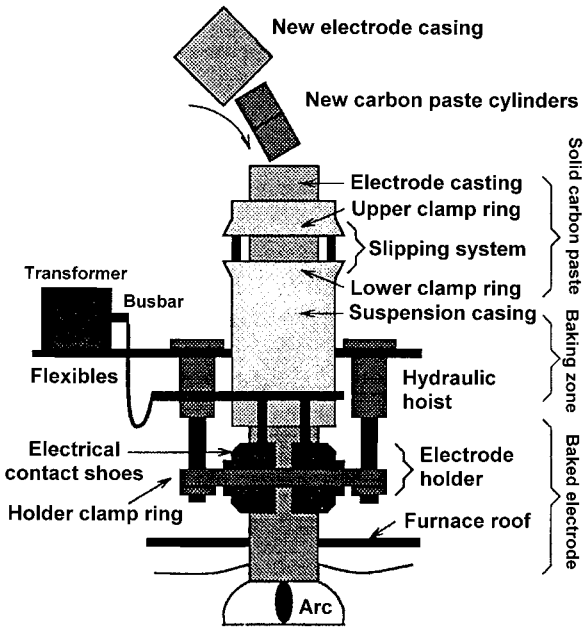


Figure 2.6: Søderberg electrode system in an electric arc furnace

The Søderberg system that is shown in figure 2.6 is based on an outer steel electrode casing which acts as a former for the carbon paste. The carbon paste is baked to a fixed electrode inside the steel casing when the electrode is heated as it approaches the warmer part of the furnace. Some of the heating is due to the electrical current in the electrode. Carbon from the electrodes can be consumed to reduce oxides to a metal or can be worn away by the action of the arc. Significant concentrations of carbon monoxide can be produced. Some installations use hollow electrodes which allows material to fed into the furnace through the electrode.

The raw material provides part of the resistance in the electrical circuit and promotes the formation of the electric arc, which produces the high temperatures. The depth of insertion of the electrodes regulates the resistance. Direct current arc furnaces exist and use anode pins or conducting hearths. The electric arc furnaces can be operated batch-wise or continuously.

The furnaces can be open, semi-sealed (with extraction commonly from a fourth hole in the hood) or totally sealed using feed chutes and sealing valves for charging. In the latter case all of the furnace gases are extracted efficiently and are cleaned and can be used to pre-heat feed materials or used as a source of fuel. The hoods and occasionally the furnace body can be water-cooled to control the process and prevent damage.

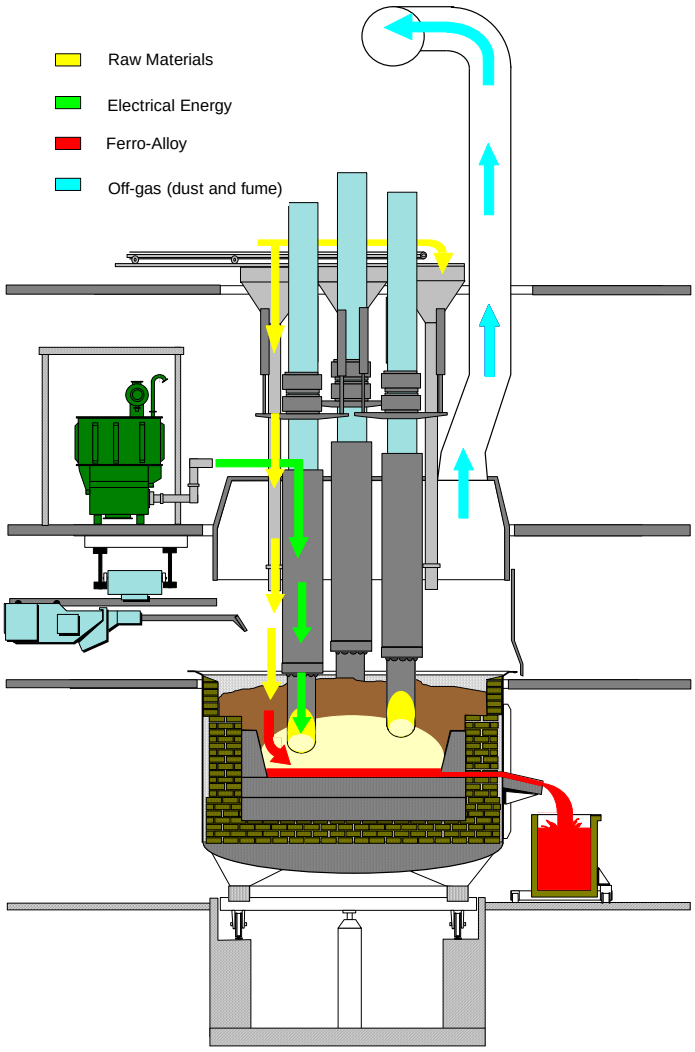


Figure 2.7: Rotary Electric Arc Furnace

These furnaces are used for smelting a range of ferro-alloys. They are also used for melting and refining refractory metals and high temperature alloys and in these cases they are operated under vacuum.

The furnace can be operated on a batch basis or continuously with a molten charge. In the latter case the electrodes are "submerged" in the slag and do not strike an arc (except during start up) but operate as an electric resistance furnace or Electric Submerged Arc Furnaces.

2.6.2.4 Electric (resistance) furnace

This type of furnace uses a similar arrangement to the electric arc furnace. Depending on the size of the furnace 3 to 6 Søderberg or pre-baked electrodes are immersed in the liquid layer. The melting temperature is maintained by means of electric resistance heating. The furnace is usually operated continuously.

Molten or solid raw materials are fed in a number of ways using launders, feed pipes or through a hollow electrode. Sealed or semi-sealed conditions are easy to maintain. In smelting processes the roasted ore concentrates are transferred on to the liquid melt either through the top of the furnace or sideways by individual chargers and the electrodes are immersed in the molten slag layer.

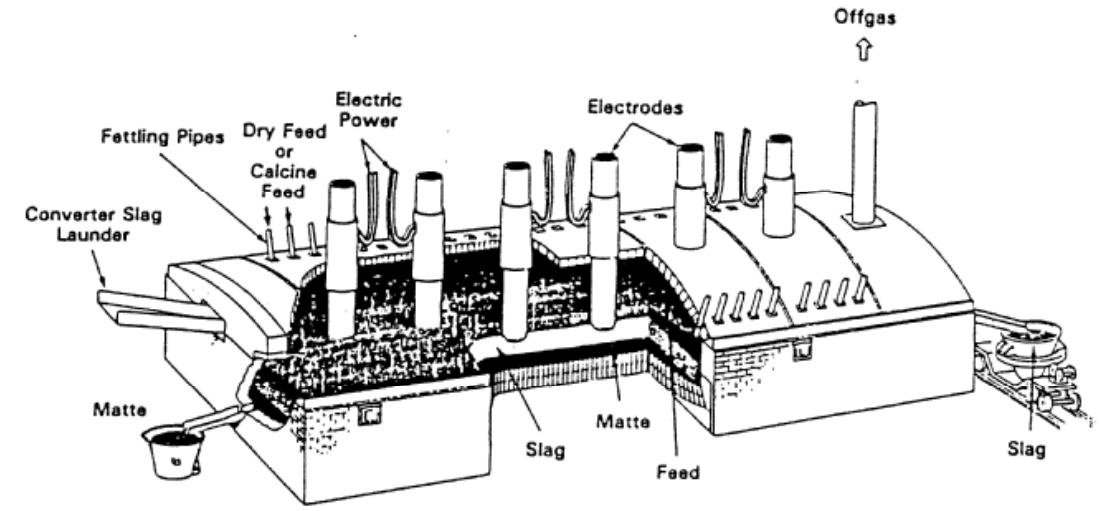


Figure 2.8: Electric Furnace for concentrate or calcine smelting

They can be operated in a number of ways using coke and slagging agents depending on the application. The carbon electrodes are consumed as oxides are reduced but the gas volumes produced during operation are kept to a minimum as there are no gases produced by the combustion of a fuel. These furnaces are usually sealed and the gases are easily collected and treated to remove and if possible re-use dust, CO and sulphur dioxide.

These furnaces are used in the production of a number of metals from primary and secondary raw materials including precious metals, lead and copper and for slag cleaning [tm 124, DFIU Cu 1999]. Some slags from primary smelting e.g. Cu, are usually cleaned in circular furnaces. They are also used for the recovery of precious metals in particular silver.

2.6.2.5 Refractory lined pits and crucibles

These are simple pits formed in Al_2O_3 or other refractory material and refractory lined steel cylinders that are placed to from crucibles, which contains the process. They are commonly used for metallo-thermic reactions. Refractory lined pits and crucibles are often used in the production of special ferro-alloys such as ferro-vanadium and ferro-molybdenum as well as for refractory metals.

2.6.2.6 The ISA Smelt/Ausmelt furnace

This furnace uses a steel lance for the injection of fuel gas, oil or coal and oxygen or air into a cylindrical bath furnace. The lance is submerged in the molten bath and relies on the formation of a coating of slag to prevent rapid deterioration.

Other raw materials are fed into the furnace by sealed conveyor where they react at a high rate and are melted. The submerged combustion lance stirs the bath and produces a slag along with the desired metal or matte. The separation of the molten phases requires a separate settling furnace from where the phases are tapped separately. The furnace can be used on a batch basis when conditions in the furnace, such as the gas blown through the lance are changed at the end of a batch. Examples of a batch operation are a) the smelting of copper/lead secondary material to a copper lead matte in a first stage followed by conversion of the matte to blister copper by blowing with oxygen; b) the treatment of zinc leach residues. Continuous operation is possible using two furnaces in series e.g. as suggested for the ISA lead production process.

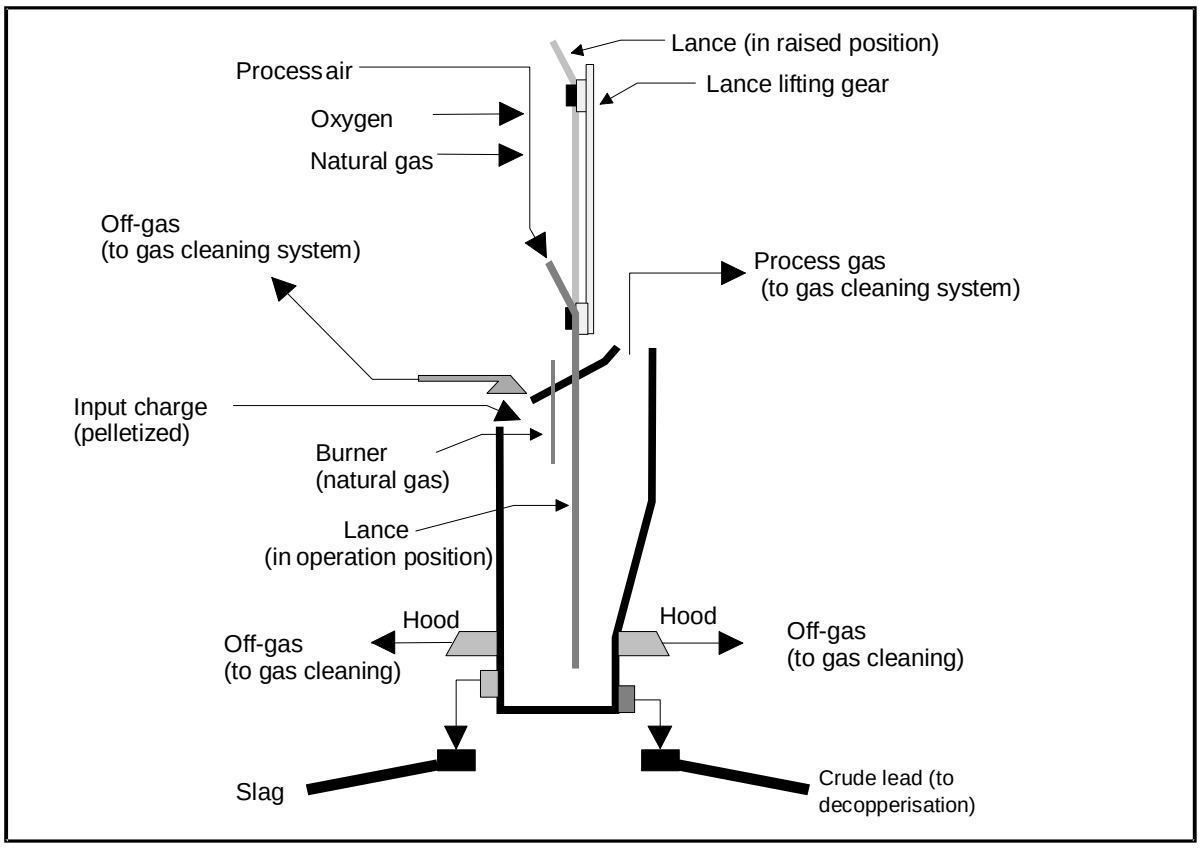


Figure 2.9: The Ausmelt/ISA Smelt process
[tm 124, DFIU Cu 1999]

The furnace uses a robust hood and extraction system to collect and treat fume from the furnace system and tapping operations. When sulphide concentrates are smelted the gases are passed to a sulphur removal system.

There are a number of applications for this type of furnace including the production of copper matte from concentrates (ISA Smelt) and converting, production of lead from primary and secondary materials (ISA Smelt), treatment of spent pot lining and fuming of zinc (Ausmelt) [tm 38 - 45, Ausmelt 1997]. The ISA Smelt furnace is also used for the production of copper and lead from mixed feed. This furnace is used for continuous direct smelting furnace as well as for batch and stepwise operations. When smelting copper concentrate to matte the process uses moist feed that is fed continuously with fluxes into the furnace.

2.6.2.7 The Top Blown Rotary furnace

This is a rotating and tilting furnace that uses lances for heating and blowing purposes. The furnace is small and is usually housed in an enclosure to contain secondary emissions, which are treated. Rotation of the furnace promotes good mixing of the charge and complete reaction of the components but can lead to abrasion of the refractory lining.

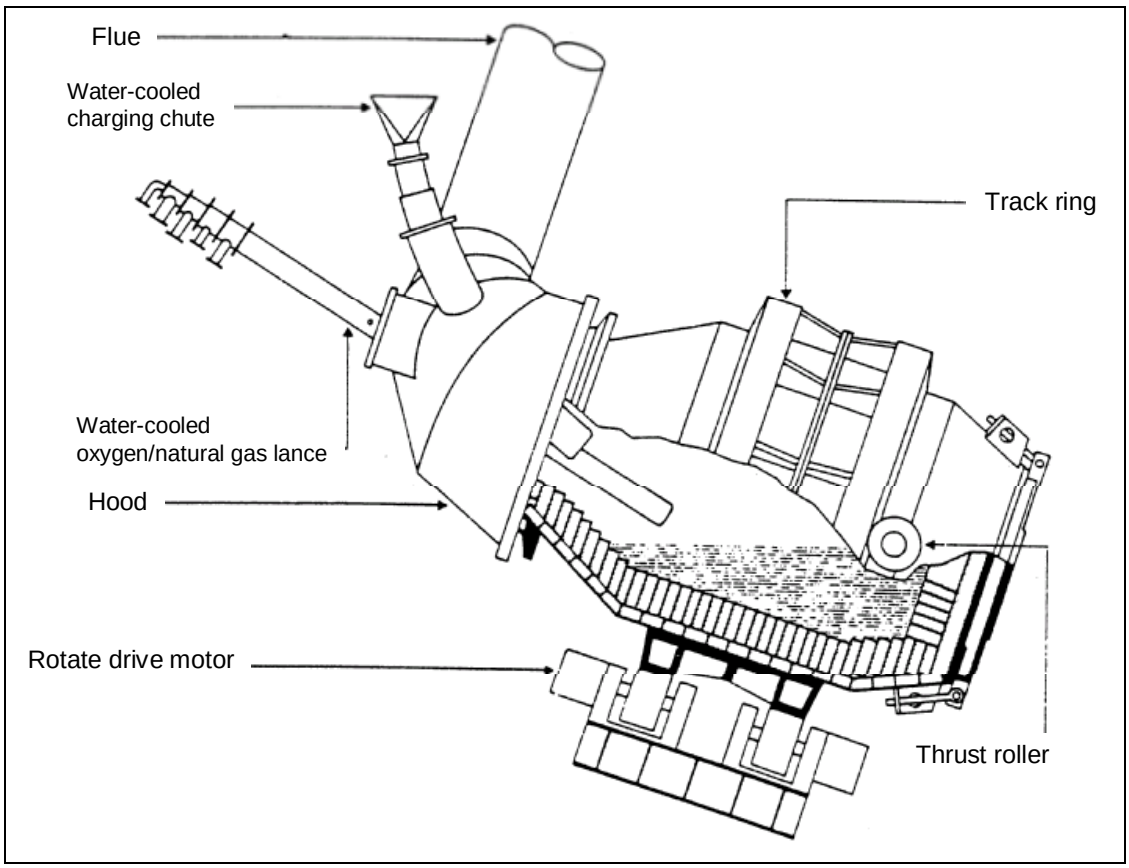


Figure 2.10: Top Blown Rotary Furnace

Oxygen and fuel are added via the lances, which blow on to the surface of the melt. The use of oxygen results in the production of low off-gas volumes and high sulphur dioxide when sulphides are smelted. The process is normally carried on a batch basis and it is common to use a number of these furnaces for smelting, converting and slag cleaning.

The furnace is used for smelting, converting and slag treatment. It is used to produce primary and secondary copper and lead, ferro-nickel and for the recovery of precious metals.

Other commercial designs of tilting rotary furnaces are also used for smelting and examples are the mini-smelter and the tilting, rotating oxy-fuel furnace (TROF).

2.6.2.8 The Noranda, El Teniente, Baiyin and Vanyucov processes

The Noranda Reactor uses a cylindrical refractory lined furnace for smelting. Pelletised concentrate and additives are charged on to the bath of molten slag at the top end of the furnace. Burners fired by natural gas or oil situated at both ends produce the heat necessary for processing. Oxygen-enriched air is blown into the molten bath through tuyeres, causing sulphur and iron to oxidise.

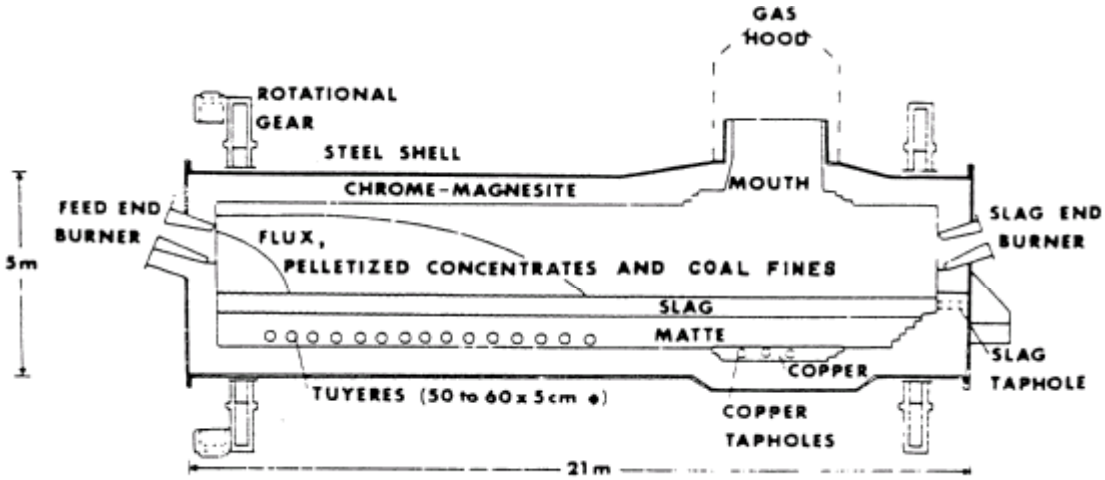


Figure 2.11: The Noranda Reactor

During continuous smelting in the furnace the melt segregates into two liquid phases: slag and matte. Due to their various densities they settle to form two layers. Matte is tapped periodically from the bottom of the furnace and the slag flows out continuously opposite the charging end. The furnace is sealed and extracted and the launders are provided with extraction.

This process is used to smelt copper concentrates and can produce blister copper when using concentrates with low impurity levels or high-grade matte. The normal operating practice is to produce a copper-rich matte to undergo further conversion.

The El Teniente, Baiyin and Vanyucov processes are similar to the Noranda process. In the El Teniente process wet concentrates are added to the furnace using a Gar gun and dry concentrates are added via the tuyeres. Initially a matte was seeded into the furnace to help the process and produce white metal. The Baiyin process uses a rectangular furnace that is divided into smelting and settling zones. In the Vanyucov process the oxygen enriched air is blown into the slag layer rather than the matte layer.

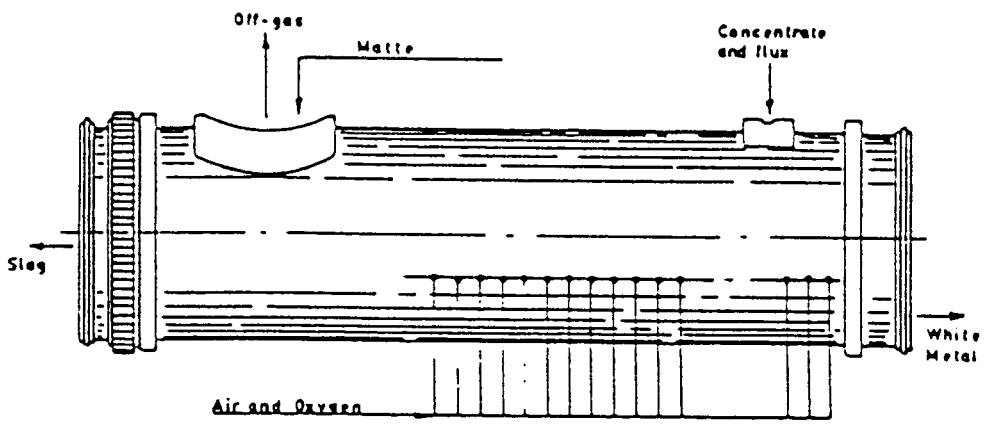


Figure 2.12: El Teniente Reactor

2.6.2.9 The Mitsubishi process

This process employs three interconnected furnaces, a bath smelting furnace, an electric slag cleaning furnace and a converting furnace. Gravity flow is used between the furnaces and avoids the transfer by ladle. All of the furnaces are sealed and extracted, heat from the process gases is recovered and treated to remove dust and sulphur dioxide.

The dried concentrates, air, oxygen and additives are charged into the bath furnace by means of lances and subsequently melted to form matte (60 - 65% copper content) and slag. This mixture flows continuously through a channel into the electric hearth furnace that serves as a settling furnace to separate the slag. Matte is continuously discharged from the settling furnace through a siphon into the converting furnace.

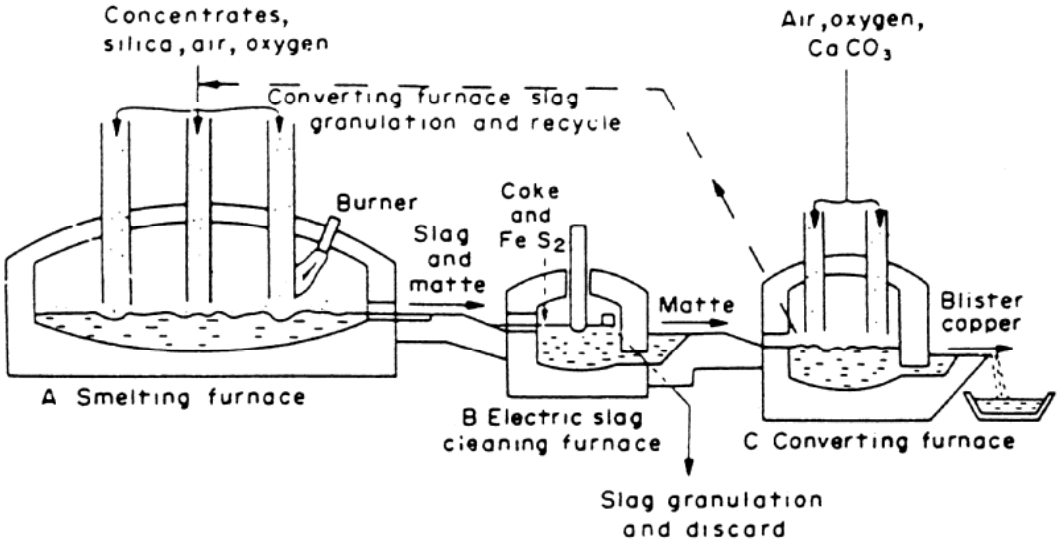


Figure 2.13: The Mitsubishi Process

In the converter air, oxygen and additives are blown on to the liquid bath via water-cooled lances to produce blister copper. The converter slags are recycled to the smelting furnace, which can also be fed with anode scrap. It is possible that the converter stage could be used with other smelting furnaces.

This process produces blister copper continuously.

2.6.2.10 QSL furnace

The furnace is a horizontal cylinder divided into an oxidation zone and reduction zone. The furnace is lined with chrome-magnesite bricks to cope with a temperature of 1250 °C. Tuyeres at the furnace bottom supply oxygen to the oxidation zone and a mixture of air and coal dust to the slag reduction zone. Raw material can be moist and sized from large lumps to fine material. They are fed into the top of the furnace mixed with coal and fluxes.

The oxidation zone produces lead bullion, sulphur dioxide and a lead rich slag. This flows into the reduction zone so that a further quantity of lead bullion is produced, this flows in the reverse direction to the lead tap hole. Slag is tapped from the reduction end and then granulated. Lead bullion is tapped from the oxidation end and then refined. Hoods and complete enclosures exhaust the outlets and launders. The exhaust gases are used from heat recovery and then de-dusted before passing to a sulphuric acid plant. Other process gases are cleaned in bag filters.

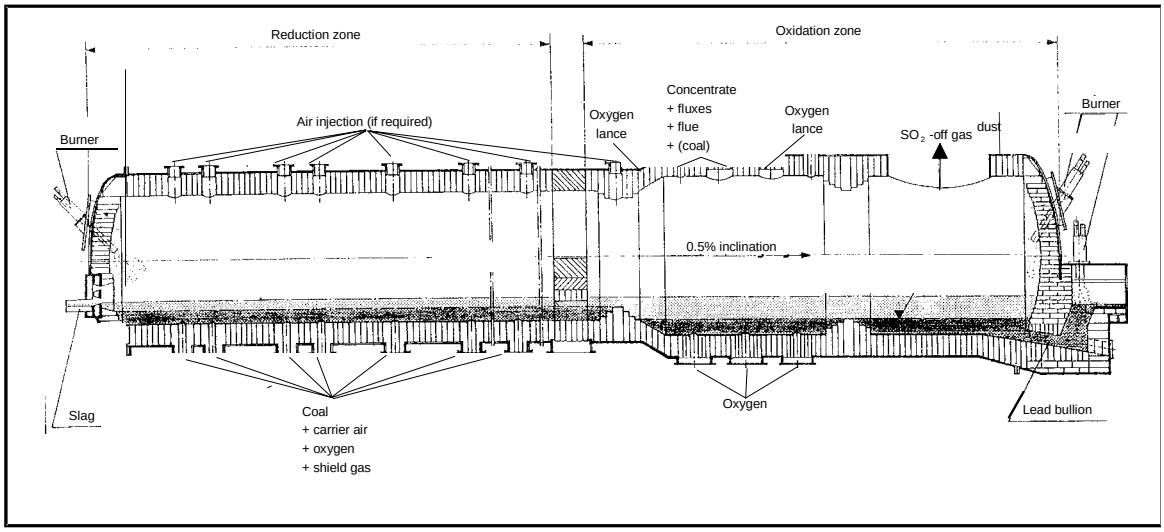


Figure 2.14: QSL Process
[tm 102, DFIU Zn 1999]

The QSL process was designed to produce lead from concentrates and some secondary materials in a single bath furnace and to maximise energy recovery.

2.6.2.11 Cyclone smelting furnaces

These include the Flame Cyclone Reactor (FCR) and the Contop reactor. With these high-intensity flash-smelting processes the copper concentrates and flux are smelted with oxygen in cyclone-type combustion chambers. In the Contop process, the cyclone is disposed vertically and the reacted mixture falls into a settling chamber below the cyclone. In the FCR process, the combustion takes place in a vertical reaction shaft and the separation of the matte and slag occurs in a further horizontal reactor. Slag and white metal or copper rich matte are separated in the fore-hearth and tapped off. The white metal or matte is processed in a standard converter.

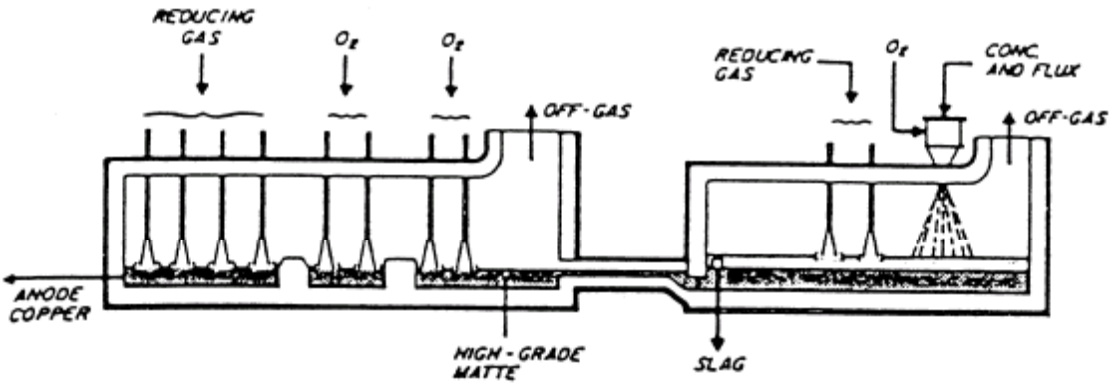


Figure 2.15: Contop Process

These processes are mainly used to smelt copper concentrates.

2.6.2.12 The Outokumpu Flash Furnace

This is a flash smelting process. The dried concentrates are smelted by utilising the energy content of the concentrates for the production of the heat needed for the smelting of concentrate and flux. The concentrate feed mixture is fed continuously with oxygen enriched air through a concentrate burner into the vertical reaction shaft of a sealed furnace where the reactions between oxygen and concentrate takes place rapidly in suspension. The heat of reaction melts the particles. The fused particles produce matte and slag. Sulphur dioxide is formed at the same time. In older installations process air preheating to about 200- 800 °C was used to achieve autogeneous operation, but at the time of writing the majority of installations achieve autogeneous operation by using oxygen enrichment to about 30 – 90% oxygen in process air. The degree of oxygen enrichment is determined by the concentrate quality and the heat balance requirements. The continuous off gas flow leaves the furnace through the uptake shaft for heat recovery and particulate removal. It has a high, constant sulphur dioxide concentration and sulphur is recovered from the gas mainly by conversion to sulphuric acid after particulates are removed.

The molten slag and matte particles are settled out of the gas in a horizontal settler part of the furnace forming a molten bath where the phases separate without an external settler. The matte is tapped out of the furnace to ladles or led via launder to granulation depending on the method of conversion used. The slag is tapped continuously or semi-continuously out of the furnace and can be further processed in a slag furnace or in a slag flotation circuit for copper recovery. In some installations the low copper content in slag allows the slag produced in the primary smelter to be discarded or used directly.

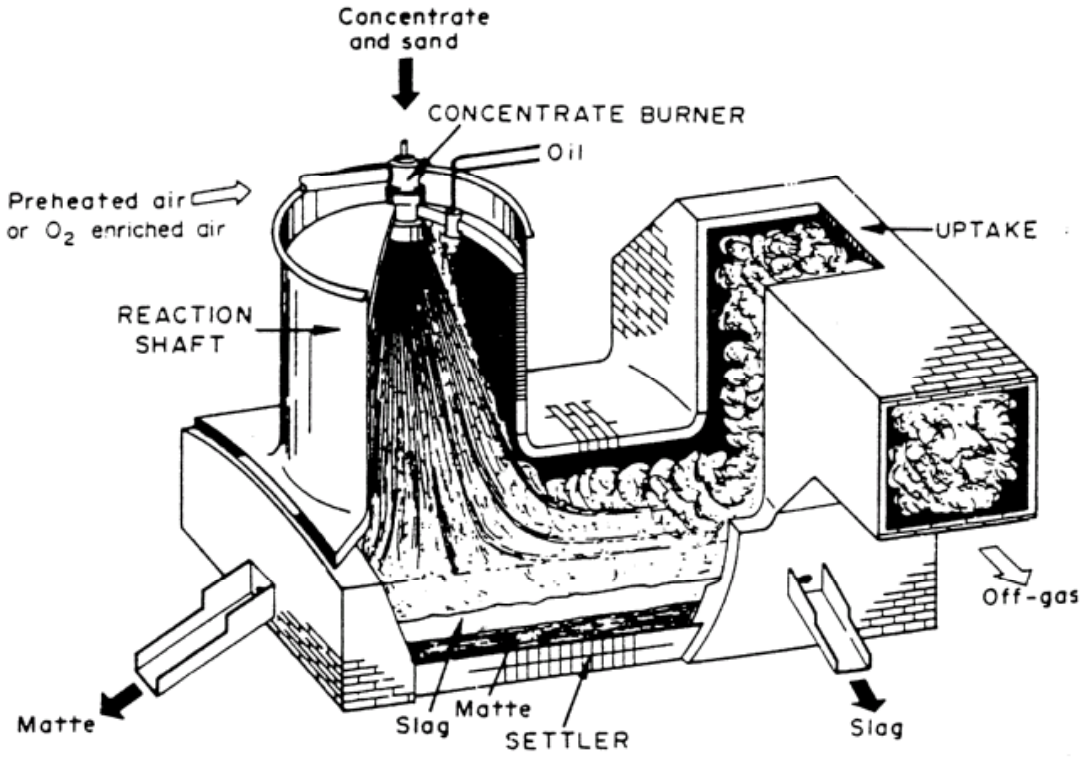


Figure 2.16: The Outokumpu Furnace

The flash furnace is established for the production of copper and nickel matte and blister copper directly from concentrates. The furnace produces a high-grade matte and so the main part of the sulphur in the concentrate is released in the smelter gases and enables the conversion process (e.g. the discontinuous Peirce-Smith converter) to eliminate the remaining sulphur more easily.

The furnace has been used on a demonstration scale for the production of lead bullion and for fuming of Jarosite waste.

The same type of furnace is also used in the Flash Converting process for the conversion of ground, granulated matte into blister copper. The process has similar features to the flash smelting process i.e. autogeneous operation with oxygen enriched air and a continuous flow of off gas with a high sulphur dioxide content.

2.6.2.13 The INCO furnace

This is a flash furnace similar to the Outokumpu Flash Furnace but uses pure oxygen to operate autogeneously. Copper ore concentrate blended with slagging agents are blown horizontally into the furnace from both ends and the off gases are collected at the centre of the furnace.

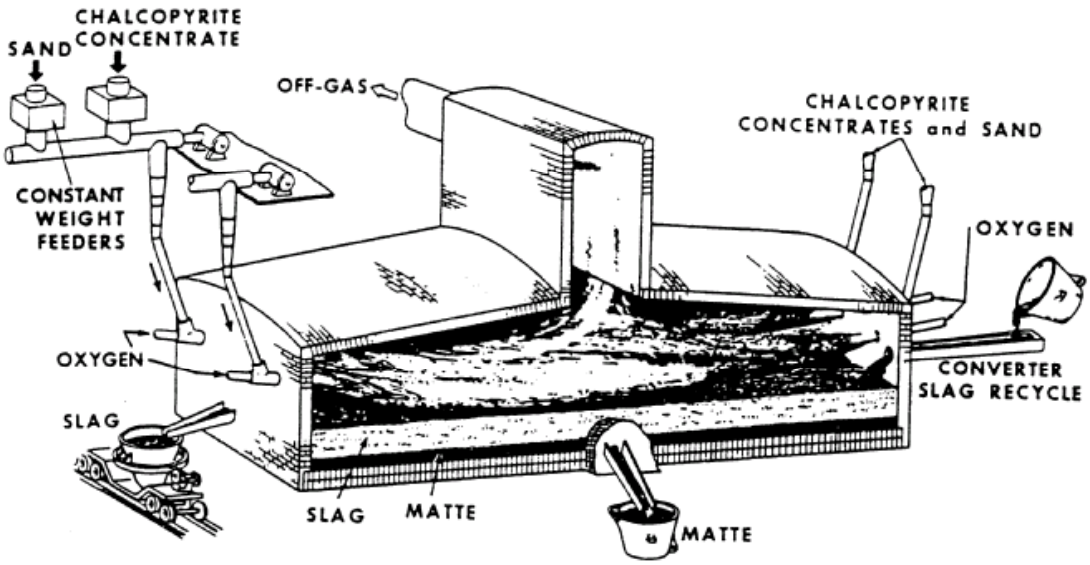


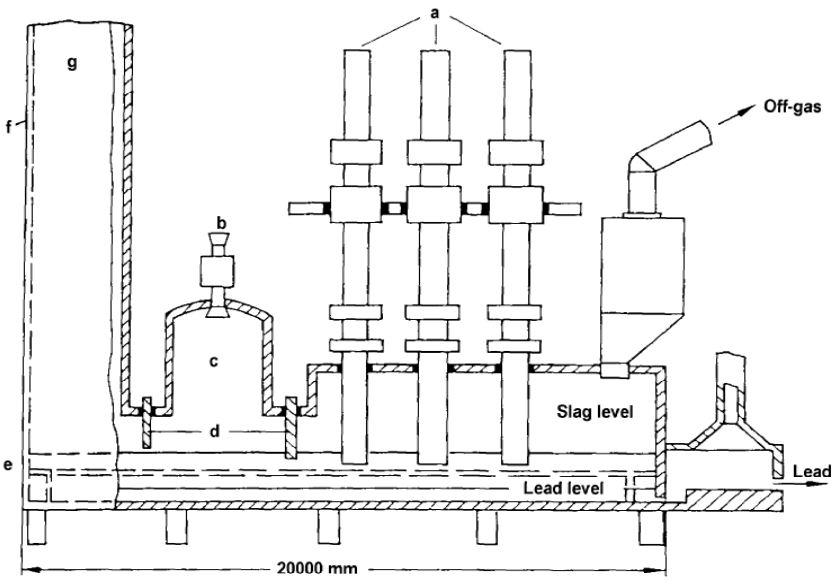
Figure 2.17: The INCO Furnace

The concentrates are roasted and melted in suspension in the furnace and fall into the settler in the same manner as the Outokumpu Flash Furnace. The heat produced by roasting is sufficient for an auto-thermal smelting process. The slag, which has a medium copper content, flows out continuously at one end of the furnace and the matte is tapped periodically at the centre of one sidewall. The waste gas contains up to 75% SO_2.

2.6.2.14 The Kivcet (KSS) furnace

This is a flash furnace similar to the Outokumpu Flash Furnace. Dry and blended charge components and oxygen are fed continuously through burners at the top into an oxidation shaft. At the same time coke breeze is added.

The charge is ignited as it enters the reaction shaft, temperatures up to 1400 °C are reached and complete de-sulphurisation takes place immediately. The coke breeze is only heated as it falls down the shaft. The coke floats on the slag bath and reduces PbO. Partly reduced slag and bullion flow under a submerged partition wall into the reduction section of the furnace, which is electrically heated and where additional coke or coal is added for final reduction.



a) Electrodes; b) Concentrate burner; c) Smelting shaft; d) Partition walls;
e) Belt of water-cooled elements; f) Water-cooled refractory lining;
g) Gas removal shaft

Figure 2.18: The Kivcet Furnace

Lead bullion is sent for refining, the slag may be sent to a Waelz kiln. the flue dust from the oxidation is directly sent back to the furnace. The flue dust from the reduction stage is treated in an ISF. The process is also used for copper production.

2.6.3 Converters

2.6.3.1 The Peirce-Smith Converter

These converters are run batch-wise and use tuyeres to blow air or oxygen into the matte to react the matte in two stages to produce blister copper or high-grade nickel matte and slag. They are also used for the production of ferro-nickel and some metal oxides.

Large volumes of hot gases are produced during the blowing periods and are collected by means of hoods over the converter opening. The space between the converter housing and the hood allows the access of bypass air, which causes dilution of the SO_2-rich effluent gases. The SO_2 concentration varies depending on the process cycle. During initial blowing SO_2 concentrations can be considerably higher than 10%, during the subsequent blowing period, and when the converter is turned away from the hood, SO_2 concentrations are much lower and often nil. The varying SO_2 concentration does not provide a satisfactory feed to the acid plant, which requires a relatively steady flow. This is overcome in multi-converter plants by converter scheduling to attain a relatively steady flow. The gases can also be mixed with the much stronger smelter gases. The use of oxygen for enriching the blast air will also increase the SO_2 content however the enrichment is limited due to the rapid increasing refractory wear. Water-cooled hoods are now being used in some plants.

The converter is charged via ladles with liquid matte and the slags produced during the conversion of the matte and the blister copper produced are subsequently poured into ladles from the converter. During these tapping processes, fugitive emissions are released. The use of additional fume extraction facilities (e.g. secondary hoods and air curtains) and the control of converter positioning to prevent blowing during the converter roll out, can reduce these

emissions. Through-hood and tuyere charging systems are also used so that it is not always necessary to tilt the converter away from the hood during the charging of metal scrap and fluxes.

The general drum furnace format adopted by this type of converter is also used **for Anode Furnaces** where the blister or black copper produced by the converter are refined. These furnaces use tuyeres for further air blowing followed by the addition of a reducing agent (usually natural gas or propane) to remove the final traces of sulphur and then convert copper oxide to copper.

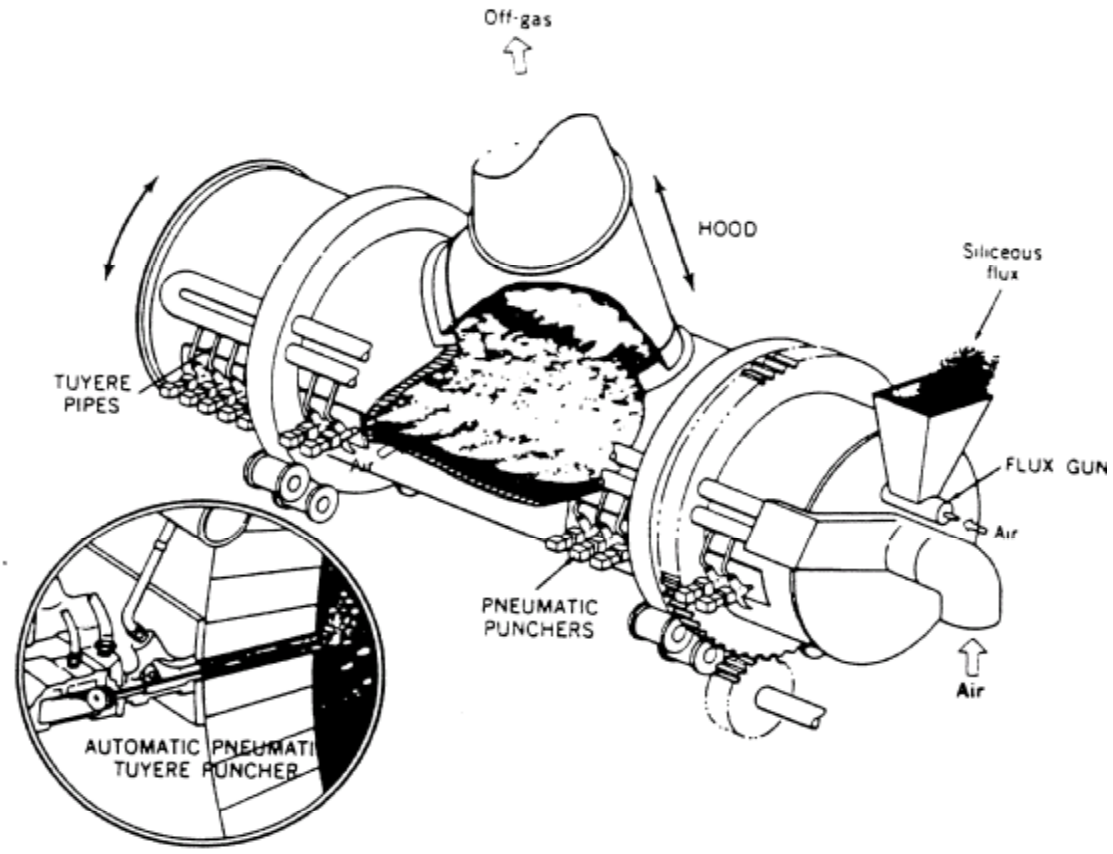


Figure 2.19: The Peirce-Smith Converter

This is by far the most common matte-converting vessel and is used to produce copper and high-grade nickel matte and for refining ferro-nickel.

2.6.3.2 The Hoboken Converter

This operates on the same blowing principle as the Peirce-Smith Converter but the large escape of gas that usually occurs when the converter is tilted for charging and tapping the slag and crude copper is avoided.

The effluent gas is sucked off through the flue at the end of the converter. The siphon minimises gas escape during all phases of operation. The converter is charged through a small opening at the top of the casing and charging is therefore possible during blowing without tilting the converter because of the shorter process duration. Dilution of the effluent gases due to infiltrated air is small, so that the steady average concentration of SO_2 is higher than for the Peirce-Smith converter. However, the SO_2 concentration will still vary throughout the cycle.

The end result is that there is a smaller loss of SO_2 from the converter. The smaller opening used for charging can create problems due to slag build-up.

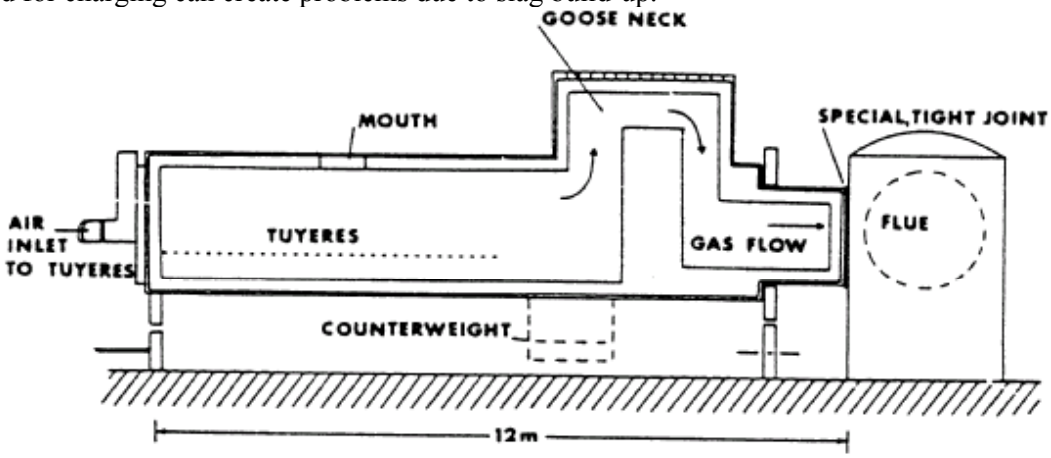


Figure 2.20: The Hoboken Converter

2.6.3.3 Other converters

The ISA Smelt/Ausmelt furnace, the TBRC, the converter stage of the Mitsubishi process and the Noranda converter are also used as converters. These furnaces use molten matte as the feed material. The OBM converter is used for ferro-nickel. The Flash converter (Kennecott/Outokumpu) is also used, in this case ground matte is used as the feed material. The Mitsubishi Converter and the Flash Converter are the only continuous Converters in metallurgy at the time of writing.

2.6.4 Melting and refining furnaces

2.6.4.1 Induction furnaces

They are simple crucibles or channels that are heated by an external electrical coil, channel induction furnaces are mainly used for melting items with large dimensions. In one case the channel furnace is used to melt aluminium cans.

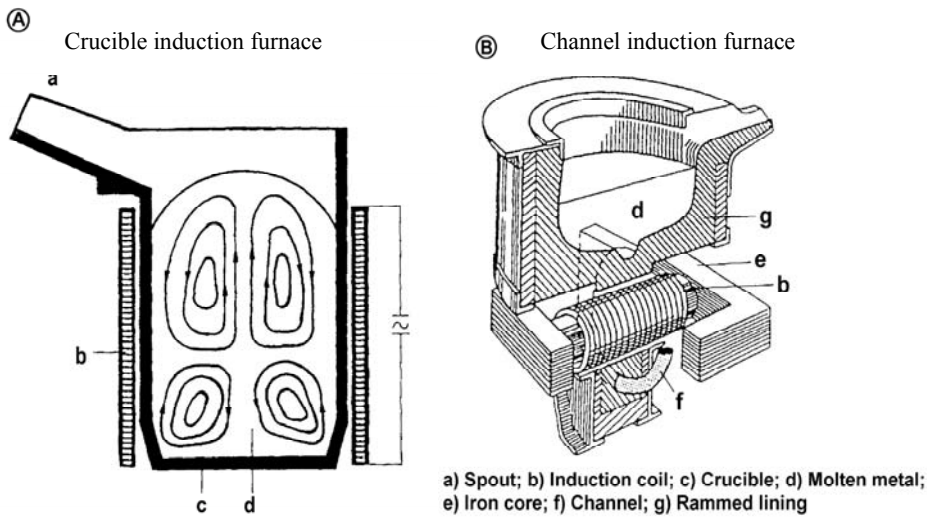


Figure 2.21: Induction Furnaces

Current is induced in the metal that has been charged into the furnace and heat is generated. The furnaces are equipped with fume extraction hoods and dust abatement that can be used during drossing and pouring operations. Access to an induction furnace for charging and tapping means that a movable hooding system is often used. The hoods are robust so that they can withstand some mechanical impact. Alternatively, efficient fixed or lip extraction is used. The efficiency of this furnace can be low for some materials but can be increased particularly if the feed material is small. Large items can be cut to improve efficiency and also to allow the fume collection hoods to be deployed properly. Some continuous processes also retain a "heel" of molten metal in the bottom of the furnace between charges if the operation allows it.

These furnaces are used for small melting capacities up to 30 t commonly for copper, brass, zinc and aluminium. They may also be operated under vacuum, for example when melting super alloys, high alloyed steel, pure metals and in some cases for metal distillation. The temperature of the furnace can be automatically controlled to minimise the production of fume when melting volatile or oxidisable metals such as zinc or alloys containing zinc.

These furnaces are also used to "Hold" molten metal for alloying and casting. The current induced in these furnaces causes the metal to be stirred electro-magnetically, which promotes mixing of the charge and any alloying materials that are added.

2.6.4.2 Indirectly heated kettles

These are simple crucibles that are heated externally by the combustion gases from gas or oil combustion, electricity or for lower temperatures by thermal fluid. Contact with a direct flame is avoided to prevent local hot spots at the base of the crucible and good temperature control can be maintained in the melt so that oxidation and vaporisation of the metal is prevented.

These kettles are used mainly for melting clean lead and lead alloys and zinc and its alloys.

2.6.4.3 The shaft furnace for melting of metal

This is a simple vertical furnace with a collecting hearth (inside or outside the furnace) and burner system at the lower end and a material charging system at the top. The burners are usually gas fired and are designed to produce an oxidising or reducing atmosphere. This allows the metal to be melted with or without oxidation. Metal is fed into the top of the furnace and is melted as it passes down the shaft. Independent control of the fuel/air ratio is usually provided for each burner. Continuous CO or hydrogen monitoring is also provided for each row of burners and monitor the combustion gases from each burner in turn. Combustion gases are usually extracted and cleaned. An afterburner is used sometimes to decompose any carbon monoxide, oil, VOCs or dioxins that are released. The addition of oxygen above the melting zone has been used to provide after-burning in the upper levels of shaft or blast furnaces.

The furnace is used to melt pure metal but occasionally metal that is contaminated with organic material is used. If oily metal is fed into the furnace it passes through the temperature gradient that exists between the charging area and the burners. The low temperature can produce a mist of partially burnt organic material. The shaft furnace is also used to pre-heat the charge material before smelting.

2.6.4.4 The Contimelt process

The process comprises two interconnected furnaces, a hearth shaft furnace and a drum furnace. The first is a vertical rectangular furnace with a horizontal collecting chamber which is fed with

blister or black copper and other raw materials. Oxy-gas burners supply heat and the feed is melted to produce a fire-refined copper and a small amount of slag that is separated.

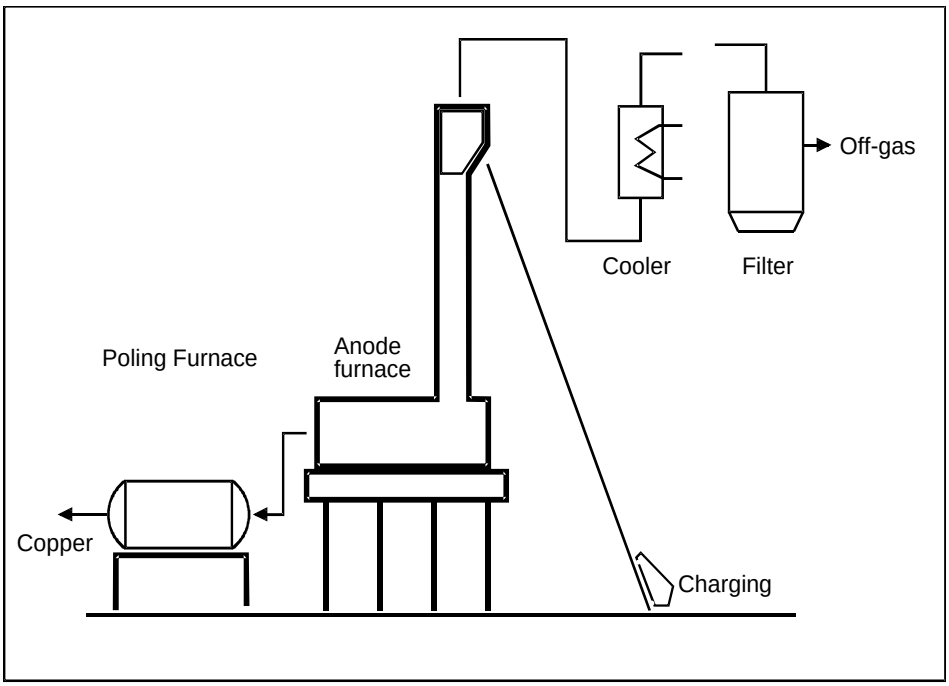


Figure 2.22: Contimelt Process
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Molten copper flows via a siphon and launder to a horizontal cylindrical furnace where it is de-oxidised using natural gas. Refined copper is then cast as anodes. Gases from the second furnace are passed to an afterburner. They are then combined with gases extracted from the first furnace and pass to a waste heat boiler, burner air pre-heater, cooling stage and finally a bag filter.

The furnace operating conditions can be controlled to minimise oxidation of the metal. The arrangement allows heat recovery by steam generation or charge pre-heating.

This is a continuous 2-stage process to melt and treat black and blister copper, high grade copper scrap and anode scrap to produce copper anodes. A similar development in the aluminium industry is the Meltower process [tm 116, ALFED 1998]. This process uses a vertical melting tower and incorporates charge pre-heating using the hot exhaust gases.

2.6.4.5 Electron beam furnaces

The very high melting temperatures of refractory metals like tungsten, tantalum or niobium do not allow melting in a normal melting furnace. For high melting point metals the electron beam furnace has been developed, using accelerated electrons as an energy source to impart their energy into the furnace charge. The electron beam melting is used to produce high purity inclusion free metals. The ability to melt high purity metals is due to the perfectly clean high temperature heat source (electrons) and the water-cooled copper hearth. The melted metal freezes against the copper, so that the melt is only in contact of its own solid. Electron beam melting and refining is a well-established process for the production of ultra clean refractory metals such as vanadium, niobium, tantalum, molybdenum and tungsten.

2.6.4.6 The rotary furnace

This is a refractory lined rotating cylinder fitted with burner at one end. A charging door is provided at one end and the burner can sometimes be housed in this. Oxy-fuel firing can be used. The furnaces can be either "long" or "short" and several variants exist.

- Short rotary furnaces: Smelting of secondary lead, precious metals etc.
- Long rotary furnaces: Melting and recovery of aluminium scrap etc.
- Thomas furnace: Melting and refining copper scrap etc.
- Rotary furnace with submerged tuyeres: Refining of blister or black copper, slag cleaning etc.

Furnace rotation can be varied to give a complete reaction of the charged material and high efficiency. Raw materials are usually charged via an end door, this is usually enclosed and extracted to prevent fume emissions. The furnaces use oil or gas fuel and oxy-burners are commonly used, heat from the burner is transferred to the refractory wall and the charge is heated by the refractory during rotation.

Slags and metal produced during the process can be tapped from a tapping hole at the door end or at the mid-point of the furnace. The tapping hole is orientated by partial rotation of the furnace to maintain the separation of the metal and slag. Tapping from the door end allows fume to be collected from a single enclosure and extraction system. Tilting rotary furnaces are also used, they show improved recovery rates for some feed stocks and can have less reliance on fluxes.

A variety of metals can be smelted or melted in these furnaces.

2.6.4.7 The reverberatory furnace

This is a refractory lined, rectangular or circular bath furnace that is fired by wall or roof mounted burners. Varieties of fuels are used and oxy-fuel burners can be used to increase the melting rate. Extraction and treatment of the combustion gases is used and the furnaces are partially sealed. Hoods and covered launders provide extraction during tapping and charging.

Slag or dross can be removed by raking or by tapping.

Many designs have large access doors that allow large objects to be charged. This introduces the problem of sealing and extraction during charging. Water cooling of the doors can reduce this problem by reducing warping of doors. Sealed charging carriages are used and charging pipes can be used for concentrates. In a similar manner, door sealing can be affected by material being incorrectly charged to furnace. In some cases spilt metal or slag can solidify in the opening or in other cases wire or cable can prevent the doors from closing properly.

The melting efficiency of a reverberatory furnace usually is not great because of poor heat transfer from the burner. Efficiency has been improved in practice by the use of oxygen enrichment or by using combinations of gas and solid fuel to extend the flame length.

These furnaces are used for batch melting, refining and holding a variety of metals.

2.6.5 Summary of furnaces

Furnace	Metals Used	Material Used	Comment
Steam coil dryer Fluid bed dryer Flash dryer	Cu and some others	Concentrates	
Rotary Kiln	Most metals for drying. Fuming ZnO. Calcining alumina, Ni and ferro alloys. Burning film in precious metals. De oiling Cu and Al scrap	Ores, concentrates and various scrap and residues.	Drying, calcining and fuming applications. Use as an incinerator.
Fluidised bed.	Copper and zinc Al_2O_3	Concentrates. $Al(OH)_3$	Calcining and roasting.
Up Draught sintering machine.	Zinc and lead.	Concentrates and secondary.	Sintering.
Down Draft sintering machine	Zinc and lead.	Concentrates and secondary.	Sintering.
Steel Belt sintering machine	Ferro-alloys, Mn, Nb.	Ore.	Other applications possible
Herreshoff	Mercury and refractory metals Mo (rhenium recovery)	Ores and concentrates.	Roasting, calcining.

Table 2.5: Drying, roasting, sintering and calcining furnaces

Furnace	Metals Used	Material Used	Comment
Enclosed refractory lined crucibles	Refractory metals, special ferro-alloys	Metal oxides	
Open Pit	Refractory metals, special ferro-alloys.	Metal oxides	
Baiyin	Copper	Concentrates	
Electric Arc Furnace	Ferro Alloys	Concentrates, ore	
Contop/Cyclone	Copper	Concentrates	
Submerged Electric Arc Furnace	Precious metals, copper, ferro alloys.	Slag, secondary materials, concentrates.	For the production of ferro-alloys the open, semi closed and closed types are used.
Rotary	Aluminium, lead, precious metals	Scrap and other secondary	Oxidation and reaction with substrate.
Tilting Rotary Furnace	Aluminium	Scrap and other secondary	Minimises salt flux use.
Reverberatory	Aluminium, copper, others	Scrap and other secondary	Smelting of oxidic Cu material, refining.
Vanyucov	Copper	Concentrates	
ISA Smelt/Ausmelt	Copper, lead,	Intermediates, concentrates and secondary materials.	
QSL	Lead	Concentrates and secondary	
Kivcet	Lead Copper	Concentrates and secondary	
Noranda	Copper	Concentrates	
El Teniente	Copper	Concentrates	
TBRC TROF	Copper (TBRC), Precious metals	Most secondary inc. slimes	
Mini Smelter	Copper/lead/tin	Scrap	
Blast Furnace and ISF	Lead, lead/zinc, copper, precious metals, high carbon ferro-manganese.	Concentrates, most secondary	For ferro-manganese production it is only used together with energy recovery.
Inco Flash Furnace	Copper, nickel	Concentrates	
Outokumpu Flash Smelter	Copper, nickel	Concentrates	
Mitsubishi Process	Copper	Concentrates and anode scrap	
Peirce Smith	Copper (converter), Ferro-alloys, Metal Oxide Production	Matte and anode scrap	
Hoboken	Copper (converter)	Matte and anode scrap	
Outokumpu Flash Converter	Copper (converter)	Matte	
Noranda Converter	Copper (converter)	Matte	
Mitsubishi Converter	Copper (converter)	Matte	

Table 2.6: Smelting and converting furnaces

Furnace	Metals Used	Material Used	Comment
Induction	Most	Clean metal and scrap.	Induced stirring assists alloying. Vacuum can be applied for some metals
Electron Beam	Refractory metals	Clean metal and scrap.	
Rotary	Aluminium, lead	Various scrap grades.	Fluxes and salts used for complex matrices.
Reverberatory	Aluminium (primary and secondary)	Various scrap grades.	Bath or hearth configuration can vary. Melting or holding
Contimelt	Copper	Copper anode and clean scrap.	Integrated furnace system.
Shaft	Copper	Copper cathode and clean scrap.	Reducing conditions.
Drum (Thomas)	Copper	Clean copper scrap	Melting, fire refining
Heated Crucibles (indirect kettles)	Lead, zinc	Clean scrap.	Melting, refining, alloying.
Direct heated crucibles	Precious metals	Clean metal	Melting, alloying.

Table 2.7: Melting Furnaces

2.6.6 Electrochemical processes

2.6.6.1 Electro-winning

An electrolytic cell is used consisting of an inert anode of lead or titanium and a cathode, placed in an aqueous electrolyte containing the metal solution. The cathode is either a thin blank of pure metal (starter sheet) or a former sheet made from stainless steel or aluminium (permanent cathode plate). Metal ions pass from solution and are deposited onto the cathode, gases such as chlorine or oxygen are evolved at the anode. Chlorine is collected in a sealed anode compartment but oxygen is usually released and may entrain some of the electrolyte and produce an acid mist, which may need to be collected and returned to the process. Depleted electrolyte is normally returned to the process.

Copper, cobalt, nickel, tin, zinc and precious metals are produced in this manner. When using permanent cathode plates the pure metal deposits can be stripped or scraped off, melted and cast into the required shape.

2.6.6.2 Electro-refining

An electrolytic cell is used consisting of a cast anode of the metal to be refined and a cathode, placed in an electrolyte containing the metal solution. The cathode is either a thin blank of pure metal (starter sheet) or a former sheet made from stainless steel (permanent cathode plate). Metal ions are dissolved from the impure anode and pass into solution from where they are deposited onto the cathode.

Copper, precious metals lead and tin are refined in this manner. When using permanent cathode plates the pure metal deposits can be stripped or scraped off, melted and cast into the required shape.

During electro-refining other metals contained in the anodes are separated, soluble metals are dissolved in the electrolyte and insoluble metals like the precious metals, Se and Te form an anode slime that settles in the electrolytic cells. Anode slimes are periodically removed from the cells and the valuable metals recovered. In some cases anode bags are used to contain the slimes.

A portion of the electrolyte is bled from the system and other metals recovered from it.

2.6.6.3 Molten salt electrolysis

An electrolytic cell is constructed using inert cathodes and anodes (steel or carbon) so that the high electrolyte temperatures can be withstood. Molten metal is deposited at the cathode and is removed periodically by vacuum or displacement. Gases such as chlorine or oxygen are evolved at the anode; chlorine is collected and recycled or sold. For aluminium, oxygen reacts with the carbon anode, which is continuously consumed.

Molten salt electrolysis can be used to produce aluminium, lithium, sodium and magnesium.

2.6.7 Hydrometallurgical processes

Acids and NaOH, sometimes also Na_2CO_3 are used to dissolve the metal content of a variety of ores and concentrates before refining and electro-winning. The material to be leached is usually in the form of the oxide, either as an oxidic ore or an oxide produced by roasting [tm 137, Copper Expert Group 1998]. Direct leaching of zinc concentrate is also done at both elevated and atmospheric pressure. Some copper sulphide ores can be leached with sulphuric acid or other media sometimes using natural bacteria to promote oxidation and dissolution, but very long residence times are used. Air or oxygen or chlorine can be added to leaching systems to provide the appropriate conditions, and solutions containing ferric chloride are also used. The solutions that are produced are treated in a number of ways to refine and win the metals. Common practice is to return the depleted solutions to the leaching stage where appropriate to conserve acids and alkaline solutions.

2.6.7.1 Heap leaching

Open heap leaching is usually carried out at the mine. Material is crushed and ground to allow intimate particle/acid contact and then formed into natural heaps on an impervious liner. Acid is sprayed onto the heaps and percolates through the mass [tm 130, Chadwick 1994]. It is collected on the liner and is re-circulated to allow the metal content to build up. Leaching time of a single heap can vary from 100 days for copper oxide ore to 500 days for copper sulphide ore.

2.6.7.2 Atmospheric leaching (open tank)

Atmospheric leaching of oxides and concentrates is carried out in open or partially enclosed tanks by re-circulating the mixture to maintain temperature and acid concentration. The system is usually operated in a number of tanks in series. This is followed by sedimentation to separate the residue and purification and winning of the metal solution. Some leach residues can be leached further when the acid strength and temperature are increased. The use of a number of leaching stages can improve the leaching efficiency but can result in the dissolution of more impurities particularly iron, which subsequently has to be removed.

2.6.7.3 Pressure leaching (autoclave)

Pressure leaching or autoclaving can be carried out as a complete leaching process or as part of a series of leaching stages. Acid or alkaline resistant pressure vessels are used and liquor is re-circulated to allow the reactions to proceed. Oxygen, air or chlorine can be added to increase oxidation. Pressure reduction stages can result in the production of acid mists and they are designed to contain them.

2.6.7.4 Solvent extraction

Metals can be extracted from aqueous solutions with certain organic solvents that are insoluble in water. The aqueous and organic phases are dispersed in each other and by controlling the pH of the mix and the complexing agent used, the target metal is selectively extracted into the organic phase. After phase separation a pure metal solution is obtained by re-extracting the metal from the organic phase into a secondary aqueous phase (stripping), from which the metal can be won in different ways. The following figure shows the principle for such a process.

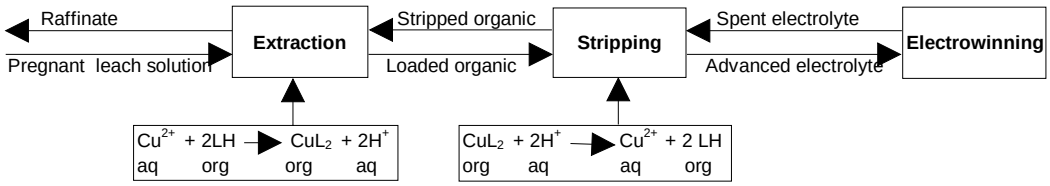


Figure 2.23: Solvent extraction (SX) processing stages

2.6.8 Process control techniques

The principles of Best Available Techniques include the concepts of how a process is designed, operated, controlled, manned and maintained. These factors allow good performance to be achieved in terms of emission prevention and minimisation, process efficiency and cost savings. Good process control is used to achieve these gains and also to maintain safe conditions.

Process operation and control has developed recently in this sector and is applied to a variety of processes. The following techniques are used: -

Sampling and analysis of raw materials is commonly used to control plant conditions. Good mixing of different feed materials should be achieved to get optimum conversion efficiency and reduce emissions and rejects.

Feed weighing and metering systems are used extensively. Loss in weight silos, belt weighers and scale weighers are use extensively for this purpose.

Microprocessors are used to control material feed-rate, critical process and combustion conditions and gas additions. Several parameters are measured to allow processes to be controlled, alarms are provided for critical parameters: -

- On-line monitoring of temperature, furnace pressure (or depression) and gas volume or flow is used.
- Gas components (O_2, SO_2, CO) are monitored.
- On-line monitoring of vibration is used to detect blockages and possible equipment failure.
- On-line monitoring of the current and voltage of electrolytic processes.
- On-line monitoring of emissions to control critical process parameters.

Monitoring and control of the temperature of melting furnaces to prevent the production of metal and metal oxide fume by overheating.

Process gases are collected using sealed or semi-sealed furnace systems. Interactive, variable speed fans are used to ensure that optimum gas collection rates are maintained and can minimise energy costs.

Solvent vapours are collected and recovered as far as possible. Further removal of solvent vapours is practised to prevent the emission of VOC and odours.

Operators, engineers and others should be continuously trained and assessed in the use of operating instructions, the use of the modern control techniques described and the significance of and the actions to be taken when alarms are given.

Levels of supervision are optimised to take advantage of the above and to maintain operator responsibility.

Environmental management and quality systems are used.

Hazard and operability studies are carried out at the design stages for all process changes.

Robust maintenance systems are used. There is growing use of dedicated maintenance staff forming part of the operator teams who supplement the dedicated maintenance teams.

General comments on some process design aspects are given in various sections of this document; these design aspects are used commonly in this sector. Full process design is approached with care using professional engineers who have experience and knowledge of the process and of the environmental impact and requirements.

Slag, metal and matte are analysed on the basis of samples taken at intervals. On-line analysis of these streams is an emerging technique.

For some processes special regulations such as the Seveso or Waste Incineration Directives may have to be taken into account.

2.7 Off Gas Collection Techniques

The process steps involved in the production of non-ferrous metals involve the potential production of dust, fume and other gases from material storage, handling and processing. The techniques for the prevention of fugitive emissions from the storage and handling stages are covered earlier in this chapter and this section deals with process gases. The techniques involved follow the hierarchy of prevention, minimisation and collection of fume.

Furnace sealing (or the use of sealed furnaces) combined with process control is the technique that should be applied to wherever possible to prevent or contain emissions from process plant. The section covering furnaces indicates where furnace sealing is possible and where other collection techniques may be used to provide integral gas collection.

Other techniques are available to collect the emissions that are not preventable or contained [tm 75, Theodore 1994; tm 76, Scapa 1998; tm 78, IEA 1997; tm 79, Soud 1995]. Gases and fume that escape from the processes are released into the working area and then escape into the surrounding environment. They therefore affect operator health and safety and contribute to the environmental impact of the process. Process gas collection techniques are used to prevent and minimise these fugitive emissions.

Fugitive emissions are very important but are hard to measure and quantify. Methods of estimating ventilation volumes or deposition rates can be used to estimate them. One reliable method has been used over a number of years at one site [tm 163, Steudtner 1998]. The method that is used to measure the volume and composition of fugitive dust emissions has proved to be reliable [tm 161, Petersen 1999] and the results of the monitoring exercise are reproduced below. The results show that the magnitude of fugitive emissions can be much more significant than collected and abated emissions. The lower the controlled emissions, the more significant the fugitive emissions. Fugitive emissions can be more than two to three times the quantity of controlled emissions.

	Dust emission kg/a	
	Before additional secondary gas collection (1992)	**After additional secondary gas collection (1996)***
Anode production t/a	220000	325000
Fugitive emissions: -		
Total Smelter	66490	32200
Smelter roofline	56160	17020
Controlled emissions (Primary smelter): -		
Smelter/acid plant	7990	7600
Secondary hoods stack	2547	2116
Note. * Emissions after an investment of 10 million Euros to give an improved fugitive gas capture and treatment system. Additional energy = 13.6 GWh/a		

Table 2.8: Comparison of abated and fugitive dust loads at a primary copper smelter [tm 161, Petersen 1999]

Light detection and ranging techniques (LIDAR) may also be used to measure some fugitive gaseous components such as SO_2 and VOCs.

2.7.1 Applied techniques

Dust, fume and gases are collected by using sealed furnace systems, by total or partial enclosure or by hooding [tm 75, Theodore 1994]. Sealed furnaces can be charged from sealed lance or burner systems, through hollow electrodes, through hoods or tuyeres or by docking systems that seal onto the furnace during charging. Hoods are designed to be as close as possible to the source emission while leaving room for process operations. Movable hoods are used in some applications and some processes use hoods to collect primary and secondary fume.

2.7.1.1 Use of energy

Gas collection requires the movement of significant volumes of air. This can consume vast amounts of electrical power and modern systems focus the design on capture systems to increase the rate of capture and minimise the volume of air that is moved [tm 124, DFIU Cu 1999]. The design of the collection or hood system is very important as this factor can maintain capture efficiency without excessive power consumption in the remainder of the system. Sealed systems such as sealed furnaces can allow a very high capture efficiency to be attained.

Ducts and fans are used to convey the collected gases to abatement or treatment processes. The effectiveness of collection depends on the efficiency of the hoods, the integrity of the ducts and on the use of a good pressure/flow control system. Variable speed fans are used to provide extraction rates that are suitable for changing conditions such as gas volume, with minimum energy consumption. The systems can also be designed to take account of the characteristics of the plant that it is associated with, e.g. the abatement plant or sulphuric acid plant. Good design and maintenance of the systems is practised.

2.7.1.2 Design criteria

Collector systems and extraction rates are designed on the basis of good information about the characteristics of the material to be collected (size, concentration etc), the shape of the dust cloud at the extremes of operation and the effects of volume, temperature and pressure changes on the system.

Correct measurement or estimation of the gas volume, temperature and pressure are made to ensure that sufficient rates of extraction are maintained during peak gas flows. Some of the characteristics of the gas and dust are also critical to good design to avoid problems of abrasion, deposition, corrosion or condensation and these are measured. Another significant factor is the provision of access to furnace filling or tapping areas while maintaining good rates of collection, operator experience is used at the design stage to provide this.

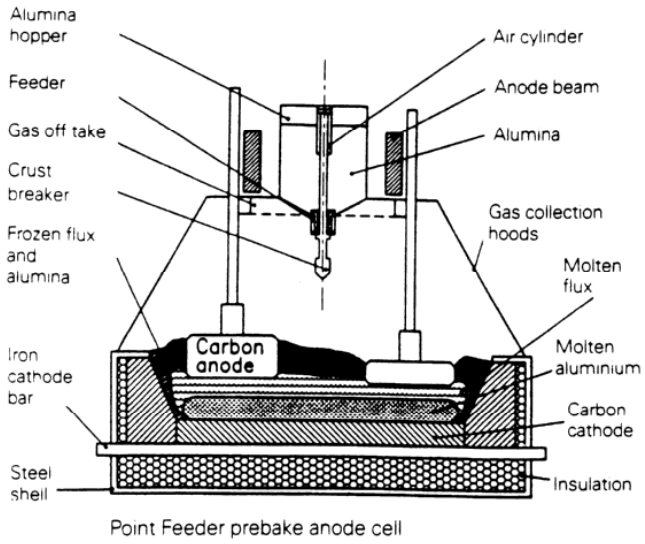
2.7.2 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

2.7.2.1 Beispiele zu berücksichtigender Techniken

Die zu berücksichtigenden Techniken basieren auf der Anwendung der bereits genannten Prinzipien einer guten Praxis. Der Begriff „gute Praxis“ beinhaltet eine fachmännische Ausführung und Wartung der Abscheidesysteme sowie eine kontinuierlichen Überwachung der Emissionen im Abgasstrom. Die folgenden Beispiele dienen der Beschreibung einer guten Praxis. Es handelt sich nicht um eine abschließende Liste; weitere Beipiele können anwendbar sein.

- Durch Verwendung von vollkommen abgedichteten Öfen werden die Prozessgase eingeschlossen und diffuse Emissionen vermieden. Beispiele sind dichte Schmelz- und Elektrolichtbogenöfen sowie vollkommen abgedichtete Zellen mit Punktzugabe zur Primär-Aluminium Herstellung. Die Ofenabdichtung setzt eine ausreichende Absaugung voraus, um einen Druckaufbau im Ofen zu verhindern. Die dargestellte Zelle mit Punktzugabe ist üblicherweise mit einer optimierten Absaugung verbunden, um eine ausreichende Gaserfassung zu gewährleisten. Dadurch wird der Austritt von Gasen während des kurzzeitigen Öffnens des Zellenverschlusses, z.B. beim Anodenwechsel, verhindert.

Diese Technik ist nur für neue oder stark modifizierte Prozesse anwendbar.



(Air cylinder-Luftzylinder; Alumina-Aluminium; Alumina hopper-Aluminiumaufgabetrichter; Anode beam- Anodenbalken; Carbon cathode-Kohlekathode; Crust breaker-Krustenbrecher; Feeder-Beschickung; Frozen flux and alumina-Kruste und Al_2O_3; Gas collection hoods-Gassammelhauben; Gas off take-Abgasrohr; Insulation-Isolierung; iron cathode bar-Eisenkathode; Molten aluminium-Flüssigaluminium; Molten flux-Schmelze; steel shell-Stahlwanne)

Abbildung 2.24: Elektrolysezelle mit vorgebrannten Anoden und Punktzugabe

- Die Verwendung dichter Ofenbefüllsysteme dient der Vermeidung diffuser Emissionen während des Öffnens des Ofens. Beispiele sind der Einsatz von Beschickungskübeln, die gegen die Ofenbefülltür abdichten und Systeme, bei denen die Beschickung durch die Hauben hindurch erfolgt. Diese Techniken können bei einigen neuen und bestehenden Prozessen, insbesondere bei nicht kontinuierlichen Prozessen, angewendet werden.

- Wichtige eingesetzte Praxis für eine gute Absaugung ist die Verwendung einer automatischen Klappensteuerung, um die Absaugung auf die Austrittsquelle zu konzentrieren ohne zuviel Energie einzusetzen. Die Steuerung ermöglicht, den Absaugungspunkt während der verschiedenen Prozessstufen automatisch zu wechseln. So finden zum Beispiel das Beschicken und Abstechen des Ofens üblicherweise nicht zur gleichen Zeit statt und somit können Beschickungspunkt und Abstichpunkt nahe beieinander liegen und nur einen Absaugpunkt erforderlich machen. Der Absaugpunkt ist so auszulegen, dass er einen guten Zugang zum Ofen erlaubt und eine gute Erfassungsrate erreicht wird. Die Einhausung ist robust zu konstruieren und angemessen zu warten.

  Ein Beispiel dafür ist auch die Anpassung eines Kurztrommelofens. Die Beschickungstür und die Abstichlöcher befinden sich auf der selben Seite des Ofens und die Abgaserfassung erlaubt uneingeschränkten Zugang für die Schlackenpfanne und die Befüllvorrichtung. Sie ist zudem robust genug, um geringfügigen Gebrauchseinwirkungen standzuhalten.

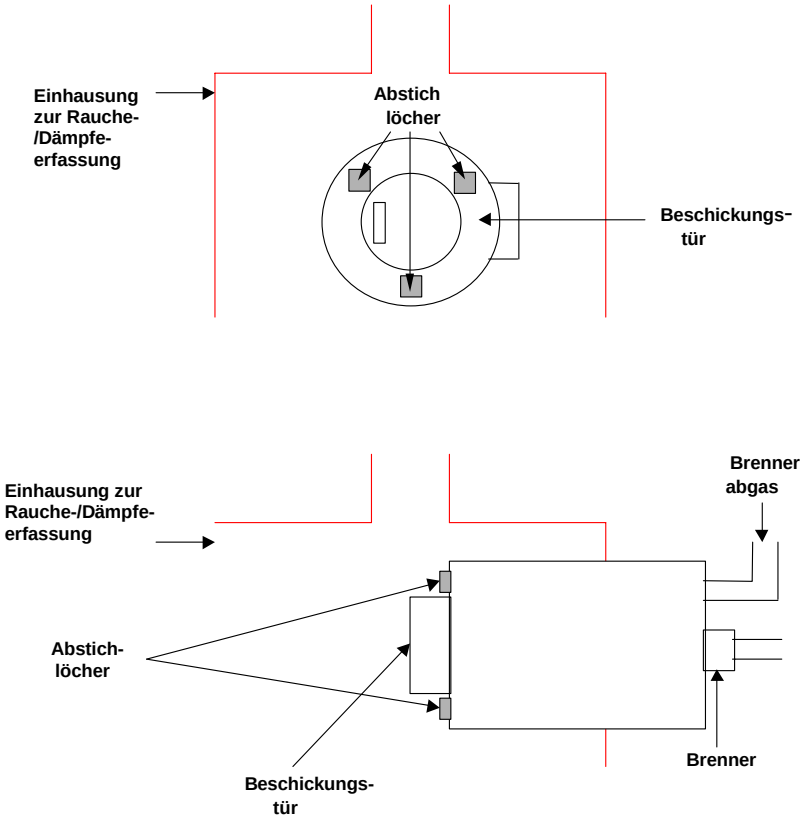


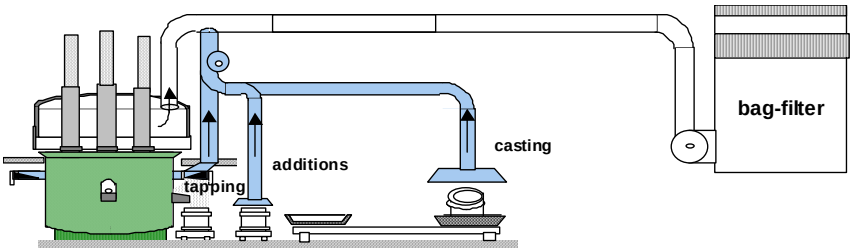
Abbildung 2.25: Nebeneinanderliegendes Beschickungs- und Abstechsystem

Dieses Prinzip kann bei Kurztrommelöfen einfach angewendet werden. Strebt man die prinzipielle Erfassung für Rauche/Dämpfe aus wechselnden Quellen an, kann dies durch automatische Kontrollklappen zur Erfassung der wesentlichen Quellen für Rauche/Dämpfe während des Arbeitsvorganges, z.B. beim Befüllen, Abstechen usw. erreicht werden.

Der Kurztrommelofen und der TBRC können ebenfalls komplett geschlossen sein.

Diese Techniken können bei einigen neuen und bestehenden Prozessen, insbesondere bei nicht kontinuierlichen Prozessen, angewendet werden.

- Sofern vollkommen abgedichtete Öfen nicht verfügbar sind, z.B. bei Nachrüstungen bestehender offener Öfen, kann eine maximale Einhausung zur Erfassung der Ofenabgase verwendet werden.



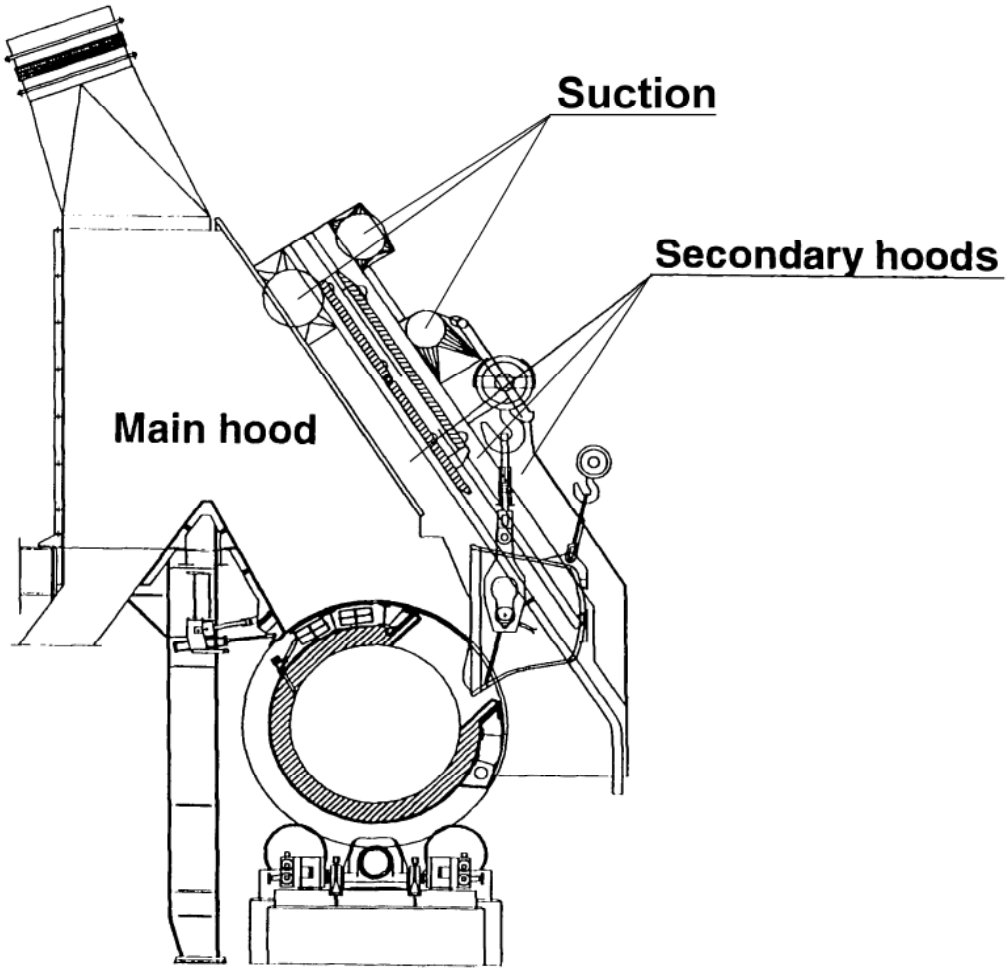
(Additions-Zugaben; Bag-Filter-Gewebefilter; Casting-Gießen; Tapping-Abstechen)

Abbildung 2.26: Vierte Öffnung zur Prozessgaserfassung

Ein Beispiel dafür ist die Nutzung einer “vierten Öffnung” im Deckel eines Elektrolichtbogenofens, um das Prozessgas so effizient wie möglich zu erfassen. Es ist in der obigen Abbildung dargestellt.

- Die Wartung der Sammelhauben, der Lüftungskanäle, des Filtersystems und des Ventilators ist notwendig um sicherzustellen, dass die Erfassungsmengen im geplanten Bereich bleiben. Physische Schäden durch Kollision oder Abrieb, Ablagerungen im Lüftungskanal und auf Lüfterschaufeln sind einige von den auftretenden Problemen. Regelmäßige Inspektion und vorbeugende Wartung wird angewendet, um dies zu verhindern. Diese Technik ist für neue und bestehende Prozesse anwendbar.

- Die Erfassung der Abgase eines Einsatzkonverters kann schwierig sein, da der Transport in Gießtiegeln durch die Erfassungshauben gestört wird. In einigen Anlagen werden die gesamten Rauche/Dämpfe über das Dach erfasst, was zu Lasten hoher Energiekosten geht. Andere Anlagen können entweder mit der Schwefelsäureanlage (Haube 1) oder mit den sekundären Abgasreinigungssystemen (Hauben 2 und 3) verbunden werden. Während der Befüllungs- und Gießvorgänge werden die einzelnen Hauben motorbetrieben in die Position gefahren, die eine optimale Erfassungseffizienz sicherstellt. Das Abgasbehandlungssystem wird später in Abbildung 2.28 gezeigt.



(Main hood-Primärhaube; Secundary hoods-Sekundärhauben; Suction-Absaugung)

Abbildung 2.27: Sekundäreinhausung eines Konverters
[tm 201, Velten 1999]

2.7.2.2 Diffuse Emissionen

Wie oben ausgeführt, dient eine gute Abgaserfassung der Vermeidung diffuser Emissionen. Einige Systeme können jedoch nicht alle Prozessgase erfassen. Diese werden in den Arbeitsplatzbereich emittiert und dann über Dachreiter freigesetzt. Diese Emissionen sind bekanntermaßen schwer zu bestimmen. Mit einigen Techniken ist es dennoch effektiv möglich.

- Umweltproben können genommen werden, um den Einfluss diffuser Emissionen festzustellen. In diesen Fällen werden Abluft- oder Staubproben an verschiedenen Punkten gesammelt. Die Punkte werden entsprechend eines atmospärischen Modells bestimmt. Um die Freisetzungen abzuschätzen, sind Korrelationen mit atmosphärischen Bedingen notwendig.
- Diffuse Emissionen aus Gebäuden wie der Ofenhalle können durch Probenahme aus den Gebäudeventilatoren gemessen werden. Der Abgasstrom der Gase durch die Ventilatoren kann durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen dem Abgasstrom des Ventilators und der Umgebungsluft geschätzt werden [tm 163, Steudtner 1998].

Wie oben ausgeführt, können diffuse Emissionen sehr bedeutend sein. Sofern diffuse Emissionen nicht vermieden oder bis auf ein akzeptables Niveau minimiert werden können, können dazu sekundäre Erfassungssysteme, wie in den folgenden Beispielen dargestellt, eingesetzt werden.

a) Wie oben beschrieben, können einige Öfen mit Sekundärhauben ausgestattet werden, um diffuse Emissionen während des Beschickens oder Abstechens zu vermeiden. Zur Optimierung der Reduzierung der diffusen Emissionen, setzt die Gebläseabsaugung direkt an der Quelle der Rauche/Dämpfe an.

Alternativ kann die Luft auch durch einen Deckenventilator abgesaugt werden. Dazu ist allerdings ein großes Abgasvolumen zu behandeln, welches sich möglicherweise nicht effektiv durch Gewebefilter reinigen lässt. Weitere Nachteile sind ein hoher Energieverbrauch, hohe Investitionskosten, höherer Abfallanfall (gebrauchte Filtermedien). Sekundäre Rauche-/Dämpfeerfassungssysteme werden entsprechend speziellen Anforderungen ausgelegt. Der Energieverbrauch kann durch eine automatische Überwachung der Absaugpunkte durch Einsatz von Klappen und Gebläsesteuereinrichtungen, wo immer sie benötigt werden, minimiert werden, zum Beispiel während des „Ausfahrens“ des Konverter.

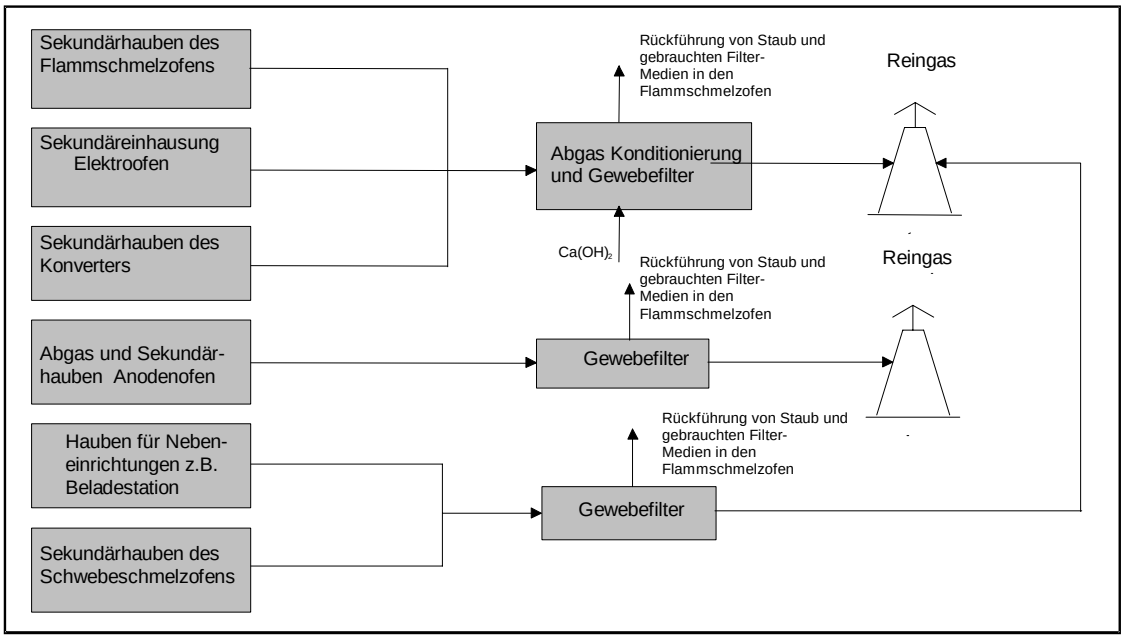
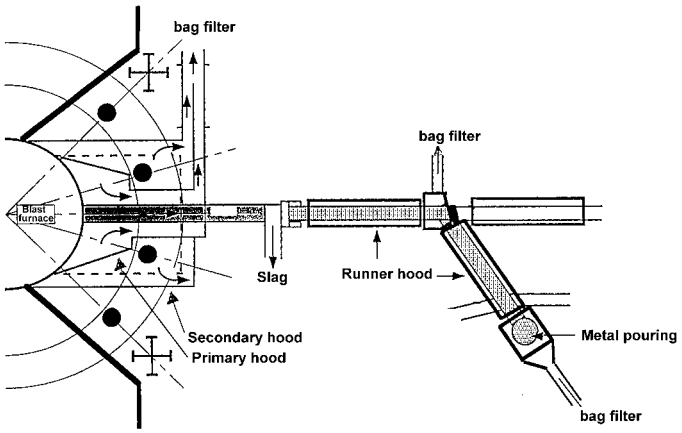


Abbildung 2.28: Skizze eines sekundären Rauche-/Dämpfeerfassungssystems einer Primärkupferhütte [tm 124, DFIU Cu 1999]

In dem oben dargestellten Prozess wird der Abgasstrom durch ein Kreislaufkontrollsystem mit Drosselklappen gesteuert. Gebläse mit Geschwindigkeitskontrolle werden eingesetzt, um den Energieverbrauch zu minimieren. 580000 Nm^3/h Sekundärabgas werden erfasst und in einem Gewebefilter gereinigt. 13.6 GWh/a elektrische Energie werden verbraucht und 700 kg Staub pro Stunde gesammelt [tm 124, DFIU Cu 1999].

b) Die folgenden Beispiele zeigen wie Rauche/Dämpfe beim Abstechen eines Schachtofens durch sekundäre Erfassungssysteme erfasst werden können.

Die Entstaubungseinrichtung besteht aus verschiedenen Hauben, die über dem Abstichloch des Schachtofens, der Hauptabstichrinne und der Vorrichtung mit der das Flüssigmetall in die Torpedopfanne gegossen wird, platziert sind. Das erfasste Abgas wird in einem separaten Gewebefilter gereinigt. Das Haubensystem (Ansicht vom Kopf des Schachtofens) wird in der folgenden Abbildung dargestellt.



(bag filter – Gewebefilter; Blast furnace– hier: Schachtofen; Metal pouring – Metallgießen; Primary hood – Primärhaube; Runner hood – Gießrinnenhaube; Secundary hood – Sekundärhaube; Slag - Schlacke)

Abbildung 2.29: Erfassung der Rauche/Dämpfe an der Abstichöffnung [tm 195, SFPO 1999]

2.8 Air Abatement and Recovery Techniques

Collected gases are transferred to abatement plant where contaminants are removed and some components recovered. Dust and acid gases are commonly removed and valuable or toxic metal components are recovered for use in other processes. The design of the abatement process is critical, factors such as efficiency, suitability of the method and the input and output loading of the material to be collected are used.

2.8.1 Applied processes and techniques

The following abatement techniques are used in the non-ferrous metal industry, their operating principles are given.

2.8.1.1 Dust and particle removal

The following techniques are used for the removal of particles such as dust and fume from the various processes used by the Industry.

2.8.1.1.1 Electrostatic precipitators

The electrostatic precipitator (EP) is used extensively in the industry and is capable of operating over a wide range of conditions of temperature, pressure and dust burden. It is not particularly sensitive to particle size, and collects dust in both wet and dry conditions. Corrosion and abrasion resistance is built into the design [tm 75, Theodore 1994; tm 78, IEA 1997; tm 79, Soud 1995: tm 222, VDI 3678 1998].

The EP consists of a series of high voltage discharge electrodes and corresponding collector electrodes. Particles are charged and subsequently separated from the gas stream under the influence of the electric field generated between the electrodes. The electrical field is applied across the electrodes by a small direct current at a high voltage (100kV). In practice an EP is divided into a number of discrete zones (up to 5 zones are commonly used).

Particles are removed from the gas stream in four stages.

- application of an electrical charge to the dust
- placement of the charged dust in an electrical field
- capture of the dust onto the collecting electrode
- removal of the dust from the surface of the electrode

The discharge electrodes must be rapped or vibrated to prevent dust build-up and their mechanical strength must be compatible with transmission of the rapping blow or vibration. The mechanical reliability of the discharge electrodes and their supporting frame is important as a single broken wire can short out an entire electrical field of the precipitator.

The performance of an EP follows the Deutsch Formula, which relates efficiency to the total surface area of collector electrodes, the volumetric flow rate of the gases and the migration velocity of the particles. Therefore, for a given dust, maximising the surface area of the collector electrodes is very important and current practice is to use wide electrode spacing. This practice relies in turn on good rectifier design and control.

The industry uses good rectifier design, which includes the use of separate rectifier sections for each zone or portion of a zone of the EP. This allows the applied voltage to be varied in the inlet and outlet zones to take account of the reduced dust load towards the outlet and gives the

ability to operate the zones at progressively higher voltages without sparking. Good design is also practised by the use of automatic control systems. They maintain the optimum high tension (HT) voltage applied to the electrodes in a particular zone without sparking. An automatic monitor is used to apply the maximum voltage without sparking and constantly varies the HT. Fixed HT power supplies are unlikely to provide optimal collection efficiencies.

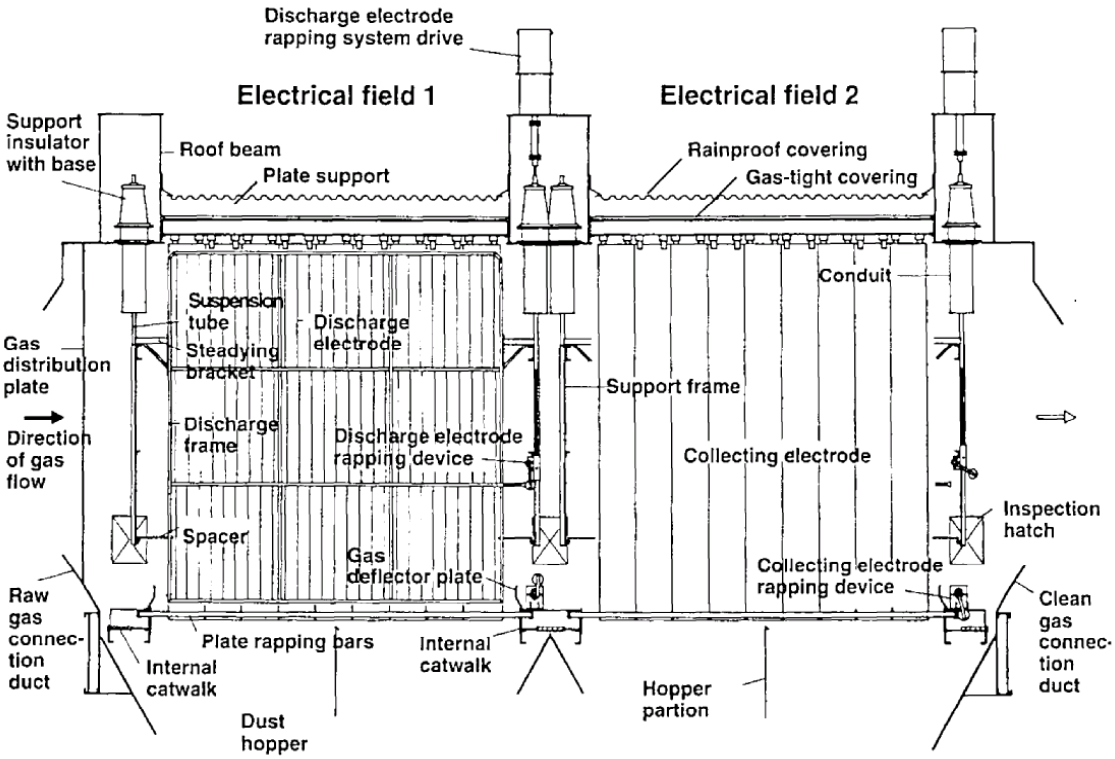


Figure 2.30: Typical arrangement of an electrostatic precipitator (only two zones shown) [tm 198, Lurgi 1999]

The resistivity (the inverse of the conductivity) of the dust is particularly important. If it is too low the particles reaching the collector electrode lose their charge easily and dust re-entrainment can occur. When the dust has too high a resistivity an insulating layer is formed on the electrode, which hinders normal corona discharge and leads to a reduction of the collection efficiency. Most dusts have a resistivity within the correct range and collection can be improved by conditioning the dust. Ammonia and sulphur trioxide are commonly used. The resistivity can also be reduced by reducing the gas temperature or by adding moisture to the gas.

The EP usually does not achieve final dust concentrations as low as those achieved by a fabric filter. To achieve the best performance from a precipitator the gas flow through units are optimised to give a uniform flow to prevent gas bypassing the electrical field. Correct design of inlet ducting and the use of flow distribution devices within the inlet mouthpiece are used to achieve uniform flow at the inlet to the precipitator. Under these circumstances dust emissions in the range 5 - 15 mg/Nm^3 can be achieved.

2.8.1.1.2 Wet electrostatic precipitator

Wet electrostatic precipitators operate on the same principles. In this case the collected dust is removed from the collector plates by flushing with a suitable liquid, usually water, either intermittently or by continuous spray irrigation. They offer advantages with certain dusts that adhere to conventional plates or when other components in the gas stream interfere with the operation for example in the case of a cool, damp gas. A liquid effluent is produced that requires further treatment.

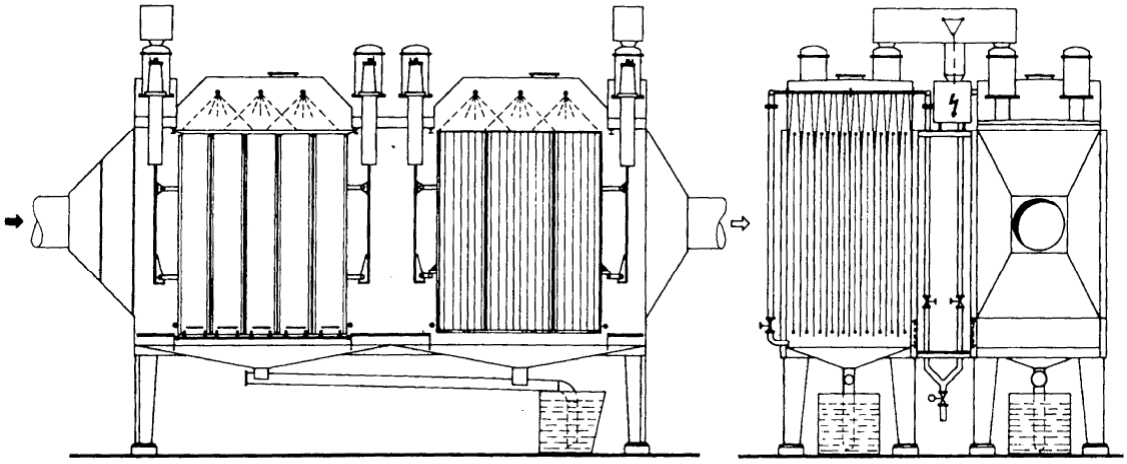


Figure 2.31: Wet electrostatic precipitator
[tm 198, Lurgi 1999]

2.8.1.1.3 Cyclones

Cyclones were installed in many of the processes in the 1980s and are still in widespread use. The cyclone is an inertial gas-cleaning device. Dust becomes separated from the gas stream when the direction of gas flow is changed and the dust continues in the original direction by virtue of its inertia and is deposited on a collection surface.

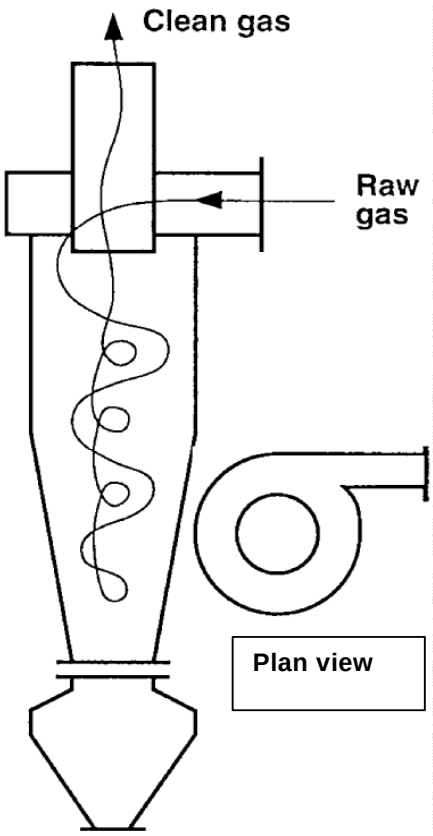


Figure 2.32: Arrangement of a cyclone
[tm 198, Lurgi 1999]

The inlet gas is channelled into a spiral flow. Centripetal forces operating within the spiral provide the change of direction, and the particles above a critical mass will be deposited on the cyclone walls.

Cyclones are not generally suitable for controlling emissions directly from the processes in this industry sector. The efficiency in collecting fine dust is too low to deal effectively with furnace releases. Operational experience has shown that they are not capable of meeting modern release standards. However, cyclones are used effectively as a primary collector in conjunction with another technique, particularly on larger processes where throughput can vary [tm 75, Theodore 1994; tm 220, VDI 3476 1990].

2.8.1.1.4 Fabric or bag filters

Fabric filter systems are used for many applications within this industry sector, due to their high efficiency in controlling the fine particulate matter encountered in melting operations [tm 75, Theodore 1994; tm 79, Soud 1995; tm221, VDI 3677 1997]. However, due to their tendency to blind in certain circumstances and their sensitivity to fire, they are not suitable for all applications. Settling and cooling chambers but also waste heat recovery boilers are used before bag-houses to reduce the likelihood of fires, to condition the particles and to recover the heat content of the off-gas before de-dusting.

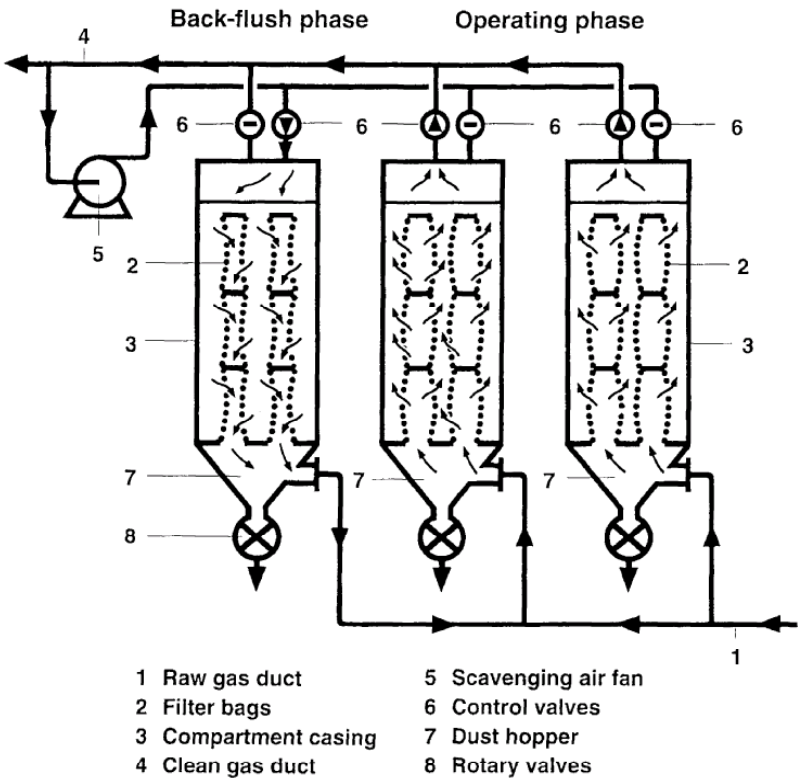


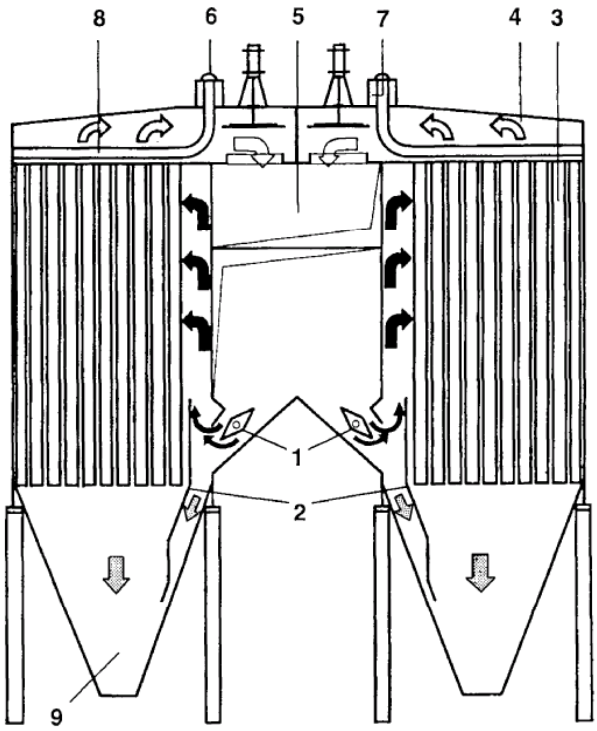
Figure 2.33: General arrangement of a fabric filter (with one compartment in the cleaning cycle) [tm 198, Lurgi 1999]

The basic principle of fabric filtration is to use a fabric membrane which is permeable to gas but which will retain the dust. The bags are usually supported on a metal frame and each bag will incorporate a method of sealing into the bag house structure. Initially, dust is deposited both on the surface fibres and within the depth of the fabric, but as the surface layer builds up it itself becomes the dominating filter medium. As the dust cake thickens, the resistance to gas flow is

increased. Periodic cleaning of the filter media is therefore necessary to control the gas pressure drop across the filter. The direction of flow of the gas to be treated can be either from the inside of the bag to the outside or from the outside of the bag to the inside.

Fabric filters are normally classified according to the method by which the filter media are cleaned. Regular dust removal from the fabric is important in order to maintain effective extraction efficiency, but it also influences the operating life of the fabric.

The most common cleaning methods include reverse air flow, mechanical shaking, vibration and compressed air pulsing. Acoustic horns are also used for the cleaning of bags. The normal cleaning mechanisms do not result in the fabric returning to its pristine condition and the particles deposited within the depth of the cloth help to reduce the pore size between the fibres, thus enabling high efficiencies to be achieved on sub-micron fumes.



1 Raw gas inlet
2 Baffle plate
3 Filter bags
4 Clean gas space
5 clean gas duct
6 Diaphragm valve
7 Compressed air reservoir
8 Nozzle lance
9 Dust hopper

Figure 2.34: Reverse pulsed jet cleaning system
[tm 198, Lurgi 1999]

Fabric filters are designed on the basis of anticipated filtration velocity which is defined as the maximum acceptable gas velocity flowing through a unit area of fabric ($m^3/s \div m^2$ - expressed in m/s). Filtration velocities generally lie in the range 0.01 to 0.04 m/s according to the application, the filter type and the cloth.

Fabric selection takes into account the composition of the gases, the nature and particle size of the dust, the method of cleaning to be employed, the required efficiency and economics. The gas temperature is also considered, together with the method of gas cooling, if any, and the resultant water vapour and acid dew point.

Characteristics of the fabric considered include chemical resistance, fibre form and type of yarn, fabric weave, fabric finish, abrasion and flex resistance, strength, collecting efficiency, cloth finishes and cloth permeability.

A comparison of the most commonly used parameters of different filter systems is shown in the following table [tm 144, Elkem 1998].

Parameter	Pulse Jet Filter	Membrane Fibre-Glass Filter	Fibre Glass Filter
Air to cloth ratio	80 –90 m/h	70 – 90 m/h	30 – 35 m/h
Temperature limits	200 ºC	280 ºC	280 ºC
Bag type	Polyester/Nomex®	Gore-Tex® membrane/fibre glass	Fibre glass
Bag size	0.126 x 6.0 m.	0.292 x 10 m	0.292 x 10 m
Cloth area per bag	2.0 m^2	9.0 m^2	9.0 m^2
Cage	Yes	No	No
Pressure drop	2.0 kPa	2.0 kPa	2.5 kPa
Bag life	Up to 30 months	6 –10 years	6 – 10 years

Table 2.9: Comparison between different bag filter systems [tm 144, Elkem 1998]

Wear of the filter bags results in a gradual reduction in performance, which can be measured. Damage or catastrophic failure of several bags is a danger when corrosion occurs, abrasive material is filtered or when there is the danger of fire. Simple on-line monitoring systems such as pressure drop indicators or dust telltale devices give only a rough indication of performance.

Triboelectric or optical devices are used to measure the trend in the dust emitted from the bag-house to identify possible failure and they can be used to detect dust peaks during a cleaning cycle. When these measurements are integrated with a zoned cleaning system the zone that contains damaged bags can be identified and local repairs made [tm 126, Robson 1998]. Temperature measurement and alarms are also used.

There exist a number of different bag filter designs using different kinds of filter materials, which in principle all achieve low emission values that means dust emissions below 5 mg/Nm^3. The use of the membrane filtration techniques (surface filtration) results additionally in an increasing bag life, high temperature limit (up to 260 ºC) and relatively low maintenance costs. The membrane filter bags consist of an ultra-fine expanded PTFE membrane laminated to a backing material. The particles in the off-gas stream are captured on the bag surface. Rather than forming a cake on the inside or penetrating into the bag fabric, particles are repelled from the membrane thus forming a smaller cake. This technique is applicable for all new and existing plants and may also be used for rehabilitation of existing fabric filters[tm 144, Elkem, 1998].

These synthetic filter cloths such as Gore-Tex® and Tefaire® (Teflon/Fibreglass) have enabled fabric filters to be used in a wide range of applications and to have an extended life. The performance of modern filter materials under high temperature or abrasive conditions has improved recently and cloth manufacturers can help to specify the material for specific applications. With the correct design and suitable dust, very low dust emissions (< 1 mg/Nm^3) are achieved and greater life and reliability repay the expense of modern fabrics.

Bag house filters in some ferro alloy processes use pressure filters with fans on the dirty fume/gas side. Recent developments have led to a closed suction filter with fans on the clean-gas side. This technique is used in most of the other metal sectors and combines the advantages of gentle bag cleaning that means longer bag life, low operating and maintenance costs and due to the closed filter a defined gas volume[tm 144, Elkem, 1998].

2.8.1.1.5 Ceramic and metal mesh filters

There are several examples where these filters are used in the correct application in this industry [tm 76, Scapa 1998] and very high dust removal efficiencies are achieved. Fine particles including PM_{10} are removed.

Low-density ceramic filters operate in a similar manner to bag filters as far as operating principles, general arrangement and cleaning operations are concerned. Instead of cloth bags and their metal supports, rigid elements that resemble candle filters are used. They have a high degree of thermal resistance and it is often the limitations of the housing that determines the upper operating temperature. Expansion of the support system as temperature rises is also a major factor as the sealing of the filter elements in the housing can be affected, resulting in leaks from the “dirty” gas stream into the clean gas stream. On-line failure detection systems are used in the same way as bag filters.

Ceramic filters are made from alumino silicates and can be pre-coated with a variety of materials to improve chemical or acid resistance. The filter elements are relatively easy to handle when new but become brittle after exposure to heat and can therefore be broken during maintenance or by violent attempts to clean them.

The presence of “sticky” dusts is also a potential problem as they may not be cleaned from the element during the normal cleaning cycle and would cause a significant increase in pressure drop. The effect of temperature on the material to be collected is therefore an important factor in the design of a plant. With the correct design and suitable dust, very low dust emissions down to 0.1 mg/Nm^3 are achieved.

Similar performance at high temperatures has also been reported using a re-designed metal mesh filter. The development allows the rapid establishment of a dust cake layer after cleaning while the zone is "off-line".

2.8.1.1.6 Wet scrubbers

Particle collection by liquid scrubbing occurs by three main mechanisms: inertial impacting, interception and diffusion. The particle size to be collected is an important factor [tm 75, Theodore 1994; tm 223, VDI 3679 1998] and the wet-ability of the material to be collected can also be significant.

Experience shows that the efficiency of wet scrubbers is strongly dependent upon their total energy usage, particularly upon the pressure drop across the collection zone. Moreover, provided the liquid is evenly dispersed within the scrubber, similar pressure drops will often give similar efficiencies on the same dust for quite different scrubber designs. Thus, it is not possible to design a wet scrubber that has high efficiencies without a high-energy consumption unless the dust concerned is particularly easy to wet. A variety of designs for high-energy scrubbers exist based on radial flow, jet, venturi and cascade principles and scrubbers have an application with dusts that are difficult to remove with other techniques. In general the gases are then used in another process (e.g. as a fuel gas) and are not emitted. They are also used in conjunction with wet EPs to cool and clean gases before contact sulphuric acid plants and to absorb acid gases. This is reported later in 2.8.1.2.

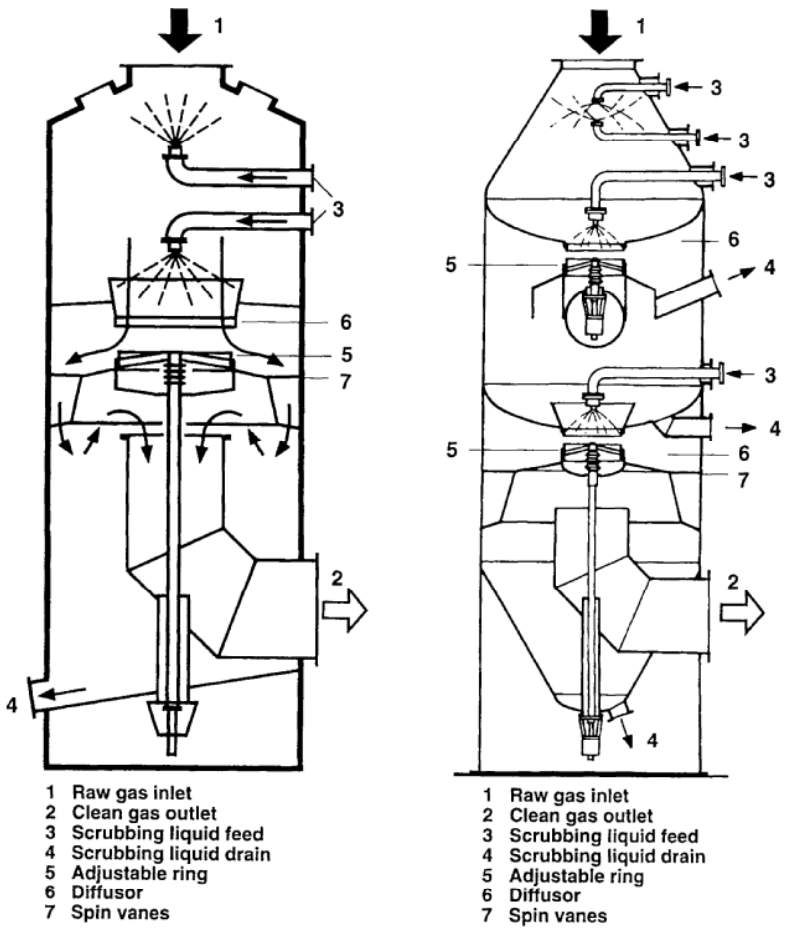


Figure 2.35: Radial flow scrubber
[tm 198, Lurgi 1999]

Cascade wet scrubbers are often used for the de-dusting of CO rich off-gases from sealed electric arc furnaces, the gas is used as high CV gas. It is also used to treat gases from a steel belt sintering machine, the dust is very abrasive but easily wetted and < 4 mg/Nm^3 has been achieved, the use of scrubber allows gas cooling to be achieved at the same time as dust removal. Bag filter life would be severely restricted and rapid fabric wear would result in poor performance.

2.8.1.1.7 Afterburners and flares

Combustion systems are used in the industry to oxidise CO, particulate or gaseous carbonaceous material in a gas stream [tm 217, VDI 2442 1987; tm 218, VDI 2443 1995; tm 220, VDI 3476 1990]. Three types are used:

- High temperature afterburners, where the gases are typically heated to between 850°C to 1000°C and held for a minimum of 0.5 seconds (provided there are no chlorinated components) and the results can confirm destruction of VOC present. Afterburners employ a burner system (not necessarily used continuously) and can employ a regenerative system to utilise the thermal energy in the gas and carbon compounds by using refractory support beds. A manifold system is needed to change the direction of the gas flow to clean the bed.

- Catalytic incinerators, where the decomposition is carried out on a metal catalyst surface at lower temperatures, typically 350°C to 400°C.

. Flares designed to burn waste gases e.g. excess CO.

Afterburners destroy organic compounds including dioxins by thermal oxidation and produce dust, carbon dioxide, water, oxides of sulphur and nitrogen, and other combustion products. Further abatement is necessary to remove these products.

Afterburners are particularly useful in de-oiling and de-coating operations, which can produce a high concentration of organic components. The presence of these components in a furnace produces a high volume of combustion products and would result in a very short residence time in a furnace and the emission of partially combusted gases.

2.8.1.2 Gas scrubbing systems

Gases such as NH_3, SO_2, HF, HCl and NO_x are produced in several processes, for example sulphur dioxide is produced during smelting and hydrogen fluoride is produced during electrolysis. Prevention and reduction techniques are available for these gases [tm 224, VDI 3927 1998]. Reduction of these gases is often possible by process control or fixing the material in a slag or matte. The use of low NO_x burners and staged combustion air for furnaces and other combustion plant can prevent the formation of these gases.

Organic components and dioxins and some metallic components can also be emitted from some processes and can be adsorbed using similar techniques.

The following techniques are used to remove gaseous components. More information is given in the metal specific chapters.

2.8.1.2.1 Wet scrubbing

Wet scrubbing systems are used in the industry to remove gaseous components at low concentrations, to remove particles and also to control temperature (by adiabatic cooling). Whilst the basic technology for these applications is similar, the design criteria for particulate and gaseous component removal are very different. Wet scrubbing systems are often used for all three processes simultaneously and so the design is inevitably a compromise and significant cross media effects such as the production of additional wastewater may result depending on the application. Some processes used elsewhere in the world for SO_2 removal have a dual alkaline medium and use lime as the second medium to regenerate the alkali and remove sulphate as gypsum, which is sold.

Various scrubbing media are used ranging from seawater to alkali solutions. The application for which a scrubber is used determines the factors that should be measured to monitor performance. The parameters that are used include; pressure drop and liquor flow, temperature, turbidity, conductivity and pH [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 14 HMIP Pb 1993]. Potentially significant cross media effects exist and need to be taken into account locally.

2.8.1.2.2 Dry and semi-dry scrubbers

Adsorption techniques such as dry scrubbing are used to absorb acid gases and adsorb metallic or organic components. Lime, magnesium hydroxide, limestone, zinc oxide and alumina are frequently used for both applications and dual alkaline scrubbers are used elsewhere in the world. Activated carbon (or coke) is used to remove metal (mercury) and organic substances, for which it is usually more effective.

Adsorption is achieved using packed towers or by injecting the reagent into the gas stream and using a reactor tower. Bag filters are most frequently used down stream to collect the partially reacted scrubbing medium and provide a further surface area for further absorption to take place. The scrubbing medium can be recycled several times within the scrubbing network to

allow full use of the absorptive and adsorptive capacity. In the case of alumina and zinc oxide, they are subsequently used in the main process. Fluorides absorbed by alumina are recovered by the electrolysis process.

A variant on dry scrubbing is semi-dry scrubbing. In this case a slurry of the reactant (usually lime) is injected into a reactor with the gas stream. The water is evaporated, provided the gas temperature is high enough and the gaseous components react with the particles. The particles of the reacted reagent are then removed from the gas stream. Dry scrubbing is often less effective than wet or semi-dry scrubbing, particularly with less reactive gases such as SO_2. The effectiveness of the reactant is often related to the "reactivity" of the reagent and suppliers of lime can often produce material at a reactivity that is suitable for certain applications.

When these processes are used to remove SO_2 they are known as flue gas de-sulphurisation (FGD). They are used to reduce the SO_2 content of gases from anode furnaces and other low strength sources and for tail gas scrubbing of the gases from a sulphuric acid plant. Gypsum is produced and can be sold in some circumstances.

2.8.1.3 Gas recovery systems

In addition to the use of wet, dry and semi-dry scrubbing systems to remove gaseous components reported above, this industry makes extensive use of recovery systems to recover gases from process gas streams. HCl can be absorbed in water and NO_x can be absorbed in water or hydrogen peroxide.

The following examples are used in the industry to close the material cycles: -

a) The hydrochloric acid loop: - For processes involving dissolution, hydrochloric acid, HCl, is used in combination with excess chlorine. By using evaporation and collection in water, an azeotropic acid (in concentrations about 20% w/w) is obtained. This is re-used in different parts of the process.

b) The nitric acid loop: - Silver and palladium are often dissolved in nitric acid, HNO_3. A significant quantity of nitrogen oxide off-gases (NO and NO_2) can be captured with oxygen or hydrogen peroxide in special cascade scrubbers. Problems are encountered by the long time needed to oxidise small quantities of NO and the reduction of gas absorption by exothermic reactions. Therefore cooling and several combined scrubbers are necessary to reach the limit values avoiding brown fumes from the stack. The resulting nitric acid from the first scrubber usually has concentrations about 45% by weight and can be reused in several processes.

c) The chlorine loop: - Chlorine is used in wet processes to dissolve metals and in dry chlorination steps at elevated temperatures to refine them. In both cases closed systems are used, e.g. using U-tubes with water and sealed electrolytic cells. Chlorine gas can be recovered or hypochlorite solutions produced. Hypochlorite is also used as an oxidising agent in scrubber solutions for various refining processes.

d) The ammonium chloride loop: - The relatively small solubility of ammonium chloride, NH_4Cl, in evaporated solutions at room temperature makes it possible to reuse crystalline precipitates of this salt.

2.8.1.4 Sulphur capture

Sulphur that is present in raw materials can be incorporated into slags or mattes using appropriate reagents, mattes can be used in the processes. Sulphur that is not captured in the matte or slag from a smelting process is usually present as SO_2 and can be recovered as elemental sulphur, liquid SO_2, gypsum or sulphuric acid. The presence of markets for these

products influences the choice of end product but the most environmentally safe option is to produce gypsum or elemental sulphur in the absence of reliable outlets for the other products. Sulphur dioxide is produced from roasting and smelting of sulphide concentrates and the associated conversion processes. These processes are operated so that the maximum concentration of sulphur dioxide is produced to improve the efficiency of sulphur recovery. The recovery of sulphur eliminates cross media issues.

The following techniques are available for sulphur recovery [tm 24, DFIU Sulphur 1996]: -

a) Gases with up to 1% sulphur dioxide.

The Wellman-Lord re-generable process involves the reaction of weak gases with sodium sulphite and water to produce sodium bisulphite. Concentrated sulphur dioxide can be stripped from this solution and liquid sulphur dioxide produced or other products made such as sulphur.

2,3-dimethylaniline (DMA) (Asarco process) scrubbing can absorb sulphur dioxide, which is then removed by reaction with water to produce sulphuric acid or liquid sulphur dioxide.

Peracidox process, oxidation with hydrogen peroxide to produce sulphuric acid.

Sulphacid process, oxidation with an active carbon catalyst to produce sulphuric acid.

Flue gas de-sulphurisation (FGD) in a dry or semi-dry scrubber using lime to produce gypsum. This system is used extensively in power plants.

Double alkaline scrubbing with caustic soda absorption and gypsum precipitation.

Alumina absorption and gypsum precipitation (Dowa process).

Magnesium sulphate precipitation.

b) Gases with higher concentrations of sulphur dioxide.

i) Absorption of sulphur dioxide in cold water (e.g. cold seawater) followed by vacuum stripping and recovery as liquid sulphur dioxide. These processes are used in conjunction with a sulphuric acid plant to recover sulphur dioxide that is not dissolved. The potential for the production of liquid sulphur dioxide depends on the existence of a local market.

ii) Production of sulphuric acid. The production of sulphuric acid by burning sulphur to produce sulphur dioxide is a well-established chemical process. These installations benefit from a constant, high concentration of the gas and therefore have fewer process limitations. Gases from a roaster or smelter do not have these characteristics and are more difficult to operate and may not achieve the same level of conversion.

The smelter gases from the furnace are cleaned and cooled and may be dried. The sulphur dioxide in the gas is then converted to sulphur trioxide in a “contact process” when the gases are passed through a vanadium pentoxide catalyst bed. Sometimes the catalyst is doped with caesium oxide, which may improve performance particularly when the SO_2 concentration is low and variable or when the temperature is low. Improved catalysts are used to increase the conversion efficiency in single and double contact plants.

In a **single contact plant** the gases pass through a series of four or more catalyst beds to obtain high conversion efficiency. The production of sulphur trioxide is exothermic and if the sulphur dioxide content is high enough to generate sufficient heat, the gases are cooled between each pass. With gases that have a low sulphur dioxide content, heat may have to be added before the passes. The sulphur trioxide formed is then absorbed in 98% sulphuric acid, which is then diluted to give sulphuric acid. The WSA process is a development of the single contact plant.

The presence of sulphur trioxide inhibits the conversion of sulphur dioxide and a **double contact process** is therefore most commonly used to achieve more efficient sulphur dioxide conversion when the sulphur dioxide content of the gas is sufficiently high. In this case sulphur trioxide is absorbed after the second or third pass, allowing conversion of more sulphur dioxide in the subsequent passes. This is followed by a further sulphur trioxide absorption stage. The use of a double contact plant increases the removal efficiency of sulphur dioxide from < 98% to > 99.5%. It has also been reported that the use of a caesium doped catalyst can improve this to 99.9% but this data refers to a process that has a high, even concentration of sulphur dioxide feed gas [tm 140, Finland Cu 1999].

Dust removal before the contact process is essential to protect the catalyst and to produce a pure acid. This reduces the concentration of most metals, for example zinc, to acceptable levels in the acid that is produced and prevents the poisoning of the catalyst. The pre-treatment of the gas stream usually involves several stages depending on the contaminants present in the gas stream. The stages can include cooling with heat recovery, hot electrostatic precipitator, scrubbing to remove mercury etc. and a wet electrostatic precipitator.

The weak acid generated in the gas cleaning section contains typically 1 - 50% H_2SO_4. Halides will be presents as HCl (10 - 1000ppm) and HF (10 - 1000 ppm including H_2SiF_6). The acid may also contain metals such as copper, zinc and iron (individually up to 2500 ppm), mercury (up to 1900 ppm) and lead (up to 50 ppm). Arsenic may be present up to levels of 10000 ppm. Other elements, such as aluminium, nickel, chromium, cadmium, bismuth, antimony, etc. may also be present depending on the contaminants present in the smelter feed. The weak acid will also be saturated with SO_2 (typically between 2000 and 5000 ppm depending on the SO_2 strength). This acid can be decomposed and the gases passed to the acid plant, be treated and disposed or used e.g. if there is a leaching process nearby.

Any NO_x that is present in the gases treated in the sulphuric acid plant is absorbed in the acid that is produced. If the concentrations are high then a brown acid is produced and this may not be acceptable to potential customers. The problem is therefore one of potential sales.

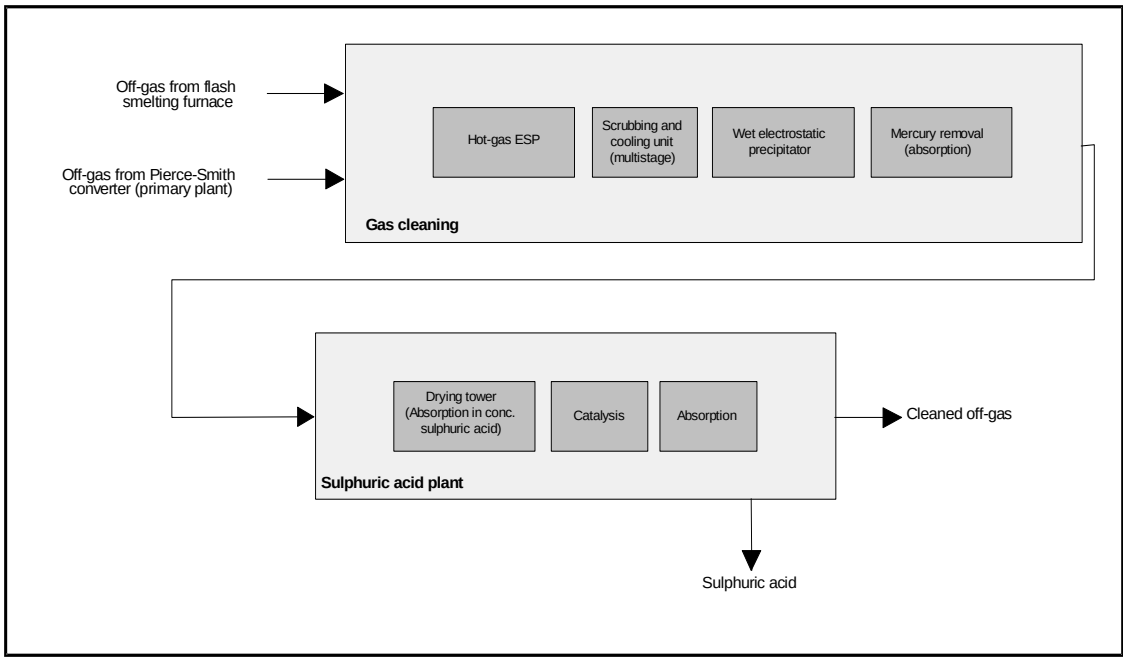


Figure 2.36: Typical gas cleaning train for a sulphuric acid plant

The sulphuric acid production process removes any residual dust and metals and they are transferred to the acid that is produced. The removal of dust and metals before the contact

process means that these are not significant components in the gases emitted to air. Acid mists can be emitted from the stack and candle filters are used where they are needed to eliminate these mists. It is reported that high fluoride levels in the gas increases the likelihood of producing acid mists [tm 106, Farrell 1998]

Sulphuric acid plants are used to remove sulphur dioxide produced during the sintering, roasting and smelting of a wide range of sulphidic ores and concentrates. The metals produced are copper, nickel, lead, zinc and several mixed metal streams.

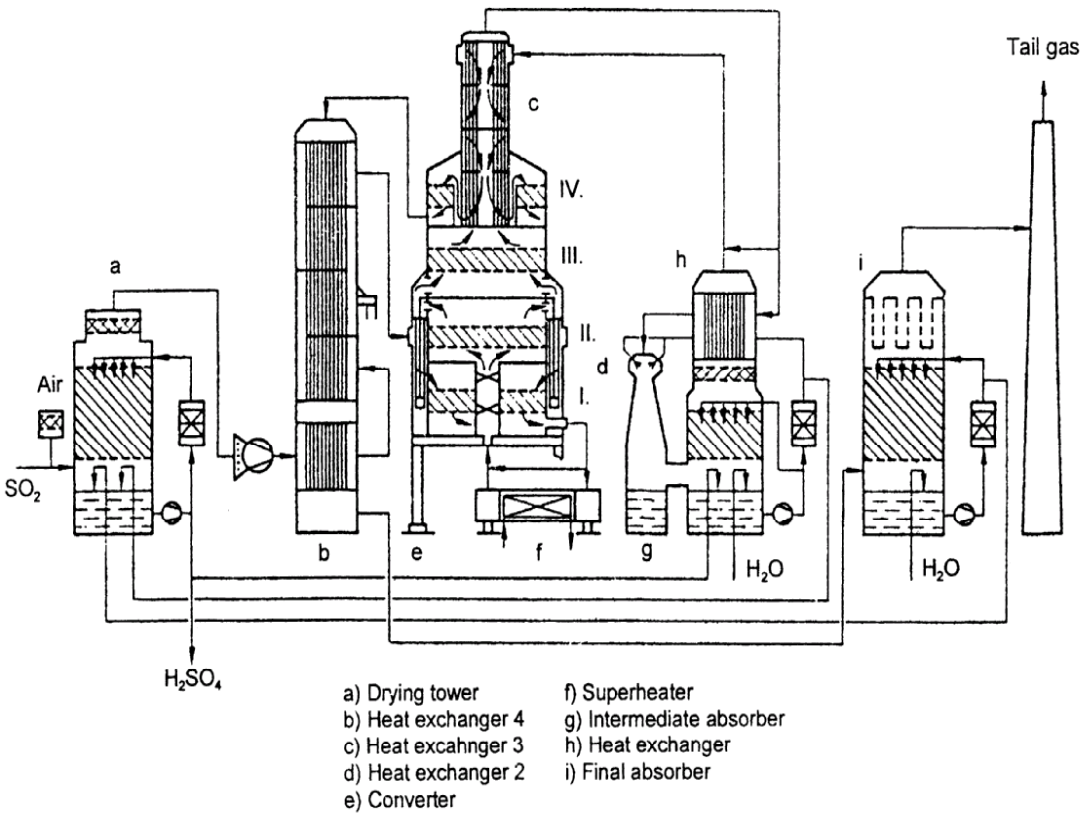


Figure 2.37: A Typical Double Absorption Sulphuric Acid Plant

2.8.1.5 Total carbon and VOCs

Total carbon and VOCs are produced by poor combustion and during various operations such as degreasing of components, solvent extraction processes and from the "breathing" of tanks used to store solvents and fuel. Solvents may be aromatic, aliphatic, chlorinated organic or water based, the eco-toxicity varies between solvents and this is taken into account to use the most benign solvent and to determine the abatement system that is used on a site by site basis. Containment is practised to prevent solvent emissions and mixer/settlers can be used that minimise contact with air. Solvent or fuel vapours need to be extracted and removed from the exhaust gases.

The techniques used to remove or destroy VOCs are afterburners and scrubbers detailed above and concentrations < 10mg/Nm^3 can be achieved. Bio-filters and reactors are also used [tm 159, VDI 1996]. Activated carbon traps and chiller / condenser systems are used and allow the material to be recovered for re-use. In one solvent extraction process, ventilation air is cooled and removes solvent down to a level of 0.2 kg per tonne of cobalt produced. VOCs can also be emitted during delivery of solvents etc. Back venting of displaced gases is used to minimise the emission of VOCs.

2.8.1.6 Dioxins

Dioxins are relevant to the production of metals [tm 225, VDI 3460 1997] particularly the production from secondary raw materials or in processes that need chlorination such as the electrolytic production of magnesium from seawater and dolomite. Dioxins or their precursors may be present in some raw materials and there is a possibility of de-novo synthesis in furnaces or abatement systems. Dioxins are easily adsorbed onto solid matter and may be collected by all environmental media as dust, scrubber solids and filter dust.

This industry relies on sources of secondary raw materials from the scrap industry. Although there are agreed scrap grades, the impurities present may lead to the formation of dioxins during incomplete combustion or by de-novo synthesis. The presence of dioxins in EAF dust and the presence of poly chlorinated biphenyls on transformer scrap are potential direct sources of dioxins.

The presence of oils and other organic materials on scrap or other sources of carbon (partially burnt fuels and reductants, such as coke), can produce fine carbon particles which react with inorganic chlorides or organically bound chlorine in the temperature range of 250 to 500 °C to produce dioxins. This process is known as de-novo synthesis and is catalysed by the presence of metals such as copper or iron. Pre-selection or treatment of the feed material to minimise the amount of precursors or organic matter is therefore a very important measure to prevent the formation of dioxins.

Although dioxins are destroyed at high temperature (above 850 °C) in the presence of oxygen, the process of de-novo synthesis is still possible as the gases are cooled through the "reformation window". This window can be present in abatement systems and in cooler parts of the furnace e.g. the feed area. Care taken in the design of cooling systems to minimise the residence time in the window is practised to prevent de-novo synthesis. Sufficient oxygen needs to be present in the hot gases and oxygen injection can be used to ensure complete combustion.

Activated carbon can be injected into the gas stream where dioxins are absorbed on to the surface. High efficiency dust filtration is then used to remove the dust and dioxins. Dioxins may be also absorbed onto other particulate matter and can be removed using high efficiency dust filtration. The collected dusts may have high dioxin concentrations and may need to be disposed or treated carefully. Catalytic oxidation systems are also available for the destruction of dioxins and it has been reported that fabric filters that incorporate a catalytic layer are used.

These are all considered to be techniques to consider depending on the application, they can all be incorporated into existing processes. The most effective and economically viable technique will depend on the specific site, safety aspects and operational stability as well as economic factors are taken into account. Emission levels of better than 0.5 ng per cubic metre TEQ can be achieved using one or more of these techniques to the clean gas side of the system. Lower values better than 0.1 ng per cubic metre TEQ can be achieved by one or a combination of these techniques.

2.8.1.7 Removal of other impurities

In addition to their interference with the recovery of sulphuric acid and sulphur dioxide, other non-ferrous metals that are present in the ores and concentrates have an adverse environmental impact. They need to be removed if they have not already been removed. They also have a value and so they are recovered separately from the metal of prime interest. Additional purification stages are therefore used to remove and recover them and these are reported in the metal specific chapters.

2.8.1.7.1 Non-ferrous metals

Pyrometallurgical processes are used to remove impurities from the desired metal by volatilising and/or slagging other metals. For example Zn, Bi, Pb, Sn, Cd, As and Ga may be volatilised under the operating conditions in the furnace and are fumed from the melt. The choice of operating temperature influences this stage of the process and these metal oxides can be collected using an appropriate dust removal technique. The metals are then recovered from the collected flue dusts in a number of ways. Slag cleaning furnaces and slag fuming processes are also operated to remove volatile metals that are collected as flue dusts. These flue dusts and other residues therefore form the raw materials for a variety of metals.

Volatile metals and their oxides are also found in dusts and residues from other processes for example dust from steel making. These residues provide the raw material for other processes to recover zinc and other volatile metals. In these processes a rotary kiln (Waelz Kiln) or an ISA Smelt furnace is used to fume the metal and enrich zinc and lead in a mixed oxide which can then be recovered in other pyrometallurgical processes.

Tanks and other equipment used in hydro-metallurgical plants are mostly ventilated to atmosphere to ensure a safe work place. This ventilation air may contain an acidic mist that contains metal compounds from the solution. Removal techniques comprise wet scrubbers or de-misters. The de-mister elements are placed in the gas stream in the vent stack or on top of the cooling towers and the separated solution flows back to the main reservoir.

2.8.1.7.2 Mercury

Mercury is volatile at the temperatures encountered in most abatement processes and other techniques may be needed to remove it [tm 26, PARCOM 1996; tm 139, Finland Zn 1999; tm 225, VDI 3460 1997]. In the case of mercury removal before a sulphuric acid plant, any residual mercury will be present in the acid that is produced, the product specification is normally < 0.1 ppm and is equivalent to ~ 0.02 mg/Nm^3 in the cleaned gas and all processes are reported to achieve this.

- Boliden/Norzink process. This based on a wet scrubber using the reaction between mercuric chloride and mercury to form mercurous chloride (calomel), which precipitates from the liquor. The process is placed after the washing and cooling step in the acid plant, so the gas is dust and SO_3 free and the temperature is about 30 °C. The gas is scrubbed in a packed bed tower with a solution containing $HgCl_2$. This reacts with the metallic mercury in the gas and precipitates it as calomel, Hg_2Cl_2. The calomel is removed from the circulating scrubbing solution and partly regenerated by chlorine gas to $HgCl_2$, which is then recycled to the washing stage. The mercury product bleed is either used for mercury production or stored. Mercuric chloride is a very toxic compound of mercury and great care is taken when operating this process.

- Bolchem process. This process step is located in the acid plant like in the Boliden-Norzink process, but the removal is effected by 99% sulphuric acid. This acid comes from the absorption part of the acid plant and it oxidises the mercury at ambient temperature. The resulting mercury containing acid is diluted to 80% and the mercury is precipitated as sulphide with thiosulphate. After filtering off the mercury sulphide the acid is returned to the absorption. No acid is therefore consumed in the process.

- Outokumpu process. In this process the mercury is removed before the washing step in the acid plant. The gas at, about 350 °C, is led through a packed bed tower where it is washed counter currently with an about 90% sulphuric acid at about 190 °C. The acid is formed in situ from the SO_3 in the gas. The mercury is precipitated as a selenium-chloride compound. The mercury sludge is removed from the cooled acid, filtered and washed and sent to the production of metallic mercury. Part of the acid is then recycled to the scrubbing step.

- Sodium thiocyanate process. This process is used at a zinc roaster. The SO_2 gas is washed with a solution of sodium thiocyanate and the Hg is removed as sulphide. Sodium thiocyanate is regenerated.

$$3Hg + 8SCN^- + 4\,H^+ + SO_2 \Rightarrow 2[Hg(SCN)_4]^{2-} + HgS + 2H_2O$$

- Activated Carbon Filter. An adsorption filter using activated carbon is used to remove mercury vapour from the gas stream.

Two processes are available to reduce the mercury content in sulphuric acid produced during the production of non-ferrous metals.

- Superlig Ion Exchange process. This process uses ion exchange to remove mercury from the product acid and achieves a concentration of mercury < 0.5 ppm.

- Potassium iodide is added to the acid, which has to be at least 93% strength, at temperature of about 0 °C. Mercury iodide, HgI_2, is then precipitated.

The Norzink and Outokumpu processes are most commonly used but other processes have been reported elsewhere [tm 26, PARCOM 1996]: -

- Selenium Scrubber. This is also based on a wet scrubber and uses the reaction between amorphous selenium in sulphuric acid and mercury to remove high concentrations of mercury vapour: -

- Selenium Filter. A dry scrubbing process which uses amorphous selenium to react with mercury vapour to form mercury selenide: -

- Lead Sulphide process. A dry scrubbing process using lead sulphide nodules as the media removes mercury from the gas stream.

2.8.1.8 Use of oxygen enrichment in combustion systems

The combustion/oxidation systems used in the production of non-ferrous metals often feature the use of tonnage oxygen directly or oxygen enrichment of air or in the furnace body. This enrichment is used to allow auto-thermal oxidation of sulphide based ores, to increase the capacity or melting rate of particular furnaces and to provide discrete oxygen rich areas in a furnace to allow complete combustion separately from a reducing zone.

Oxygen can achieve the following improvements [tm 125, ETSU 1994]: -

- The increase in the heat released in the furnace body allowing an increase in the capacity or melting rate. The ability to operate some processes auto-thermally and vary the extent of oxygen enrichment “on-line” to control the metallurgical process and prevent emissions.

- A significant reduction in the volume of process gases produced as the nitrogen content is reduced. This allows a significant reduction in the size of downstream ducts and abatement systems and prevents the loss of energy involved in heating the nitrogen.

- An increase in the concentration of sulphur dioxide (or other products) in the process gases allowing conversion and recovery processes to be more efficient without using special catalysts.

- The use of pure oxygen in a burner leads to a reduction of nitrogen partial pressure in the flame and therefore thermal NO_x formation may be reduced. This may not be the case with oxygen enrichment in or near the burner as the higher gas temperature may promote thermal NO_x formation. In the latter case oxygen can be added downstream from the burner to reduce this effect and maintain the improvement in melting rate.

- The production of tonnage oxygen on site is associated with the production of nitrogen gas separated from the air [tm 127, ETSU 1994]. This is used occasionally for inert gas requirements on site. Inert gases are used for abatement systems when pyrophoric materials are present (e.g. dry Cu concentrates), for de-gassing molten metal, for slag and dross cooling areas and fume control of tapping and pouring operations.

- Injection of oxygen at discrete points in a furnace downstream of the main burner allows temperature and oxidising conditions to be controlled in isolation from the main furnace operations. This allows the melting rate to be increased without an unacceptable increase in temperature. An example is the provision of an integral after-burning zone in a blast furnace.

2.8.1.9 Process control techniques for collection and abatement equipment

Process operation and control is used extensively in this sector. The following techniques are used:

- Reagent metering systems are used extensively.

- Microprocessor control of reagent feed and plant performance is used. On-line monitoring of temperature, pressure drop, particulates or other pollutants emitted, EP current and voltage and scrubber liquor flow and pH is used. Alarms are provided to indicate operational problems.

- Operators are trained and assessed in the use of operating instructions and the use of the modern control techniques described.

- Levels of supervision are optimised to take advantage of the above and to maintain operator responsibility.

- Environmental management and quality systems are used.

- Robust maintenance systems are used. There is growing use of dedicated maintenance staff forming part of the operator teams and they supplement the dedicated maintenance teams.

2.8.2 Current emission and consumption levels

The main emission and consumption data for HF, HCl, VOCs, dioxins NO_x and CO are found in the metal specific chapters but achieved emissions are given in the table below for a number of abatement and treatment examples.

Technique.	Particle Size um.	% Collection Efficiency at 1µm.	Maximum Operating Temperature °C.	Range of Achievable Emissions mg/Nm^3.	Comments
Hot EP	< 0.1	> 99 Depending on design.	450	< 5 - 15 (Pre abatement > 50)	4 or 5 zones. Usual application is pre-abatement
Wet EP	0.01	< 99	80	< 1 - 5 Optically clear	EP with 2 zones in series. Mainly mist precipitation.
Cyclone.	10	40	1100	100 - 300	Coarse particles. Used to assist other methods.
Fabric Filter.	0.01	> 99.5	220	< 1 - 5	Good performance with suitable dust type.
Ceramic Filter.	0.001	99.5	900	0.1 - 1	Very good performance with suitable dust type.
Wet Scrubber.	1 - 3	> 80 - 99	Inlet 1000 Outlet 80	< 4 - 50	Good performance with suitable dusts. Acid gas reduction.

Table 2.10: Example of current emissions from some dust abatement applications (dust mg/Nm^3)

Substance	Unit	Measured value
SO_x (as SO_2)	mg/Nm³	100 – 1100
SO_3	mg/Nm³	20 – 40
NO_x (as NO_2)	mg/Nm³	20 – 45
Cl^- (as HCl)	mg/Nm³	2 – 7
F^- (as HF)	mg/Nm³	1 – 4
Cd	mg/Nm³	0.001 - 0.02
Hg	mg/Nm³	0.001 - 0.07
Tl	mg/Nm³	0.001 - 0.02
As	mg/Nm³	< 0.01 - 0.02
Se	mg/Nm³	< 0.01 - 0.02
Sb	mg/Nm³	< 0.01 - 0.5
Pb	mg/Nm³	< 0.01 - 0.5
Cu	mg/Nm³	< 0.01 - 0.5
PCDD/PCDF	**ng TEQ/m³**	**0.001 - 0.01**
Gases from flash furnace and Pierce Smith Converter 290000Nm^3/h inlet SO_2 6 - 8.4% > 99.6 % conversion, producing 2000 t/d acid		

Table 2.11: An example of the concentrations of main constituents in the cleaned gas from a sulphuric acid plant
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Method	SO_2 Input%	SO_2 Output mg/Nm^3	Notes
Double Contact – 4 Pass	> 5%	450	> 99.5% conversion
Single Contact – Cs_2O doping in final pass	< 3%	750	> 99% conversion Low/Variable SO_2 Input
Single Contact – Cs_2O doping + WSA condenser.	< 3%	850 (300 ppm)	> 99% Conversion
Double Contact – 5 Pass	15%	500 - 1000	99.8% conversion. Very high SO_2 input
Double Contact – 5 pass Cs_2O doping of catalyst, high O_2 content feed gas.	14%	< 285 (100 ppm)	99.9% conversion. Very high, constant SO_2 input

Table 2.12: Example of the performance of some existing sulphuric acid plants

2.8.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros.

2.8.3.1 Allgemeine Grundsätze

Die Auswahl und Auslegung einer geeigneten Abgasreinigungstechnik ist besonders wichtig. Es existieren einige Techniken und auch wenn einige scheinbar eine hohe Leistungsfähigkeit aufweisen, können Probleme auftreten, solange die Charakteristika wie Beladung und Art der Gase, des Staubes und sonstiger Komponenten nicht vollständig berücksichtigt sind. So erreicht zum Beispiel der Gewebefilter aus modernen Materialien bezogen auf die Staubabscheidung eine bessere Umweltschutzleistung als andere Techniken. Dennoch kann er aufgrund von Problemen wie Klebrigkeit und Abrasivität einiger Stäube nicht als generell einsetzbar betrachtet werden. Diese Probleme sind anlagen- und materialspezifisch und der Betreiber sollte diese Aspekte bei einer fachmännischen Planung berücksichtigen.

Das Volumen, der Druck, die Temperatur und Feuchtegehalt des Abgases sind wichtige Parameter mit einem großen Einfluss auf die eingesetzten Techniken oder Technik-Kombinationen. Insbesondere der Taupunkt wird von all diesen Parametern beeinflusst, deren Schwankungen müssen deshalb über den ganzen Produktionsprozess hindurch berücksichtigt werden.

Die Charakterisierung der Art des Staubes oder der Rauche/Dämpfe ist sehr wichtig, um außergewöhnliche Eigenschaften (hygroskopisch, pyrophor, klebrig, abrasiv etc.) zu identifizieren. Die Partikelgröße und –form , Benetzbarkeit und Dichte der Stoffe sind ebenfalls Faktoren zur optimalen Technik-Auswahl. Die Staubkonzentration und ihre Schwankungen sollten auch berücksichtigt werden, um eine verlässliche und robuste Auslegung zu erreichen. Diese Probleme werden in anderen Abschnitten über zu berücksichtigende Techniken für die 10 Metallgruppen diskutiert, sofern die unterschiedlichen Staubeigenschaften relevant sind.

Viele Betreiber haben festgestellt, dass sich die Leistungsfähigkeit mit der Zeit verschlechtert da sich die Einrichtungen abnutzen und Wartung erfordern. Moderne Systeme sollten mit einer kontinuierlichen Leistungsüberwachung durch direkte Messung der emittierten Abgase (zum Beispiel Staub, CO, SO_2) arbeiten. Alternativ können kritische Kontrollparameter überwacht werden. Die Systeme sollten Alarmparameter enthalten.

2.8.3.2 Partikelabscheidung

2.8.3.2.1 Elektrofilter

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Elektrofilter die zur Anwendung kommen, sind zu berücksichtigende Techniken [tm 75, Theodore 1994; tm 78, IEA 1997; tm 79, Soud 1995: tm 222, VDI 3678 1998]. Heißgas-Elektrofilter werden vor einer Schwefeldioxidabscheidung als erste Reinigungsstufe eingesetzt. Nass-Elektrofilter können insbesondere zur Reinigung feuchter Abgase eingesetzt werden, zum Beispiel für Abgase aus dem Granulationssystem oder zur abschließenden Abgasreinigung. Diese Anwendungen erfordern unterschiedliche Anforderungen und beeinflussen die Auslegungsparameter wie Größe und Anzahl der Felder sowie die Abreinigungsmethode.

Die folgenden Merkmale können als bedeutend angesehen werden: -

- Einsatz einer angemessenen Anzahl von Feldern, die Anzahl hängt vom Reststaubgehalt, dem Staubwiderstand und Auslegungskriterien wie Abgasgeschwindigkeit, -verteilung und Elektrodenkonstruktion ab. Für eine abschließende Abgasreinigung sind generell mindestens vier Felder anzusehen.
- Die verwendeten Konstruktionsmaterialien sollen für das Abgas geeignet sein.
- Voraufladung, eine pulsierende oder alternierend polarisierte Energiezufuhr sollen berücksichtigt werden.
- Nass-Elektrofilter oder Elektrofilter mit bewegten Elektroden können für schwierige Stäube oder feuchte Abgase eingesetzt werden.

Die oben genannten Kennzeichen gelten nur für neue Elektrofilter.

- Konditionierung des Abgases, Einsatz einer guten Verteilung des Gasstromes und des Staubes, Einsatz einer kräftigen Klopfeinrichtung und die automatische (Mikroprozessor) Kontrolle der Spannungsversorgung für jedes Feld, sind Einrichtungen die enthalten sein können.

Diese Einrichtungen können für die meisten in Betrieb befindlichen Elektrofiltern angewendet werden.

2.8.3.2.2 Gewebe- oder Taschenfilter

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Filter die zur Anwendung kommen, sind zu berücksichtigende Techniken. [tm 75, Theodore 1994; tm 79, Soud 1995; tm221, VDI 3677 1997]. Sie enthalten die folgenden Einrichtungen:

- Besondere Sorgfalt bei der Auswahl der Filtermaterialien und der Zuverlässigkeit des Rahmungs- und Abdichtsystems. Gute Wartung sollte praktiziert werden. Moderne Filtermaterialien sind generell robuster und haben eine längere Standzeit. Die zusätzlichen Kosten moderner Materialien werden in den meisten Fällen durch die längere Standzeit mehr als kompensiert.
- Kalk oder andere reaktive Substanzen (z.B. Aktivkohle) können zugegeben werden, um gasförmige Schadstoffe wie SO_x oder Dioxine abzuscheiden.
- Betriebstemperatur über dem Taupunkt des Abgases. Bei höheren Temperaturen werden temperaturbeständige Filtertaschen und –rahmen eingesetzt.

- Kontinuierliche Staubüberwachung mittels abscheidenden, optischen oder triboelektrischen Einrichtungen um Schäden in den Filtertaschen festzustellen. Die Einrichtung sollte mit dem Filterabreinigungssystem interagieren, so dass einzelne Abschnitte, die eingeschränkt funktionstüchtige oder beschädigte Filtertaschen enthalten, identifiziert werden können.
- Wo notwendig sollte eine Abgaskühlung oder Funkenabscheidung eingesetzt werden. Zyklone sind eine geeignete Methode zur Funkenabscheidung. Moderne Filter sind meist in verschiedene Sektionen eingeteilt. Sofern notwendig können beschädigte Sektionen somit isoliert werden.
- Temperatur- und Funkenüberwachung können verwendet werden, um Brände festzustellen. Inertgassysteme können vorgehalten werden oder inerte Materialien (z.B. Kalk) können dem Abgas zugegeben werden, wo die Gefahr einer Entzündung besteht.
- Der Differenzdruckverlust kann zur Überwachung der Abreinigungseinrichtung gemessen werden.

Alle diese Techniken sind für neue Prozesse anwendbar. Sie können auch bei in Betrieb befindlichen Gewebefiltern angewendet und nachgerüstet werden. Insbesondere die Filtertaschenabdichtung kann durch jährliche Wartungsperioden verbessert werden. Filtertaschen können im Rahmen des üblichen Austauschs durch Gewebe mit moderneren Fasern ersetzt werden und zukünftige Kosten reduzieren.

2.8.3.2.3 Keramische Filter

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Filter die zur Anwendung kommen, sind zu berücksichtigende Techniken [tm 79, Soud 1995]. Sie können folgende Merkmale aufweisen: -

- Besondere Sorgfalt bei der Auswahl und der Zuverlässigkeit des Gehäuses, des Rahmungs- und des Abdichtsystems.
- Verwendung temperaturbeständiger Gehäuse und Rahmen.
- Kontinuierliche Staubüberwachung mittels abscheidenden, optischen oder triboelektrischen Einrichtungen um Schäden in den Filtertaschen festzustellen. Die Einrichtung sollte mit dem Filterabreinigungssystem interagieren, so dass einzelne Abschnitte, die eingeschränkt funktionstüchtige oder beschädigte Filtertaschen enthalten, identifiziert werden können.
- Wo notwendig Bereitstellung einer Gaskonditionierung.
- Einsatz einer Differenzdruckverlustmessung zur Überwachung der Abreinigungseinrichtung.

Alle diese Techniken sind für neue Prozesse anwendbar. Sie können auch bei in Betrieb befindlichen keramischen Filtern angewendet und nachgerüstet werden. Insbesondere das Abdichtsystem kann im Rahmen üblicher Wartungsperioden verbessert werden.

2.8.3.2.4 Nass-Abscheider

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Nass-Abscheider die zur Anwendung kommen, sind zu berücksichtigende Techniken, wenn die Eigenschaften des Staubes oder die Gastemperaturen den Einsatz anderer Techniken ausschließen [tm 79, Soud 1995] oder wenn sich der abzuscheidende Staub besonders gut mittels Nass-Abscheidern abscheiden lässt. Ihr Einsatz bietet sich auch dort an, wo Staub und gasförmige Schadstoffe gemeinsam abgeschieden werden sollen oder wenn sie Bestandteil einer Reihe von Abgasreinigungssystemen sind, z.B. zur Staubabscheidung vor einer Schwefelsäureanlage. Um ein Benetzen und Einfangen der Partikel sicherzustellen, muss eine ausreichende Energiezufuhr erfolgen.

Nass-Abscheider sollten ein Messsystem zur Überwachung des Differenzdruckverlustes, des Flüssigkeitsstromes und (wenn saure Gase abgeschieden werden) des pH-Wertes enthalten. Das

gereinigte Abgas sollte den Nass-Abscheider über einen Tropfenabscheider verlassen. Die Überwachungseinrichtungen für Nass-Abscheider können auch bei in Betrieb befindlichen Nass-Abscheidern angewendet werden.

2.8.3.2.5 Nachverbrennung und Abfackeln

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Einrichtungen die zur Anwendung kommen, sind zu berücksichtigende Techniken, um VOC, Dioxine, organische oder kohlenstoffhaltige Partikel oder brennbare Gase wie CO oder H_2 abzuscheiden. Wärmerückgewinnung sollte nach Möglichkeit angewendet werden. Die Hauptanforderungen für eine wirkungsvolle Verbrennung in einem Nachbrenner sind: -

- Bei ausreichend viel Sauerstoff muss die Verweilzeit in der Brennkammer oder dem regenerativen System ausreichend lang sein, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Eine Umwandlungseffektivität von 99% erfordert üblicherweise eine Verweilzeit von 2 Sekunden bei einer entsprechenden Temperatur, abhängig von der Präsenz chlorierter Verbindungen. Kürzere Verweilzeiten und niedrigere Temperaturen sind gegebenenfalls auch geeignet, eine vollständige Zerstörung von VOC und Dioxinen zu bewirken, dies sollte allerdings zuvor anlagenspezifisch unter realistischen Bedingungen demonstriert werden. Die Abgase sollten schnell durch das Temperaturfenster zur Dioxin-Neubildung abgekühlt werden. Turbulenz ist notwendig, um einen effizienten Wärme- und Massentransfer in der Verbrennungszone zu erreichen und um „kalte Stellen“ zu vermeiden. Dies wird üblicherweise durch einen Brenner erreicht, der eine wirbelnde Brennerflamme erzeugt und durch Einbauten in der Brennkammer.
- Eine Betriebstemperatur 200 °C bis 400 °C über der Selbstentzündungstemperatur der meisten stabilen Substanzen und eine minimale Betriebstemperatur von über 850 °C. Wenn das Abgas chlorierte Substanzen enthält, muss die Temperatur auf 1100 °C bis 1200 °C erhöht und die Abgase müssen schnell abgekühlt werden, um eine Dioxin-Neubildung zu verhindern.
- Katalytische Einrichtungen werden bei niedrigeren Temperaturen betrieben und Fackeln benötigen Turbulenz, Luft und eine Zündquelle. Falls erforderlich ist zusätzlich Brennstoff zuzuführen.
- Die Brenner sollte eine Mikroprozessorsteuerung des Luft/Brennstoff-Verhältnisses aufweisen.
- Die Leistungsfähigkeit der Kombination aus Einrichtungen, Betriebstemperatur und Verweilzeit sollte demonstriert werden und eine effektive Umwandlung aller im Abgas befindlichen Schadstoffe sicherstellen.

Diese Einrichtungen können auch bei in Betrieb befindlichen Nachbrennern angewendet werden. Die Betriebstemperaturen können optimiert werden. Es ist möglich, dass eine Sauerstoffanreicherung im Vergleich zu Luft die Gasverweilzeit (geringeres Abgasvolumen) und die Betriebstemperatur steigert [tm 217, VDI 2442 1987; tm 218, VDI 2443 1995; tm 220, VDI 3476 1990].

Die Messwerte werden in Bereichen angegeben. Die Bereiche verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Einrichtungen, der Wartung und der Prozesskontrolle der Abgasreinigungseinrichtung. Der Betrieb des Quellprozesses beeinflusst auch den Grad der Staubabscheidung aufgrund der zu erwartenden Schwankungen der Temperatur und des Abgasvolumens sowie der Charakteristik der Staubfreisetzung im Prozess. Die erreichbaren Emissionswerte sind deshalb bloß Anhaltswerte mit Hilfe derer die aktuelle Anlagenleistung beurteilt werden kann. Die erreichbaren und zugehörigen Emissionswerte, die in den spezifischen Metallkapiteln diskutiert werden, berücksichtigen auch die Eignung der auftretenden Stäube und das Kosten/Nutzen-Verhältnis der jeweiligen Technikanwendung. Prozessschwankungen und anlagenspezifische Eigenschaften müssen anlagenspezifisch berücksichtigt werden.

Reinigungs-art	Mögliche Anwendung	Mögliche Probleme	Erreichbare Emissions-konzentration mg/Nm^3	Begründung der Auswahl
Gewebe filter	Meist mit guter Abdichtung und modernen Fasern	Verklebungen, Brände, Verstopfungen	1 – 5	Leistungsfähigkeit für geeignete Stäube sofern gut überwacht. Möglichkeit der Staubrückführung in den Prozess
Nass-Elektrofilter	Leistungs-verbesserung für nasse Abgase	Drahtbruch und Kurzschlüsse.	< 5 Optisch sauber	Leistungsfähigkeit für geeignete Stäube, niedriger Druckverlust, Abwasseranfall
Elektrofilter	Meist mit gutem Kontrollsystem und Gasverteilung	Variierende Partikel. Drahtbruch und Kurzschlüsse	5 - 10 (< 50 als Vorabscheidung)	Niedriger Druckverlust, zuverlässig, geringer Wartungsaufwand
Nass-Abscheider	Nur für bestimmte Stäube anwendbar. Reinigung brennbarer Gase oder für Säureanlagen	Geringe Leistung und Verklebungen	< 20	Vorreinigung von Abgasen vor anderen Methoden. Abscheidung von sauren Gasen und Nebeln.
Keramische Filter	Hochtemperatur-reinigung	Zerbrechlichkeit, Ansatzbildung und Dichtheit	< 1	Geeigneter Staub. Gehäusetemperatur beschränkt obere Temperatur
Zyklon	Vorabscheidung	Niedrige Leistung. Eingeschränkte Effizienz für feine Partikel	< 50	Vorreinigung von Abgasen vor anderen Methoden
Die angegebenen Emissionskonzentration sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs.				

Tabelle 2.13: Überblick über Abgasreinigungstechniken für Staub

Reinigungsart	Anwendung	Gemessene Staubkonzentration mg/Nm^3	Kommentar
Gewebefilter (180000 – 250000 Nm^3/h)	Sekundärblei – Batterien – PE-Abtrennung	0,7 bis 3,4 (Monats-durchschnitt)	Kurztrommelofen, Frankreich
Gewebefilter (26000 Nm^3/h)	Cadmium – Batterie-Recycling	< 1 (Monats-durchschnitt)	
Kaskaden-Wäscher	Ferrochrom Sinteranlage	< 4	Sehr abrasiver Staub – vormals Schäden an Gewebefilter
Gewebefilter	New Jersey Zink Destillation	3 – 10	
Zyklon + Elektrofilter + Nass-Elektrofilter	Bleibatterien im Ausmelt-Verfahren	1 – 2	
Gewebefilter	Herstellung von Ferrolegierungen	1 – 5	
Nachbrenner, Kühler und Gewebefilter	Kupferindustrie (sekundär)	1 – 5	

Tabelle 2.14: Gemessene Leistungungsfähigkeit von Staubabscheidern für unterschiedliche Staubabscheidungstechniken für geeignete Stäube

2.8.3.3 Gas-Wäscher

Der Einsatz von Vermeidungs- und Verminderungstechniken sollte zuerst in Betracht gezogen werden. Die Verminderung Gasemissionen ist häufig durch gute Prozesskontrolle, Rohmaterialauswahl (z.B. Ausschluss organischer Verunreinigungen), Einsatz einer Kreislaufführung oder Einbinden von Stoffen in die Schlacke oder den Stein möglich. Durch Einsatz von NO_x-armen Brennern und gestufter Verbrennungsluftzufuhr für Öfen und andere Verbrennungseinrichtungen kann die Bildung von NO_x verhindert werden. Werte kleiner als 100 mg/Nm^3 NO_x wurden berichtet [tm 160, Winter Cu 1999].

2.8.3.3.1 Nass-Abscheider

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Nass-Abscheider die zur Anwendung kommen, sind Techniken, die bestimmt sind, niedrige Konzentrationen von Schwefeldioxid (weniger als 2%) und andere eventuell produzierte saure Gase wie HF und HCl abzuscheiden. [tm 79, Soud 1995].

- Nass-Abscheider sollten möglichst ein Überwachungssystem für den Druckverlust, den Flüssigkeitsstrom und den pH-Wert enthalten.
- Die gewaschenen Abgase sollten den Nass-Abscheider über einen Tröpfchenabscheider verlassen.
- Das schwach saure Waschwasser sollte möglichst wiederverwendet werden.

Diese Einrichtungen können auch bei den meisten bestehenden Nassabscheidern angewendet werden.

2.8.3.3.2 Trockensorption oder halbtrockene Abscheideverfahren

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Nass-Abscheider, die zur Anwendung kommen, sind Techniken, die bestimmt sind, niedrige Konzentrationen von Schwefeldioxid (weniger als 2%) und anderer eventuell produzierter saurer Gase wie HF und HCl abzuscheiden. [tm 79, Soud 1995; tm 224, VDI 3927 1998]. Durch die Verwendung von Aktivkoks in trockenen Abscheidern können organische Stoffe oder Quecksilber abgeschieden werden.

- Trockensorption und halbtrockene Abscheider sollten angepasste Misch- und Reaktionsstrecken enthalten.
- In der Reaktionsstrecke erzeugte Partikel können durch Gewebefilter oder Elektrofilter abgeschieden werden.
- Teilweise noch reaktives Sorptionsmaterial kann dem Reaktor wieder zugeführt und recycelt werden.
- Verbrauchtes Sorptionsmaterial sollte nach Möglichkeit im Hauptprozess wiederverwendet werden. Z.B. Aluminium- und Zinkoxid können in den jeweiligen Prozessen verwendet werden.
- Falls Nebel erzeugt werden, sollten halbtrockene Abscheider einen Tröpfchenabscheider enthalten.

Diese Einrichtungen können auch bei den meisten bestehenden Anlagen angewendet werden.

2.8.3.4 Gasverwertungssysteme

Korrekt geplante, konstruierte und ausgelegte Systeme, die zur Anwendung kommen, sind Techniken, die bestimmt sind, variierende Konzentrationen gasförmiger Inhaltsstoffe abzuscheiden.

2.8.3.5 Schwefelabscheidung

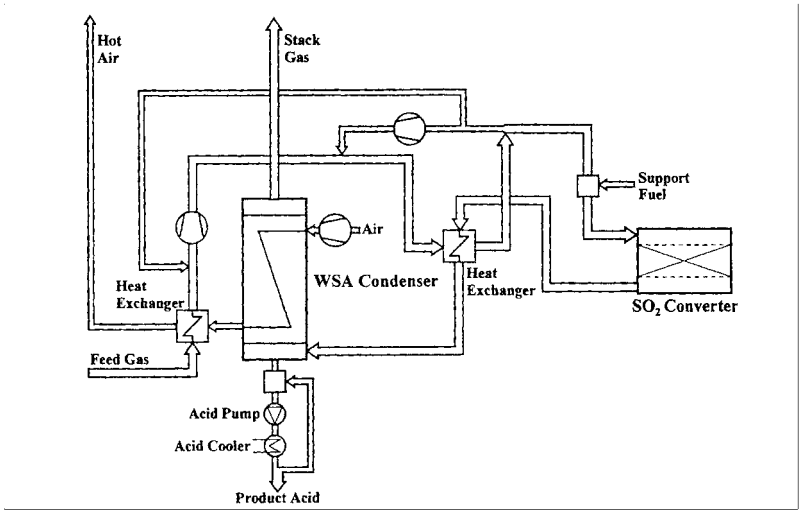
Derzeit erprobte Techniken sind die Herstellung von Schwefelsäure und die Absorption von Schwefeldioxid in kaltem Frischwasser oder Seewasser gefolgt von einer Vakuumstrippanlage und der Gewinnung als flüssiges Schwefeldioxid. Die Rückgewinnung als Schwefeldioxid hängt davon ab, ob ein lokaler Absatzmarkt dafür existiert.

Doppelkontaktanlagen operieren mit einer höheren Umwandlungsrate als Einfachkontaktanlagen. Doppelkontaktanlagen sind komplex und teuer. Aber ihr Einsatz kann, im Vergleich zu Einfachkontaktanlagen mit Abgasentschwefelung und Erzeugung von verkaufsfähigem Gips, zu Energiekosteneinsparungen und einem geringeren Abfallanfall führen.

Die folgenden Anlagen sind Beispiele einer guten, bestehenden Praxis: -

BEISPIEL 2.01 WET GAS SCHWEFELSÄURE (WSA) PROZESS ZUR PRODUKTION VON SCHWEFELSÄURE AUS EINEM ABGAS MIT NIEDRIGEM SO_2 GEHALT

Beschreibung: - Der Prozess ist besonders gut geeignet für die Produktion von Schwefelsäure aus Abgasen mit niedrigem SO_2-Gehalt. In dem Prozess wird bis zu 99,3% des SO_2 katalytisch zu SO_3 umgewandelt, dieses reagiert mit im Gas enthaltenen Wasser zu gasförmiger Schwefelsäure. Die Säure kondensiert in dem WSA-Kondensator. Bezüglich der Wärmebilanz und der geringen Auswirkungen auf die Wasserbilanz, ist unabhängig von der SO_2-Konzentration in keinem Fall die Verbrennung zusätzlichen Schwefels notwendig. Ein typisches Fliessschema einer WSA-Anlage zur Molybdänröstung ist in der unteren Abbildung dargestellt.



(Acid Cooler – Säurekühler; Acid Pump – Säurepumpe; Air – Luft; Feed Gas – Beschickungsgas; Heat Exchanger – Wärmetauscher; Hot Air – Erwärmte Luft; Product Acid – Produktsäure; SO_2-Konverter – SO_2-Umwandlung; Stack Gas – Abgas (Kamin); Support Fuel – Stützbrennstoff; WSA Condenser – WSA Kondensator)

Der eingesetzte Katalysator in der WSA-Technologie ist ein Kalium und Natrium dotierter Vanadium-Katalysator in 10 und 20 mm extrudierten Ringen.

Hauptumweltnutzen: - Die Konversion von SO_2 zu Schwefelsäure reduziert die SO_2-Emissionen und anschließend den Effekt des Säureregens.

Betriebsdaten: - Typische Leistungsdaten einer WSA-Anlage in der folgenden Tabelle.

	Blei Sinteranlage
Abgasvolumenstrom Nm^3/h	100000
$T_{Eingang}$ ºC	30 - 35
$T_{Ausgang}$ ºC	105
H_2O Eingang, Vol.-%	5.5
O_2 Eingang, Vol.-%	14,2
SO_2 Gehalt, Vol.-%	2,0 – 3,5
Konversion %	> 99
SO_3 im Reingas mg/Nm^3	< 28
H_2SO_4 Produkt, Gew.-%	> 97,5
Produkttemperatur ºC	21
Säureproduktion [t/d]	~290
Energieverbrauch (Elektrizität & Brennstoffe) KW	850 (bei 2,7% SO_2)
Kühlwasserverbrauch Gcal/h/t Säure	0,25 (ΔT = 5 ºC)

Medienübergreifende Effekte: - Der WSA-Prozess selbst produziert keine Abfallprodukte (mit Ausnahme der verbrauchten Katalysatoren) oder Abwasser und braucht keine Sorptionsmittel oder Chemikalien. Falls eine WSA-Anlage zur Umwandlung des SO_2 eines Molybdän-Rösters in Schwefelsäure eingesetzt werden soll, muss das Abgas vorher gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt durch einen Nass-Elektrofilter oder einen Nass-Abscheider. Dabei fällt Staub bzw. Schlamm als Prozessrückstand an.

Wirtschaftlichkeit: - nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Der WSA-Prozess ist in allen neuen und bestehenden Anlagen, insbesondere bei Molybdänröstern und Bleisinteranlagen anwendbar, in denen SO_2-Gehalte von weniger als 5 – 6% auftreten.

Referenzliteratur: - [tm 165, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm 166, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm 167, Bendixen, Haldor Topsøe, 1997], [tm 205, SADACI 1999]

BEISPIEL 2.02 SCHWEFELSÄUREANLAGE MIT SCHWANKENDEN ABGASBEDINGUNGEN

Beschreibung: - Gasreinigung und Wäscher Abschnitt. Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage, 4 bis 5 Horden, moderne Katalysatoren. Schwache Säure zur Neutralisation ~ 12 bis 15 m^3/h mit 5% H_2SO_4 sowie thermischer Zersetzung des Säureablaufs mit höheren (~50%) Säurekonzentrationen.

Hauptumweltnutzen: - Hohe Umwandlungsrate für Schwefeldioxid. Mehr als 99,6% können mit neuester Technik erreicht werden.

Betriebsdaten: -

Inhaltsstoff	Messwerte	
Abgasvolumen:	320000	Nm^3/h
SO_x	100 – 1100	mg/Nm^3
SO_3	20 – 40	mg/Nm^3
NO_x (als NO_2)	20 – 45	mg/Nm^3
Cl^- (als HCl)	2 – 7	mg/Nm^3
F^- (als HF)	1 – 4	mg/Nm^3
Durchschnitt – Reingasstaub:	< 2	mg/Nm^3
Bereich – Reingasstaub:	1 – 7	mg/Nm^3
Bereich – Inhaltsstoffe:		
Cd	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Hg	< 0,01 – 0,07	mg/Nm^3
Tl	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
As	< 0,01 – 0,1	mg/Nm^3
Se	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Sb	< 0,01 – 0,03	mg/Nm^3
Pb	< 0,01 – 0,15	mg/Nm^3
Cu	< 0,01 – 0,09	mg/Nm^3
PCDD/PCDF	0,001 – 0,01	ng ITE/Nm^3

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Verminderung der Hauptemissionen an Schwefeldioxid durch Konversion zu Schwefelsäure, Verwertung der Abgaswärme und der bei der Umwandlung freigesetzten Wärme.

Wirtschaftlichkeit: - Vergleiche Anhang zu Kosten

Anwendbarkeit: - Abgase von Primärschmelzanlagen (SO_x Konzentration > 6%; Kombination mit Abgasen von Sekundärschmelzanlagen ist möglich). Diese Einrichtungen können auf die meisten in Betrieb befindlichen Anlagen übertragen werden.

Referenzanlagen: - Deutschland

Referenzliteratur: - [tm 124, DFIU Cu 1999]

BEISPIEL 2.03 MODERNE SCHWEFELSÄUREANLAGE UNTER IDEALEN BETRIEBSBEDINGUNGEN

Beschreibung: - Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage, 4 Horden mit Zwischenabsorption nach der 3. Horde, moderner Katalysator ausgelegt von Monsanto, Wärmerückgewinnungssystem (Dampf) nach 1. Horde zur Behandlung des Abgases aus einem Outokumpu Flash-Schmelzofen (Schwebeschmelzofen) und einem Schmelzkonverter mit 30 bis 40% SO_2.

Hauptumweltnutzen: - Maximale Konversion von Schwefeldioxid.

Betriebsdaten: - Verdünnung auf 14% SO_2 am Trockenturmeingang, durchschnittlicher jährlicher Abgasstrom 171300 Nm^3/h. Mit neuesten Installationen werden bis zu 99.9% Konversion erreicht. ~150 mg/Nm^3 SO_2 im Reingas als Jahresdurchschnitt. Die Anlage ist angewiesen auf einen hohen, konstanten Schwefeldioxidgehalt im Rohgas und verwendet mit Cs dotierte Katalysatoren.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Verminderung der Hauptemissionen an Schwefeldioxid.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht ermittelt.

Anwendbarkeit: - Spezifisch für den Fall idealer Rohgaszusammensetzung

Beispielanlagen: - USA.

Referenzliteratur: - [tm 140, Finland Cu 1998]

Die Emissionen an Schwefeldioxid aus Schwefelsäureanlagen sind proportional zum Schwefeldioxidgehalt des Rohgases und der Umwandlungsrate. Eine 99,8% Konversion eines Rohgases mit 15% SO_2 führt zu einer Emission von ungefähr 900 mg/Nm^3 SO_2. Diese Prozesse verfügen deshalb über hohe Schornsteine zur Verteilung der Abgase. Die Schornsteinhöhe berücksichtigt auch die möglicherweise bei An- und Abfahrvorgängen der Anlage auftretenden Emissionen, bei denen die volle Leistungsfähigkeit nicht erreicht wird. Lokale und anlagenspezifische Faktoren werden in solchen Fällen berücksichtigt. Der Einsatz von Kerzenfiltern vor dem Reingaskamin ist eine Technik, die bei auftretenden Säurenebeln angewendet werden kann.

Weitere Maßnahmen zur Abscheidung von Schwefeldioxid aus dem Reingas mittels nasser oder halbtrockener Verfahren sollte in Betracht gezogen werden, falls spezielle Umweltschutzanforderungen einzuhalten sind.

2.8.3.6 Dioxine

Das Thema wird unter der betreffenden Überschrift im oben genannten Abschnitt über angewandte Techniken behandelt. Die dort diskutierten Techniken sind alles Techniken, die in Abhängigkeit von den eingesetzten Materialien und dem Potential zur De-novo-Synthese im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind.

2.8.3.7 Entfernung sonstiger Verunreinigungen

Das Thema wird unter der betreffenden Überschrift im oben genannten Abschnitt über angewandte Techniken behandelt. Die diskutierten Techniken können in spezifischen Bereichen angewendet werden. Weitere Diskussion dazu erfolgt in den entsprechenden Metallkapiteln.

2.8.3.8 Verwendung von Sauerstoff in Verbrennungssystemen

Diese zu berücksichtigende Technik kann für die meisten der angewandten Verbrennungs- und pyrometallurgischen Prozesse eingesetzt werden. [tm 125, ETSU 1994]. Die Verwendung von Sauerstoff kann sowohl einen finanziellen wie auch einen Nutzen für die Umwelt bringen. Voraussetzung ist, dass die zusätzlich freigesetzte Wärme in der Anlage genutzt werden kann. Es besteht die Möglichkeit, dass durch die Sauerstoffanreicherung höhere Stickstoffoxidkonzentrationen verursacht werden. Dennoch bewirkt die damit verbundene Reduzierung des Abgasvolumens normalerweise eine Redultion des Massenstroms. Die weitere Diskussion erfolgt in den entsprechenden Metallkapiteln.

2.8.3.9 Prozesskontrolltechniken für die Erfassungs- und Reinigungseinrichtungen

Die unter der oben genannten Überschrift enthaltenen Techniken können leicht für bestehende Prozesse angewendet werden. In einigen Fällen (z.B. beim Schachtofen) ist die Entwicklung und Nutzung moderner Prozessüberwachungseinrichtungen notwendig. Weitere Arbeit zur Identifizierung der relevanten Kontrollparameter und Systeme ist nötig.

2.9 Effluent Treatment and Water Reuse

2.9.1 Main sources of liquid effluent arisings

This section gives an overview about the generation of liquid effluents in a common process. The ways to reduce the volume of wastewater, the practice of recycling water and the effluent treatment in a local or central wastewater treatment plant are discussed to give an understanding of some of the concepts that may be transferred between the metal groups [tm 28, WRC 1993].

The production of non-ferrous metals by pyrometallurgical and hydrometallurgical methods is associated with the generation of different liquid effluent arisings. The main sources of the most important effluent streams can be classified as shown in the following table.

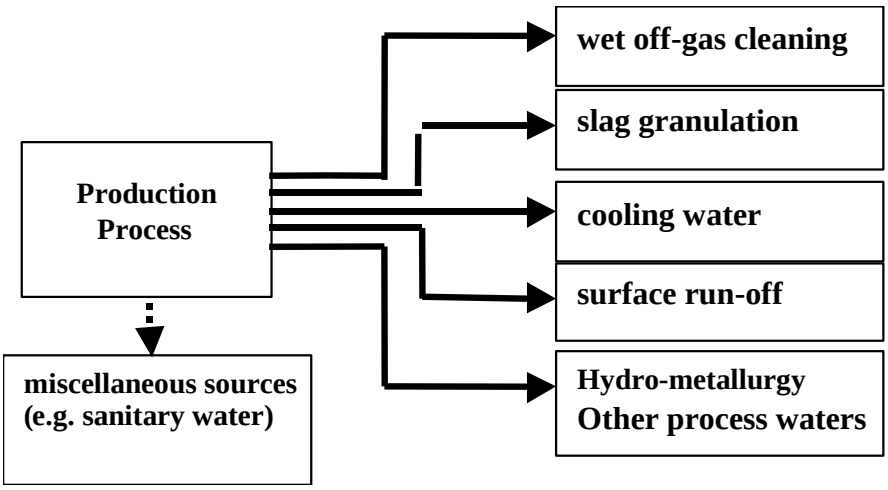


Figure 2.38: Effluent Classification

The above wastewater streams can be contaminated by metal compounds from the production processes and may have a high environmental impact. Even at low concentrations some metals like mercury and cadmium are very toxic. This can be illustrated by the fact that mercury and cadmium head the list of priority hazardous substances drawn up by the North Sea Conference of 1984, which calls for a 50% reduction of emissions into the North Sea. The toxic effect of some metal compounds is also due to the fact that under the correct chemical conditions metals can easily enter natural watercourses as soluble species and be quickly and irreversibly assimilated into the food chain [tm 169, J.H. Clark 1995].

This section first presents an overview about the different sources of effluents that can be found in a non-ferrous metal producing plant. The second part of the section reflects the techniques that are normally used to treat the contaminated wastewater streams.

2.9.1.1 Effluents from off-gas cleaning

Wet air pollution control equipment is gradually being replaced by dry control techniques. Dry abatement techniques like bag filters have the advantage that no sludge and wastewater has to be treated and the collected dust can often be recycled directly to the main process, the cross media issues are therefore reduced in comparison to wet systems.

There are certain cases when wet air cleaning techniques e.g. wet scrubbers or wet electrostatic precipitators need to be applied. These are used especially when other abatement systems are not suitable, there is a risk of explosion or combustion from flammable particles and if gaseous substances (for example sulphur dioxide or trioxide) as well as particles have to be removed

from the off-gas stream. Wet electrostatic precipitators are necessary when humid, saturated gases with a high particulate content have to be cleaned. For example, during the production of primary zinc and copper, the off-gas from the process, which contains dust and sulphur dioxide, is cleaned by using a scrubber and a wet electrostatic precipitator. Wet precipitators are also used to collect the tar mist in the waste gases from an electrode-baking furnace. In wet scrubbers, acceleration and deceleration of the gas stream and the atomised scrubbing liquid produces high turbulence between the gases, the dust and the droplets of liquid. The dust particles are very quickly wetted and chemical reactions are speeded up. A subsequent collector extracts the droplets of liquid and the wetted dust from the gas steam. The contaminated effluent can then be removed for further treatment. If there is no enrichment of soluble components in the washing liquor, removal of the suspended solids by a thickener makes it possible to reuse the washing water. However, in some cases precipitation of soluble components has to be carried out in order to reuse the washing liquid.

The liquid effluent generally requires further treatment, for instance by neutralisation and/or sedimentation for solid-liquid separation. Sometimes specific treatment measures like ion exchange are used to remove very harmful or valuable metal compounds. For example ion exchange is used to recover rhenium from the scrubber effluent that is generated by cleaning the off-gas from a molybdenite roaster. This process is used for both removing a metal compound from the wastewater and serves as the most important source for the production of rhenium metal.

The treated liquid can normally be sent back to the wet-cleaning system but a bleed is required to control the composition of the liquor. Weak acid from these processes can also be re-used in other processes if they are available.

It has been reported that in several cases the process water from the wet scrubbing system of a smelting furnace contains cyanides formed by the reaction of carbon with atmospheric nitrogen. The cyanide level can be reduced by using the scrubbing water for slag granulation, which leads to evaporation and oxidation of most of the cyanides.

Another main effluent stream arises from the removal of mercury from some roaster off-gases. The mercury-removal step involves a gas-liquid contact tank with a solution of mercury chloride ($HgCl_2$). This mercury chloride reacts with metallic mercury from the gas to form a solid Hg_2Cl_2-precipitate ("calomel"). The precipitated slurry is removed and oxidised with Cl_2 to form the $HgCl_2$ washing solution. Some of the slurry is de-watered by a filter press and sold as Hg_2Cl_2 for mercury recovery or disposed of as a special waste.

Effluents from the process are pre-treated locally for mercury-removal by reaction with zinc dust or by precipitation as HgS before processing in a final effluent treatment plant

2.9.1.2 Effluent from slag granulation and the production of metal shot and density separation

During the production of non-ferrous metals the slag and the produced metal will be tapped off the furnaces. The molten metal and the slag can be granulated separately by pouring into water, using a high-pressure water jet or other quench systems to form evenly sized particles. The granulated metal can then be sold as metal shot. The granulated slag may be used for other purposes. A typical granulation stage is shown in the next figure.

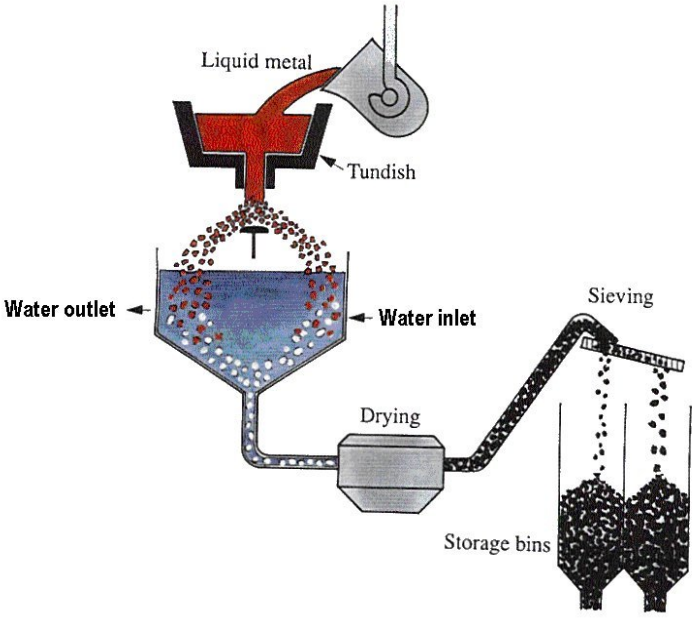


Figure 2.39: Granulation of molten metal
[tm 152, Schei, Tuset,Tveit, 1998]

The liquid effluent that arises from the granulation step is usually recycled in a closed circuit. To prevent a build up of suspended solids and metal compounds a blow-down has to be removed from the water circulation continuously. The blow-down effluent can be sent to a central wastewater treatment plant or be treated separately.

Density separation (sink and swim) is also used to separate metals and compounds from light contaminants for example the removal of plastic components after shredding. The liquid effluent that arises is usually recycled and floating material removed. To prevent a build up of suspended solids and metals a blow-down has to be removed from the water circulation continuously. The blow-down or effluent is usually sent to a central wastewater treatment plant.

2.9.1.3 Cooling water

Cooling water is used on a large scale for the different cooling requirements in metal producing industries. It can be divided into non-contact cooling water and direct contact cooling water.

- Non-contact cooling water is used for cooling furnaces, furnace hoods, casting machines etc. Depending of the location of the plant cooling can be achieved by a once through system or a re-circulation system with evaporative cooling towers. Water from a once through cooling system is normally discharged back to the natural source for instance a river or a cooling pond. In this case the increase of temperature should be regarded before the water is discharged to the natural water body. Non-contact cooling water may also be recycled via cooling towers.

- Direct contact cooling is used during some casting operations. This cooling water is normally contaminated with metals and suspended solids and often arises in large quantities. Due to the specific matrix and in order to avoid dilution effects, direct contact cooling water should principally be treated separately from other wastewater.

In order to minimise the impact of cooling on the environment as a whole the best available technique reference document for cooling system should be used.

2.9.1.4 Surface run-off water

Surface run-off water arises from contamination of rainwater that is collected from building roofs and paved areas at the production facility. Contamination of rainwater occurs when materials such as dust containing metals from storage, surface deposition etc or oils are washed into the drainage system. Contamination of surface water can be prevented or minimised by the use of good practise for the storage of raw materials as well as by a good maintenance and cleaning of the whole production plant.

Surface run-off may be collected separately. After a sedimentation step or chemical treatment it can be reused for other purposes in the production process, for instance as cooling water or for water sprays to prevent dust formation.

2.9.1.5 Effluents from the hydrometallurgical process

The main liquid effluent arisings from the hydrometallurgical production of non-ferrous metals are listed in the table below.

Process unit	Operation/source	Use options
Roasting gas cleaning	Wet cleaning of roast gases	Waste water treatment plant consisting of precipitation steps sometimes with a removal of heavy metals by using ion exchangers
Leaching	General operations including wet gas cleaning	Return to leaching.
Purification	General operations	Return to leaching or next process step.
Electrolysis	Cleaning of cells, anodes and cathodes. Spent electrolyte. Electrolyte bleed.	Return to leaching. Return to electrolysis after treatment.

Table 2.15: Potential sources of liquid effluents from electrolytic production of non-ferrous metals

The hydrometallurgical production process starts usually with a leaching operation. During leaching the desired metal and other elements will liberated from the mineral and go into solution.

Typical leaching reagents and reactions are shown below [tm 107, Ullmans 1996].

- water for water-soluble compounds (copper sulphate);
- sulphuric, hydrochloric, and nitric acids or sodium hydroxide for metal oxides;
- complexing agents e.g. cyanide (gold, silver) or ammonia (copper and nickel minerals);
- reduction of a mineral by a suitable gas or oxidation, for example, manganese dioxide by sulphur dioxide, and nickel matte by chlorine;
- acid-base reactions, e.g. recovery of tungsten complex from tungsten at high pH.

To increase the amount of the desired metal in the leach liquor a number of hydrometallurgical purification and enrichment techniques may be used. The target metal may be recovered from the purified solution by using different techniques such as cementation, gaseous reactions, selective precipitation, ion exchange, solvent extraction, crystallisation, evaporative

concentration or electrolysis. To ensure a correct balance in some of these processes it is normally necessary to remove constantly a part of the liquor.
During the production of zinc for instance, electrolyte may be bled to control the build up of magnesium that may have a detrimental impact on the operation of the electrolytic cells. The flows in the electrolytic cells belong to the same (closed) water circuit as the leaching and purification stages: the sulphuric acid formed during electrolysis is fed to the leaching process and the remaining liquid is purified and fed to the electrolysis.

The effluent bleed of the electrolytic-leaching-purification circuit is strongly acidic and contains high concentrations of zinc and suspended solids. The volume of the bleed depends strongly on the composition of the zinc concentrates that are used in the roasting. Components that tend to build up (i.e. are not sufficiently removed from the solution) in the circuit, especially magnesium, will determine the bleed flow.

Many facilities have already been demonstrated that effluents generated as electrolyte bleed may be recycled to the leaching operation depending on the contaminants that are present. Electrolyte bleed may also be recycled to electrolysis after the removal of contaminants or minor value elements.

2.9.1.6 Other process waters

There are few direct process effluents encountered during non-ferrous metal production that are not covered by the above headings. The most important are the liquors produced during the Bayer process to produce alumina and acidic wastewaters produced during lead acid battery processing or the processing of precious metals, weak sulphuric acid from sulphuric acid plants and wastewaters from the refining of germanium, gallium etc. These wastewaters are covered in more detail in the metal specific chapters but the processes used are sometimes capable of recycling the liquors back into the process or using the acid value in other processes.

Pickling operations are also sources of process waters and the following examples show how non acid pickling can be used and how the impact of acid pickling can be minimised.

a) Non acid pickling

This process operates in a sealed circuit. Rod can be pickled in an in-line system that consists of a compartmentalised horizontal steel pipe. A 2.5% to 3.5% solution of isopropanol alcohol (IPA) in water is used. In copper the process of converting the cuprous oxide scale in a vapour phase to form copper (left on the rod), is known as the Burns process [tm 92, Copper Expert Group 1998]. IPA is recovered from the spent solutions for reuse and metal containing sludges are recovered. Water from the IPA recovery stage is usually sent for wastewater treatment.

b) Acid pickling

Acid pickling uses a compartmentalised horizontal system [tm 92, Copper Expert Group 1998]. In a first stage the material is pickled with diluted sulphuric acid; then the residual acid is washed in several stages from the metal surface by water sprays followed by drying using compressed air. Surface pickling is usually performed with sulphuric acid but for some alloys and for metals such as titanium nitric acid, sometimes as a mixture with sulphuric, is used in continuous lines or automatic systems. Gas cleaning is used to recover or remove nitric acid fumes, the acid is changed from time to time. Spent acid is sent for treatment and recovery of metal. The pickling systems are vented for worker protection.

The products are rinsed and the rinse water is sent for treatment, sludges are recycled if possible. For surface degreasing of rolled products, detergents containing water are used. The

spent water is cleaned by ultra filtration. If organic solvents are used for surface degreasing a vapour degreasing system is used. In this case chlorinated hydrocarbons may be present in any wastewater treatment sludge that is produced.

An alternative process is used for some copper rod production. After partial cooling in a long water-filled tube, the rod is formed into spirals corresponding to the diameter of the coil. These spirals are spread onto a roller table where the temperature is reduced to 20 ºC by water sprinklers. An acid-resistant alloy conveyor carries these spirals into the pickling tanks where the rod is pickled with a 20% sulphuric acid solution. The acid lay pickling system ensures a perfect removal of all oxides form the rod surface. The loops are then washed with rinsing water and finally protected by a wax solution.

Electro-winning can be used to recover the metal dissolved by the pickling acid. The wash solution also may be treated by ion exchange.

2.9.1.7 Miscellaneous sources

In an industrial plant for producing non-ferrous metals a great number of other sources are involved. Examples are liquid effluents from cleaning stations for trucks delivering raw material; sealing water from pumps; general operations, including cleaning of equipment, floors, etc. These liquid effluents are normally collected and treated. Water from the sanitary system is normally discharged to the public sewage system.

2.9.2 Applied treatment techniques

The applied treatment methods, which will be discussed in this part of the sector, are also techniques to be considered in the determination of BAT. In the case of wastewater treatment measures and treatment plants it is very difficult in this part of the document to define a BAT level. The treatment methods and consequently the achievable emission levels are very much dependent on the specific process and the metals involved [tm 211, Noyes 1993]. Due to this problem the techniques in this part will only be described in general by pointing out their advantages and disadvantages. For more detail information especially of achievable emission levels the specific chapters for the different non-ferrous metals should be used.

2.9.2.1 Process integrated measures

Techniques and methods for the reuse of water are already successfully used in the non-ferrous metal industry to minimise the amount of liquid effluent that has to be discharged as wastewater. The reduction of wastewater is sometimes also economically viable because as the amount of discharged wastewater is reduced, the amount of fresh water that has to be taken from the aquatic environment is also reduced. This has as well a beneficial effect on the cross media issues.

The following table demonstrates as an example for a few non-ferrous metals, the process steps from which the liquid effluents are already extensively recycled and reused.

Recycling and/or reuse of effluents in the Non-ferrous metal industry						
Source	**Production Process**					
	Primary copper	**Secondary copper**	**Primary lead**	**Secondary lead**	**Primary Zinc**	**Ferro-alloys**
Slag granulation	■	■	■		■	■
Wet air pollution control	■	■	■	■	■	■
Roasting gas washing Effluent	■		■		■	
Cooling water	■	■	■	■	■	■
Anode and cathode rinse water	■	■			■	n.r
Spent electrolyte	■	■			■	n.r.
Battery breaking				■		
Battery classification				■		
Lead paste de-sulphurisation				■		

Table 2.16: Overview of Recycling and Reuse

Recycling and reuse techniques are process-integrated measures. Recycling involves re-circulation of the liquid to the process where it has been generated. Reuse of an effluent means the re-circulation of one source of water for another purpose, e.g. surface run-off may be reused as cooling water.

Normally a recycling system needs a basic treatment technique or a blow-down of approximately 10% of the circulating liquid, to prevent a build up of suspended solids, metals and salts in the recirculation system. For instance cooling water is normally recycled and led in a recirculation system as shown below. Biocide input has to betaken.

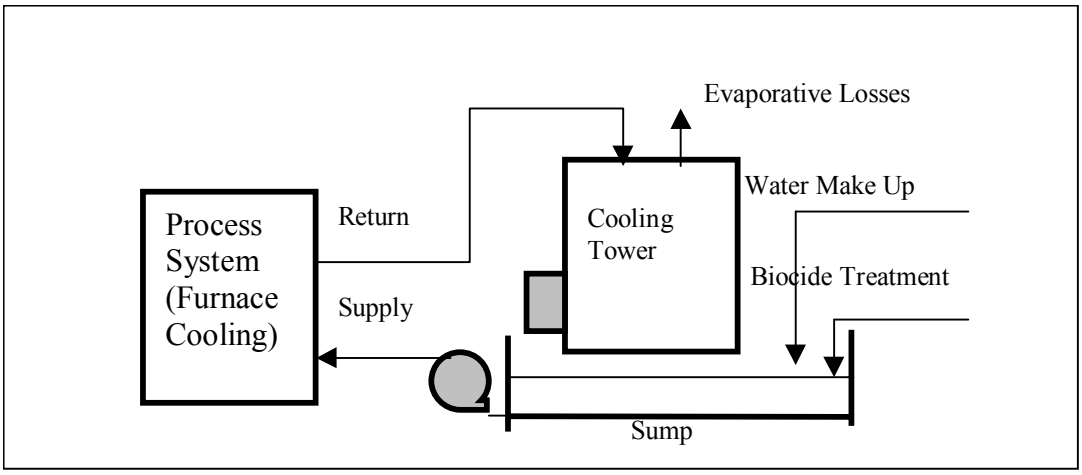


Figure 2.40: Example of a Cooling Water Re-circulation System

If large quantities of water are available, for example in a coastal site, a flowing cooling water system can be used provided the environmental impact is negligible. Nevertheless effects to the marine environment in the suction area of the flowing cooling water system needs to be

considered. The case for this approach needs to be made on a site by site basis as the energy costs of pumping and cooling systems needs to be balanced.

The minimisation of wastewater can also be supported by good housekeeping, which may advantageously be based on a water management plan.

2.9.2.2 End of pipe techniques

Any non-recyclable or non-reusable amounts of water have to be treated in order to minimise the concentration of pollutants like heavy metals, acidic substances and solid particles in the final effluents discharged to the aquatic environment. To reduce the concentration of water pollutants, end off pipe techniques e.g. chemical precipitation, sedimentation or flotation and filtration may be used. These techniques are normally used together in a final or central on site wastewater treatment plant but opportunities can also be taken to precipitate metals before the process stream is mixed with other effluents.

2.9.2.2.1 Chemical precipitation

Chemical precipitation is used primarily to remove the soluble metal ions from the liquid effluent. The soluble metals can be precipitated from the wastewater by the adjustment of the pH-value. A reagent, such as lime, sodium hydroxide, sodium sulphide or a combination of reagents is added to the effluent and forms an insoluble compound with the metal to form a precipitate. These insoluble compounds can than be removed from the water by filtration and sedimentation. The addition of a coagulant or flocculant that helps to form larger flocs that can be separated more easily is often used to improve the performance of the system.

Precipitation is usually used to remove heavy metals from a wastewater stream such as the removal of iron, lead, zinc, chromium, manganese, molybdenum etc. The hydroxides of heavy metals are usually insoluble, so lime is commonly used for precipitating them. Similarly metal sulphides are also insoluble and reagents such as sodium sulphide, sodium hydrogen sulphide and tri-mercapto-sulpho-triazine (TMS) are used in alkaline conditions. Ferric sulphate can be added after precipitation to remove the excess sulphide. Sulphide precipitation can result in much lower concentrations in the cleaned effluent for certain metals depending on the pH and temperature. In some cases, precipitation of a mixture of metals can be carried in two stages; firstly with hydroxide followed by a sulphide precipitation [tm 171, Steil&Hahre 1999].

In order to maximise the efficiency of metal removal the process has to be treated at different pH-values with different reactants. The choice of reactant and the pH value is the main consideration for the precipitation of heavy metals. Solubility is also affected by temperature and this should be taken into account.

Another important factor is the valance-state of the metal in the water. For example chromium, whose hexavalent form, chromate is considerably more soluble than the trivalent form. In this case chromate must be reduced, usually with SO_2 at a low pH, for removal of chromium by a precipitation process.

The final aspect is the possible formation of complex ions, which are generally more soluble. This is common when dealing with wastewater containing ammonia, chloride, fluoride or cyanides along with the heavy metals [tm 149, Kemmer 1987].

In many plants where heavy metals are being removed, one of the principal problems in reaching the desired effluent limits is the colloidal state of the precipitated materials. This can result from improper neutralisation and flocculation. Various flocculants or coagulants can be used to improve the condition of the precipitated material and suppliers of these materials are able to test the precipitates and specify the correct coagulant.

The efficiency of the wastewater cleaning by using chemical precipitation is mainly influenced by the following factors: -

- the choice of chemical precipitant;
- the amount of precipitant added;
- the efficiency with that the precipitated metal is removed from the solution;
- the maintenance of the correct pH throughout the treatment process;
- the use of iron salts to remove specific metals;
- the use of flocculating or coagulating reagents.

Component	Primary and secondary copper process water after lime and iron sulphate treatment and settlement	Secondary copper process and surface water after NaHS treatment, settlement and sand filtration
pH	9.5	
Cu mg/l	0.2 – 0.5	0.04
Pb mg/l	0.2	0.04
Ni mg/l	0.5	0.07
Zn mg/l		0.13
As mg/l	0.1	< 0.01
Cd mg/l	0.1	0.004
Hg mg/l	0.05	
Variations in effluent composition are taken into account.		

Table 2.17: Concentration of some metals after wastewater treatment with lime or with NaHS

To ensure the maximum removal efficiency of heavy metals the most important factor is the maintenance of the choice of precipitant, the table above shows that the use of sulphide based reagents can achieve lower concentrations of some metals. Correct pH throughout the effluent treatment process is also of primary importance because some of the metal salts are insoluble only over a very short range of pH-values. Outside these ranges the efficiency of metal removal is decreasing rapidly, for example zinc will form a soluble anion, zincate, at high pH-values [tm 12, HMIP Zn 1993].

2.9.2.2.2 Sedimentation

Sedimentation is a solid liquid separation technique that utilises gravity to separate the insoluble metal complexes and solid particles from the liquid effluent. Sedimentation can take place in a variety of different settling vessels like sedimentation basins, lagoons or specialised sedimentation tanks (thickeners, clarifiers) with a sludge removal device on the bottom of the tank. Sedimentation basins, which are commonly used, are rectangular, square or circular in plan area. The sludge that is removed from the sedimentation step can be de-watered, by using e.g. a vacuum filter press. The filtrate that is generated may be sent back to the beginning of the effluent treatment process or to the process step where it has been generated depending on the treatment process. Sedimentation can be used to separate solid particles from wastewater that has been used for the granulation of slag or the production of metal shot.

An alternative to sedimentation may be flotation. Flotation techniques are used to separate large flocs or floating particles like plastic parts from the effluent by bringing them to the surface of the suspension. Flotation can be achieved by dissolved air flotation (DAF). Air is dissolved in the suspending medium under pressure and comes out of solution when the pressure is released as minute air bubbles attached to suspended particles. This causes the particles to float to the surface and the flocs can then easily be taken away from the surface of the liquid.

2.9.2.2.3 Filtration

Filtration techniques are normally used for solid/liquid separation and as a final clarification step in a wastewater treatment process. The filtration unit is usually located between the sedimentation step and the final control to remove solids carried over from the previous cleaning step. Filtration can take place in a variety of different filter systems depending on the solid particles that have to be removed.

The normal filter unit consists of a bed of material or materials through which the liquid effluent flows. The fine particles that can't pass through the filter medium form a filter cake that has to be removed either continuously or from time to time for example by back washing in order to keep the pressure loss low. If the pressure loss is low it enables the filtration to be fed with the wastewater flow via gravity flow.

Sand filters are designed for the mechanical removal of suspended solids or semi-solid materials e.g. sediments or metal hydroxides. The purification of wastewater by using sand filtration is due to the combined effects of filtration, chemical sorption and assimilation. Sand filters are sometimes operated as pressure vessels filled with layered sand, which increases in grade with depth. Initially the filter cake can lead to an enhancement of the filtration efficiency particularly for smaller particles. After a period of time the sand bed needs to be back washed. Sand filters are often used for polishing a bleed from a closed water cycle or to allow the effluent to be used as process water.

Hyper-filtration or reverse osmosis is used to obtain the desired result with very fine particles. Hyper-filtration allows passage of particles with a molecular mass of about 100 to 500, whereas ultra-filtration is used in the range of 500 up to 100000.

Ultra-filtration is a simple and effective method of wastewater treatment but has a high energy requirement. The effluent is placed in contact with an ultra-filtration membrane. This membrane, which contains small pores allows the passage of molecular particles like water and hinders larger molecular particles. With a very fine membrane it is even possible to filter solutes as small as metals. the filtration processes based on membranes produce a clean permeate and a concentrate that may require further treatment.

2.9.2.2.4 Electrolysis

Electrolytic techniques are used to remove metals such as copper, precious metals, chromium, manganese, cadmium etc. from process water streams. Because the metal concentrations are usually low, electrolysis is most effective for waste streams before they are diluted with other effluents. Special electrodes such as fluidised bed electrodes or three-dimensional electrodes can be used to improve efficiency [tm 148, EA Technology 1998]. Maximum efficiency of the cell is achieved when the current density changes with solute concentration and the mass transfer takes place close to the limiting current density. In other words the cathode must always have a fresh supply of ions to reduce.

An alternative, and very successful, use of electrochemical methods for metal clean up is to oxidise metals in effluents so that they can be recycled. One example is the treatment of chromium (III) containing effluents. The largest use of chromium is as an oxidising agent where chromium is in its (VI) oxidation state. The by-product from the oxidation is chromium (III), which is normally released with waste. Anodic oxidation of chromium (III) effluent has been used to regenerate chromium (VI), which can be reused [tm 169, J.H. Clark 1995].

The difference in the relative position in the electrochemical series or the redox potential of the elements can also be exploited by controlling the current and voltage of an electrolytic cell to recover the more noble metals. These properties can also be exploited by using cementation where for example, copper can be precipitated by adding iron.

Another electrochemical treatment method is electro-dialysis. The electro-dialysis cell consists of two electrodes separated by an ion exchange membrane. The theory is fairly straightforward. Cations under the influence of an electrode potential migrate through a cationic exchange-membrane where they are exchanged for less toxic cations (for example exchanging cadmium for sodium). This method aims to combine the advantages of ion exchange with the advantages of electrochemical treatment [tm 169, J.H. Clark 1995].

2.9.2.2.5 Reverse osmosis

Reverse osmosis is extensively used for the removal of dissolved metals, especially in the electroplating industry. Osmosis is natural diffusion of a solvent such as water caused by a difference in the concentration of two solutions separated by a membrane. The solvent flows in the direction that will reduce the concentration of the stronger solution. In reverse osmosis a driving force is applied to reverse the solvent flow. A pressure difference applied between the compartments separated by the membrane causes water to flow from the stronger solution to the weaker. The pressure required must exceed the osmotic pressure. Typical data of the passage of ions across the reverse osmosis membrane are presented in the following table. Reverse osmosis is sometimes used in the recovery of precious metals in the metal plating industry.

Ions	% passage	% rejection
Ammonium	8	92
Sodium	5	95
Potassium	5	95
Magnesium	3	97
Strontium	3	97
Calcium	2	98
Nitrate	15	85
Bi-silicate	10	90
Chloride	5	95
Fluoride	5	95
Bicarbonate	5	95
Sulphate	3	97
Phosphate	1	99

Table 2.18: Typical passage of ions across the reverse osmosis membrane [tm 149, Kemmer 1987]

2.9.2.2.6 Ion exchange

Ion exchange is sometimes used as a final cleaning step in the removal of heavy metals from a process wastewater. By using ion exchange unwanted metal ions can be removed from a wastewater stream by transferring them to a solid matrix while giving back an equivalent number of other ions stored on the ion exchanger skeleton. The ion exchange process usually is used if the metal concentration is below 500 mg/l.

The ion exchange process takes normally place in a column that is packed with beads of the ion exchange resin. The exchange starts first at the top of the column and then passes through the column in order to keep the equilibrium exchange conditions. Depending on the amount of ions stored on the skeleton the capacity of the ion exchanger is limited. The ion exchanger should therefore be regenerated with hydrochloric acid or caustic soda. In some cases such as the removal of selenium and rhenium from the off-gas of a molybdenite roaster, the ion exchangers are replaced periodically so that the metal can be recovered by themselves or specialised plants.

Some specified ion exchangers are being able to remove specific metals from the wastewater. This selective ion exchange process is much more efficient in removing toxic metals form the effluent. Furthermore, the column is capable of a very high level of clean up, which is as well be able to operate efficiently in mixed content effluents.

2.9.2.2.7 Activated carbon

Activated carbon, a highly porous carbonaceous substance, is usually used to remove organic materials from wastewater but also has applications in the removal of mercury and precious metals. These filters are normally used in the form of beds or cartridges operated in multiples so that breakthrough from one filter is treated by a second one. The spent filter is then replaced and becomes the downstream filter. This operation depends on an adequate method to detect breakthrough from the filters.

2.9.2.3 Process control techniques for effluent treatment

Process operation and control has developed recently in this sector. The following techniques are used [tm 106, Farrell F 1998]: -

- Reagent metering systems are used extensively.
- Microprocessor control of reagent feed and plant performance is used. On-line monitoring of temperature, turbidity, pH, conductivity, REDOX, TOC, individual metals and flow is used.
- Operators are trained and assessed in the use of operating instructions and the use of the modern control techniques described.
- Levels of supervision are optimised to take advantage of the above and to maintain operator responsibility.
- Environmental management and quality systems are used.
- Robust maintenance systems are used. There is growing use of dedicated maintenance staff forming part of the operator teams.

2.9.3 Present consumption and emission levels

The composition of the liquid effluents from pyrometallurgical as well as from hydrometallurgical methods depends very much of the metal being produced, the production process and the raw material that is used. However, the liquid effluents from a non-ferrous metal production plant normally contain heavy metals, e.g. copper, lead, zinc, tin, nickel, cadmium, chromium, arsenic, molybdenum and mercury, and suspended solids.

The following tables give some examples of clean up rates for different wastewater streams and production processes. The consumption of water, the amount and composition of the liquid effluent and the achievable emission values will be discussed in more detail in the chapter for the individual non-ferrous metal.

Source	Main Component [mg/l]					
	Cu	Pb	As	Ni	Cd	Zn
Process water (100000 m³/a) Before treatment After treatment	 2000 0.01-0.2	 500 0.001-0.04	 10000 001-0.1	 1000 0.004-0.15	 500 0.0001-0.1	 1000 0.01-0.2
Precipitation water Before treatment After treatment	 15 – 30 0.01-0.4	 < 5 0.005-0.2	 < 2 0.003-0.007	 < 2 0.002-0.4	 < 0.5 0.0002-0.1	 < 2 0.03-0.4
Direct cooling water (16000000 m³/a) Before treatment After treatment	 < 3 0.01-0.25	 < 0.5 0.001-0.1	 < 0.1 0.001-0.1	 < 0.1 0.002-0.6	 < 0.05 0.0001-0.003	 < 0.5 0.02–0.5
Overall pollutant rate (g/t of Cu produced)	2.3	0.3	0.23	0.1	0.05	0.8

Table 2.19: Example of the metal content in waste waters before and after treatment relevant to a copper smelter/refinery complex
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Component	Source and treatment method						
	Primary + secondary copper process water. Lime and iron sulphate treatment, settlement	**Secondary copper process and surface water after NaHS treatment, settlement and sand filtration**	**Direct cooling water after pH adjustment and settlement**	**Surface run off water after pH adjustment and settlement**	**Copper wire-rod process water after treatment**	**Copper semis process water after treatment**	**Copper alloy semis process water after treatment**
pH	9.5		8.5 – 9.5	6.5 – 8.5	6.5 – 95	6.5 - 9.5	6.5 - 9.5
Cu mg/l	0.2 – 0.5	0.04	0.01 – 0.25	0.01 – 0.4	0.2 – 0.3	0.3 - 0.4	0.2 - 0.4
Pb mg/l	0.2	0.04	0.001 – 0.1	0.005 – 0.2		0.02 – 0.03	0.2 - 0.3
Ni mg/l	0.5	0.07	0.002 – 0.06	0.002 – 0.4		0.09 – 0.1	0.3 - 0.4
Zn mg/l		0.13	0.02 – 0.5	0.03 – 0.4		0.7 – 0.8	0.8 - 1.0
As mg/l	0.1	< 0.01	0.001 – 0.1	0.003 – 0.07		0.01 - 0.03	< 0.1
Cd mg/l	0.1	0.004	0.0001 – 0.003	0.0002 – 0.1		0.001	< 0.2
Hg mg/l	0.05						< 0.05
Oil or hydrocarbon mg/l					< 10	< 10	< 10
Suspended solids mg/l					< 5	< 100	< 100
Indications take variations in effluent composition into account.							

Table 2.20: The treatment of some copper waste-streams

An overview of some sources of wastewater and the minimisation and treatment methods is given below.

Source of wastewater	Associated metals produced	Minimisation methods	Treatment Methods
Process water	• Alumina production, • Lead-acid battery breaking. • Pickling.	• Return to process as far as possible.	• Neutralisation and precipitation. • Electrolysis.
Indirect cooling water	• Furnace cooling for most metals. • Electrolyte cooling for Zn	• Use of sealed cooling system. • System monitoring to detect leaks.	• Settlement.
Direct cooling water	• Cu & Al castings. • Carbon electrodes. • Ferro-alloys • Chromium metal	• Settlement or other treatment. • Closed cooling system.	• Settlement. • Precipitation if needed.
Slag granulation	• Cu, Ni, Pb, Precious metals, ferro alloys	• Reuse in a sealed system.	• Settlement. • Precipitation if needed.
Electrolysis	• Cu, Ni, Zn Mg	• Sealed system. • Electro-winning of electrolyte bleed.	• Neutralisation and precipitation.
Hydro-metallurgy (blow-down)	• Zn, Cd	• Sealed system. • Blow-down treatment.	• Settlement. • Precipitation if needed.
Abatement system (blow-down)	• Wet scrubbers. • Wet EPs and scrubbers for acid plants.	• Blow-down treatment reuse of weak acid streams if possible.	• Settlement. • Precipitation if needed.
Surface water	• All	• Good raw materials storage	• Settlement. • Precipitation if needed. • Filtration.

Table 2.21: Overview of wastewater streams

2.9.4 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Wie bereits erläutert, sind alle Abwasserbehandlungsverfahren auch Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die besten verfügbaren Behandlungstechniken oder eine Kombination der unterschiedlichen Behandlungsverfahren können nur unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Faktoren im Einzelfall ausgewählt werden. Die wichtigsten Entscheidungsfaktoren, was im spezifischen Fall die beste Lösung zur Minimierung der Abwassermenge und der Schadstoffkonzentration ist, sind:

- Der Prozess, bei dem das Abwasser anfällt,
- Die Abwassermenge,
- Die Schadstoffe und ihre Konzentrationen,
- Das notwendige Abwasserreinigungsziel, z.B. lokale oder regionale Abwasserstandards,
- Die Verfügbarkeit von Wasser als Ressource.

Die folgende Tabelle zeigt die Vorteile und Nachteile der meisten üblichen Behandlungstechniken [tm 169, J.H.Clark, 1995].

Behandlungs-technik	Vorteile	Nachteile
Fällung	• Billige und einfache Technik • Lange Liste erfolgreicher Anwendungen • Erfordert keinen großen Kostenaufwand in neuer Anlage • Ermöglicht die Behandlung eines weiten Bereiches von metallischen Kontaminationen, insbesondere wenn eine zweistufige Fällung mit hydroxidischen und sulfidischen Reagenzien angewendet wird • Unter korrekten Bedingungen kann eine hervorragende Abscheidung von Metallen erreicht werden • Spezifische Fällungsmittel sind kommerziell verfügbar • Ermöglicht absorptive Niederschlagung • Niederschläge können häufig als Einsatzstoff zurückgeführt werden.	• Saure Abwasser können schwer zu behandeln sein • Nicht selektiv: erzielt wird ein stark wasserhaltiger Schlamm mit einem Gemisch aus toxischen und nicht toxischen Metallen • Der Schlamm muss ggf. deponiert werden, möglicherweise zu hohen Kosten • Die Anwesenheit anderer Salze, komplexbildender organischer Substanzen und Lösemittel können die Reinigungsleistung gefährden • Bei niedrigen Metallkonzentrationen nicht immer anwendbar • Reinigung für einige Hydroxide ungenügend
Sedimentation	• Billige und einfache Technik • Lange Liste erfolgreicher Anwendungen	• Kann nur feste Partikel abscheiden • Für Partikel mit geringen Dichteunterschieden gegenüber Wasser dauert die Sedimentation lange und große Becken sind erforderlich
Filtration	• Billige und einfache Technik • Lange Liste erfolgreicher Anwendungen • Filtration, z.B. Sandfilter sehr erfolgreich für Feststoffe	• Kann nur feste Partikel abscheiden • Filtrationsleistung nimmt für kleine Partikel ab • Filtrationsleistung nimmt mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit ab
Flotation	• Billige und einfache Technik • Lange Liste erfolgreicher Anwendungen	• Nur aufschwimmende Feststoffkomplexe abscheidbar • Luft muss zuerst in unter Druck befindlichem Wasser gelöst werden, um dann im Wasser verteilt zu werden.
Ultrafiltration	• Einfache Technik • Partikel bis zu Molekülgröße können aus dem Abwasser entfernt werden • Sehr feine Membranen filtern auch kleine gelöste Stoffe der Größe von gelösten Metallen • Praktisch keine Partikelemissionen	• Begrenzte Strömungsrate und Filtrationsgeschwindigkeit • In korrosivem Abwasser können sich Membranen schnell auflösen • Keine Separierung von Metallen • Ggf. Leckagen bei alten Membranen • Membranen können leicht verschmutzt werden
Elektrolyse	• Kann zur Metallrückgewinnung und zum -recycling eingesetzt werden • Kann zur einstufigen Behandlung konzentriert metallhaltiger Abwässer (ca. 2 g/l) eingesetzt werden • Am meisten angewendete Technologie • Erfolgreich erprobt in Galvaniken • Dient zur simultanen Reinigung von organischen Verunreinigungen • Einsatz im kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb möglich	• Besseres Reinigungsniveau als ppm ist schwierig • Wartung und Betrieb ineffektiver Zellen ist teuer • Hohe elektrische Spannungen als Sicherheitsgefahr • Elektrolyse ist nicht selektiv • Permanente Überwachung erforderlich • Schlecht zur Behandlung von Abwassern mit variablen Schadstoffen und hohen Volumenströmen

Tabelle 2.22: a) Zusammenfassung der Vor- und Nachteile bekannter Abwasserreinigungsverfahren

Behandlungs-technik	Vorteile	Nachteile
Elektro-Dialyse	• Kann zur Metallrückgewinnung und zum -recycling eingesetzt werden • Elektrodialyse kann selektiv sein • Elektrodialyse bereits zur Entsalzung und bei Galvaniken im Einsatz • Elektrodialyse ermöglicht Reinigung unter ppm Niveau	• Elektrodialyseverfahren haben die gleichen Nachteile wie Ionentauscher (zum Beispiel Verschmutzung der Membranen) • Permanente Überwachung erforderlich • Schlecht zur Behandlung von Abwassern mit variablen Schadstoffen und hohen Volumenströmen
Umkehr-Osmose	• Praktisch keine Emissionen • Technologie bekannt und Ausrüstung ist kommerziell verfügbar • Kann zum Recycling von Metallen eingesetzt werden • Kontinuierlicher oder Chargen-Betrieb möglich • Behandlung eines großen Metallkonzentrationsbereiches möglich • Entfernung organischer Stoffe aus dem Abwasser möglich • Wirksamkeit ist nicht stark abhängig von der Konzentration an nicht-korrosiven Verunreinigungen im Abwasser	• Begrenzte Strömungsrate und Filtrationsgeschwindigkeit • In korrosiven Abwasser können sich Membranen schnell auflösen • Keine Separierung von Metallen • Ggf. Leckagen bei alten Membranen • Membranen können leicht verschmutzt werden • Membranen erfordern häufige Überwachung und Austausch • Spezielle und teure Ausrüstung • Umkehrosmose erfordert hohe Drücke • Beschränkung auf eine Mindestströmungsrate von ca. 200 l/min
Ionentauscher	• Relativ teuer • Kommerzielle Produkte verfügbar • Erprobt in industriellen Anwendungen (z.B. Rhenium und Selen Entfernung und Rückgewinnung) • Ermöglicht Reinigung bis auf ppb Niveau (selektive Ionentauscher ermöglichen ppt Niveau) • Kann als Teil eines integrierten Abwasserbehandlungsverfahrens einfach mit anderen Techniken (z.B. Fällung) verbunden werden • Kann selektiv für Schwermetalle sein • Anwendbar für viele Strömungstypen: diskontinuierlich, kontinuierlich, relativ große Abwassermengen • Selektive Ionentauscher in isolierten Fällen wie der Nuklearindustrie	• Verfahrensgrenze bei Behandlung hoher Metallkonzentrationen • Matrix leicht verschmutzbar durch Feststoffe und organische Stoffe • Übliche Ionentauscher sind nicht selektiv • Beladene Austauscher sind gewöhnlich Sonderabfall • Matrix kann sich mit der Zeit auflösen • Leistung ist empfindlich gegenüber pH-Wert im Abwasser • Große Abwassermengen erfordern sehr große Ionentauscherkolonnen • Selektive Ionentauscher haben keine ausgedehnte industrielle Bedeutung • Regeneration selektiver Ionentauscher-Kolonnen ist zeitintensiv • Möglicherweise lange Kontaktzeiten mit dem Abwasser notwendig
Aktivkohle	• Einsetzbar für einen großen Anwendungsbereich (z.B. Entfernung von Quecksilber oder Dioxinen aus Abwässern) • Sandfiltern als Schicht nach Koagulation und Sedimentation hinzufügbar • Technologie bekannt und Ausrüstung ist kommerziell verfügbar	• Aktivkohle ist teuer • Aktivkohle kann als Nährboden für Mikroorganismen dienen • Hohe SO_2-Emissionen bei der Herstellung von Aktivkohle aus Kohle

Tabelle 2.23: b) Zusammenfassung der Vor- und Nachteile bekannter Abwasserreinigungsverfahren

2.10 Waste Minimisation and Handling

2.10.1 Residues and waste from non ferrous metal production

The production of non-ferrous metals from primary and secondary raw material is related to the generation of a wide variety of by-products, intermediate products and residues. These residues arise from different stages of the production process such as from the metallurgical operations, the smelting process as well as from the off gas and waste water treatment [tm 85, MURL Düsseldorf 1997]. The content and value of the elements contained in the residue influences its potential for reuse e.g. anode slime is a viable raw material for the recovery of precious metals. Any designation of a residue as waste for disposal takes this into account. Also some filter dust such as silica fume that arises from the smelting process of ferro-silicon and silicon metal is today recommended as a by-product.

According to the current EU legislation, many of these residues are regarded as wastes. However the non-ferrous metal industry has for many decades used many residues as raw materials for other processes and an extensive network of metallurgical operators has been established for many years to increase the recovery of metals and reduce the quantities of waste for landfill. It has been reported that some legislative measures to control waste movements are inhibiting the recycling of residues from metallurgical operations [tm 99, Bontoux 1997]. It is also well known that the metal producing industries obtain one of the highest recycling rates in all industrial sections. This helps to reduce Cross Media Issues to a minimum. Nevertheless the problem of residues from production facilities and the designation of some of these materials will also play an important role in future permits and the techniques tend to concentrate on this aspect.

The following table offers examples of the potential wastes according to the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC)[1] and the Hazardous Waste List (Council Decision 94/904/EEC). Waste in general terms is defined by the framework directive on waste (Directive 75/442 EEC amended by Directive 91/156/EEC) as "any substances or objects in the categories set in Annex I which the holder discards or intends or is required to discard". A second definition of waste co-exists with the definition presented above. It is that from the Basel Convention, adopted by the European Union in 1993: "Wastes are substances or objects which are disposed of or are intended to be disposed of or required to be disposed of by provisions of national law" [tm 99, Bontoux 1997].

Waste from the production of non ferrous metals			
EWC-Code	Description	Hazardous Waste	Origin
01 03 03	Red mud from alumina production		Bauxite process
10 03 00	Wastes from aluminium thermal metallurgy		
10 03 01	Tars and other carbon-containing wastes from anode manufacture	•	Anode baking plant
10 03 02	Anode scraps		Pot room
10 03 03	Skimmings	•	Smelting
10 03 04	Primary smelting slag/white drosses	•	Smelting
10 03 05	Alumina dust		Smelting
10 03 06	Used carbon strips and fire proof materials from anode manufacture		Anode baking plant
10 03 07	Spent pot linings	•	Pot room
10 03 08	Salt slag from secondary smelting	•	Smelting

[1] The EWC is a harmonised, non-exhaustive list of wastes, that is to say, a list, which will be periodically reviewed and if necessary revised in accordance with the committee procedure. However, the inclusion of a material in the EWC does not means that the material is a waste in all circumstances. The entry is only relevant when the definition of waste has been satisfied [tm 99, Definition of Waste 1997].

Waste from the production of non ferrous metals			
EWC-Code	Description	Hazardous Waste	Origin
10.03 09	Black drosses from secondary smelting	•	Smelting
10 03 10	Waste from treatment of salt slag and black drosses treatment	•	Salt slag recovery plant
10 03 11	Flue gas dust		Abatement system
10 03 12	Other particulates and dust (including ball mill dust)		Milling, storage
10 03 13	Solid waste from gas treatment		Abatement system
10 03 14	Sludges from gas treatment		Abatement system
10 03 99	Wastes not otherwise specified		
10 04 00	Wastes from lead thermal metallurgy		
10 04 01	Slags (first and second smelting)	•	Smelting
10 04 02	Dross and skimmings (fist and second smelting)	•	Smelting
10 04 03	Calcium arsenate	•	Abatement system
10 04 04	Flue gas dust	•	Abatement system
10 04 05	Other particulates and dust	•	Storage, handling
10 04 06	Solid waste from gas treatment	•	Abatement system
10 04 07	Sludges from gas treatment	•	Abatement system
10 04 08	Spent linings and refractories		Furnace
10 04 99	Wastes not otherwise specified		
10 05 00	Wastes from zinc thermal metallurgy		
10 05 01	Slags (first and second smelting)	•	Smelting
10 05 02	Dross and skimmings (fist and second smelting)	•	Smelting
10 05 03	flue gas dust	•	Abatement system
10 05 04	Other particulates and dust		Storage, handling
10 05 05	Solid waste form gas treatment	•	Abatement system
10 05 06	Sludges from gas treatment	•	Abatement system
10 05 07	Spent linings and refractories		Furnace
10 05 99	Wastes not otherwise specified		
10 06 00	Wastes from copper thermal metallurgy		
10 06 01	Slags (first and second smelting)		Smelting
10 06 02	Dross and skimmings (fist and second smelting)		Smelting
10 06 03	flue gas dust	•	Abatement system
10 06 04	Other particulates and dust		Storage, handling
10 06 05	Waste from electrolytic refining	•	Tank house
10 06 06	Solid waste from gas treatment	•	Abatement system
10 06 07	Sludges from gas treatment	•	Abatement system
10 06 08	Spent linings and refractories		Furnace
10 06 99	Wastes not otherwise specified		
10 07 00	Wastes from silver, gold an platinum thermal metallurgy		
10 07 01	Slags (first and second smelting)		Smelting
10 07 02	Dross and skimmings (first and second smelting)		Smelting
10 07 03	Solid waste from gas treatment		Abatement system
10 07 04	Other particulates and dust		Storage, handling
10 07 05	Sludges from gas treatment		Abatement system
10 07 06	Spent linings and refractories		Furnace
10 07 99	Wastes not otherwise specified		
10 08 00	Wastes from other non ferrous thermal metallurgy		
10 08 01	Slags (first and second smelting)		Smelting
10 08 02	Dross and skimmings (first and second smelting)		Smelting
10 08 03	Solid waste from gas treatment		Abatement system
10 08 04	Other particulates and dust		Storage, handling, powder metal process
10 08 05	Sludges from gas treatment		Abatement system

Waste from the production of non ferrous metals			
EWC-Code	Description	Hazardous Waste	Origin
10 08 06	Spent linings and refractories		Furnace
10 08 99	Wastes not otherwise specified		
11 02 00	Wastes and sludges from non ferrous hydrometallurgical processes		
06 05 01	Sludge from wastewater treatment on side		Wastewater treatment
11 02 01	Sludges from copper hydro-metallurgy		Leaching process
11 02 02	Sludges from zinc hydro-metallurgy (including jarosite, goethite)	•	Leaching process
11 02 03	Wastes from the production of anodes for aqueous electrolytic processes		Anode production plant
11 02 04	Sludges not otherwise specified		
13 01 00	Waste hydraulic oils and break fluids		
13 01 01	Waste hydraulic oils, containing PCPs or PCTs	•	Transformer
13 01 02	Other chlorinated hydraulic oils (not emulsions)	•	Transformer
13 01 03	non chlorinated hydraulic oils (not emulsions)	•	Transformer
13 01 06	Hydraulic oils containing only mineral oil	•	Transformer
13 03 00	Waste insulating and heat transmission oils and other liquids		
13 03 01	Insulating or heat transmission oils and other liquids	•	Transformer
13 03 02	Other chlorinated insulating oils and other liquids containing PCBs or PCTs		Transformer
13 03 03	non-chlorinated insulating and heat transmission oils and other liquids	•	Transformer
13 03 04	Synthetic insulating and heat transmission oils and liquids	•	Transformer
13 03 05	Mineral insulating and heat transmission oils	•	Transformer
15 02 00	Absorbents, filter materials, wiping clothes and protective clothing		
15 02 01	Absorbents, filter materials, wiping clothes, protective clothes		Abatement system (dry de-dusting)

Table 2.24: Materials from non-ferrous metal production

Most of the materials listed above are recycled or reused within the non-ferrous metal industry itself as well as in other industries, for example in the cement, abrasives manufacturing and construction industries. It is not the intention to discard or dispose them. They are the result of metal separation that is necessary for their recovery and the production of pure metals from complex sources. Some examples are given below.

2.10.2 Applied process and techniques

2.10.2.1 Residues from the smelting process

The main residues arising from the smelting of non-ferrous metals are slag, drosses and skimmings removed during the pyrometallurgical processes. Slag is generated by the reaction of slag forming accompanying elements (e.g. Fe) with added fluxes. In the smelting process the slag is liquid and has a different density to the melted metal and can therefore be tapped off separately.

Most of the slag generated by down-stream or refining operations in the non-ferrous metal production processes can usually be recycled or used for further metal recovery. The following

figure shows the internal recycling of the slag produced during the production of primary copper. In this example, molten slag obtained from the converter, which has a high copper content, is returned to the smelter. The slag leaving the smelter is de-copperised in an electric slag-cleaning furnace. This furnace is operated continuously with an almost continuous flow of slag. Depending on local facilities the resulting clean slag is either granulated to produce abrasives or cooled slowly and broken into lumps for filling or construction material.

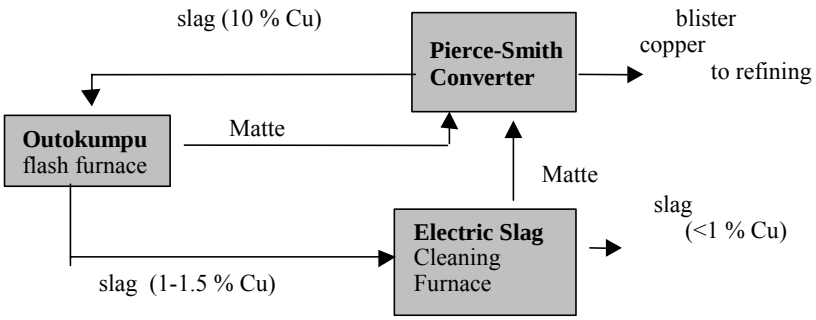


Figure 2.41: Electric furnace cleaning of copper slags

There is a distinction between slag with a high metal content, which is recycled within the process and final slag with a low metal content. Several facilities in the non-ferrous metal industries have demonstrated that there is a market in which they are able to sell slag for further beneficial use. The use of slag as a construction material is only possible if the amount of the leachable metal compounds is low. There are various tests to demonstrate this. Slag that cannot be used as abrasive or in civil engineering and construction is sent for ultimate disposal to a landfill.

Salt slag is generated by melting light metals (aluminium, magnesium). The use of a salt flux prevents the melted metal from oxidation and binds the impurities from the process. There are different ways to minimise the amount of salt flux used as well as different treatment techniques for salt and metal recovery that are available and they are discussed in more detail in Chapter 4 of this document.

Drosses and skimmings are generated by oxidation of metals at the bath surface or by reactions with fireproof material used as furnace linings. The metal content of skimmings is relatively high (between 20 and 80%), therefore they can normally be recycled to the main process or supplied as secondary raw material to other non-ferrous metal plants.

Another source of residues is spent linings and refractories. These arise when refractory material falls out of the furnace linings or when the furnace lining has to be renewed completely. The durability of a furnace lining lies between a few weeks and several years depending on the process and metal (e.g. for the Outokumpu flash furnace in the primary copper production 6 to 10 years are possible). The amount of furnace lining material could rise up to 5 kg/t of metal produced according to the melted metal [tm 85, MURL Düsseldorf 1997]. The following practices are used for furnace linings: - Treatment in a smelter to form an inert slag, e.g. linings from a brass melting process are sent directly to a local secondary copper smelter; use as a component in the tap-hole mass; landfill of inert linings. The following table gives an overview of the amount of recycled, reused and discharged residues from some non-ferrous metal smelting furnaces in Germany. In this sense recycling means that the residue is returned to the process from where it has been produced. Reuse means that the residue is used for another purpose e.g. slag may be reused as a construction material.

Residue	Amount of residue reported in tonnes for 1996		
	Recycled or reused	Discharged to a landfill	Total amount
Refractory waste (Silicon dioxide)	21	188	209
Refractory waste	1655	1145	2800
Refractory waste with harmful components	637	728	1365
Slag	16869	3	16871
Drosses from lead smelting	1903	0	1903
Aluminium containing skimmings	45904	927	46831
Magnesium containing drosses	615	81	696
Salt slag from aluminium smelting	112438	0	112438
Other residues	348	0	348

Table 2.25: Amount of recycled, reused and discharged residues that have been reported in 1996 for some non-ferrous metal plants in North-Rhine Westphalia
[tm 83, MURL Düsseldorf 1999]

2.10.2.2 Residues from the abatement system

The abatement system is another major source of solid materials. These are flue gas dust and sludge recovered from the air pollution control equipment as well as other solid waste like spent filter material.

Dust from the storage and handling of raw material or from pre-processing unit operations is collected by the de-dusting system (usually a bag filter) and sent back to the main process or another smelter. In some cases the dust needs to be agglomerated before it can be recycled to the raw material storage and handling station.

Dust-laden off-gas from the smelting and refining facilities can be cleaned (as described in section 2.8) by using different abatement techniques. The material collected as dust by the off-gas cleaning can be agglomerated and sent back to the smelter or supplied as a raw material for further metal recovery in other facilities. An example is the zinc rich dust from a converter or an electric slag-cleaning furnace in the primary copper smelting process which can be treated as a by-product and reused as a raw material in a zinc recovery plant [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Another example is the use of silica fume (micro silica), which is collected in the bag filter by smelting silicon-metal or ferro-silicon and sold as a valuable by-product to the construction industry.

The metal containing sludge from a scrubber is normally drained for instance in a chamber filter press and sent back to the smelter.

When off-gas cleaning takes place in a dry de-dusting system, the filter material occasionally needs to be replaced. The filters contain metal compounds and particles from the process. There are a number of examples where filter material is used in the pyrometallurgical process. If this is not possible they are sent for ultimate disposal to an incinerator or landfill. The following table gives some information about the amount of recycled, reused and discharged residues from the abatement system in some non-ferrous metal plants in Germany.

Residue	Amount of residue reported in tonnes for 1996		
	Recycled or reused	Discharged to a landfill	Total amount
Non-ferrous metal containing dust	6550	1886	8436
Dust	201	13	214
Mineral residues from the abatement system	2638	1752	4390
Sludge	508	4	511
Aluminium containing dust	1477	66	1543

Table 2.26: Amount of recycled, reused and discharged residues that have been reported in 1996 for some non-ferrous metal plants in North-Rhine Westphalia
[tm 84, MURL Düsseldorf 1999]

2.10.2.3 Residues from liquid effluent treatment

Pyrometallurgical processes for the production of non-ferrous metals normally do not produce harmful wastewater. The water is used for direct or indirect cooling of furnaces, blowing lances and casting machines e. g. for copper-anode or continuous casting. This water is warmed up by cooling the equipment but is normally not polluted with chemical impurities or metal particles. Therefore cooling water is usually discharged directly after settlement or another treatment step back into the receiving source. Solid material that is removed is returned to the smelter

If a wet scrubber is used for cleaning the process off-gas, wastewater is generated. This stream of wastewater has to be treated to reduce the amount of metal compounds. From this treatment, sludge is produced that may be rich in metal and can sometimes be recycled to the process if the metal content is high enough.

Process water arises from hydrometallurgical operations and presents a high risk of water pollution. It has therefore to be cleaned in a wastewater treatment plant. The cleaning takes place by neutralisation or precipitation of specific ions. The main residue from these effluent treatment systems is gypsum ($CaSO_4$) and metal hydroxides and sulphides. The sludge sometimes is recycled back to the main production process when neutralisation does not present a bled for minor elements but more usually it is disposed.

2.10.2.4 Residues from the non-ferrous metal hydrometallurgical processes

The production of non-ferrous metals by hydrometallurgical processes is another significant source of solid residue. The leaching process can generate relatively large quantities of sludge (e.g. approximately 0.3 to 0.5 tonnes iron based solids per tonne of zinc depending on the quality of the concentrate). These residues are normally disposed in specially sealed lagoons.

The leaching and purification process and the electrolysis processes also generate other metal rich solids. They are usually rich in a specific metal and can sometimes be recycled to the production process or sent for metal recovery to other non-ferrous metals facilities (e.g. for the production of precious metals, lead, copper and cadmium). The anode slime from the copper tank house for instance is one of the most important raw materials of the recovery of precious metals and is therefore considered as a valuable by-product of the copper production. These issues are discussed in the chapters dealing with the individual metal groups.

2.10.2.5 Other residues from the production of non-ferrous metals

There are several other kinds of residue like hydraulic and heat transmission oils that result from regular maintenance of the equipment, for example the transformer for the electric furnaces. This is usually supplied to a used oil refinery (or in some Countries e.g. Italy, to a compulsory consortium or agency). In some circumstances they can be used as a source of energy on site.

2.10.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros.

2.10.3.1 Minimierung von Rückständen aus metallurgischen Prozessen

Wie in Abschnitt 2.10.2.1 erwähnt, hängt die beim Schmelzen von Metallen produzierte Menge an Schlacke und Krätze von den Verunreinigungen der Rohstoffe ab; sauberere Rohstoffe führen zur verringerten Bildung dieser Feststoffe. In einigen Fällen kann dies durch die Auswahl der verwendeten Rohstoffe sichergestellt werden. Z.B. können einige Zink-Konzentrate geringere Mengen an Eisen enthalten [tm 101,NL Zn 1998] und Verfahren, die zur Verwendung dieser Konzentrate entwickelt wurden, können die Bildung eisenstämmiger Rückstände minimieren. Die begrenzte Verfügbarkeit und die höheren Kosten dieser Konzentrate bedeuten aber, dass dies keine globale Lösung ist. Für Sekundäraluminium führt die Vorbehandlung von Schrott oder die Verwendung sauberer Rohstoffe zu einer Reduktion oder Elimination von Schmelzsalzen, die in Abhängigkeit vom Ofentyp angewendet wurden. Die Wirtschaftlichkeit einer Vorbehandlung muss ausgewogen sein.

Auf der anderen Seite kann eine ungeeignete Lagerung und Umschlag dazu führen, dass die Rohstoffe nass werden. Zum Beispiel beim Umschmelzen von Aluminium wird dieses Wasser verdampft, was zu Explosionen führt.

Die Bildung von Krätze kann durch Optimierung des Ofenbetriebs minimiert werden, z.B. durch Reduzierung des Abbrands durch Vermeidung von Überhitzungen der Schmelze. Moderne Prozessüberwachungstechnik wird eingesetzt, um optimierte Betriebsbedingungen sicherzustellen.

Um die Oxidierung der Badoberfläche zu verhindern, kann ein geschlossener Ofenbetrieb eingesetzt werden. Z. B. das Schmelzen von Aluminium unter reduzierender Atmosphäre (spülen des Ofens mit Inertgas) reduziert die gebildete Krätzemenge. Genauso kann die Verwendung eines Pumpsystems und ein Herdofen mit Seitenschmelzbecken (side well) eine Maßnahme zur Minderung von Oxidation sein.

Es konnte demonstriert werden, dass Bleiasche und ein großer Anteil der im Schmelzprozess gebildeten Schlacke, in großem Umfang recycelt oder wiederverwendet werden können.

Ofenausbruch und Feuerfeststoffe können nicht vollständig vermieden werden, aber eine Abnahme der Menge kann durch folgende Maßnahmen erreicht werden:

- Sorgfältige Konstruktion der Ofenausmauerung

- Kontinuierlicher Ofenbetrieb und somit Minimierung der Temperaturschwankungen
- Kurze Einwirkzeit der Schmelzmittel
- Vermeidung aggressiver Schmelzmittel
- Sorgfältige Reinigung der Öfen und Schmelztiegel
- Reduktion der Ofenbewegung (Rotation)

Unter bestimmten Bedingungen, abhängig von der Zusammensetzung des Ofenausbruch und der Feuerfeststoffe, ist eine Verwendung möglich. Z.B. werden Feuerfeststoffe in primären und sekundären Kupferschmelzanlagen nach einer Zerkleinerung als Gieß- oder Verschlussmasse oder als Fluxmittel zur Regulierung der Schlackeschmelze eingesetzt. Alternativ kann der Metallanteil durch Mahlen und Feinzerkleinern abgetrennt werden; die verbauchten Ofenausmauerungs- und Feuerfeststoffe können für Bauzwecke verwendet werden. Der Metallanteil kann der Schmelzanlage oder einer anderen Nichteisenmetalleinrichtung zugeführt werden.

2.10.3.2 Minimierung der Rückstände aus dem Abgasreinigungssystem

Wie oben beschrieben, sind die Hauptquellen für Rückstände aus der Abgasreinigung Abgasstaub und –schlamm, abhängig von der Reinigungstechnologie. Das zu reinigende Abgasvolumen hängt in starkem Maße vom Ofentyp ab. So entwickelt ein vollständig abgedichteter Ofen weit weniger Abgasstaub als ein halbgeschlossener oder offener Ofen.

Wie bereits erwähnt kann der metallbeladene Staub normalerweise der Schmelzanlage wieder zugeführt oder zur weiteren nützlichen Verwendung an andere Nichteisenmetalleinrichtungen verkauft werden. Die direkte Verwertung als Rohstoff erfordert eine Agglomerationsstufe als Vorbehandlungsprozess. Abgasstaub und –schlamm können in verschiedenen pyrometallurgischen oder hydrometallurgischen Verfahren verarbeitet werden.

Trockenen der Ofenbeschickung kann zur Freisetzung von SO_2 führen, insbesondere wenn sulfidische Erze oder Konzentrate als Rohstoffe verwendet werden (die andere Quelle ist der Schwefel im Brennstoff). Abhängig von dem verwendeten Prozess, kann der Gips ($CaSO_4$) aus dem SO_2-Wäscher auch dem Trockner als Teil des Ofenschmelzmittels zugeführt werden.

Die Menge der verbrauchten Gewebefilter kann durch Einsatz moderner, robuster Filtermaterialien verringert werden. Gewebefilter zeichnen sich als Technik aus, die nicht besonders viel Wartung benötigt. Im Falle eine Gewebeschadens kann das betroffene Filterelement mittels Abdeckplatten solange isoliert werden, bis Reparaturen sicher durchgeführt werden können. Ein Filterwechsel ist normalerweise erst notwendig, wenn 10 bis 20% der Filterelemente aus dem Betrieb genommen wurden.

Der Austausch von Filterschläuchen durch moderne, zuverlässige Gewebe ist oft einfach, aber die technischen Erfordernisse und die damit verbundenen Kosten müssen in jedem Fall berücksichtigt werden. Verbrauchte Filtertaschen können der Schmelzanlage zugeführt werden. Im Fall einer Umrüstung oder Erneuerung des Filtersystems, kann die Standzeit und die Filterempfindlichkeit eine geringere Anzahl an Filtertaschen bewirken. Wenn dies zu zusätzlichen Installationskosten führt, können diese üblicherweise durch die Abnahme an Filterschäden ausgeglichen werden.

2.10.3.3 Reduzierung der Rückstände aus der Abwasserbehandlungsanlage

Die Vermeidung von thermisch belastetem Kühlwasser in die Umwelt kann durch verschiedene Kühlsysteme, wie zum Beispiel geschlossene Kühlsysteme, quasi geschlossene Kühlsysteme und offene Kreislaufführung (Kühltürme), erreicht werden. Wenn ein geschlossener Kühlkreislauf (z.B. Luftkühler) verwendet wird, kann die Freisetzung von Kühlwasser minimiert werden, wobei ein Abschlämmen zur Vermeidung von Aufsalzungen notwendig sein kann. Es muss erwähnt werden, dass die Wahl des besten Kühlsystems von einer Reihe anlagenspezifischer Parameter abhängt. Um die Auswirkung von Kühlsystemen auf die Umwelt insgesamt zu minimieren, sollte das BVT-Dokument für Kühlsysteme beachtet werden.

Die Menge an Abwasser aus dem Nass-Abscheider kann durch Rückführung des behandelten Abwassers in den Nass-Abscheider reduziert werden. Um einen Anstieg des Salzgehaltes im Waschwasserkreislauf zu verhindern, muss ein kleiner Teil des Wasser kontinuierlich aus dem System ausgeschleust und durch Frischwasser ersetzt werden.

2.10.3.4 Reduzierung sonstiger Rückstände aus der Produktion von Nichteisenmetallen

Jede in industriellen Einrichtungen betriebene Maschine benötigt Öl als Schmiermittel. Das Öl muss wegen der Metallaufnahme und der chemischen Reaktionen von Zeit zu Zeit gewechselt werden. Regelmäßige Wartung, Reparaturen und Pflege kann Ölverluste durch Leckage minimieren und verlängert die Intervalle zwischen den Ölwechseln. Eine Reduzierung des Ölverbrauchs wird auch durch den Einsatz von Filtern erreicht, was zu einer Verlängerung der Standzeit führt. Z.B. können By-Pass-Filter zur kontinuierlichen Reinigung eines kleinen Ölanteils installiert sein. In Abhängigkeit von dem spezifischen Filtersystem können diese Maßnahmen zu einer Verlängerung der Standzeit um den Faktor 10 führen. Wenn gebrauchte Ölfilter separat gesammelt werden, können sie in einem Shredder zerkleinert werden. Das Metall kann als Sekundärrohstoff in einer Schmelzanlage verwertet werden, das Öl kann zentrifugiert und einer Altölraffinerie zugeführt werden.

2.10.3.5 Recycling und Wiederverwendung von Abfällen aus Nichteisenmetallschmelzanlagen

Wie bereits in diesem Abschnitt dargestellt, können Abfälle aus der Nichteisenmetallerzeugung in großem Umfang recycelt und wiederverwendet werden. Die folgende Tabelle fasst die unterschiedlichen Möglichkeiten des Recyclings und der Wiederverwendung der Abfälle zusammen.

Abfallquelle	Anfallen-de Metalle	Zwischen-produkte oder Abfälle	Möglichkeiten zum Recycling oder zur Wiederwendung
Rohstoffumschlag etc.	Alle Metalle	Staub, Krätze	• Rückführung in Hauptprozess
Schmelzofen	Alle Metalle	Schlacke	• Wiedereinschmelzen • Baumaterial nach Schlackebehandlung • Schleif-/Strahlmittelindustrie • Teile der Schlacke können ggf. als Feuerfestmaterial verwendet werden, z.B. Schlacke aus der Chromerzeugung
	Ferrolegier-ungen	Ergiebige Schlacke	• Rohmaterial für andere Ferrolegierungsprozesse
Konverter	Cu	Schlacke	• Wiedereinschmelzen
Raffinierofen	Cu	Schlacke	• Wiedereinschmelzen
	Pb	Krätze	• Rückgewinnung anderer wertvoller Metalle
	Edelmetalle	Krätze und Schlacke	• Interne Verwertung
Schlacke-behandlung	Cu and Ni	Gereinigte Schlacke	• Baumaterial
		Stein (Cu u. Ni)	• Metallrückgewinnung
Einschmelzofen	Alle Metalle Sekundär Al	Krätze	• Rückführung in den Prozess nach Behandlung
		Schlacke	• Metallrückgewinnung
		Salzschlacke	• Metall, Salz und Oxid-Rückgewinnung
Elektrolytische Raffination	CU	Abstoßelektrolyt	• Rückgewinnung von Ni
		Anodenreste	• Wiedereinschmelzen im Konverter
		Anodenschlamm	• Rückgewinnung von Edelmetallen
Elektrolytische Extraktion	Zn, Ni, Co, Edelmetalle	Verbrauchter Elektrolyt	• Wiederverwendung im Laugungsprozess
Salzschmelz-Elektrolyse	Al	Ausmauerung	• Aufkohlungsmittel oder Entsorgung
		Badüberschuss	• Verkauf als Elektrolyt
	Na und Li	Anodenstumpf	• Rückgewinnung
		Zellenmaterial	• Eisenschrott nach Reinigung
Destillation	Hg	Abfälle	• Rückführung in den Prozess
	Zn, Cd	Abfälle	• Rückführung in den ISF
Laugung	Zn	Ferritrückstand	• Entsorgung, Wiederverwendung der Flüssigkeit
	Cu	Abälle	• Entsorgung
	Ni	Cu/Fe-Rückstand	• Rückgewinnung, Entsorgung
Schwefelsäure-anlage		Katalysator	• Regeneration
		Säureschlamm	• Entsorgung
		Schwache Säure	• Laugung, Abbau, Neutralisation
Ofenausmauerung	Alle Metalle	Feuerfestmaterial	• Schlackebildner, Entsorgung
Mahlen, Feinzerkleinern	Kohlenstoff	Kohlenstoff- und Graphitstäube	• Einsatz als Rohstoff in anderen Prozessen
Beizen	Cu ,Ti	Verbauchte Säure	• Rückgewinnung
Trockene Abgasreinigung	Meist: Ge-webe- oder Elektrofilter	Filterstaub	• Rückführung in den Prozess • Rückgewinnung anderer Metalle
Nasse Abgasreinigung	Meist: Wäscher oder Nass-Elektrofilter	Filterschlamm	• Rückführung in den Prozess oder Rückge-winnung anderer Metalle (z.B. Hg). Entsorgung
Schlamm aus Abwasser-aufbereitung	Meist	Hydroxid- oder Sulfidschlamm	• Entsorgung, Wiederverwendung • Wiederverwendung
Aufschluss	Aluminium	Rotschlamm	• Entsorgung, Wiederverwendung der Flüssigkeit

Tabelle 2.27: Abfälle und mögliche Verwertung

Entsprechend eines Untersuchungsprojektes über die Vermeidung und das Recycling von Abfall bei einer großen Anzahl von Nichteisen-Metallschmelzanlagen in Nordrhein-Westfalen, kann die folgende Aufschlüsselung dargestellt werden, um die Bedeutung der verschiedenen Recyclingwege zu demonstrieren [tm 83, MURL Düsseldorf 1999] [tm 168, W. Neuhaus 1999].

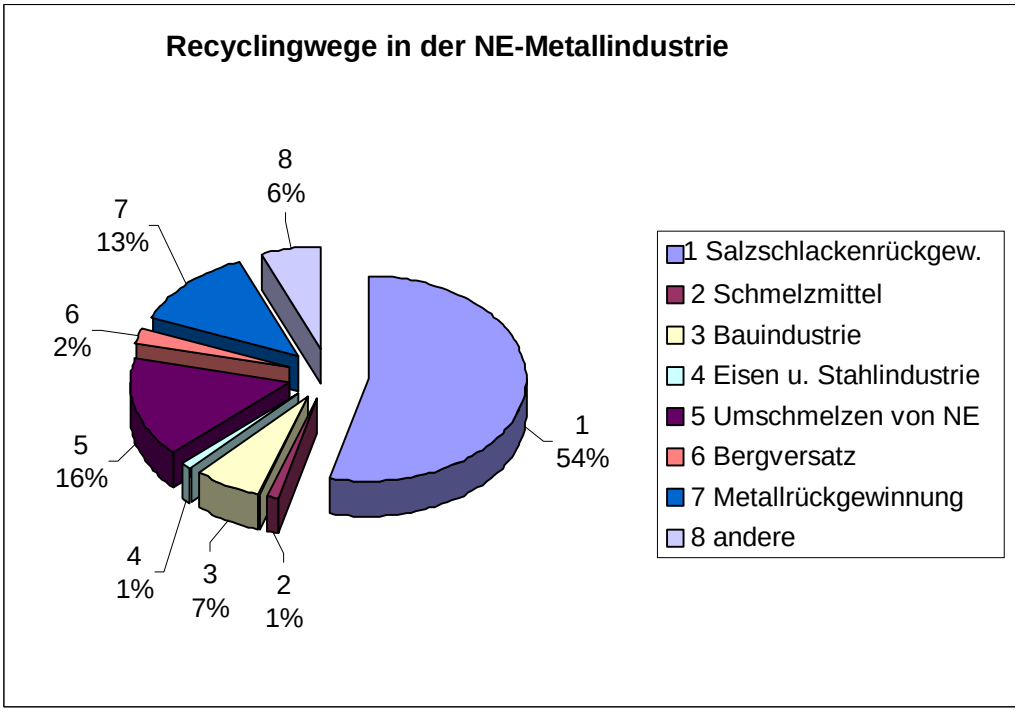


Abbildung 2.42: Unterschiedliche Recyclingwege entsprechend der erzeugten Abfallmenge einiger Nichteisenmetallschmelzanlagen in Nordrhein-Westfalen

Für ein/e effektive/s Abfallminimierung und –recycling kann folgendes berücksichtigt werden:

- Abfallminimierungsüberprüfungen können entsprechend einem Konzept regelmäßig durchgeführt werden.
- Aktive Teilnahme der Belegschaft kann bei entsprechenden Initiativen angeregt werden.
- Aktive Überwachung der durchlaufenden Materialien und angemessene Massenbilanzierung sollten verfügbar sein. Die Überwachung sollte Wasser, Energie und Wärme einschließen.
- Es sollte ein gutes Verständnis über die mit dem Prozess verbundenen Kosten bestehen. Durch praktizierte Buchführung kann sichergestellt werden, dass Abfallablagerungs- oder andere bedeutende Umweltkosten, den verantwortlichen Prozessen zugeordnet und nicht nur als Betriebskosten erfasst werden.

2.11 Energy Recovery

Article 3(d) of the IPPC Directive requires that energy is used efficiently and this note includes comment on energy use and it's place in the assessment of BAT under each of the metal production chapters. Energy use in the non-ferrous metal industry is covered by a series of reports prepared by the Centre for the Analysis and Dissemination of Demonstrates Energy Technologies (CADDET). These reports have been used extensively in comparing techniques.

2.11.1 Applied techniques

Energy and heat recovery is practised extensively during the production and casting of non-ferrous metals. Pyrometallurgical processes are highly heat intensive and the process gases contain a lot of heat energy. As a consequence recuperative burners, heat exchangers and boilers are used to recover this heat. Steam or electricity can be generated for use on or off site and process or fuel gases can be pre-heated [tm 118, ETSU 1996]. The technique used to recover heat varies from site to site. It is governed by a number of factors such as the potential uses for heat and energy on or near the site, the scale of operation and the potential for gases or their constituents to foul or coat heat exchangers.

The following examples are typical and constitute techniques to consider for use in the processes to produce non-ferrous metals [tm 118, ETSU 1996]. The techniques described can be incorporated into many existing processes:

- The hot gases produced during the smelting or roasting of sulphide ores are almost always passed through steam raising boilers. The steam produced can be used to produce electricity and/or for heating requirements. An example of this in where a copper smelter produces 25% of its electrical requirements (10.5 MVA) from the steam produced by the waste heat boiler of a flash furnace. In addition to electricity generation, steam is used as process steam, in the concentrate dryer and residual waste heat is used to pre-heat the combustion air.

- Other pyrometallurgical processes are also strongly exothermic, particularly when oxygen enrichment of combustion air is used. Many processes use the excess heat that is produced during the smelting or conversion stages to melt secondary materials without the use of additional fuel. For example the heat given off in the Pierce-Smith converter is used to melt anode scrap. In this case the scrap material is used for process cooling and the additions are carefully controlled, this avoids the need for cooling the converter by other means at various times of the cycle. Many other converters can use scrap additions for cooling and those that are not able are subject to process developments to allow it.

- The use of oxygen enriched air or oxygen in the burners reduces energy consumption by allowing autogenic smelting or the complete combustion of carbonaceous material. Waste gas volumes are significantly reduced allowing smaller fans etc to be used.

- Furnace lining material can also influence the energy balance of a melting operation. In this case Low Mass refractories are reported to have a beneficial effect by reducing the thermal conductivity and storage in an installation. [tm 106, Farrell 1998]. This factor must be balanced with the durability of the furnace lining and metal infiltration into the lining and may not be applicable in all cases.

- Separate drying of concentrates at low temperatures reduces the energy requirements. This is due to the energy required to super heat the steam within a smelter and the significant increase in the overall gas volume, which increases fan size.

- The production of sulphuric acid from the sulphur dioxide emitted from roasting and smelting stages is an exothermic process and involves a number of gas cooling stages. The heat generated in the gases during conversion and the heat contained in the acid produced can be used to generate steam and /or hot water.

- Heat is recovered by using the hot gases from melting stages to pre-heat the furnace charge. In a similar way the fuel gas and combustion air can be pre-heated or a recuperative burner used in the furnace. Thermal efficiency is improved in these cases. For example, nearly all cathode/copper scrap melting shaft furnaces are natural gas fired, the design offers an thermal efficiency (fuel utilisation) of 58% to 60%, depending on diameter and height of the furnace. Gas consumption is approximately 330 kWh/tonne of metal. The efficiency of a shaft furnace is high, principally because of charge preheating within the furnace. There can be sufficient residual heat in the off-gas to be recovered and re-used to heat combustion air and gas. The heat recovery arrangement requires the diversion of the furnace stack gases through a suitably sized heat exchanger, transfer fan and ductwork. The heat recovered is approximately 4% to 6% of the furnace fuel consumption.

- Cooling prior to a bag filter installation is an important technique as it provides temperature protection for the filter and allows a wider choice of fabric. It is sometimes possible to recover heat at this stage. For example in a typical arrangement used by a shaft furnace to melt metal, gases from the top of the furnace are ducted to the first of two heat exchangers that produces preheated furnace combustion air. The temperature of the gases after this heat exchanger can be between 200 and 450 ºC. The second heat exchanger reduces the gas temperature to 130 ºC before the bag filter. The heat exchangers are normally followed by a cyclone, which removes larger particles and acts as a spark arrester.

- Carbon monoxide produced in an electric or blast furnace is collected and burnt as a fuel for several different processes or to produce steam or other energy. Significant quantities of the gas can be produced and examples exist where a major proportion of the energy used by an installation is produced from the CO collected from an electric arc furnace installation. In other cases the CO formed in an electric furnace burns in the furnace and provides part of the heat required for the melting process.

- The re-circulation of contaminated waste gas back through an oxy-fuel burner has resulted in significant energy savings. The burner recovers the waste heat in the gas, uses the energy content of the contaminants and removes them [tm 116, Alfed 1998]. Such a process can also reduce nitrogen oxides.

- The use of the heat content of process gases or steam to raise the temperature of leaching liquors is practised frequently. In some cases a portion of the gas flow can be diverted to a scrubber to recover heat into the water, which is then used for leaching purposes. The cooled gas is then returned to the main flow for further abatement.

- During the smelting of electronic scrap or battery scrap in metallurgical vessels the heat content of the plastic content is used to melt the metal content and other additional scrap and slag forming components.

The advantage of preheating the combustion air used in burners is well documented. If an air preheat of 400 °C is used there is an increase in flame temperature of 200 °C, while if the preheat is 500 °C the flame temperature increases by 300 °C. This increase in flame temperature results in a higher melting efficiency and a reduction in energy consumption.

The alternative to preheating the combustion air is to preheat the material charged to the furnace. Theory shows that 8% energy savings can be obtained for every 100 °C preheat and in practice it is claimed that preheating to 400 °C leads to 25% energy savings while a preheat of 500 °C leads to a 30% energy savings. Pre-heating is practised in a variety processes for

example the pre-heating of the furnace charge using the hot furnace off-gases during the production of ferro-chrome.

The following figure illustrates the energy balance of the Contimelt process, which uses the rising, hot gases in a shaft furnace to pre-heat the charge.

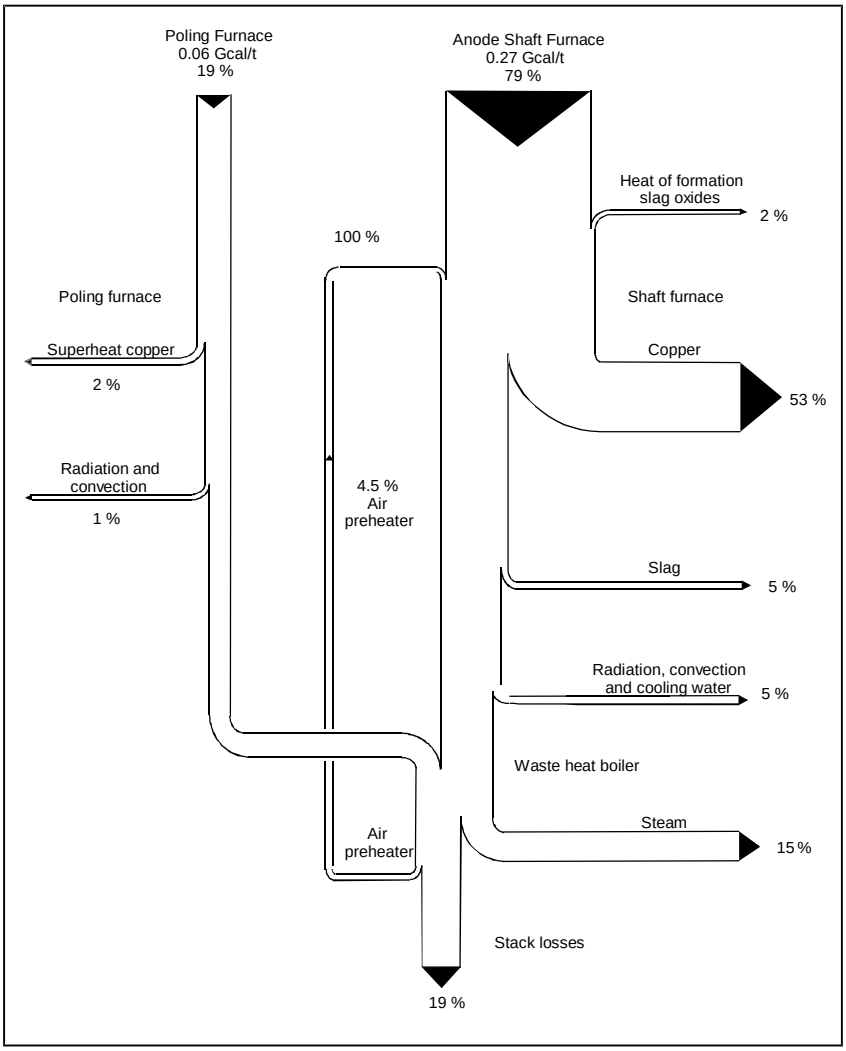


Figure 2.43: Energy balance of the Contimelt process
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Heat and energy recovery is therefore an important factor in this industry and reflects the high proportion of costs that energy represents. Many techniques for energy recovery are relatively easy to retrofit [tm 118, ETSU 1996] but there are occasionally some problems of deposition of metal compounds in heat exchangers. Good design is based on a sound knowledge of the compounds released and their behaviour at various temperatures. Heat exchanger cleaning mechanisms are also used to maintain thermal efficiency.

Whilst these savings are examples of individual components of installations they are critically dependant upon the site and process specific conditions including economics.

2.12 Cross Media Issues

Cross media issues result from the abatement of emissions from one environmental medium producing emissions to another environmental medium. IPPC encourages the prevention of emissions by process design and good operation and maintenance. This factor will minimise the overall environmental impact on all environmental media. Few processes can be operated with zero emissions but some "Clean Technologies" are suggested as techniques to consider when determining BAT. The principles of the minimisation and reuse of residues and water and the energy recovery techniques discussed above are prime examples of this.

In a similar way the use of oxygen, the minimisation of the transfer of molten material in ladles and the collection and re-circulation or conversion of gases are also significant factors in minimising cross media issues. Common examples are the collection of chlorine from electrolysis with re-use in a leaching stage and the recovery of sulphur dioxide.

The choice of abatement process is also a significant factor and a prime example is a comparison of a wet scrubber with a fabric filter. The wet scrubber will generate an effluent from the liquor bleed and will also generate a wet sludge. Wet sludges may be more difficult to re-use and may cause problems at a disposal site but they will not form a dust during storage. On this basis a wet scrubber is less attractive than a fabric filter and also suffers from inferior particle removal in most installations. The wet scrubber however does have an application where the dust to be removed is very abrasive and dense or is very hygroscopic. In these cases rapid wear or bag blinding can make a fabric filter very difficult to operate and can result in significant emissions during breakdown. pH controlled wet scrubbing is very efficient in SO_2 absorption from gases with low SO_2 concentrations. These factors need to be considered and balance on a site-specific basis.

The environmental cost of producing the energy required for processes and abatement is another important cross-media effect. This factor is taken into account in the examples used in this document. There are difficulties however in making direct comparisons and issues such as the source of the energy for a particular site can make this a complicated assessment.

The assessment of Cross Media Issues is a significant factor and is identified under the metal specific chapters where site and technique specific aspects are illustrated.

2.13 Noise and Vibration

Noise and vibration are common issues in the sector and the sources are encountered in all sections of the Industry. Process noise emitted from an installation into the surrounding environment is a factor that has caused many complaints in the past and some information about causes and approaches to prevent and minimise noise and vibration have been received. The effect of noise on operators within an installation is not within the scope of this note.

The significant sources are transport and handling of raw materials and products; the production processes involving pyro-metallurgy, grinding and milling operations; the use of pumps and fans; the venting of steam and the existence of unattended alarm systems. Noise and vibration can be measured in a number of ways but generally the detail is site specific and takes account of the frequency of the sound and the location of population centres.

New plant can be specified with low noise and vibration levels. Good maintenance can prevent equipment such as fans and pumps from becoming un-balanced. The interconnections between equipment can be designed to prevent or minimise the transmission of noise. Common noise abatement techniques are: -

- the use of embankments to screen the source of noise;
- the enclosure of noisy plant or components in sound absorbing structures;
- the use of anti-vibration supports and interconnections for equipment;
- the orientation of noise emitting machinery and
- the change of the frequency of the sound.

2.14 Odour

There are several potential sources of odour in the non-ferrous metal industry. The most significant are metal fume, organic oils and solvents, sulphides from slag cooling and wastewater treatment, chemical reagents used in hydro-metallurgical and effluent treatment processes (e.g. ammonia) and acid gases. Odours can be prevented by careful design, choice of reagents and by correct material handling. For example production of ammonia from aluminium skimmings can be prevented by keeping the material dry.

The abatement techniques described earlier in this chapter will all contribute to the prevention and elimination of odours. The general principles of "Good House-keeping" and good maintenance practice also have a major contribution to prevention and control.

The basic hierarchy of the principles of odour control are: -

- to prevent or minimise the use of malodorous materials;
- to contain and extract odorous materials and gases before they are dispersed and diluted;
- to treat them possibly by after burning or filtration.

The use of biological media such peat or similar material that acts as a substrate for suitable biological species has been successful in removing odours [tm 159, VDI 1996]. The removal of odours can be a very complex and expensive process if strongly odorous materials are diluted. The treatment of very large gas volumes with low concentrations of odorous materials requires major process plant.

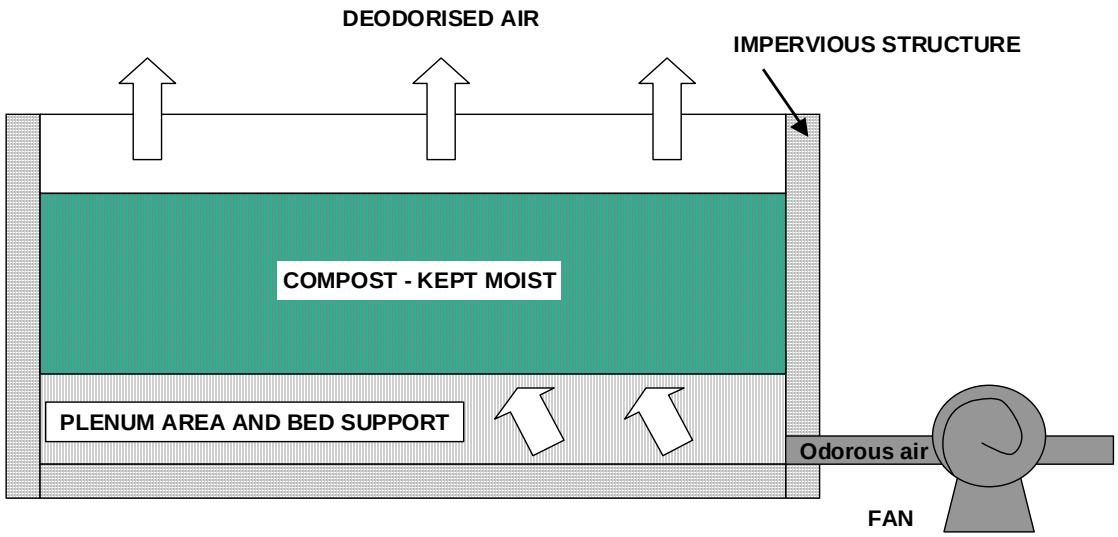


Figure 2.44: Arrangement of a simple Bio-filter

2.15 Safety Aspects

The general policy for the prevention of, the preparation for and the response to industrial accidents is based on the following principles: -

2.15.1 Prevention principle

- The plant construction and operation in such a way as to prevent the uncontrolled development of abnormal operation.
- the plant construction and operation in such a way that the consequences of accidents are reduced.
- the plant construction and operation according to the best available safety techniques (state of the art safety technology).

2.15.2 Consideration of complex systems in process industries

Complex systems can only be examined sufficiently by means of systematic, logical methods. This is taken into account by applying: -

- systematic analytical investigation methods such as Hazard and Operability studies (HAZOP),
- detailed safety analysis considering the conditions of the individual case.

2.15.3 Appropriateness of means

Safety requirements are graded according to "type and scope of hazards to be expected". To this end, rules within Member States are usually set up for:

- substances relevant to accidents (substance criteria, list of substances),
- industrial activities relevant to accidents (list of plants).

The objective dependence of the disaster potential upon the quantity of hazardous substances is considered by a quantity threshold concept that defines staged safety requirements as a function of quantity.

2.16 Plant operation and decommissioning

Article 3(f) of the IPPC Directive requires that the necessary measures are taken upon definitive cessation of activities to avoid any pollution risk and return the site of operation to a satisfactory state. Soil and water protection are of major importance and re-suspension of soil and dust to air needs to be prevented. An integrated approach means that the following measures are taken at least:

- minimise the amount of soil that needs to be excavated or replaced due to construction and to make sure that excavated soil material is treated carefully (in order to avoid harmful changes of soil properties);

- minimise the input of substances into the soil by leakage, aerial deposition and inappropriate storage of raw materials, products or residues during the operational phase of a facility;

- assessment of historical contamination to take account of conditions prior to regulation to ensure a clean closure when a facility is shut down, e.g. clean up and rehabilitation with regard to the future use of the area. Natural soil functions should be safeguarded, if feasible.

2.17 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Aufgrund des Einflusses der unterschiedlichen Metalle ist es nicht möglich, die besten verfügbaren Techniken für alle üblichen Prozessstufen festzulegen. Z.B. kann die Auswahl des Produktionsprozesses nur metallspezifisch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Einflüsse der verfügbaren Rohstoffe durchgeführt werden usw. In diesem Abschnitt berücksichtigte Beste verfügbare Techniken für übliche Prozesse sind: -

- Rohstoffumschlag und -lagerung
- Prozesskontrolle
- Erfassung von Rauchen/Dämpfen und Gasen
- Schwefelabscheidung
- Vermeidung und Zerstörung von Dioxinen
- Abscheidung von Quecksilber aus Prozessgasen

2.17.1 Rohstoffumschlag und -lagerung

Die eingesetzten Techniken hängen in starkem Maße von der Art der eingesetzten Stoffe ab. So werden zum Beispiel große, schwere Stoffe durch ganz andere Techniken behandelt als feinkörnige, staubige Stoffe. Diese Probleme sind anlagen- und materialspezifisch. Dennoch gibt es einige Techniken, die bezüglich der Vermeidung von Emissionen beim Umschlag und der Lagerung von Rohstoffen als BVT zu betrachten sind.

Diese Techniken sind bereits in diesem Kapitel unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, angegeben. Dennoch gibt es einige Techniken, die als besonders effektiv in der Vermeidung von Emissionen beim Umschlag von Rohmaterialien angesehen werden. Diese Techniken sind:

- Die Verwendung von Tanklagersystemen innerhalb undurchlässiger Auffangwannen mit der Mindestlagerkapazität des größten Lagerbehälters im System. Jedes Mitgliedsland verfügt über unterschiedliche Richtlinien denen entsprechend zu folgen ist. Lagerbereiche sollten derart ausgelegt sein, dass Leckageverluste von höher gelegenen Tankabschnitten und Fördersystemen gesammelt werden und innerhalb der Auffangwanne bleiben. Füllstände sollten angezeigt und damit zusammenhängende Alarmsysteme sollten eingesetzt werden. Planung der Lieferungen und automatischer Kontrollsysteme um eine Überfüllung des Tanks zu verhindern.
- Schwefelsäure und andere reaktive Materialien sollen in doppelwandigen Tanks oder in Tanks, die sich innerhalb chemikalienbeständigen Auffangwannen der gleichen Kapazität befinden. Die Verwendung von Leckage-Detektionssystemen sowie Alarmsystemen ist sinnvoll. Sofern eine Gefahr der Grundwasserkontamination besteht, soll der Lagerbereich für das gelagerte Material undurchlässig und widerstandfähig sein.

- Fördereinrichtungen sollten sich innerhalb der Auffangwanne befinden, um verschüttete Materialien zu sammeln. Eine Gas-Pendelung zum Lieferfahrzeug sollte angewendet werden, um die VOC Emissionen zu mindern. Um ein Verschütten zu verhindern, sollten automatisch schließende Förderverbindungen vorhanden sein.
- Miteinander unverträgliche Materialien (z.B. oxidierende und organische Materialien) sollten separiert werden. Der Einsatz von Inertgasen für Lagertanks und –bereiche kann notwendig sein.
- Sofern erforderlich Einsatz eines Öl- und Feststoffabscheiders für den Drainageablauf eines offenen Lagers. Materialien die Öl freisetzen können sollen auf befestigten Flächen mit Rinnsteinen oder anderen Auffangeinrichtungen gelagert werden. Einsatz einer Abwasserbehandlung, wenn chemische Stoffe gelagert werden.
- Fördereinrichtungen und Leitungen sollen sich in sicheren, offenen Bereichen befinden, damit Leckagen schnell erkannt und Beschädigung durch Fahrzeuge oder andere Einrichtungen verhindert werden. Sofern Leitungen vergraben werden, kann ihr Verlauf dokumentiert und markiert werden, damit ggf. eine sichere Ausbaggerung möglich ist.
- Einsatz gut ausgelegter, robuster Druckkessel für Gase (einschließlich Flüssiggas) mit Drucküberwachung der Tanks und Förderpumpe um Risse und Leckagen zu verhindern. Gasdetektoren (Gaswächter) sollten in beengten Räumen und in der Nähe der Lagertanks eingesetzt werden.
- Wo notwendig können abgedichtete Förder-, Lager- und Annahmesysteme für staubende Materialien eingesetzt werden. Silos können zur Lagerung des täglichen Materialbedarf eingesetzt werden. Komplett geschlossene Gebäude können ohne spezielle Filtereinrichtungen zur Lagerung staubender Materialien eingesetzt werden.
- Benetzungsmittel, Bindemittel (wie Melasse und PVA (Polyvinylalkohol) können wo angemessen und geeignet zur Reduktion der Staubneigung eingesetzt werden.
- Wo notwendig, können geschlossene Fördereinrichtungen mit gut ausgelegten, robusten Absaugungen und Filtrationseinrichtungen an Befüllstellen, Silos, in pneumatischen Fördersystemen und Übergabestellen eingesetzt werden, um Staubemissionen zu vermeiden.
- Nichtstaubende, unlösliche Materialien können auf befestigten Oberflächen mit Drainage und Drainageablauferfassung gelagert werden.
- Metallspäne, Rücklaufmaterialien und andere ölige Materialien sollten überdacht gelagert werden, um Auswaschungen durch Regenwasser zu verhindern.
- Rationalisierte Transportsysteme können eingesetzt werden, um die Bildung und den Transport von Staub in der Anlage zu minimieren. Wenn Regenwasser den Staub auswäscht, sollte es der Abgabe gesammelt und behandelt werden.
- Der Einsatz von Reifen- und Fahrzeugwaschanlagen oder anderen Reinigungseinrichtungen um Fahrzeuge zu säubern, die staubende Materialien umschlagen oder transportieren. Lokale Bedingungen können die Methode beeinflussen, z.B. Eisbildung. Gezielte Straßenreinigungen können durchgeführt werden.
- Bestandskontrolle und Inspektionssysteme können aufgenommen werden, um Verschüttungen zu vermeiden und Leckagen festzustellen.
- Materialbeprobungs- und Prüfsysteme können in die Umschlag- und Lagersysteme aufgenommen werden, um die Qualität der Rohmaterialien zu bestimmen und die Verarbeitungsmethoden zu planen. Diese Systeme sollten auf dem gleich hohen Standard wie das Umschlag- und Lagersystem ausgelegt sein und betrieben werden.
- Lagerbereiche für Brennstoffe wie Kohle, Koks oder Holzschnitzel sollen überwacht werden, um Brände durch Selbstentzündung zu erkennen.
- Einsatz einer guten Auslegungs- und Konstruktionspraxis und angemessener Wartung.

In Abhängigkeit von der Art und den Merkmalen der Rohstoffe fasst die folgende Tabelle die Verfahren zusammen.

Rohstoffe	Metall-Gruppe	Umschlag-verfahren	Lagerverfahren	Kommentar
Konzentrate: - Staubend Nicht staubend	Alle	Geschlossene oder pneumatische Fördereinrichtungen Abgedeckte Fördereinrichtungen	Geschlossenes Gebäude Überdachter Lagerplatz	Vermeidung von Wasser-verunreinigung
Feinkörnige Stoffe z.B. Metallpulver	Refraktär-metalle	Geschlossene oder pneumatische Fördereinrichtungen Abgedeckte Fördereinrichtungen	Geschlossene, Fässer, Bunker und Silos	Vermeidung von Wasser-verunreinigung und diffuser Emissionen
Sekundärrohstoffe: - Große Stoffe Kleine Stoffe Abrieb, Feinstoffe Metallspäne	Alle	Mechanische Bela-dungseinrichtungen Beschickungskübel Geschlossen oder als Agglomerat	Offen Überdachte Lagerboxen Geschlossen sofern staubend Geschlossen	Vermeidung von Wasser-verunreinigung oder Reaktionen mit Wasser. Öliger Drainageablauf
Schmelzmittel: - Staubend Nicht staubend	Alle	Geschlossene oder pneumatische Fördereinrichtungen Abgedeckte Fördereinrichtungen	Geschlossenes Gebäude Überdachter Lagerplatz	Vermeidung von Wasser-verunreinigung
Festbrennstoffe und Koks: -	Alle	Abgedeckte Fördereinrichtungen	Überdachter Lagerplatz	Sofern nicht staubend
Flüssigbrennstoffe und Flüssiggas	Alle	Überkopfleitung	Genehmigte Lager Von Tankwall umgebene Fläche	Rückführung der aus Lieferleitungen austretenden Gase
Prozessgase: - Sauerstoff, Chlor, CO	Alle Al, Edel-metalle, Ni	Überkopfleitung Niederdruck-leitungen	Genehmigte Lager	Druckverlust-überwachung Alarmauslösung im Falle toxischer Gase
Lösemittel	Cu, Ni, Zn Gruppe, Edelmetall e, Kohle	Überkopfleitungen Manuell	Fässer, Behälter	Rückführung der aus Lieferleitungen austretenden Gase
Produkte – Kathoden, Walzdraht, Barren, Blöcke, Kuchen etc.	Alle	Je nach Umständen	Offene Betonfläche oder überdachte Lagerung	Geeignetes Entwässerungs-system
Prozessrückstände zur Verwertung	Alle	Je nach Umständen	Offen, überdacht oder geschlossen, je nach Staubigkeit und Reaktion mit Wasser	Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung. (z.B. Ofenaus-mauerung)	Alle	Je nach Umständen	Offene, überdachte oder geschlossene Lagerboxenboxen oder dichte (Fässer), je nach Abfall	Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 2.28: Zusammenfassung von Umschlag- und Lagerverfahren

2.17.2 Prozesskontrolle

Die Grundsätze bester verfügbarer Techniken schließen ein Konzept darüber ein, wie ein Prozess ausgelegt, durchgeführt, überwacht und gewartet wird. Durch diese Faktoren wird eine gute Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Vermeidung und Minimierung von Emissionen, Prozess-Effektivität und Kosteneinsparung. Eine gute Prozesskontrolle wird angewendet, um diese Vorteile zu erreichen und sichere Bedingungen zu gewährleisten.

Die Prozessdurchführung und –kontrolle hat sich in dieser Branche jüngst weiterentwickelt und wird in unterschiedlichen Verfahren angewendet. Die folgenden Techniken werden eingesetzt: -

Probenahmen und Analysen der Rohstoffe zur Überwachung der Betriebsbedingungen der Anlage. Eine gute Vermischung der verschiedenen Einsatzstoffe sollte sichergestellt werden, um eine maximale Umwandlungseffizienz zu erzielen und Emissionen und Ausschuss zu reduzieren.

Die Verwendung von Wiege- und Dosiersystemen für Einsatzstoffe.

Die Nutzung von Mikroprozessoren für die Regelung der Materialzufuhrmenge, von kritischen Prozess- und Verbrennungsbedingungen und Gaszufuhr. Einige Parameter können gemessen werden, um die Prozesssteuerung zu ermöglichen, Alarmmeldungen können für kritische Parameter angezeigt werden: -

- Online-Überwachung der Temperatur, des Ofendrucks (oder –unterdrucks) und des Gasvolumens oder Gasstromes.
- Überwachung gasförmiger Bestandteile (O_2, SO_2, CO).
- Online-Überwachung von Erschütterungen zur Feststellung von Verstopfungen und eventuellen Ausrüstungsschäden.
- Online-Überwachung des Stromes und der Spannung elektrolytischer Prozesse.
- Online-Überwachung der Emissionen zur Regelung kritischer Prozessparameter.
- Überwachung und Regelung der Temperatur von Schmelzöfen, um die Bildung von Metall- und Metalloxidrauchen/-dämpfen infolge von Überhitzung zu verhindern.

Das Bedienpersonal, Ingenieure und andere Mitarbeiter sollten ständig in der Anwendung von Bedienungsanleitungen, der Anwendung der beschriebenen modernen Regeltechnik sowie der Bedeutung von Alarmmeldungen und den zu ergreifenden Maßnahmen, geschult und überprüft werden.

Optimierung des Überwachungsgrades, um die Vorteile der o.g. Techniken zu nutzen und die Betreiberverantwortlichkeit aufrechtzuerhalten.

2.17.3 Erfassung von Rauchen/Dämpfen und Abgasen

Emissionen in die Luft entstehen beim Lagern, Umschlag, Stoffvorbehandlung, pyrometallurgischer und hydrometallurgischer Stufen. Vorliegende Daten bestätigen, dass die Bedeutung diffuser Emissionen in vielen Prozessen sehr hoch ist und dass sie sogar viel höher als die Emissionen aus gefasstem und gereinigtem Abgas sein können. In diesen Fällen ist es möglich, die Einwirkung auf die Umwelt durch die folgende Rangfolge von Gaserfassungstechniken aus den Bereichen Lagerung und Umschlag, Reaktoren oder Öfen und Materialübergabestellen zu reduzieren. Mögliche diffuse Emissionen müssen in allen Stufen der Verfahrensauslegung und –entwicklung berücksichtigt werden. Als Rangfolge der Gaserfassung aus allen Prozessstufen gilt:

- Prozessoptimierung und Minimierung von Emissionen, z.B durch thermische oder mechanische Vorbehandlung von Sekundärrohstoffen zur Minimierung organischer Verunreinigungen des Beschickungsmaterials.
- Der Einsatz vollkommen abgedichteter Öfen oder Prozesseinheiten zur Vermeidung diffuser Emissionen, ermöglicht eine Wärmerückgewinnung und die Erfassung von Prozessgasen für eine andere Nutzung (z.B. CO als Brennstoff und SO_2 zur Schwefelsäureherstellung) oder zur Abgasreinigung.
- Der Einsatz teilabgedichteter Öfen, sofern ein komplettes Abdichten nicht möglich ist.
- Die Minimierung der Materialübergaben zwischen Prozessen.
- Wo diese Übergaben unvermeidbar sind, sollten bevorzugt Gießrinnen anstelle von Gießtiegeln für geschmolzene Materialien verwendet werden.
- In einigen Fällen ist durch die Beschränkung auf Techniken ohne Übergabe von geschmolzenen Materialien, eine Verwertung bestimmter Sekundärrohstoffe ausgeschlossen. Dadurch würden diese als Abfall anfallen. In diesen Fällen ist der Einsatz sekundärer und tertiärer Erfassungssysteme für Rauche/Dämpfe angemessen.
- Hauben- und Lüftungskanalauslegung zur Erfassung der Rauche/Dämpfe beim Transport oder Abstechen der heißen Metalle, Schlacke oder des Metallsteins.
- Ofen- oder Reaktoreinhausung kann notwendig sein, um Freisetzungen von Rauchen/Dämpfen in die Atmosphäre zu verhindern.
- Dort, wo die Primärabsaugung und Einhausung wahrscheinlich zu ineffektiv sind, kann der Ofen komplett geschlossen werden, die Abluft durch Gebläse abgesaugt und einem geeigneten Behandlungs- und Ableitsystem zugeführt werden.
- Die Absaugung am Dachreiter ist sehr energieintensiv und sollte deshalb nur als letzte Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

2.17.4 Schwefeldioxidabscheidung

Die besten verfügbaren Techniken zur Abscheidung von Schwefeldioxid hängen vom Maß der Fixierung des Schwefels im Stein oder der Schlacke, was die Bildung von Schwefeldioxid vermeidet, und von der Stärke des erzeugten Gases ab. Für Schwachgase sind Nass-Abscheider oder halbtrockene Verfahren, möglichst mit Erzeugung verkaufsfähigen Gipses, als BVT zu betrachten.

Für Reichgase kann die Rückgewinnung des Schwefeldioxid mittels Kaltwasser-Absorption, gefolgt von einer Schwefelsäureanlage für das Restgas und das Strippen und Herstellen flüssigen Schwefeldioxids aus der absorbierten Flüssigkeit als BVT betrachtet werden, wenn ein lokaler Markt für diese Stoffe existiert. Der Einsatz einer Doppelkontaktanlage mit mindestens 4 Horden kann als BVT betrachtet werden. Der Grundsatz der Maximierung der Eingangsgaskonzentration ist ebenfalls BVT, da der anschließende Abscheidungsprozess dann mit maximaler Effizienz arbeiten kann. Die folgenden Faktoren können für eine Schwefelsäureanlage und Einsatz von Verhüttungsabgasen als BVT betrachtet werden.

- Eine Doppelkontakt-, Doppelabsorptionsanlage mit mindestens 4 Horden kann bei neuen Anlagen eingesetzt werden. Die Verwendung eines Cäsium dotierten Katalysators kann die Umwandlung verbessern. Wenn Katalysatoren zugefügt werden, kann es möglich sein, die Wirkung bestehender Katalysatoren durch Einbau von cäsiumdotierten Katalysatoren während Wartungsperioden zu verbessern. Dies kann besonders effektiv im letzten Durchlauf sein, wo der Schwefeldioxidgehalt niedriger ist. Für eine vollständige Abscheidung müssen begleitende Verbesserungen in anderen Bereichen erfolgen.
- Die Gase werden den Kontaktstufen verdünnt um den Sauerstoffgehalt zu optimieren und einen Schwefeldioxidgehalt von ca. 14% oder leicht darüber einzustellen und den thermischen Grenzen des Katalysatorträgermaterials zu entsprechen. Eine Dotierung mit Cäsiumoxid ist für sehr hohe Eingangskonzentrationen notwendig, da es niedrigere Eingangstemperaturen im ersten Durchlauf ermöglicht.

- Für niedrige, schwankende Schwefeldioxidkonzentrationen (1,5 bis 4%) kann für bestehende Anlagen eine Einfachkontaktanlage, wie z.B. der WSA-Prozess, angewendet werden. Der Einsatz cäsiumoxiddotierter Katalysatoren im letzten Durchlauf ist möglich, um eine optimale Leistung zu erzielen. Der Einbau kann während Wartungsarbeiten oder üblichen Katalysatorwechseln erfolgen. Für eine vollständige Abscheidung müssen begleitende Verbesserungen in anderen Bereichen wie z.B. Abgasreinigung zu Vermeidung von Katalysatorvergiftungen, erfolgen. Die Umrüstung auf Doppelkontaktverfahren ist komplex und teuer. Aber ihr Einsatz kann, im Vergleich zu Einfachkontaktanlagen mit Abgasentschwefelung und Erzeugung von verkaufsfähigem Gips, zu Energiekosteneinsparungen und einem geringeren Abfallanfall führen. Doppelkontaktanlagen operieren mit einer höheren Umwandlungsrate als Einfachkontaktanlagen.
- Fluoride und Chloride sollten entfernt werden, um Schäden an den folgenden Anlagenteilen zu verhindern.
- Vor den Katalysatorstufen sollte der Staub aus dem Abgas bis zu einer Reststaubkonzentration von < 1mg/Nm^3 abgeschieden werden (optisch sauber). Quecksilber sollte ebenfalls an dieser Stelle entfernt werden, falls der Gehalt im Eingangsmaterial dies rechtfertigt. Bestehende Anlagen ohne Quecksilberabscheidung können einen Ionentauscher oder Reinigungseinrichtung einsetzen, um Quecksilber, z.B. als Quecksilberthiosulfat, aus der Säure zu entfernen.
- Schwefeltrioxid sollte bis auf eine Eingangskonzentration von 15 bis 25 mg/Nm^3 gesenkt werden. Die anfallende schwache Säure kann gespalten und zur Herstellung von Säure verwendet werden.
- Automatisch gesteuerte Gaserhitzungssysteme sollten dort eingesetzt werden, wo das Gas sehr schwach beladen ist und die Reaktionswärme nicht ausreicht, um die notwendige Katalysatorbetttemperatur sicherzustellen.
- Die Abgase werden bis zu einer für den Wasserhaushalt der Säureanlage notwendigen Temperatur abgekühlt. Die Temperatur hängt von der SO_2-Konzentration des Gases und der Konzentration der produzierten Säure ab. Ein Gas mit einem SO_2-Gehalt von 4 bis 6% erfordert eine Abkühlung auf unter 30 °C, während ein Gas mit einem SO_2-Gehalt von deutlich über 10% Gastemperaturen von 35 - 40 °C toleriert, wenn 98,5%ige Säure hergestellt wird.
- Der Einsatz von Kerzenfilter zur Abscheidung von Säurenebeln vor dem Abgaskamin ist den Fällen als BVT zu betrachten, wo Säurenebel auftreten.

2.17.5 Vermeidung und Zerstörung von Dioxinen

Bei vielen pyrometallurgischen Verfahren zur Herstellung von Nichteisenmetallen ist mit dem Auftreten von Dioxinen oder deren Bildung während eines Prozesses zu rechnen. Besondere Beispiele werden in den metallspezifischen Kapiteln beschrieben. Für diese Fälle können die folgenden Techniken als BVT zur Vermeidung der Bildung und der Zerstörung der auftretenden Dioxine betrachtet werden. Die Techniken können kombiniert angewendet werden. Einige Nichteisenmetalle sind bekannt als Katalysator der De-Novo-Synthese. Deshalb ist es manchmal notwendig, vor der weiteren Abgasreinigung ein sauberes Abgas zu erzeugen.

- Qualitätskontrolle des eingesetzten Schrotts, anhängig vom verwendeten Verfahren. Verwendung geeigneter Einsatzmaterialien für bestimmte Öfen oder Prozesse. Die Zuführung von organischen oder mit Vorläufersubstanzen kontaminierten Stoffen kann durch Sortierung und Auswahl vermieden und somit das Dioxinbildungspotential reduziert werden.
- Einsatz korrekt ausgelegter und betriebener Nachbrenner und schnelles Quenchen der heißen Abgase unter 250 °C.
- Optimierung der Verbrennungsbedingungen. Sofern notwendig Sauerstoffzuführung in den oberen Teil des Ofens, um die vollständige Verbrennung sicherzustellen.

- Absorption an Aktivkohle in einem Festbett- oder Bewegtbettreaktor oder durch Injektion in den Abgasstrom und Abscheidung als Filterstaub.
- Sehr wirkungsvolle Staubabscheidung, z.B. keramische Filter, hoch effiziente Gewebefilter oder Abgasreinigungseinrichtungen vor der Schwefelsäureanlage.
- Einsatz einer katalytischen Oxidationsstufe oder katalytisch beschichteten Gewebefilters.
- Behandlung der gesammelten Stäube in Hochtemperaturöfen zur Zerstörung von Dioxinen und zur Metallrückgewinnung.

Die mit den o.g. Prozessen verbundenen Emissionskonzentrationen liegen in Abhängigkeit der Einsatzstoffe, des Schmelz- oder Verhüttungsprozesses und der Technik oder Technikkombination zur Dioxinabscheidung bei < 0,1 bis 0,5 ng/Nm^3.

2.17.6 Quecksilberabscheidung

Eine Quecksilberabscheidung ist erforderlich, sofern die Rohstoffe dieses Metall enthalten. Auf spezielle Beispiele in den metallspezifischen Kapiteln wird verwiesen; in diesen Fällen sind die folgenden Techniken im Sinne von BVT zu berücksichtigen.

- Der Boliden/Norzink-Prozess mit Verwertung der Waschflüssigkeit und Erzeugung von metallischem Quecksilber
- Bolchem-Prozess mit Abfiltrieren des Quecksilbersulfids, um die Säure in die Absorptionsstufe zurückzuführen
- Outokumpu-Prozess
- Natrium-Thiocyanat-Prozess
- Aktivkohlefilter. Ein Adsorptionsfilter aus Aktivkohle wird eingesetzt, um Quecksilberdämpfe und Dioxine aus dem Abgas abzuscheiden

Für Prozesse, die eine Quecksilberabscheidung aus dem Abgas nicht zulassen, sind die beiden Verfahren zur Reduzierung des Quecksilbergehaltes in der Säure, die bei der Herstellung von Nichteisenmetallen anfällt, als BVT zu berücksichtigen.

- Superlig (Ionenaustauscherharz)-Ionenaustausch-Prozess
- Kalium-Jodid-Prozess

Die mit den o.g. Prozessen verbundenen Emissionen beziehen sich auf den Quecksilberrückstand der in der produzierten Säure auftritt. Die Produkt-Spezifikation ist üblicherweise < 0,1 ppm (mg/l). Dies entspricht ~ 0,02 mg/Nm^3 im Reingas.

2.17.7 Abwasserbehandlung und –nutzung

Die besten verfügbaren Techniken sind eine Kombination aus den verschiedenen Behandlungsmethoden. Sie können nur unter Berücksichtigung anlagenspezifischer Faktoren im Einzelfall ausgewählt werden. Die wichtigsten Faktoren für eine Entscheidung, was im Einzelfall die beste Lösung zur Minimierung des Abwasseranfalls und der Schadstoffkonzentration ist, sind:

- Der Prozess, wo das Abwasser anfällt,
- Die Menge an Abwasser,
- Die Schadstoffe und deren Konzentrationen.

Die üblichen Schadstoffe sind Metalle und ihre Verbindungen. Die Behandlung beginnt mit einer ein- oder zweistufigen Fällung der Metalle als Hydroxide oder Sulfide gefolgt von einer Sedimentations- oder Filtrationsstufe. Das Verfahren kann in Abhängigkeit der gemeinsam

auftretenden Schadstoffe variieren. Die folgende Tabelle fasst die bereits beschriebenen Methoden zusammen.

Abwasserquelle	Dabei erzeugte Metalle	Minderungsmethode	Behandlungs-methoden
Prozess-abwasser	• Erzeugung von Aluminiumoxid • Blei Säure-Batterie Zerkleinerung • Beizen	• So weit wie möglich Rückführung in den Prozess	• Neutralisation, Reinigung, Klärung • Elektrolyse
Wasser zur indirekten Kühlung	• Ofenkühlung für fast alle Metalle • Elektrolytkühlung für Zn	• Einsatz geschlossener Kühlsysteme • Systemüberwachung zur Leckageerkennung	• Klärung
Wasser zur direkten Kühlung	• Cu-Guss • Kohleelektroden	• Klärung oder andere Behandlung • Geschlossene Kühlsysteme	• Klärung • Falls notwendig Reinigung
Schlacke Granulation	• Cu, Ni, Pb, Edelmetalle, Eisenlegierungen	•	• Klärung • Falls notwendig Reinigung
Elektrolyse	• Cu, Ni, Zn	• Vollkommen ab-gedichtetes System • Elektrolytische Extraktion von Abstoßelektrolyt	• Neutralisation und Reinigung
Hydrometall-lurgie (Abschläm-men)	• Zn, Cd	• Vollkommen ab-gedichtetes System • Behandlung des Abschlämmwassers	• Klärung • Falls notwendig Reinigung
Abgasrei-nigung (Abschläm-men)	• Nass-Abscheider • Nass-Elektrofilter und Wäscher für Säureanlagen	• Behandlung des Abschlämmwassers falls möglich Wiederverwendung schwacher Säuren	• Klärung • Falls notwendig Reinigung
Oberflächen-ablaufwasser	• Alle	• Geeignete Rohstofflagerung	• Klärung • Falls notwendig Reinigung • Filtrierung

Tabelle 2.29: Überblick über die Abwasserströme

2.17.8 Sonstige angewandte Verfahren

Die besten verfügbaren Techniken für alle sonstigen in diesem Kapitel diskutierten Verfahren umfassen die in den unterschiedlichen Unterkapiteln genannten Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Auf die zu berücksichtigenden Techniken sollte deshalb verwiesen werden. Falls individuelle Faktoren diskutiert werden, die die Auswahl der Techniken beeinflussen können, werden weitere Details in den spezifischen Metallkapiteln dort angegeben, wo sie angebracht erscheinen.

2.18 Emerging Techniques

Emerging techniques are reported here only for the common processes described above under the section Best Available Techniques. Emerging Techniques for other processes are reported on in the subsequent chapters.

No additional techniques were reported for Materials Handling and Storage, Removal of Mercury and Prevention and Destruction of Dioxins.

2.18.1 Sulphur removal

The following emerging techniques have been identified [tm 209, JOM 1999].

- A combination of a single contact sulphuric acid plant and a modified tower acid plant is reported to achieve a sulphur removal efficiency two orders of magnitude greater than conventional processes. Tail gas SO_2 concentration is reported to be < 3ppm.
- A biological flue gas de-sulphurisation process that converts SO_2 from emissions to air or water into elemental sulphur with better than 95% removal efficiency.

3 PROCESSES TO PRODUCE COPPER AND ITS ALLOYS (INCLUDING Sn AND Be) FROM PRIMARY AND SECONDARY RAW MATERIALS

3.1 Applied Processes and Techniques

3.1.1 Primary copper

Primary copper may be produced from primary concentrates and other materials by pyrometallurgical or hydrometallurgical routes [tm 22, EC 1991; tm 27, HMIP Cu 1993; tm 26, PARCOM 1996]. Concentrates contain various amounts of other metals besides copper and the processing stages are used to separate these and recover them as far as possible [tm 92, Copper Expert Group 1998]. The generic processes are discussed below.

3.1.1.1 The pyrometallurgical route

This entails a number of steps depending on the concentrate used. The majority of concentrates are sulphidic and the stages involved are roasting, smelting, converting, refining and electro-refining. Overviews of all of the furnaces mentioned in this section are given in Chapter 2 and more detail is provided in this chapter under techniques [tm 92, Copper Expert Group 1998].

3.1.1.1.1 Concentrate to matte smelting

Partial roasting converts the complex sulphides of iron and copper in the concentrate into the simple sulphides by heating the ore or concentrate under oxidising conditions. The sulphur-based gases generated by this process are directed to on-site acid plants to be used as a raw material in the production of sulphuric acid or the production of liquid SO_2. The smelting stage is then used to separate the copper sulphide from the other solids present in ores by the formation of silicates particularly iron silicates. This reaction depends on the high affinity of copper to sulphur compared to other metallic impurities. Partial roasting is not normally used.

Roasting and smelting are usually carried out simultaneously in a single furnace at high temperatures to produce a melt that can be separated into a matte (copper sulphide with some iron sulphide) and a slag rich in iron and silica. A fluxing agent containing silica and if required, lime (CaO) is usually added to the melt to aid the formation of the slag.

There are two basic smelting processes in use, bath smelting and flash smelting. The flash smelting process uses oxygen enrichment to produce auto-thermal (autogenic) or nearly auto-thermal operation. Bath smelting processes generally use a lower degree of oxygen enrichment. The use of oxygen also gives higher sulphur dioxide concentrations that make the collection of the gas more effective using one of the sulphur recovery systems (usually the production of sulphuric acid or production of liquid sulphur dioxide).

Bath smelting is carried in a number of proprietary furnaces such as the Reverberatory, Electric, ISA Smelt, Noranda, Mitsubishi, Teniente, Baiyin, Vanyucov Furnaces [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm 137, Cu Expert Group 1998]. All of the processes rely on the roasting and smelting processes taking place in a molten bath with slag and matte separation and tapping taking place in various ways. Some furnaces can operate without the pre-drying of the concentrate but the super heated water vapour increases the gas volume.

Smelting Process	Status of Development		Economic Aspects		Remarks
	Industrial scale operation status	Environmental performance: Potential or constraints	Economic feasibility	Production level: Potential and / or limitations	
Reverberatory furnace smelting	Established	Limited to a certain extent	Acceptable	Limitation for smelting rate of one unit	
Partial roasting & electric furnace smelting	Established	Good	Good	Limitation for production rate.	Possible roaster size limiting factor?
Outokumpu flash smelting & Peirce-Smith converting	Established	Good	Good	Very high smelting rate possible in 1 unit, depending of the furnace design and the type of concentrates.	World-wide the ”standard” primary copper smelting concept still with potential for improvement
Inco Flash smelting	Established	Good	Good	Limitation of proven smelting rate per unit	Size of furnaces installed. Still further potential.
Contop Application	Operating in 1 plant	Probably good	Probably acceptable	Limitation set by size of settling. Furnace and number of burners possible to be installed.	Cyclone burner only. Process feature introduced in industrial scale.
Teniente Converter, Noranda process	Established	Good	Good	Limitation of smelting rate by reactor size and O_2 enrichment limits	Related to other processes relatively higher ingress air ratio requiring increased effort for process gas capture
ISA Smelt	Operating in 3 plants	Good	Good	Upper production rate per unit not tested.	Potential for further improvement
Vanyucov process	6 industrial scale furnaces in Russia and Kazakstan	Potentially good	Probably good	No definite analysis available	Information for a substantiated judgement not available; in general technology may have considerable potential
Baiyin process	Exact number not known. At least 2 industrial units in operation.	Potentially good	Not known.	No definite analysis available; information available suggests production rates up to 75000 t/a Cu achieved.	Information not available to substantiate. May have considerable potential.
Outokumpu direct blister flash smelting	Established	Good	Good		Applicable to concentrates with low iron / low slag fall
Mitsubishi process for continuous copper smelting	Established	Good	Good	So far > 200000 t/a production level reached	Potential for further development
Kennecott/Outokumpu continuous flash converter	Operating in one plant. Second plant ordered.	Good	Good	Higher production rate used to justify investment	Potential for substantial further development
Noranda continuous converter	Recently commissioned in Horne on industrial scale	Good	No data for final analysis available	No data for final analysis available	Effectively available potential still to be evaluated when data from operation available.

Table: 3.1: Primary copper smelting technologies
[tm 137 Copper Expert Group 1998]

The differences between these processes can be great, for example in the position of air/oxygen or fuel addition points, some processes operate on a batch basis. Bath smelters are generally operated with a holding furnace or a separate settler. The general descriptions are covered in Chapter 2 and elsewhere [tm 137, Cu Expert Group 1998].

Flash Smelting is carried out in either the Outokumpu or INCO Flash Smelters [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996] or in a cyclone furnace (Contop). The Outokumpu and cyclone processes use oxygen enrichment and the INCO process uses technical oxygen. Flash smelting relies on the roasting and smelting of dry concentrate in airborne particles. The reacted particles fall into a settling chamber where the separation of the matte and slag takes place, sometimes additional fuel is used in the settler to maintain the temperature.

Matte and slag are subsequently tapped and processed further and gases pass from the furnace through a vertical chamber to a heat exchanger.

In addition to the techniques reported above other techniques may be encountered Worldwide as bath or flash smelting processes [tm 137, Copper Expert Group 1998].

Top Blown Rotary Converters (TBRCs) have also been used in the past in primary copper smelting. It is no longer used mainly due to the high operating costs.

The reverberatory furnace is also used for matte smelting but not within EU. It does not use the energy content of the sulphur and the iron in the concentrate and relies on the use of fossil fuel to melt the concentrates by the hot combustion gases sweeping over the hearth. The process is therefore not as efficient as the other processes described. The combustion gases add to the overall gas volume and result in a very low sulphur dioxide content, which is very difficult to remove effectively. The use of reverberatory furnaces has declined significantly since the 1970's. The SO_2 content of the off-gases is normally very low so that they cannot be treated in an acid plant.

Process	Number of smelters using that technology	Number of furnaces	Blister production 1998 '000 t/a
Outokumpu Flash Smelting	26	26	3801
Outokumpu Flash Smelting, Direct Blister	2	2	238
Reverberatory furnace	27	37	1604
El Teniente reactor	7	12	1344
Electric Furnace	6	8	560
Blast Furnace	14	29	548
Mitsubishi process	4	4	497
Inco Flash Smelting	3	3	448
Vanuykov process	3	5	448
ISA Smelt	3	3	269
Noranda reactor	2	2	197
Contop	1	1	116
Bayin process	1	1	57
Kivcet	1	1	15

Table 3.2: Worldwide use of the smelting technologies

3.1.1.1.2 Converting

Two types of converter process are used: - the conventional batch process, which is most commonly used and the continuous converting process [tm 137 Copper Expert Group 1998].

a) Batch converting

The batch converting process comprises two stages. It is carried out by blowing an air/oxygen mixture through the matte recovered from the smelting operation. A cylindrical bath furnace is most commonly used [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996] and flux additions are made. In the first stage iron and part of the sulphur are oxidised and slag and sulphur dioxide gas are formed; the slag is skimmed off periodically and is further processed to recover copper. Normally the first stage blow is carried out in several steps with incremental matte additions. In the second stage, the copper blow, the copper sulphide is oxidised to blister copper (98.5% Cu) and more sulphur dioxide gas is formed. The blister copper is tapped at the end of the copper blow. The process is operated to control the residual sulphur and oxygen in the blister copper. The sulphur dioxide that is formed is further treated for sulphur recovery, normally in a sulphuric acid plant.

The reaction is strongly exothermic and also volatilises metallic impurities such as lead and zinc that are then captured in abatement plant and recovered. The process heat can also be used to melt anode scrap and other copper scrap without the addition of primary heat. There can be variations in sulphur dioxide concentration during the various stages of conversion depending on the type of furnace used.

The Peirce–Smith (P.S.) and the Hoboken type converters are operated batch-wise, (they are referred to as Peirce-Smith or similar converters during this chapter). They are cylindrical bath furnaces with laterally arranged tuyeres for air/oxygen blowing. [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996]. The ISA Smelt furnace has also been used for the batch-wise conversion of matte into blister copper.

Top Blown Rotary Converters (TBRC) have been used in the past for batch-wise conversion of primary copper material to blister copper but are not in use anymore.

b) Continuous converting

The continuous converting processes that are in industrial use are the Kennecott / Outokumpu flash converting furnace [tm 53 & tm 67 Kennecott 1997; tm 63 Outokumpu 1995], the Mitsubishi furnace (which forms part of the integrated Mitsubishi process) and – very recently - the Noranda converter [tm 137 Copper Expert Group 1998].

The Mitsubishi and the Noranda converters receive molten feed for conversion. In contrast the Kennecott / Outokumpu process has the following features: - Matte from a smelting furnace is first granulated in water, crushed and dried. The material is then blended with slagging agents and fed into the concentrate burner of a specific flash furnace using an oxygen rich atmosphere; conversion takes place in the air borne particles. The process produces a high and constant concentration of sulphur dioxide that is recovered. Slag and blister copper are tapped for further processing. The use of ground matte allows the matte quality to be balanced with feed rate and degree of oxygen enrichment to produce the optimum conversion efficiency and also allows the matte production and conversion stages to be de-coupled.

There are significant differences between batch-wise and continuous converter concepts in operation and sulphur dioxide output variations throughout the converting cycles. There are also variations in the ease of collecting fume during charging and in the ability to melt scrap anodes. Some furnaces rely on ladles for the transfer of matte, slag and blister copper and fugitive emissions may result. In one case the ventilation gases from the converter aisle are collected and treated, in another case an intelligent secondary fume collection system is used [tm 201, Velten 1999].

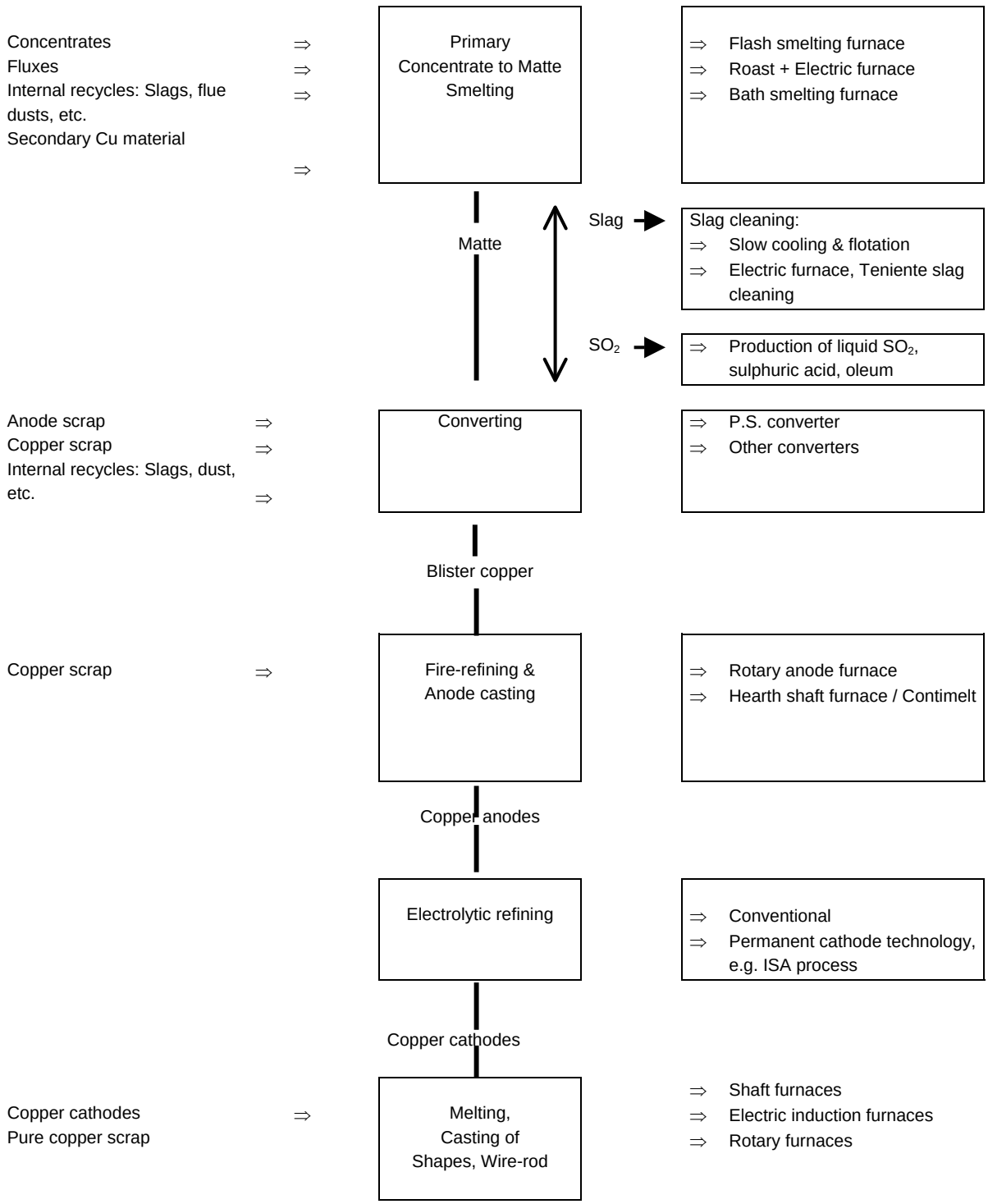


Figure 3.1: Primary Copper Production Route

3.1.1.1.3 Fire refining

This is a further purification step applied to the crude metal (blister copper) produced by the conversion stage. The refining step involves the addition of air and then a reductant (e.g. hydrocarbons etc) to reduce any oxide present [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm 92 Copper Expert Group 1998].

Fire refining is achieved by first blowing air through the molten metal to oxidise impurities and remove final traces of sulphur producing a small amount of slag. A source of reducing agent, such as natural gas or propane, is then added to reduce any copper oxide formed. Ammonia may

also be used as a reductant but has been reported to increase NO_x levels [tm215, Mining Engineering July 1999]. Historically wooden poles or logs were used as the source of reductant (and are still used in a small number of cases) and the process is therefore termed "Poling". Several installations use an afterburner to treat the gases during the poling stage. In primary and some secondary smelters cylindrical rotary furnaces (Anode Furnaces) are used for fire refining. These furnaces are similar to the Peirce-Smith converter and use tuyeres for gas additions. They are charged with molten copper. Some secondary processes use a reverberatory furnace with lances for air additions, they are fed with converter copper and copper scrap. Some reverberatory furnaces are tiltable and are fitted with tuyeres.

The Contimelt system is also used for fire refining when the feed is solid and needs to be melted first. During semis production, fire refining is also sometimes performed. Combinations of hearth shaft furnaces (for batch-wise melting) and rotary furnaces (for batch-wise reduction) are also used. These systems can be applied for primary (blister) and secondary (scrap) materials.

The metal from the anode furnace is then cast into anodes. The most commonly used technique is a casting wheel that comprises a series of anode shaped moulds on the circumference of a rotating table. Molten metal is metered into the moulds to obtain a consistent anode thickness and the wheel rotates taking the anodes through a series of water jets to cool them.

As an alternative to the stop-to-cast mould on a wheel system, copper anodes are also produced continuously using a Hazelett twin belt caster. A copper strip with the desired anode thickness is produced. From the strip, anodes can be obtained by shearing into the traditional anode shape or, according to the "Contilanod" system, by casting anode lugs in special side dam blocs spaced in defined intervals in the caster. The pre-formed anode plates are cut off using a plasma torch or special shears. The advantage of the method is the uniformity of the anodes produced; however, the system requires careful maintenance and the operating costs are comparatively higher.

3.1.1.1.4 Electrolytic refining

An electrolytic cell is used consisting of a cast copper anode and a cathode, placed in an electrolyte containing copper sulphate and sulphuric acid. The cathode is either a thin blank of pure copper (starter sheet) or a stainless steel former sheet – permanent cathode plate (Mount ISA process and Noranda/Kidd Creek system) [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm92, Copper Expert Group 1998]]. At high current density and low voltage, copper ions are dissolved from the impure anode and pass into solution from where they are deposited onto the cathode. Copper is removed from the anode to the extent that the remaining anode is still mechanically strong enough to prevent a collapse. The remaining anode is then recycled to the production process, usually the converter, to cool the reaction and recover the copper. When using permanent cathode plates the pure copper deposits can be stripped and then like solid copper cathode plates, melted and cast into the required shape.

During electro-refining other metals contained in the anodes are separated, soluble metals like Ni are dissolved in the electrolyte and insoluble metals like the precious metals, Se and Te form an anode slime that settles in the electrolytic cells. Anode slimes are periodically removed from the cells and the valuable metals recovered (see Chapter 6; precious metals).

A portion of the electrolyte is bled from the system. Copper is eliminated by electro-winning or in some plants, a portion is recovered as copper sulphate. Evaporation, crystallisation and further refining recover nickel as nickel sulphate. The following techniques are used for the treatment and elimination of arsenic: - Solvent extraction; Precipitation during the final copper electro-winning; Precipitation from the 'black acid". In some cases copper arsenate is produced and is converted to copper chrome arsenate for use as a wood preservative.

The removal of impurities during electro-refining is targeted to produce a cathode copper with a quality at least equal or better than the "grade A" quality standard of the London Metal Exchange. In the following table an example is shown of the anode composition and the cathode quality achieved. It should be noted that the level of impurities in the anode affects the cathode quality; the impurity level in anodes also depends on the source of the concentrate or secondary material.

Element	Content in Anode* g/t	Content in Cathode g/t
Silver	600 - 720	9 - 10
Selenium	50 - 510	< 0.5
Tellurium	20 - 130	< 0.5
Arsenic	700 - 760	< 1
Antimony	330 - 700	< 1
Bismuth	60	< 0.5
Lead	990 - 500	< 1
Nickel	1000 - 5000	< 3
Note. *Anode quality depends on raw material contents.		

Table 3.3: Example of impurity removal during electro refining [tm 124, DFIU Cu 1999]

The current trend is for larger cells with a greater number of electrodes to be used in the tank house and for stainless steel cathode formers to be used [tm 92, Copper Expert Group 1998]. A gain in efficiency is seen when these factors are coupled with good quality control of anodes. Quality control is needed to ensure that anodes are straight, flat, have good electrical contact and have been adequately fire refined. Similarly there is also an improvement in cathode quality using stainless steel blanks as less impurities are mechanically carried over and subsequently incorporated into the cathode. These cathode blanks give an increase in current efficiency to 97% or even more. Modern tank houses use a high degree of automation for cathode and anode changes and the stripping cathode deposits from permanent cathode plates [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996]. Mechanically prepared copper starter sheets can also be used instead of stainless steel blanks.

3.1.1.1.5 Slag treatment

The slags produced from the primary smelting with high matte grades and converting stages are rich in copper and are subjected to a number of slag treatment processes [tm 92, Copper Expert Group 1998]. One process is the use of an electric furnace for the reaction of slag with carbon in the form of coke breeze or the electrodes themselves and for the settling of copper matte that is formed to produce an inert slag. The electric furnaces can be operated continuously or on a batch basis. Converter slag can also be returned directly to the electric slag-cleaning furnace or to the smelting furnace. Alternatively, flotation processes are also used after the slag has been slow cooled, crushed and milled, the flotation concentrate obtained is a copper rich portion and is returned to the smelter. This method is only used where sufficient space is available and the where the tailings can be adequately treated and disposed of.

Electric furnace treatment of smelting furnace slag and separate handling of converter slag by slow cooling and flotation is also practised. Slags from the slag treatment processes are used for civil engineering projects, road construction, river embankment and similar applications as well as shot blasting, they often have properties that are superior to alternative materials.

Other slags rich in copper like the refining slag are normally re-circulated to a prior process stage, mostly converting, or, in secondary smelters, to the smelting stage.

3.1.1.2 The hydrometallurgical route

This process is usually applied to oxide or mixed oxide/sulphide ores at the mine site where there is sufficient space to form the leaching and treatment areas. The process is particularly useful for ores that are difficult to concentrate by conventional means and which do not contain precious metals [tm 55 & tm 56 Outokumpu 1997; tm 137, Copper Expert Group 1998]. Some proprietary processes are in the development stage and these are reported later under emerging techniques.

The hydrometallurgical route involves the crushing of the ore followed by leaching using sulphuric acid, sometimes in the presence of biological species, using heap, vat or agitation processes [tm 137, Cu Expert Group 1998]. The liquor produced from leaching is then clarified and purified and concentrated by solvent extraction. The generic hydro-metallurgical flow-sheet is shown below.

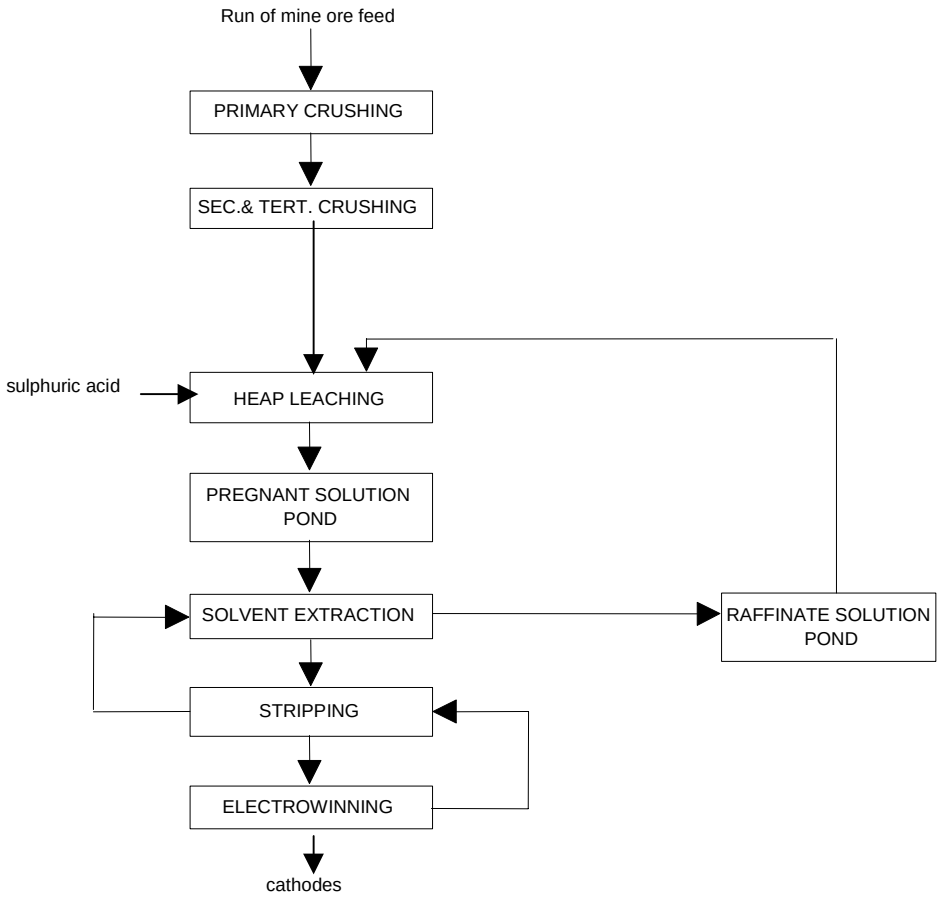


Figure 3.2: Flowsheet of a heap leaching process [tm 140, Finland Cu 1999].

The copper is then removed by electro-winning. The electro-winning process differs from the electro-refining process in the form of the anode. Electro-winning uses an inert anode such as lead or titanium and the metal ions are removed from the solution and deposited on the cathode in the same manner as electro-refining. Cathodes are then stripped in the same way if permanent cathode blanks are used. The electrolyte is circulated through a series of cells and finally is depleted of copper. Electrolyte is then returned to the solvent extraction circuit. Some electrolyte is normally bled for the control of impurities, which might have been carried over during solvent extraction.

3.1.2 Secondary production

Secondary copper is produced by pyro-metallurgical processes. The process stages used depends on the copper content of the secondary raw material, it's size distribution and the other constituents [tm 92, Cu Expert Group 1998; tm 124, DFIU Cu 1999]. As in primary copper, the various stages are used to remove these constituents and to recover metals as far as possible from the residues that are produced.

Secondary feed material can contain organic materials like coatings, or be oily in nature and installations take this into account by using de-oiling and de-coating methods or by correct design of the furnace and abatement system. The aim is to accommodate the increase in combustion gas volumes, destroy VOCs and to minimise the formation of dioxins or destroy them. The type of pre-treatment applied or the furnace used depends on the presence of organic materials, type of feed i.e. copper content and other metals contained and whether oxidic or metallic.

If a furnace such as a converter is used to smelt impure brass scrap to separate the metals contained in it the alloying elements are fumed from the copper to produce black copper and a zinc rich filter dust.

A wide range of secondary raw materials are used and some of them are described in the following table.

Type of material	Cu-content [wt-%]	Sources
Mixed copper sludges	2 – 25	Electroplating
Computer scrap	15 – 20	Electronics industry
Copper mono-sludges	2 – 40	Electroplating
Copper-iron material (lumpy or comminuted) from armatures, stators, rotors etc.	10 – 20	Electrical industry
Brass drosses, copper-containing ashes and slags	10 – 40	Foundries, semi-finished product plants
Red brass drosses, copper-containing ashes and slags	10 – 40	Foundries, semi-finished product plants
Shredder material	30 – 80	Shredder plants
Copper-brass radiators	60 – 65	Cars
Mixed red brass scrap	70 – 85	Water meters, gear wheels, valves, taps, machine components, bearing boxes, propellers, fittings
Light copper scrap	88 – 92	Copper sheets, eaves, gutters, water boilers, heaters
Heavy copper scrap	90 – 98	Sheets, copper punchings, slide rails, wires, pipes
Mixed copper scrap	90 – 95	Light and heavy copper scrap
Copper granules	90 – 98	From cable cominution
Pure No. 1 scrap	99	Semi-finished products, wire, cuttings, strip

Table 3.4: Secondary raw materials for copper production [tm 124, DFIU Cu 1999]

The stages used for secondary copper production are generally similar to those for primary production but the raw material is usually oxidic or metallic and process conditions are therefore varied. Smelting of secondary raw materials therefore uses reducing conditions.

3.1.2.1 Secondary smelting stage

A number of furnaces such as the Blast, Mini Smelter, Top Blown Rotary Furnaces (TBRC), Sealed Submerged Arc Electric Furnace, ISA Smelt, Reverberatory, and Rotary are used for low and medium grade material [tm 27, HMIP Cu 1993; tm 92, Cu Expert Group 1998; tm 124, DFIU Cu 1999]. The type of furnace and the process steps used depends on the copper content of the secondary raw material, it's size and other constituents. The smelting and refining of secondary copper is therefore complex and the type of secondary material, which can be processed is dependent on the particular facilities and furnaces available [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Details of furnaces are given in section 2.

Iron (in the form of irony copper, normal iron scrap, etc.), carbon (in the form of coke or natural gas) and fluxing agents are added to reduce metal oxides if required and the processes are operated to suit the feed material. The fume from the furnaces contains volatile metals and metal oxides such as those from zinc, lead and tin, which can be recovered as refined metal, alloy or oxide and also contains dust, sulphur dioxide, dioxins and VOCs, depending on the raw materials.

The Mini-Smelter is also used for secondary copper production using scrap that contains iron and tin. In this application the iron is the reductant in the fist stage to produce metallic copper and then oxygen is blown into the melt to oxidise iron and the other metals (Pb, Sn) present which are recovered in the slag. The oxidation of the iron content provides the heat to drive the process.

3.1.2.2 Converting, fire refining, slag treatment and electro-refining, processing of pure alloy scrap

Converting and refining furnaces are very similar to those used for primary production and the slag treatment systems and electro-refining processes are the same. The main difference is that converters used for secondary production treat metal and not matte. They use coke as fuel for melting and to make up for process heat deficits while in primary converters the matte provides the necessary process heat [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Secondary converters also oxidise and slag minor elements like iron and separate other metals like zinc or tin by volatilisation. They produce a converter copper in a quality that suits fire-refining. The heat of reaction when air is blown into the converter is used to volatilise metallic components, slagging agents are used to remove iron and some lead. Fire refining furnaces are used also to melt higher grade scrap. The comments made about potential fugitive emissions also applies to the secondary processes.

The electro-refining slimes and spent solutions are also sources of precious metals and other metals such as nickel. These are recovered in the same manner as those from primary production.

Copper alloys such as bronzes and brasses are also used as secondary raw materials in a number of processes. If impure or mixed with different other alloys they are processed in the secondary smelting and refining circuits as described above.

The pure alloy is used directly for semis fabrication. Induction furnaces are used to melt the clean material followed by casting into shapes suited for the further fabrication step. Charge analysis and control is practised to produce the desired alloy without major additions of virgin metal. Zinc oxide can be collected from the filter dust.

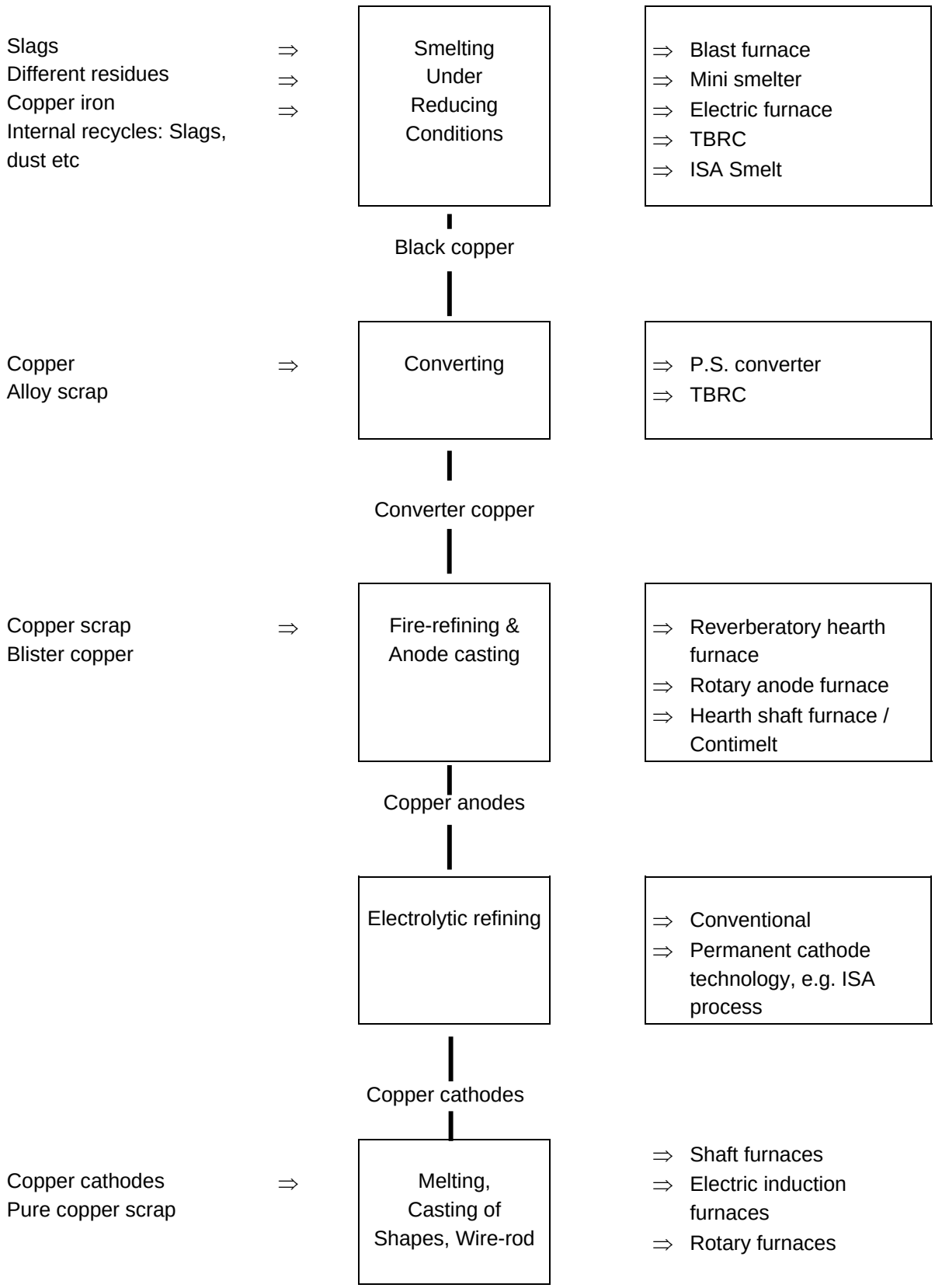


Figure 3.3: Generic flow sheet for secondary copper production

The pure alloy is used directly for semis fabrication. Induction furnaces are used to melt the clean material followed by casting into shapes suited for the further fabrication step. Charge analysis and control is practised to produce the desired alloy without major additions of virgin metal. Zinc oxide can be collected from the filter dust.

Depending of the type of feed materials in some plants a flue dust is produced in the first stage that is rich in zinc and lead, for example during blast furnace smelting of lower grade material. These dusts contain up to 65% combined zinc and lead and are a feed material very suited to be processed in the Imperial Smelting Furnace for the production of lead and zinc.

3.1.3 Tin

Tin is recovered from the residues produced during some of the secondary copper refining processes, from the de-tinning of coated steel cans and from ores. At the time of writing there is no production of tin in EU directly from ores.

At one secondary copper smelter, a second reduction stage is used [tm 92, Cu Expert Group 1998]. Lead and tin are reduced with scrap steel or tin cans in a TBRC. Lead/tin scrap, slag and residues are added and a tin/lead alloy is produced. The alloy passes to a shaking ladle to remove residual copper, nickel and silicon and the decopperised alloy is then treated in a three stage vacuum distillation system to separate tin and lead. The tin is refined by crystallisation before the second vacuum distillation stage.

Another method practised in other copper smelters uses the flue dust from the secondary copper converter (sometimes also from the blast furnace) as feed material. Under reducing conditions zinc is volatilised and recovered as oxide while lead and tin are produced in the form of an alloy.

Steel scrap is de-tinned by either electrolytic or chemical leaching processes using caustic soda and sodium nitrite [tm 9, HMIP-Sn 1993]. In the latter case, ammonia is released (0.048 kg per kg of tin). Tin is dissolved and then recovered by electrolysis, the tin is removed from the cathodes by dipping in a molten bath of tin. Ingots or tin powder are produced and these are used to produce a range of alloys and coating materials.

Tin is melted in kettles similar to those used for lead and alloys are produced. Scrap tin is also recovered in the melting processes. The most common range of alloys is known as solders and they use lead as the alloying material. Other melting furnaces are used but temperature control is not as easy.

Tin is refined using a number of processes. Electrolytic refining using steel cathodes is carried out and a pyro-metallurgical refining process can also carried out in a similar manner to lead refining. In the case of tin refining, iron is removed by liquation, copper is removed by the addition of sulphur and arsenic or antimony are removed by the addition of aluminium or sodium.

3.1.4 Wire-rod production

Wire-rod is manufactured from high purity electrolytically refined copper cathodes thus ensuring that trace impurities, which may affect conductivity, annealability and hot shortness, are minimised. Attention is paid to controlling the furnace conditions to minimise oxygen absorption with the metal. The following processes are used [tm 117, Copper Expert Group 1998]:

3.1.4.1 Southwire process

Shaft furnaces are used for melting copper cathodes and other pure copper scrap material. Melting rates of up to about 60 t/h are in use.

The feed materials are melted by natural gas, propane or similar fired burners arranged in rows around the furnace shell. The fuel is burnt under closely controlled combustion conditions to maintain a slightly reducing atmosphere (less than 0.5 to 1.5% of CO or H_2) in the areas where the gases are in contact with the copper to minimise the oxygen content of the copper. This is achieved by independent control of the fuel/air ratio for each burner with monitoring of the CO or H_2 content of the combustion gases from each burner in turn.

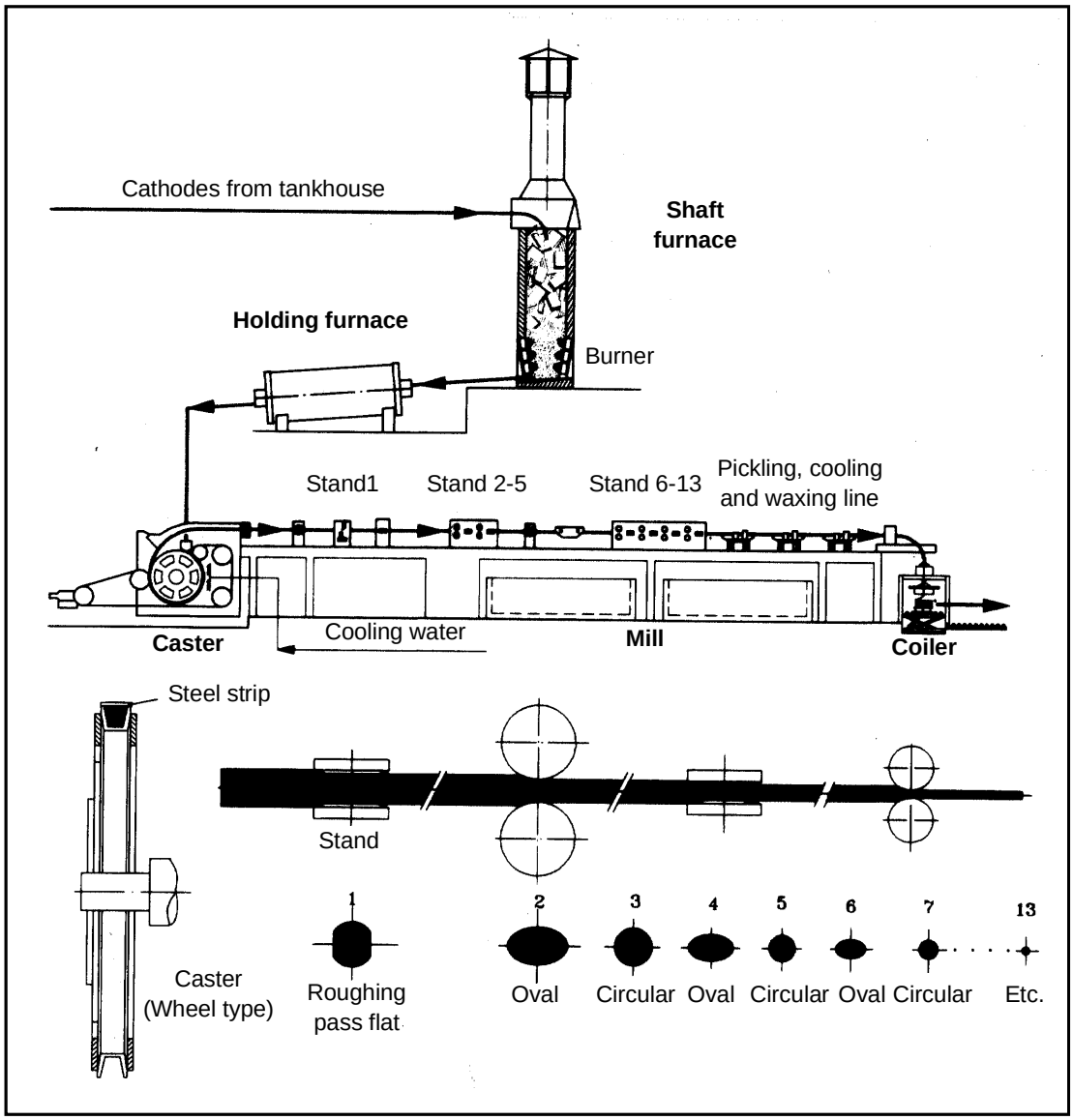


Figure 3.4: Example of the Southwire process
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Gases from the furnace are cooled and dust is removed using fabric filters. After-burning can also be used to destroy CO if the concentration is high.
Molten copper is discharged from the base of the shaft furnace and flows to a cylindrical holding furnace for temperature adjustment and balancing of the metal and for metallurgical treatment. Natural gas fired burners are provided to maintain the temperature of the molten cooper and a reducing atmosphere in the launders. The holding furnace, which is also natural

gas or similar fuel fired, serves as a reservoir to provide a constant flow of metal to the casting process and, if required, can be used to superheat the metal.

Molten copper flows from the holding furnace via a tundish equipped with flow control to the casting wheel. A water-cooled, steel band encloses over half of the circumference of the wheel, forming the casting cavity in which the molten copper solidifies to form a trapezoidal cast bar ranging between 5000 and 8300 mm². Acetylene, burnt with air is used to produce a soot dressing for the casting wheel and steel band. After being levelled and shaved, the cast bar is fed by pinch rolls to a rolling mill consisting of a roughing section and one finishing section which reduces the bar to its final diameter. A mineral oil emulsion or synthetic solution in water is used as a rolling fluid.

3.1.4.2 Contirod process

A shaft furnace as described above is used to melt copper. Molten copper from the furnace flows via a launder equipped with siphons into a rotating, gas heated holding furnace. The copper then flows to the pouring funnel, which automatically controls the feeding rates to the caster [tm 117, Copper Expert Group 1998].

The twin belt Hazelett casting machine is used [tm 124, DFIU Cu 1999]. The two belts are cooled by a continuous film of water that moves at high speed along the length of their surface. The side blocks are automatically cooled in a specially designed cooling area located on the return strand of the loop. Depending on plant size, cast bar area can range between 5000 mm^2 and 9100 mm^2 and production capacities between 25 and 50 tonnes per hour. The rectangular bar is cooled, the four corners are milled to remove any flash and then enters a rolling mill comprising alternative horizontal and vertical passes to produce a final product. A mineral oil emulsion or synthetic solution in water is used as a rolling fluid.

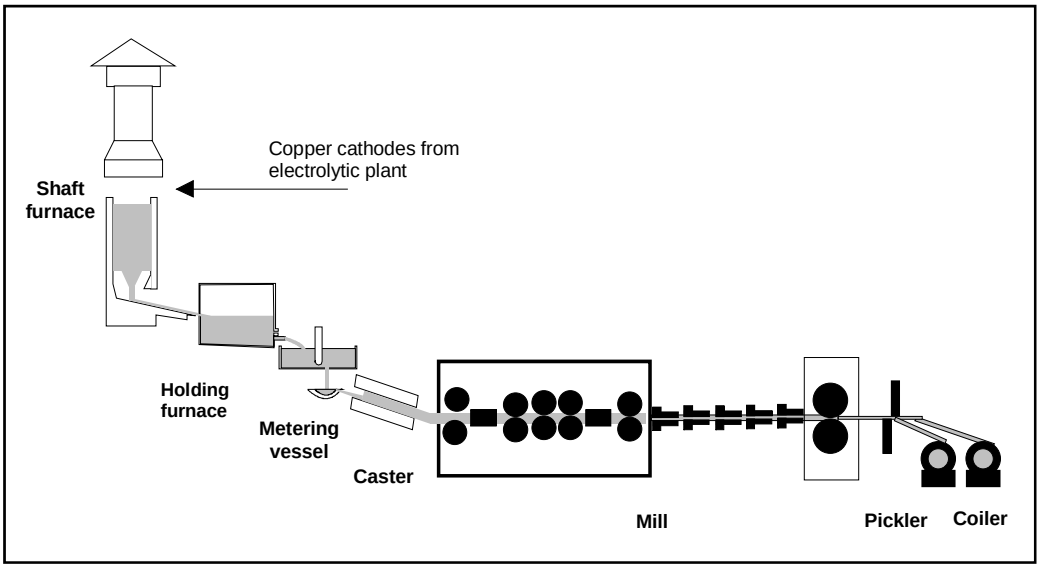


Figure 3.5: Example of the Contirod process
[tm 124, DFIU Cu 1999]

3.1.4.3 Properzi and Secor processes

The continuous Properzi and Secor processes are similar to the Southwire concept with variations in casting geometry [tm 117, Copper Expert Group 1998]. The features described for the Southwire process are also valid for these two copper wire-rod fabrication systems.

3.1.4.4 Upcast process

Copper is melted in a channel induction furnace. The melt is transferred in batches into an induction holding furnace. For small production capacities a single combined melting-holding furnace may be sufficient [tm 117, Copper Expert Group 1998].

The Upcast withdrawal machine is located above the holding furnace. Water cooled graphite dies are submerged a certain depth into the melt and the molten copper runs continuously into the dies where it solidifies and is drawn up to the pinch rollers. The solidified wire rod is pulled upward by the pinch rollers.

3.1.4.5 Dip Forming process

The preheated feed material is discharged into a channel induction-melting furnace. Copper passes to the holding furnace and crucible that is attached to the holding furnace. A mother rod, 12.5mm diameter, is drawn through an inlet die at the base of the crucible. Drawing the core wire through the metal pool and controlling the final diameter through the upper die increases the diameter. The cast rod is directed via dancers to a three-stand rolling mill producing 8.0mm and 12.5mm rod [tm 117, Copper Expert Group 1998].

3.1.5 Production of semi finished products of copper and copper alloys

Copper and copper alloys are melted continuously or in batches and cast for the production of shapes suited to the further fabrication step. The cast products are precursors for a variety of materials such as sheets, strips, sections, bars, rods, wires and tubes. Generally the following routes are taken [tm 117, Copper Expert Group 1998].

1. Billets are mostly made from copper and copper alloys for the production of tubes or sections and rods.
2. Slabs and cakes are cast from copper and copper alloys for the production of sheets or strips.
3. Special processes are applied for specific products from copper and copper alloys: Upcast process for wires and tubes, horizontal continuous casting for strip and sections, vertical strip casting and roll process for fabrication of copper tubes.

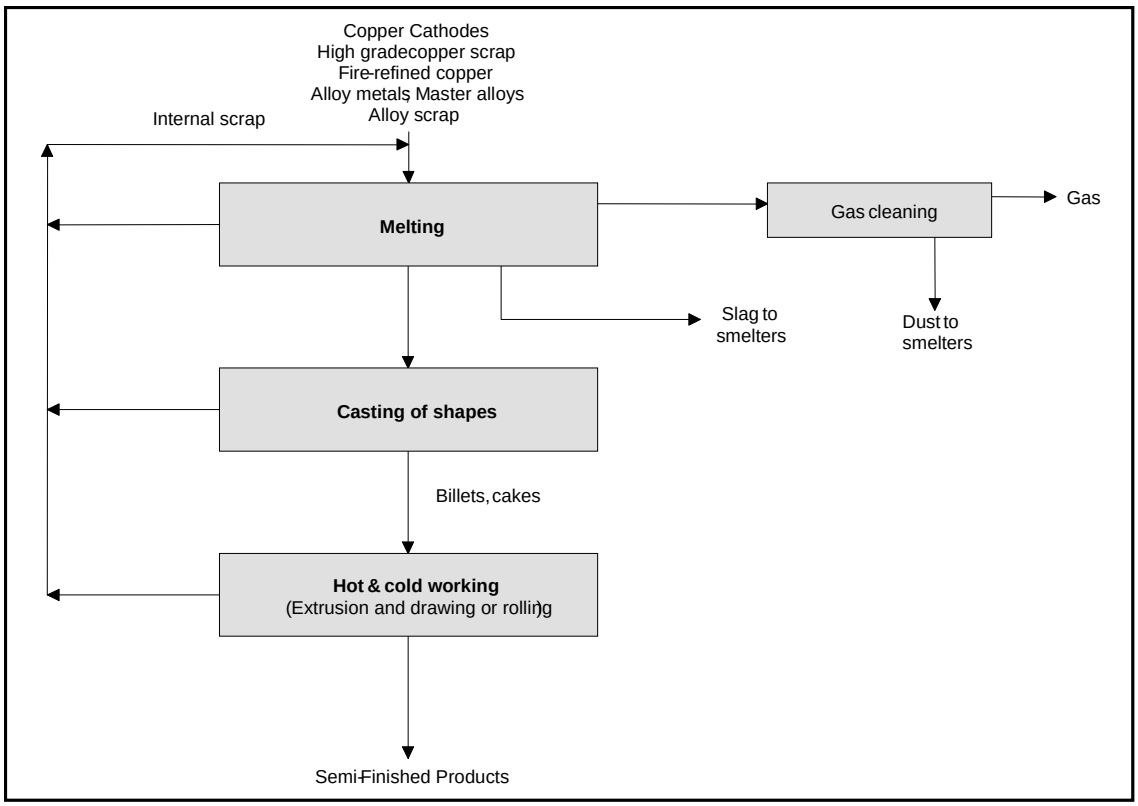


Figure 3.6: General flow-sheet of semi-finished product fabrication [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.1.5.1 Melting processes

Copper or copper alloys can be melted in batches in an electric or induction furnace. When high melting rates are required copper is also melted continuously in a shaft furnace. Crucible or reverberatory furnaces are also used for melting and fire refining copper. The fume collection and abatement systems are chosen according to the raw material and the degree of contamination present. The gas collected from electric furnaces is normally cleaned in cyclones followed by fabric filters. For gas fired shaft furnaces the control of the burners is a critical factor to minimise the CO content of the gases emitted. An afterburner followed by heat recovery systems are in use if the CO content is high enough (e.g.> 5% CO); fabric filters are also used for de-dusting in shaft furnaces.

Copper cathode and copper and alloy scrap is used as the raw material and is normally stored in open bays so that the different alloys can be blended to produce the final alloy. This pre-blending is an important factor to reduce the time taken in preparing the melt, which minimises the energy used and reduces the reliance on expensive Master Alloys. With induction furnaces scrap is cut into small sizes to improve melting efficiency and allow easy deployment of hoods etc.

Raw materials are also brasses or copper turnings and borings and in this case are coated with lubricants. Care is taken to prevent oil leaking from the storage area and contaminating ground and surface water. Similarly swarf dryers or other furnaces and solvent or aqueous de-oiling methods are used to remove lubricants and other organic contamination.

When brasses or bronzes are melted, zinc is fumed from the furnace, good control of the temperature can minimise this. Fume is collected in the gas extraction system and removed in a

fabric filter. The zinc oxide is normally recovered. A degree of fire refining is also carried out and the resulting fumes are taken into account in the design of the fume collection and abatement systems.

3.1.5.2 Casting

Normally molten metal from the furnace or holding section can be cast continuously or in batches [tm 117, Cu Expert Group 1998]. Continuous casting uses either vertical or horizontal modes but discontinuous casting normally uses the vertical mode. Upcast techniques are also used. Billets and cakes/slabs are produced and are processed further.

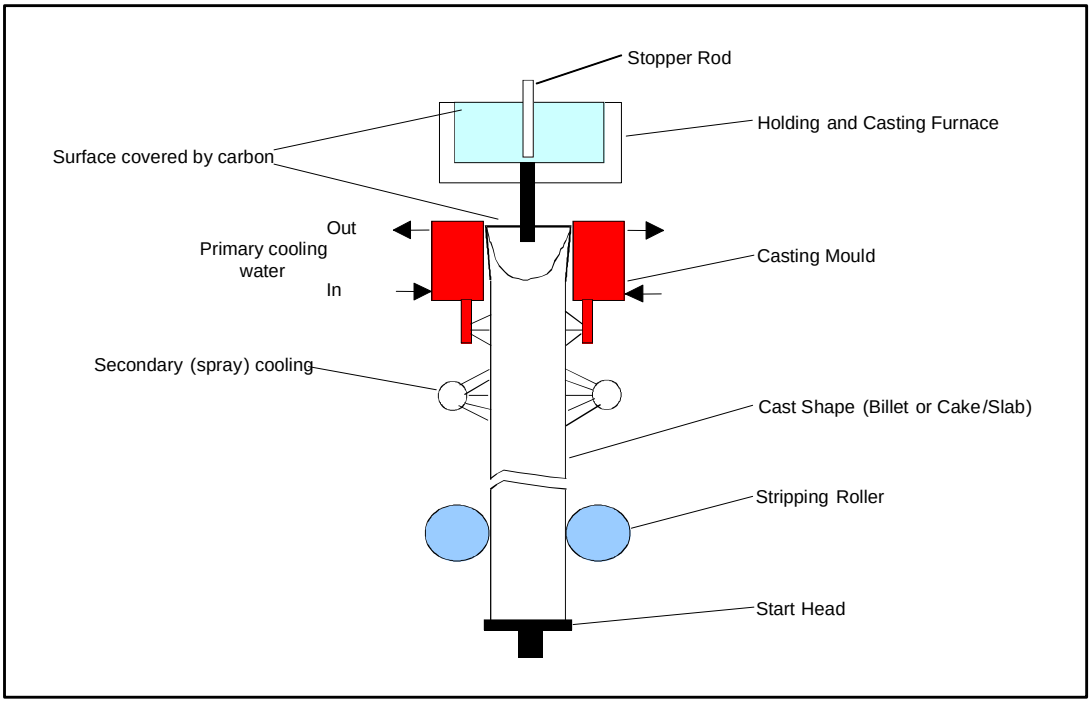


Figure 3.7: Principle of continuous or semi-continuous casting [tm 124, DFIU Cu 1999]

In the case of the production of billets, slabs or cakes, metal is melted and passes via a holding furnace into a vertical or horizontal billet caster. Sections of billets are sawn off for further fabrication.

Special processes are applied for specific products from copper and copper alloys: Upcast process for wires and tubes, horizontal continuous casting for strip and sections, vertical strip casting and roll process for fabrication of copper tubes.

3.1.5.3 Fabrication of tubes, sections and rod

Billets of copper or copper alloy are preheated and extruded and drawn into tubes with a variety of diameters and thickness in a number of "passes". The drawing machines use a variety of oils and soaps as lubricant that contaminates the tubes and off cuts. The products are normally annealed and degreased before transport and the off cuts are de-oiled in a furnace or other de-greasing process before being returned to the furnace for melting.

Copper tubes may be also produced utilising an extrusion press with piercer in which billet sections are extruded to tube shell pieces; the tube shell pieces are then rolled in a breakdown roller (Pilger mill) and finally drawn to size in drawing blocks. The oil utilised (in small quantities) for the drawing operations is neutralised in in-line degreasing/pickling systems often connected with the annealing section.

Products are annealed in a variety of furnaces under reducing conditions using as protection gas "exogas" or hydrogen/nitrogen mixtures.

3.1.5.4 Fabrication of sheets and strips

Slabs/cakes of copper or copper alloy are the start material for the fabrication of sheets and strips. The material is preheated in gas or oil fired furnaces, hot and cold rolled and then sent to the finishing operation, which includes re-rolling, cutting to length and width. Surface milling, annealing, pickling, washing and drying are required as intermediate steps to produce high quality strips and sheets [tm 117, Copper Expert Group 1998].

Hot rolling is usually done with a dual rolling mill equipped with benches up to 200 m and a final coiling device. The cooling water for the rolls has small amounts of lubricant added for improving the attachment to the steel rolls. The vapour generated is vented and the vent gas is de-misted prior to release to atmosphere.

Further cold rolling operations are then performed. Cold rolling results in a hardened metal. In most cases the coil is annealed prior to cold rolling. Annealing is done under reducing conditions to avoid oxidation. A protection gas "exogas" or nitrogen/hydrogen mixtures are used. Exogas is produced at site from natural gas in a special reactor, which is indirectly fired. N_2 and H_2 are purchased and stored at site in special tanks. The N_2/H_2 protection gas mixtures are produced from the storage tanks by mixing the components in the ratio required. For annealing before cold rolling bell type furnaces are used with electric heating or indirectly fired by natural gas or fuel oil. Tower type furnaces are applied for intermediate annealing of pre-rolled coils.

The sheet thickness is further reduced by stepwise cold rolling operations on different reversing mills. For cold rolling different types of mills called Duo, Quarto, Sexto, Sendzimir (12 rolls) are used. Rolling mill designs as single-stand which are combined to an in-line multi-stand rolling mill are also applied. It depends on the thickness of the sheet on the coils and on the finishing status the coil has already been reached which combination of the different types is applied.

During cold rolling an emulsion or oil is used for roll protection. Therefore, the roll stands are vented and the ventilation gases are cleaned by mechanical filters, wet electrostatic precipitators or scrubbing. The emulsion and the oil is cleaned from metal and cracked oil particles are removed by paper or textile band filters.

Hot rolling	
Type of mill	Mainly Duo
Dimensions start	250 – 130 mm thickness, 450 – 1000 mm width
Final dimensions	15 – 12 mm thickness, 450 – 1000 mm width
Temperature	750 – 800 °C
Rolling force	~ 10 - 12 kN/mm sheet width
Surface milling	0.3 – 0.7 mm cutting of both surfaces
1st Cold rolling	
Type of mill	Mainly Quarto
Rolling force	~ 15 – 20 kN/mm sheet width
Dimension reduction and rolling speed	Reduction 15 mm to 4 mm thickness in multiple passes, speed 100 - 200 m/min
Conversion ratio	70 - 80%
Annealing*) (re-crystallisation)	
Temperature	550 – 600 °C
2nd and final rolling	
Type of mill	Mainly Quarto, alternatively, depending on sheet thickness, Sexto or stands with 20 rolls are used
Rolling force	~ 2 – 10 kN/mm sheet width, depending of type of mill used
Rolling speed	Reduction 4 to 1 mm: 300 – 500 m/min, multiple passes Reduction 1 to 0.1 mm: 500 - 1000 m/min, multiple passes
Cutting of sheets to strips	
Type of equipment	Longitudinal strip cutting machine
Note. *Annealing is required after every conversion ratio of more than 70 - 80%. Annealing temperatures selected depending of material properties to be achieved.	

Table 3.5: Typical data for a process to produce brass strip [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.1.6 Copper and copper alloy ingots

Ingots of copper or its alloys are produced for the foundry industry using a fixed mould casting process. A wide variety of alloys are produced with other metals such as Ni, Sn, Zn Al etc.

The production of ingots requires the production of an accurate alloy composition. This is achieved at the raw material reception and storage stage by segregation and sorting. Old scrap is normally stored in open bays so that the different alloys can be blended to produce the final alloy. Pre-blending is an important factor to reduce the time taken in preparing the melt, which minimises the energy used and reduces the reliance on expensive Master Alloys. Copper or copper alloys can be melted in batches in rotary or induction furnaces. Rotary furnaces are normally used for dirtier scrap, oxy-fuel burners are used frequently. Fluxes can be added to separate unwanted components in particular iron and the slag is tapped separately from the metal. The yield of metal ranges from 70 to 97% but depends on the raw materials used [tm 106, Farrell 1998].

The fume collection and abatement systems are chosen according to the raw material and the degree of contamination present. Access to an induction furnace for charging and tapping

means that a movable hooding system is used. The hoods are robust so that they can withstand some mechanical impact. The gas collected from induction furnaces is normally cleaned in cyclones followed by fabric filters. An afterburner followed by a heat recovery system can be used for cases where there is organic contamination, alternatively the furnace combustion control system should be able to accommodate the combustion of contaminants.

When brasses or bronzes are melted, zinc is fumed from the furnace, good control of the furnace temperature can minimise this. Fume is collected in the gas extraction system and is usually removed in a fabric filter. The zinc oxide is normally recovered. A degree of fire refining is also carried out to adjust alloy composition and the resulting fumes are taken into account in the design of the fume collection and abatement systems.

The furnace melt is sampled and analysed and final alloy adjustments made. Metal is then tapped in to covered launders that feed a chain of ingot moulds. The moulds are normally treated with a mineral to prevent sticking and oil fume is produced. This can be collected and burnt.

Cooled ingots are stacked, bound and stored in the open in the form of pallets.

3.1.6.1 Master alloys

The furnace charge is normally pre-adjusted to suit the alloy to be used but molten metal can be transferred to a ladle or holding furnace so that alloy composition can be finely adjusted before casting. Master alloys such as CuP, CuNi, CuZnPb, CuBe etc are used for this purpose. These master alloys are produced in similar furnaces to those described above, the nature of fume and dust from the production of master alloys influences the process control, collection and abatement systems that used. More stringent operating and abatement systems are particularly appropriate when extremely hazardous materials such as beryllium are used or when reactive materials such as phosphorus are added to produce an alloy. For example phosphor copper master alloy is made in the following way: -

Two furnaces (induction furnaces are commonly used) are operated in series. Copper is melted in the first furnace and transferred to the second where molten phosphorus is injected by a lance to form the alloy. The rate of injection is controlled to minimise phosphorous pentoxide fume particularly during the final stages when the metal is approaching saturation (< 14%P). The phosphor copper is then tapped into moulds. Phosphorous pentoxide fumes continue to be emitted as the alloy cools if the phosphorous content is too high.

Phosphorous pentoxide is very hygroscopic and as a consequence the fume cannot be filtered using a conventional fabric filter as the fume will absorb moisture and coat the bags with phosphoric acid. Conventional wet scrubbing has a limited effect as the fine fume forms a fine mist and fails to contact the scrubbing medium. Effective reduction of the concentration of phosphorus compounds in the gas stream can be achieved by using high-energy venturi scrubbers or fibrous mat filters. In theory a weak acid could be produced for further processing but this is difficult in practice.

3.1.7 Pickling operations

Wire, tube, strip and some other materials are pickled to produce a bright finish before packing or, in the case of copper wire, to remove oxide from the surface prior to wire drawing. Sulphuric acid solutions are used and sometimes a mixture of dilute sulphuric and nitric acids are used. In the latter case nitric fumes can be emitted if higher strength acids are used.

3.1.7.1 Non acid pickling of copper rod

This process operates in a sealed circuit. Rod can be pickled in an in-line system that consists of a compartmentalised horizontal steel pipe. A 2.5% to 3.5% solution of isopropanol alcohol (IPA) in water is used. The process of converting the cuprous oxide scale with alcohol to form copper (partly left on the rod), is known as the Burns process [tm 117, Cu Expert Group 1998]. In copper wire rod fabrication normal practice is to recycle the solution to pickling, after copper sludge removal by settling or filtration; the IPA concentration is adjusted as required.

After pickling, the rod is dried using compressed air. Then it is given a coating of wax, applied as a fine spray of a 4% wax emulsion, which prevents oxidation of the surface of the rod. The rod is down coiled on to wooden pallets and compacted strapped and wrapped in plastic sheet.

3.1.7.2 Acid pickling of copper rod and semis of copper and copper alloys

a) Copper wire rod

Acid pickling of copper wire-rod uses a compartmentalised horizontal stainless steel pipe [tm 117, Cu Expert Group 1998]. In a first stage the rod is pickled with diluted sulphuric acid; then the residual acid is washed in several stages of from the rod surface by water sprays followed by drying using compressed air and coating by wax.

Alternatively, after partial cooling in a long water-filled tube, the rod is formed into spirals corresponding to the diameter of the coil. These spirals are spread onto a roller table where the temperature is reduced to 20 ºC by water sprinklers. An acid-resistance alloy conveyor carries these spirals into the pickling tanks where the rod is pickled with a 20% sulphuric acid solution. The acid lay pickling system ensures a perfect removal of all oxides form the rod surface. The loops are then washed with rinsing water and finally protected by a wax solution.

Electro-winning, to recover the copper dissolved by the pickling acid is used or the wash solution also may be transferred as make-up to a tank-house at the same site or treated by ion exchange.

b) Semis of copper and copper alloys

Surface pickling of sheets and strips is usually performed with sulphuric acid (8 - 10%) but for some special alloys, mixtures of sulphuric and nitric acids are used in continuous lines or automatic systems. Gas cleaning is used to remove nitric acid fumes. The acid is changed from time to time in order to ensure that surface quality is not affected.

Spent acid is sent for treatment and recovery of metal in internal or external treatment plants. The pickling systems are vented for worker protection. The products are rinsed and the rinse water is sent for treatment, sludges are recycled if possible. For surface degreasing of rolled products, detergents containing water are used. The spent water is cleaned by ultra filtration.

3.2 Present Emission and Consumption Levels

The main environmental issues of the refined copper industry are air and water pollution [tm 28, WRC 1993; tm 210, Copper Expert Group 1999]. The facilities generally have their own wastewater treatment facilities and wastewater recycling is usually practised. Most potential wastes are reused.

Some local aspects, like noise, are relevant to the industry.

Due to the hazardous nature of some solid and liquid waste streams, there is also a significant risk for soil contamination unless they are stored and handled correctly.

Fugitive emissions can be highly significant. Measurements have been carried out at one major copper smelter producing primary and secondary copper. The results clearly show that fugitive emissions predominate even after improvements were made to secondary fume capture systems [tm 161, Petersen 1999]. In this example the dust loads that were measured are as follows.

	Dust emission kg/a	
	Before additional secondary gas collection (1992)	**After additional secondary gas collection (1996)***
Anode production t/a	220000	325000
Fugitive emissions		
Total Smelter	66490	32200
Smelter roofline	56160	17020
Primary smelter stack emissions		
Smelter/acid plant	7990	7600
Stack-secondary hoods	2547	2116
Note. * Emissions after an investment of 10 million Euros to give an improved fugitive gas capture and treatment system. Additional energy = 13.6 GWh/a		

Table 3.6: Comparison of abated and fugitive dust loads at a primary copper smelter [tm 161, Petersen 1999]

3.2.1 Energy usage in copper production

Copper production requires energy in most stages, the energy use of the electrolytic process is most significant [tm 26, PARCOM 1996]. The production energy (nett) requirement for a number of processes using copper concentrate is in the range 14 – 20 GJ/t of copper cathode [tm 210, Cu Expert Group 1999]. The exact figure depends mainly on the concentrate (% S and Fe), but also on the smelting unit used, the degree of oxygen enrichment and the collection and use of process heat. Comparative data based solely on the type of smelter are therefore liable to inaccuracies. The utilisation of the energy content of the concentrate is more important and smelters that achieve autogenic operation have lower energy use.

The energy consumed by the electro-refining stage of copper production is reported to be 300 - 400 kWh per tonne of copper [tm 137, Cu Expert Group 1998]. The type of blank cathode used (stainless steel or copper) mainly influences the efficiency of tank house [tm 92, Cu Expert Group 1998] and this can range from 92 to 97% in terms of current efficiency.

3.2.2 Emissions and consumption data

The main sources of emissions and consumption for the production of copper are as follows: -

3.2.2.1 Primary copper input and output

The input and output data for a primary smelter depends on the copper content of the concentrate, the concentration of other metals (As, Se, Hg, Ag, Au etc) and the use of copper scrap or other copper containing material in the various parts of the process.

The following diagram illustrates the inputs and potential outputs from a typical process to produce primary copper.

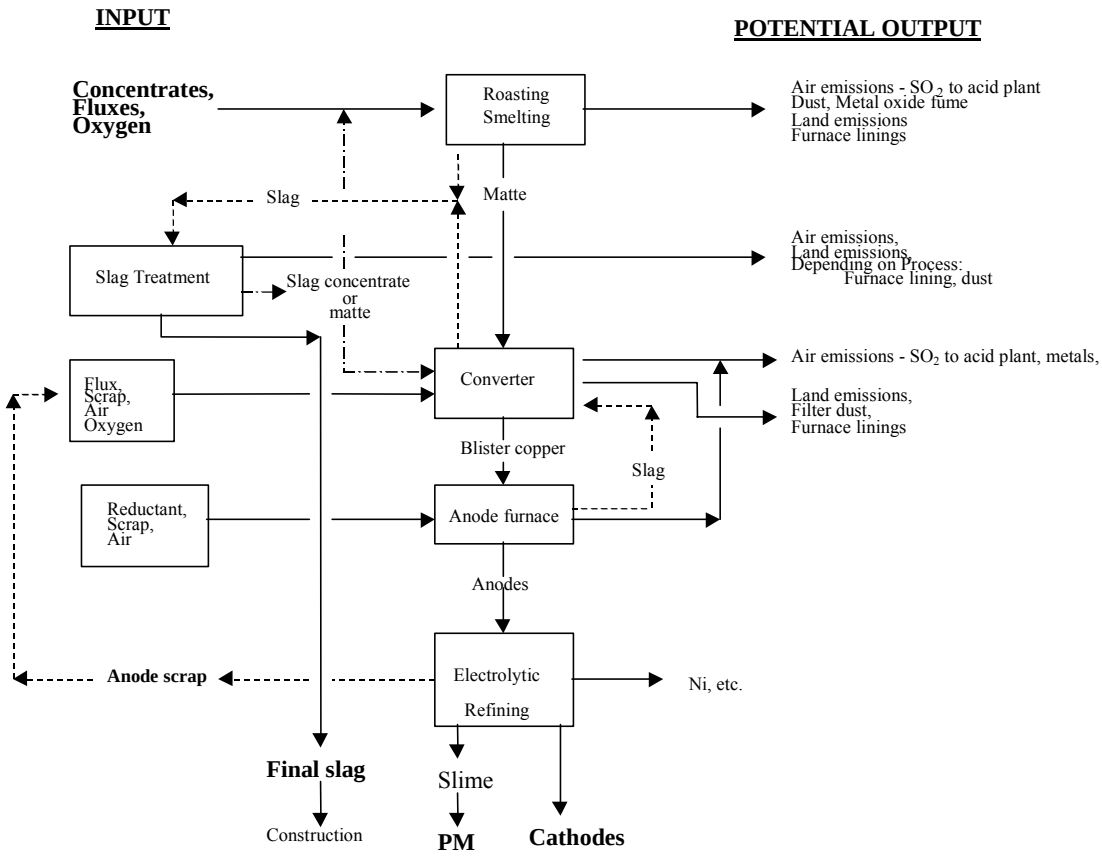


Figure 3.8: Generic input and output diagram for primary copper

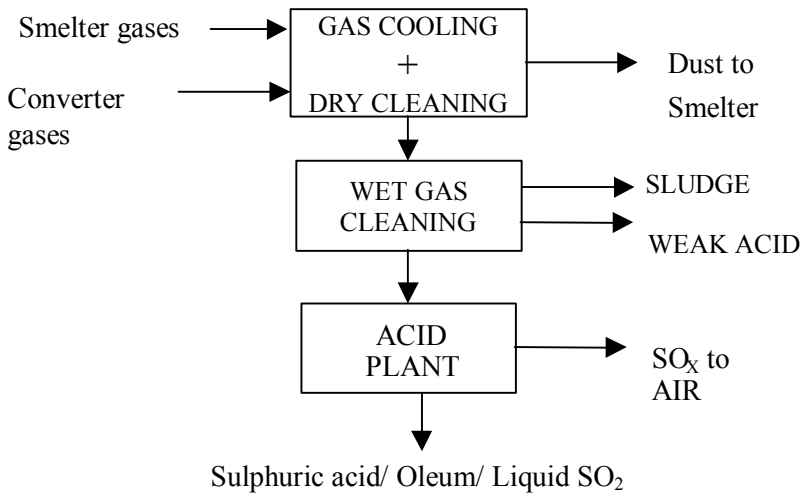


Figure 3.9: Treatment of smelter and converter gases

Some primary copper smelters are integrated with secondary smelting facilities or with the production of lead or zinc oxide dust from mixed concentrates etc. The input and output data is therefore very difficult to compare. Values for a complex process are given below. It should be noted that the main influence on the input and output data is the copper content of the concentrate or other raw material and so there can be variations of the data and comparisons are not significant. The recovery of copper during smelting and refining is more meaningful and is greater than 96%.

Input materials	Quantity [t/a]	Products	Quantity [t/a]
Copper concentrates	690000	Copper cathode	370000
Copper scrap	95000	Copper salts	6500
Shredded material from electronic scraps	1200	Nickel sulphate	1800
External intermediate products	86000	Precious metals	150
		Refined lead	9000
		Sulphuric acid	660000
		Slags	410000

Table 3.7: Example input and output data for a primary copper smelter/refinery [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.2.2.2 Secondary copper input and output

As reported above, secondary raw material can be fed into various parts of the secondary processes depending on the purity, content of other metals and degree of surface contamination. The degree of organic contamination affects the potential emissions and in several process stages afterburners are used to destroy organic components such as dioxins depending on the degree of organic contamination present. The following diagram shows a generic input and output diagram for secondary copper.

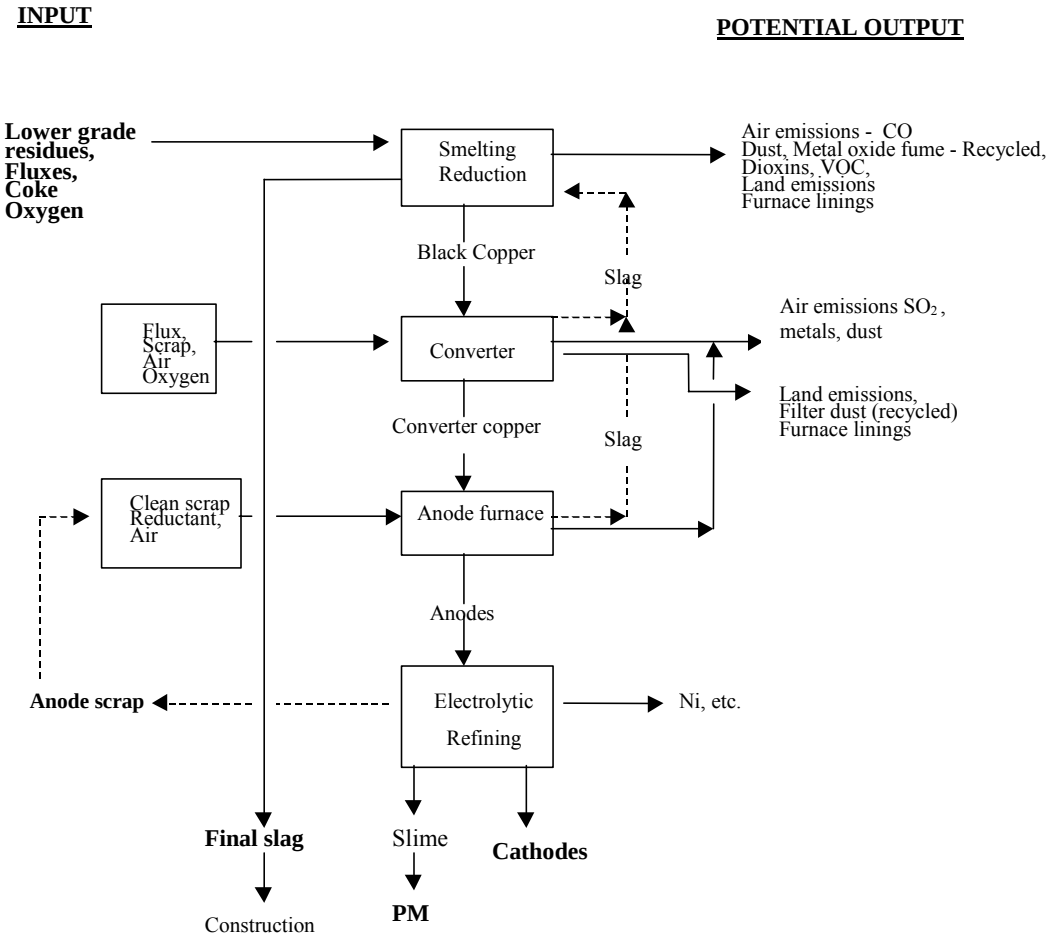


Figure 3.10: Generic input-output diagram for secondary copper smelting

Many residues are recycled within the process and to other associated processes. Producers of non-ferrous metals, for example lead, zinc and tin, use many of the residues as raw materials for their processes. Several sites have incorporated on-site processes to recover other metals from these residues.

The following diagram gives an example of how the production of copper and other metals from secondary raw materials can be a complex, integrated process. The accompanying table also shows the input and output quantities associated with this particular example.

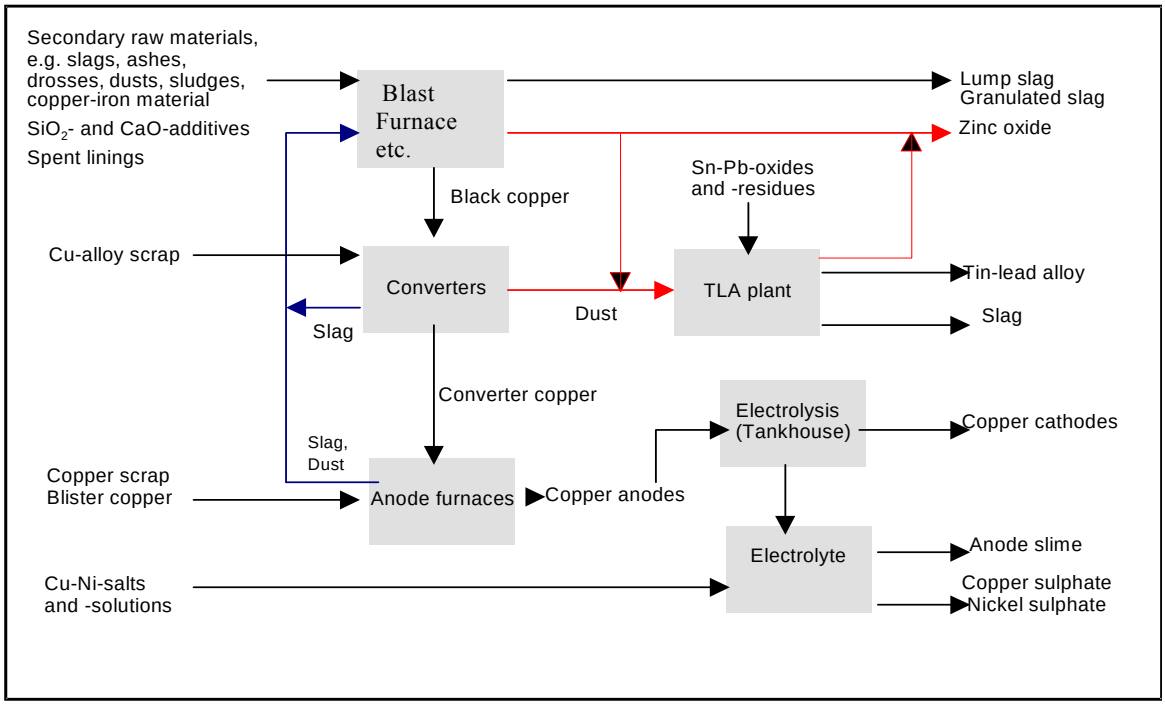


Figure 3.11: Example of an Input–Output diagram from a secondary copper production site with a tin/lead recovery process
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Inputs	Quantity [t/a]	Outputs	Quantity [t/a]
Copper scrap*)	130000	Copper cathodes	176000
Blister copper	20000	Copper sulphate	2200
Copper alloy scrap	35000	Nickel sulphate	2400
External intermediate materials (e.g. slags, dusts, ashes, sludges, sweepings, etc.)	40000	Zinc oxides	9000
Copper-iron material*)	25000	Lead-tin alloys	3700
Limestone	13000	Anode slime	1000
Silica	11000	Slag	80000
Coke	25000		
Coal	15000		
Fuel (oil)	11000		

Note. *) including electronic scrap

Table 3.8: Input-Output data for the above secondary copper process diagram
[tm 124, DFIU Cu 1999]

3.2.2.3 Emissions to air

Dust, metal compounds, organic carbon (which can result in the formation of dioxins) and sulphur dioxide can be emitted to air [tm 124, DFIU Cu 1999]. The potential sources and

relevance of potential emissions to air are shown in the following table and they are discussed later in this section: -

Emission Source	Dust And Metal Compounds	Dioxins	Organic Carbon	Sulphur Compounds
Material Handling	••			
Storage	•			
Drying	•••		•	•
Scrap Treatment	••	••• (secondary)	••• (secondary)	
Smelting	•••	••• (secondary)	•(secondary)	••• (Treated in a recovery plant)
Converting	••	• (secondary)	• (secondary)	••• (Treated in a recovery plant)
Refining	••	• (secondary)	• (secondary)	•
Melting/Casting	• (•• for alloys)		• (secondary) + CO	
Ladle Transfers	•••			•
Electrolysis				
Slag Treatment	••		•CO	
Note. ••• more significant ……..• less significant				

Table 3.9: Significance of potential emissions to air from copper production processes

Oxides of nitrogen are relatively insignificant [tm 24, DFIU 1996] but may be absorbed in the sulphuric acid produced from a primary process; the use of oxygen enrichment can sometimes reduce the formation of nitrogen oxides by the thermal route. This depends on the point where oxygen is added, sometimes a higher concentration of nitrogen oxides is produced due to the increase in temperature, however the gas volume and total quantity is lower. Low NO_x burners can be used. The formation of dioxins in the combustion zone and in the cooling part of the off-gas treatment system (de-novo synthesis) may be possible. The emissions can escape the process either as stack emissions or as fugitive emissions depending on the abatement systems used and the quality of plant maintenance. Stack emissions are normally monitored continuously or periodically and reported by on-site staff or off-site consultants to the competent authorities.

3.2.2.3.1 Carbon monoxide

In addition to the emissions outlined above, the melting processes using furnaces that need to maintain a reducing atmosphere can produce a significant concentration of carbon monoxide. This is particularly the case for the melting of high-grade copper in shaft furnaces in combination with shape casting or production of wire-rod as the products require controlled oxygen level to obtain high conductivity. The process therefore operates under reducing conditions and the carbon monoxide content of the gases can be elevated, typical levels are ~ 5000 mg/Nm^3. The burner control systems that are used can also minimise CO and maintain product quality. CO alarms can also be incorporated into the process. Typical CO production in a shaft furnace used for wire-rod or semis production is 2000 to11000 grams per tonne of copper [tm 117, Cu Expert Group 1998]. In some installations after-burning is used to remove hydrocarbons from the gases when scrap coated with organic matter is processed. CO is also destroyed at the same time and the emissions are reported to be ~ 45 grams per tonne of copper [tm 124, DFIU Cu 1999].

It is possible to predict ground level concentrations of CO and this may be used determine the effect of CO on local air quality (there is a proposed EU AQS for CO) so that further abatement needs can be assessed locally. CO elimination by combustion of the shaft furnace gases with these levels of CO would require additional fuel and so the emission of CO_2 would increase exponentially.

Carbon monoxide is also produced during the operation of the slag cleaning furnace and the blast furnace and in some circumstances can be emitted in the off gases. After burning can be used to remove the CO, giving typical concentrations in the range 10 to 200 mg/Nm^3. There is at least one example where oxygen is lanced into the top of a blast furnace above the reaction zone to provide an after-burning zone in the furnace body. This measure also destroys organic compounds such as dioxins. The electric furnaces used for slag cleaning and reduction processes are normally operated with after-burning either within the furnace or in a special reaction chamber.

3.2.2.3.2 Dust and metal compounds

These can be emitted from most stages of the process. The techniques for dealing with emissions from the handling, storage, drying and treatment stages are covered in Chapter 2 and the application of these techniques should be used to prevent and minimise these emissions.

Direct and fugitive dust emissions from the smelting, converting and refining stages are potentially high. The significance of the emissions is also high as these process stages are used to remove volatile metals such as Zn, Pb some As and Cd from the copper and these metals are present in the gas and partly in the dust.

The primary smelters usually contain dust very well and are effectively sealed to minimise fugitive emissions, concentrate burners or lances are used and are therefore easier to seal. Good maintenance of the furnaces and ducts is practised to minimise fugitive releases and the collected gases are treated in dust removal systems prior to the sulphur recovery processes.

Secondary smelters are more prone to fugitive releases during charging and tapping cycles. These furnaces have large charging doors and the warping and miss-sealing of these doors is a significant factor. The gases that are collected are usually cooled and dust is removed from gas streams by electrostatic precipitators or bag filters. High filtration efficiency is usually achieved and dust concentrations after abatement are in the range < 1 - 10 mg/Nm^3 [tm 210, Copper Expert Group 1999; tm 160, Winter Cu 1999].

Because of the batch type of operation the conversion and refining stages can usually not be as well sealed as the smelting stage. The feeding and transfer of matte, slag and metal is a significant potential source of fugitive fume. More importantly the use of a ladle or boat transfer system can inhibit the effectiveness of fume collection hoods, particularly with the Peirce-Smith or similar style of converters. Various secondary fume collection systems are used to minimise these fugitive emissions and operate very successfully. “Through hood” additions of flux and other material can minimise the rollout time. The production of higher-grade matte reduces the number of ladle transfers and therefore reduces the potential for fume. Fugitive or non-collected emissions are therefore very important. These issues are dependent on efficient and effective primary and in some cases secondary fume collection.

The melting and casting stages used during the production of wire-rod, semis etc. are also potential sources of dust and metals. The production of copper alloys such as brasses results in significant fume (ZnO) at the casting stage and this requires efficient collection. The dust burden is generally low but heat/energy recovery if practicable can be used. Efficient fume collection and fabric filters are usually used [tm 117, Cu Expert Group 1998].

Emissions of metals are strongly dependent on the composition of the dust produced by the processes. The composition varies widely and is influenced a) by the process that is the source of dust and b) by the raw materials that are being processed. For example the dust produced from a scrap converter is totally different to that of a matte converter. The following table shows the measured ranges of metals in dust from a number of copper processes.

Component	Concentrate to matte smelting furnace EP dust	Blast furnace dust	Scrap converter dust	Matte converter EP dust	Electric slag cleaning furnace dust	Anode furnace dust
Pb%	0.1 – 5	5 – 40	5 – 30	2 – 25	2 - 15	2 – 20
Zn%	0.1 – 10	20 – 60	25 – 70	5 – 70	25 - 60	5 – 40
Sn%	0.1 – 1	0.2 – 5	1 – 20	0.1 – 4		
Cu%	5 – 30	2 – 12	2 - 15	10 – 25	0.5 – 2.5	15 – 25
As%	0.1 – 4					0.5 – 10
Ni%	0.1 – 1	0.1 - 1		0.1 - 1		

Table 3.10: Main constituents of dust from copper processes

3.2.2.3.3 Organic carbon compounds

These can be emitted during primary production from the drying stage depending on materials used for ore treatment and the fuel used for drying. For secondary production the most significant sources are from the scrap treatment, smelting and refining stages. The conversion stage for secondary copper is also a potential source if scrap contaminated with organic material is added to the converter and complete combustion is not achieved, this is particularly the case for fugitive emissions. For copper wire-rod and semis production VOC can be emitted if oily material is used as feed and can account for 5 – 100 g per tonne of copper. VOCs may also be emitted from solvent degreasing or solvent extraction processes.

3.2.2.3.4 Dioxins

The organic carbon compounds that can be emitted include dioxins resulting from the poor combustion of oil and plastic in the feed material and from de-novo synthesis if the gases are not cooled rapidly enough. Scrap treatment to remove organic contamination can be practised but more usually afterburners are used to treat the gases produced followed by rapid cooling. In cases where it is not possible to treat the gases from the furnaces in an afterburner they can be oxidised by adding oxygen above the melting zone. It is also possible to identify organic contamination of secondary raw materials so that the most appropriate furnace and abatement combination can be used to prevent the emissions of smoke and fume and the associated dioxins.
It has been reported by the Technical Working Group that in the case of primary smelting and converting, the high operating temperatures destroy organic components and the presence of sulphur dioxide inhibits de-novo synthesis of dioxins. Melting scrap that is contaminated with organic material is also a potential source of dioxins in the semis industry.

Chapter 2 describes some of the factors that influence the emissions of dioxin. The techniques used for abatement of dioxins in this sector include after-burning, controlled gas handling and cooling and effective dust removal; activated carbon absorption is also used.

3.2.2.3.5 Sulphur dioxide

The most significant sources of sulphur dioxide are the roasting and smelting and converting stages of primary copper production using sulphide concentrates [tm 24, DFIU 1991]. Fugitive

emissions are expected but can be collected in several ways [tm 124, DFIU Cu 1999]. Sulphur dioxide can also be emitted from the concentrate drying stage (mainly from the fuel used in the burner) and from the primary refining stages where the blister copper contains 0.03% to 0.1% dissolved sulphur. The concentration in the gas is usually very low and simple scrubbing of the gases is generally used if required.

If not applying partial roasting and calcine smelting to matte in separate units because of special feed material, roasting of copper concentrates is carried out simultaneously with smelting. The use of sealed furnaces for smelting allows the sulphur dioxide to be collected efficiently. All of the smelters in the EU use oxygen enrichment that produces a high sulphur dioxide concentration. This therefore allows the off gas volumes to be minimised and the gas handling system including the sulphuric acid plant to be reduced in size. Very high levels of oxygen enrichment can increase the concentration of sulphur trioxide in the gases passing to an acid plant. This increased amount of sulphur trioxide in the gas from the furnace is absorbed in the scrubbers and increases the amount of weak acid for treatment, other uses or disposal. Contact sulphuric acid plants with 4 or 5 passes are used to convert the gases. In some cases single contact plants are used if there is a low (< 6%) sulphur dioxide content, otherwise double contact plants are used [tm 92, Copper Expert Group 1998]. If required liquid sulphur dioxide can be produced from part of the sulphur dioxide contained in the gas.

The matte conversion stage also produces a significant concentration of sulphur dioxide. There are two potential problems when using batch fed converters such as the Peirce-Smith or similar style of converter. Firstly, the gas collection is not totally efficient and the same remarks apply as those made under dust. Secondly, the sulphur dioxide concentration in the gases varies significantly depending on the stage of conversion and can cause problems with sulphur dioxide removal systems unless they are designed specifically to take account of this variation. These gases are mixed with the steady, more concentrated gases produced by the primary smelter to maintain auto thermal operation of the sulphuric acid plant. Using several converters in a phased sequential operation combining the off gases can also reduce this effect.

Continuous processes such as the Mitsubishi process and the Kennecott - Outokumpu Flash Smelt/Flash Conversion process maintain a high and constant concentration of sulphur dioxide and do not need ladle transfers [tm 67, Kennecott 1997; tm 73, Mitsubishi 1993]. The gas volumes that are produced are consequently lower. This means that the concentration of sulphur dioxide is higher in the effluent gas but the mass is much smaller, at least during gas handling, cleaning and cooling. In the contact plant the SO_2/ O_2 ratio has to be adjusted and the SO_2 concentration diluted down to the maximum tolerable concentration.

After heat recovery and cleaning in EPs the sulphur dioxide in the gas from the smelting stages is converted to sulphur trioxide (SO_3). Sulphuric acids plants in the European Copper Industry have a conversion efficiency reported as 99.5 to 99.8% (excluding start up etc) [tm 92, Copper Expert group 1998]. A very small amount of SO_3 is not absorbed and is emitted together with the residual SO_2 [tm 124, DFIU Cu 1999]. During start up and shut down there may be occasions when weak gases are emitted. These events need to be identified for individual installations, many companies have made significant improvements to process control to reduce these emissions. The height of the chimney used for the acid plant gases usually takes these factors into account to reduce local impact.

Sulphur dioxide may also be present in the gases produced during secondary smelting stages due to the sulphur content of the fuel or raw materials. In some cases scrubbers are used to remove the SO_2 and in one case the gases from an electric furnace (and a Cu/Pb converter) are diverted to a primary copper smelter sulphuric acid plant when certain raw materials are present.

3.2.2.3.6 Nitrogen oxides

The production stages for copper usually rely on high temperatures but are also associated with the use of oxygen. This reduces the partial pressure of nitrogen in the flame and reduces nitrogen oxide formation provided that nitrogen is not present in great amounts in the very hot areas. Typical levels for the emission of nitrogen oxides for secondary copper are reported to be in the range 50 to 500 mg/Nm^3 depending on the furnace and type of operation. For NO_x, the use of highly efficient processes (e.g. Contimelt) requires a balance to be established locally between energy use and achieved value.

Nitrogen oxides from primary processes are mainly absorbed in the sulphuric acid produced. Nitrogen oxides are therefore not a major environmental issue at the installation.

3.2.2.3.7 Summary of air emissions

Process type	Dust g/t of product metal	Sulphur dioxide g/t of product metal	Cu g/t of product metal	Pb g/t of product metal	As g/t of product metal
Primary Cu	160 – 1000	6600 – 16000	30 – 250	7 - 35	3 - 20
Secondary Cu	100 – 1000	500 – 3000	8 – 100	10 - 60	0.5 - 5
Melt shop Semis fabrication			1 – 3.5	0.1 - 1	0.01 – 0.2
Wire Rod Production	20 – 500	10 – 50	12 – 260		

Table 3.11: Specific emissions to air from some primary and secondary processes [tm 124, DFIU Cu 1999; UK Chemical Release Inventory 1998; tm 160 Winter Cu 1999]

Process unit		Dust mg/Nm^3	CO mg/Nm^3	TOC mg/Nm^3
Melt shop	Electric furnace	< 10		< 20
	Rotary furnace	< 10		< 50
	Shaft furnace (ASARCO)	< 10	< 100*	< 20
Rolling mill				< 50
Milling		< 10		
Note. *With afterburner (after-burning depending on type of feed (oil/organic content). Collected emissions only				

Table 3.12: Achievable emissions from a semis fabrication process [tm 124, DFIU Cu 1999]

Process unit		Dust g/t	CO g/t	TOC g/t	PCDD/F µg/t (I-TEQ)
Melt shop	Electric furnace	< 70	-	< 80	< 5
	Rotary furnace	< 50	-	< 11	< 10
	Shaft furnace (ASARCO)	< 12			< 10
	without afterburner		< 10000		
	with afterburner		< 45	< 9	
Rolling mill		-		< 100	
Milling		< 20			
Note. *) After-burning depending on type of feed (oil/organic content) Collected emissions only					

Table 3.13: Specific emissions from a semis fabrication process [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.2.2.4 Emissions to water

Pyrometallurgical processes use significant quantities of cooling water (cooling systems are covered in Chapter 2 and in a separate horizontal BREF on cooling systems). Other sources of process water are shown in the table below. Suspended solids, metal compounds and oils can be emitted to water from these sources. All wastewater is treated to remove dissolved metals and solids. In a number of installations cooling water and treated wastewater including rainwater is reused or recycled within the processes [tm 210, Copper Expert Group 1999]. The potential sources and relevance of potential emissions to water are shown in the following table and they are discussed later in this section

Emission Source	Suspended Solids	Metal Compounds	Oil
Surface Drainage	•••	••	•••
Cooling Water for direct cooling.	•••	•••	•
Cooling Water for indirect cooling.	•	•	
Granulating Water	•••	••	
Leaching (if not closed circuit)	•••	•••	•
Pickling	••	•••	•••
Tank House (if not closed circuit)		•••	
Scrubbing Systems	•••	•••	
Note. ••• more significant ……..• less significant Open leaching circuits and open circuits in tank-houses are not used in the EU.			

Table 3.14: Significance of potential emissions to water from copper production processes

3.2.2.4.1 Suspended solids and metal compounds

These can be emitted from several stages of the process, the most significant can be wastewaters and rinses from pickling operations. The techniques for dealing with emissions from the raw materials handling and storage areas are covered in Chapter 2 and the application of these techniques are used to prevent and minimise these emissions. Surface water can result from either rainfall or from the wetting of stored material to prevent dust formation.

Potential sources of suspended solids and metal compounds are the cooling, granulating and leaching systems. In general these systems are either sealed and the water is re-circulated or are non-contact.

Wash waters, spent electrolyte and process effluents are also produced in the tank houses, pickling lines and from scrubbers. These effluents contain significant quantities of metal compounds in solution and are treated along with liquors bled from the sealed cooling and granulating systems before discharge to water [tm 28, WRC 1993]. System leakage can occur and monitoring arrangements are needed for the pipe work and storage tanks, specifically for pipelines outside the plant and in cases when they in areas without a collection system. Wastewater treatment processes are described in Chapter 2 and the method used depends on the contaminants that are present, the destination of the treated water and local environmental quality.

	Flow [m³/a)	Main components [mg/l]					
		Cu	Pb	As	Ni	Cd	Zn
Process water	72000	0.01-0.2	0.001-0.04	0.01-0.1	0.004-0.15	0.0001-0.1	0.01-0.2
Surface run-off	322000	0.01-0.4	0.005-0.2	0.003-0.07	0.002-0.4	0.0002-0.1	0.03-0.4
Direct cooling water	11300000	0.01-0.25	0.001-0.1	0.001-0.1	0.002-0.06	0.0001-0.003	0.02-0.5
Cooling water (total)	82000000						

Note. Table refers to a combined primary/secondary copper smelter/ refinery complex located at a river close to the sea producing 370000 tonnes of Cu cathode per year.

Table 3.15: Example of the metal content in various waste waters after treatment [tm 124, DFIU Cu 1999]

Substance	Value kg/a
Cu	11
Ni	3
Zn	25
Pb	1
Cr	1
As	0.01
Cd	0.01
Hg	0.01
Sn	1
Note. Effluent discharge 35000m³/a.	

Table 3.16: Annual loads discharged to water from a copper semis production plant [tm 124, DFIU Cu 1999]

Sludges from all of the processes are produced and these are usually sent for controlled disposal, in some cases they are returned to the smelter to recover the metallic fraction.

3.2.2.4.2 Oil

This can be present on secondary raw materials and can be washed from the storage areas. The techniques used for storage are covered in section 2. Waxes and oils are used in the coating and drawing processes associated with the production of rods and other shapes and their presence is taken into account to prevent contamination of water.

3.2.2.5 By-products, process residues and wastes

Some intermediate products generated during copper production may be covered by the Hazardous Waste List (Council Decision 94/904/EEC) shown in section 2.10.1. Most of these materials however contain recoverable quantities of copper and other non-ferrous metals and are therefore used as raw materials in their own right, for example slag from the production of tin from cassiterite is the main source of tantalum and niobium. Flue dusts from all sources can also be reused in the smelting process, to prevent dust formation during handling they are carefully handled, usually in specially designed systems or, already pre-treated for the further processing requirements. Some furnace linings can also be reused as tap-hole mass or in the process and may be incorporated in the slag, in other cases the linings are disposed.

Process Source	Intermediate Product, By-Product, Residue	End Use
Abatement Systems	Filter Dusts. Mercury compounds. Spent catalysts and acid. Sulphuric acid sludges. Weak acid.	Raw Material for Cu (returned to smelter), Pb, Zn and other metals. Raw material for Hg. Chemical Industry. Neutralisation Other uses e.g. leaching, decomposition for SO_2,
Smelter	Slag Furnace linings	To slag furnace or other separation – internal recycle. Recovered or disposed
Converter	Slag	To smelter – internal recycle.
Slag Furnace	Slag	Abrasive, construction material.
Refining (anode) furnace	Slag	To smelter – internal recycle.
Tank House	Electrolyte bleed Anode remnants Anode slime	Ni salts, Cu recovery, acid recovery or other use. Internal recycle: Converter (cooling) or anode furnace. Precious metals recovery.
Melting/smelting	Skimmings and slag	Raw material for metal recovery.
General	Oils	Oil recovery.
Hydro Metallurgy	Depleted electrolyte	Leaching.
Semis Production	Acid pickling solutions and rinses.	Disposal as waste if low in non-ferrous metals or sold for metal recovery.
Rod Production	Acid pickling solutions (if applied).	Recovery in separate electrolytic cell.

Table 3.17: Intermediate products, by-products and residues from the production of copper

Wastes destined for disposal are kept to a minimum and mainly consist of acid slimes from the sulphuric acid plants that are treated and sent for disposal or furnace linings some of which cannot be recovered in the process. In some cases tailings from the processing of smelter or converter slag by flotation are produced, these tailings are disposed of on site or at the mine site if it is close. Other wastes are either domestic or demolition wastes.

The above table shows the potential use of the process residues. Many of the residues are used as raw materials for the production of other metals or as materials recycled within the copper production route [tm 210, Copper Expert Group 1999]. The following tables show examples of

the quantities of residues, intermediates and by-products generated by primary and secondary processes.

Process unit	By-product residue	Amount [t/a]	Use/treatment option
Primary plant: Annual cathode production: - primary copper 220000 t/a;			
Flash smelting furnace	Dust	100000	Internal use at the flash smelting furnace
	Slag	400000	Further processing in the electric furnace
Electric furnace	Dust	400	External use for Zn/Pb production
	Slag	400000	External use as construction material
Copper converter	Dust	4000	Internal recycling to the flash smelter or electric furnace (sec. plant)
	Slag	150000	Internal use at the flash smelting furnace
Anode furnace	Dust	200	Internal use at the flash smelting furnace
	Slag	20000	Internal use at the copper converter
Sulphuric acid plant	Sulphuric acid	656000	By-product for sale
Secondary plant: Annual cathode production: secondary copper 150000 t/a.			
Electric furnace	Dust	10000	By-product for sale to recover Zn
	Slag	40000	External use as construction material
Converter	Dust	400	Internal use at electric furnace
	Slag	10000	Internal use at electric furnace
Contimelt process	Dust	1000	Internal use at the flash smelter/electric furnace
	Slag	2000	Internal use at copper converter
Scrap converter/TLA plant	Dust	1000	Further processing in TLA plant
	Slag	2000	Internal use at the electric furnace
Others:			
Electrolysis	Anode slime (wet weight)	3000	Internal use at the chemical plant for the recovery of precious metals and Se, Te, Pb
	Final liquor	35000 m^3	Internal use at the chemical plant for the production of nickel sulphate, As_2O_3,H_2SO_4
Process waste water treatment plant	Sludge (wet weight)	1500	Disposal as hazardous waste
General	Household refuse	400	

Table 3.18: Example of the quantity of residues produced by a complex primary and secondary installation
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Process unit	By-product, residue	Amount[t/a]	Use/treatment option
Blast furnace	Slag	30000 – 35000	Sold as construction material
	Oxide from after-burning chamber, boiler and cooler	700 – 800	Internal use at the blast furnace
	Filter oxide	1000 – 1300	External use to recover Zn, Pb etc
Converters	Slag	17000 – 19000	Internal use at the blast furnace
	Oxide from after-burning chamber	250 – 300	Internal use at the blast furnace
	Oxide from cooler	100	Internal use at the blast furnace
	Residues	300	Internal use at the blast furnace
	Filter oxide	3500 – 3700	External use to recover Zn, Pb etc
Anode furnace	Anode copper residues	7000 – 8000	Internal use at the blast furnace
	Filter oxide	150	Internal use at the blast furnace
	Residues from furnace	200	Internal use at the blast furnace
Electrolysis	Anode slime	360	External use
	Nickel sulphate	700	External use
General	Household refuse	n.a.	
Note. Annual production 60000 t/a cathode.			

Table 3.19: Example of the quantity of residues produced by a secondary installation [tm 124, DFIU Cu 1999]

Slags contain varying amounts of copper and many are re-used or treated to recover the metal content. Slag treatment is often carried out in a thermal process to produce an inert slag.

Component	Flash furnace	Peirce-Smith converter	Combined slag after electric furnace slag cleaning
	[wt.-%]		
Copper	1 – 2.5	3 – 5	0.3 - 0.8
Iron (total)	38 - 45	40 - 45	40 - 43
Silica	30 - 33	25	28 – 32
Magnetite	4 - 18	25	< 2

Table 3.20: Composition of some copper smelting slags before slag cleaning treatment [tm 124, DFIU Cu 1999]

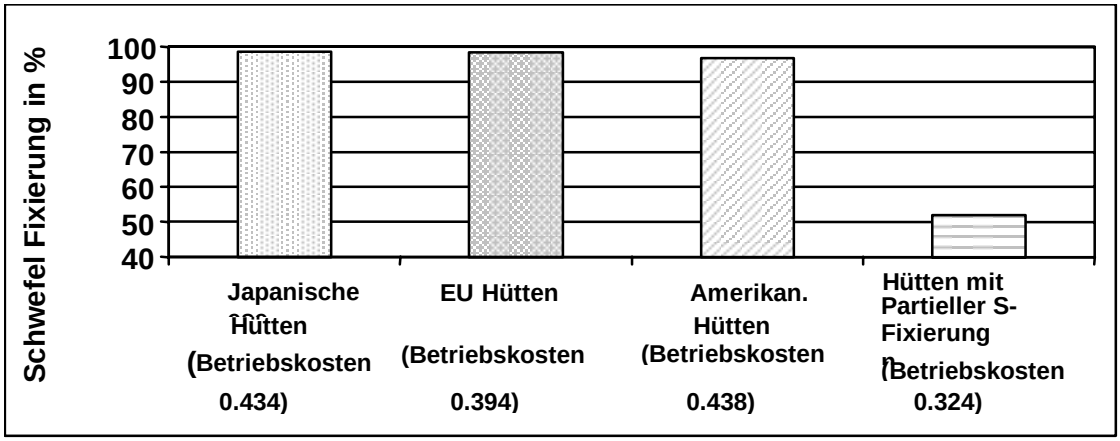
Many of the slags produced by slag treatment processes contain very low levels of leachable metals and are stable. They are frequently sold as products for the abrasive and construction industries as they have excellent mechanical properties, which are sometimes superior to those of competing natural minerals. Oils from various sources within the process can be recovered.

3.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflussen die Art wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Die Überwachung der Ofenbetriebsparameter und die Vermeidung diffuser Emissionen aus Öfen sowie die Abstech- und Gießprozesse sind ebenso relevant. Techniken aus sonstigen Branchen sind ebenfalls anwendbar, insbesondere die, die sich auf die Anwendung einer Schwefelrückgewinnung beziehen.

Im Einzelfall sind die geeigneten Techniken stark durch die einzusetzenden Rohstoffe bestimmt. Insbesondere die Sorte und Schwankungen der Konzentrate oder Sekundärrohstoffe können für die Auswahl des Prozesses entscheidend sein. Weltweit gesehen haben einige Betriebe eine zugehörige Rohstoffbezugsquelle, aber die Mehrzahl der Anlagen in Europa kaufen die Konzentrate auf dem freien Markt und müssen sich deshalb eine gewisse Flexibilität zur Verarbeitung verschiedener Rohstoffe bewahren. In diesem Zusammenhang spiegelt der Standard der weltweit industriell eingesetzten Erfassungs- und Reinigungssysteme lokale, regionale oder weiträumige Umweltqualitätsstandards wider. Ein direkter Vergleich der Umweltschutzleistung der Prozesse ist deshalb schwierig. Dennoch ist es möglich, zu beurteilen, wie ein bestimmter Prozess im Vergleich mit geeigneten, modernen Reinigungseinrichtungen abschneidet [tm210, Copper Expert Group 1999].



Anmerkung: Schwefel Fixierung: - Japan 98.6%; Europa 98.3%; Amerika 96.8%; Andere 52%. (Kosten basieren auf 1€ = 1.06 $ (16-6-99))

Tabelle 3.21: Durchschnittliche Schwefeleinbindung versus Betriebskosten in €/kg in weltweiten Metallhütten. Quelle - Brook Hunt 1998 CRU Copper Studies 1997

Die o.a. Tabelle zeigt die Wirkungen auf die Umweltschutzleistung und den Stand europäischer Anlagen unter Verwendung des Schwefeleinbindungsgrades als ein Beispiel. Die Tabelle zeigt, dass eine gute Schwefeleinbindung in EU innerhalb wirtschaftlicher Grenzen erreichbar ist. Dies zeigt sich in den direkten Betriebskosten von Anlagen mit vergleichbarer, moderner Prozesstechnologie, aber mit Schwankungen bei der Reinigungsleistung.

3.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen

3.3.1.1 Primärrohstoffe

Rohstoffe sind Konzentrate, Zuschläge und Brennstoffe. Wichtige Aspekte sind die Vermeidung des Austritts von Staub und feuchten Materialien, die Erfassung und Behandlung von Staub und Flüssigkeiten sowie die Überwachung der Betriebs- und Einsatzstoffkenngrößen der Umschlag- und Beschickungsprozesse.

Die spezifischen Kenngrößen dieser Gruppe sind: -

- Die potentiell staubenden Eigenschaften einiger Konzentrate und Zuschläge (z.B. Kalk) bedeuten, dass in diesen Fällen geschlossene Lagerungs-, Umschlags- und Behandlungssysteme zu berücksichtigende Techniken sind. Staubbildung beim Brechen von Schlacke führt dazu, dass bei diesem Prozess eine Erfassung und Reinigung der Abgase erforderlich sein kann. Ebenso kann für das Wasser aus der Schlackegranulation eine Behandlung, z.B. Absetzenoder andere Verfahren, vor dem Ableiten notwendig sein.
- Konzentrate werden mit Zuschlägen gemischt, um eine ziemlich konstante Beschickung zu erreichen. Deshalb ist es übliche Praxis, die Konzentrate zu beproben und zu analysieren und die individuellen Konzentrate separat zu lagern, um so eine optimale Mischung für den Schmelzprozess einstellen zu können. All dies sind zu berücksichtigende Techniken.
- Die Herstellung von Einsatzstoffmischungen aus Bettungslagern oder Dosierbehältern unter Verwendung von Wiegeeinrichtungen wie Bandwaagen, zur Ermittlung der Gewichtsabnahme, sind zu berücksichtigende Techniken. Die Stoffe werden schichtweise auf das Förderband aufgetragen. Die abschließende Mischung und Vergleichmäßigung findet im Förder- und Trocknersystem statt. Geschlossene oder pneumatische Fördersysteme werden eingesetzt. Heissgastrommel-, Wirbelschicht-, Strahlungs- oder Dampfschlangentrockner etc. können eingesetzt werden. Vorausgesetzt der Wärmehaushalt ermöglicht es, nutzen Dampfschlangentrockner die Abwärme aus anderen Prozessstufen. Deshalb hängen die Auswahl von Trockner und zugehöriger Staubabscheidung von anlagenspezifischen Bedingungen ab, wie z.B. einer gesicherten Dampfversorgung. Gewebe- oder keramische Filter erreichen eine bessere Staubabscheidung als Elektrofilter.
- In einigen Fällen wurde über die Entzündungstemperatur trockener Materialen zwischen 300 und 400° C berichtet. Damit kann auf verschiedene Weisen umgegangen werden. Z.B. ist der Sauerstoffgehalt im Abgas eines Heißlufttrockners gering und die Betriebstemperatur ist bis zu dem maximal tolerierbaren Niveau begrenzt. Dazu wird meist kalte Luft eingesetzt, manchmal auch Stickstoff, so dass Selbstentzündung in diesen Fällen kein Problem darstellen dürfte. Durch Einrichtungen zur Hitze- oder Funkenbeobachtung können überhitzte Stellen festgestellt und eine Kühlung mit Stickstoff ausgelöst werden. Je nach Anlage, sind dies alles zu berücksichtigende Techniken.
- Die Lagerung der im Prozess erzeugten Säure in doppelwandigen Tanks oder Tanks innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen sind zu berücksichtigende Techniken. Die Behandlung von Säureschlämmen der Schwefelsäureanlage und schwacher Säure aus dem Wäscher hängt von lokalen Betriebs- oder Ablagerungsanforderungen ab, sofern es nicht eine lokale Verwendung für diese Stoffe gibt. Anodenschlämme und andere metallhaltige Abfälle und Zwischenprodukte die für die Verwertung außerhalb der Anlagen bestimmt sind, sollten in Fässern oder anderen für das Material geeignete Weisen gelagert werden.

BEISPIEL 3.01 ROHSTOFFBEPROBUNGS- UND ANNAHMESYSTEM

Beschreibung: Konzentratannahme und Beprobungssystem. Umschlossene Abkippflächen für Kippfahrzeuge, gekapselte Übergabesysteme und computergestützte Beprobung. Komplett umschlossener Lager- und Mischbereich sowie Fördersysteme.

Hauptumweltnutzen: - Vermeidung diffuser Staubemissionen. Definierte Beschickung des Prozesses.

Betriebsdaten: -Nicht verfügbar, aber optischer Eindruck deutet auf eine hohe Wirksamkeit hin.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Reduzierung des Energieverbrauchs und Reduzierung der Hauptemissionen

Wirtschaftlichkeit: - Keine Daten verfügbar, aber da diese Techniken übliche Praxis sind, kann geschlossen werden, dass sie wirtschaftlich durchführbar sind. Produktionseffizienz steigt.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Primärprozesse.

Referenzanlagen: - Zur Zeit angewendet in Anlagen in Spanien, Belgien und Deutschland.

Referenzliteratur:- [tm 106, Farrell 1998]

3.3.1.2 Sekundärrohstoffe

Für die Sekundärkupferproduktion werden unterschiedliche Sekundärrohstoffe eingesetzt, die im Bereich von Feinstäuben bis zu großen, losen Einzelstücken liegen. Der Gehalt an Kupfer schwankt bei jeder Rohstoffsorte ebenso wie der an anderen Metallen und Verunreinigungen. Durch Größe und Kupfergehalt (niedrig, mittel und hoch) lassen sich die Stoffe einteilen. Die Techniken zur Lagerung, zum Umschlag oder Vorbehandlung variieren in Abhängigkeit von der Stoffgröße und dem Ausmaß an Verunreinigungen. Diese Faktoren variieren von Anlage zu Anlage und die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sind zu berücksichtigende Techniken. Die dieser Gruppe zugehörigen, anlagenspezifischen Kennzeichen sind:

- Die Lagerung von Feinstäuben in geschlossenen Gebäuden oder dicht verpackt.
- Lagerung von Sekundärrohstoffen mit wasserlöslichen Inhaltsstoffen unter Dach.
- Lagerung nicht staubender, unlöslicher Stoffe in offenen Haufwerken und individuelle, offene Lagerung großer Gegenstände.
- Große Gegenstände einschließlich Schlacke- und Metallstücke (z.B. Blister) können Betonflächen beschädigen, es können versteckte Risse entstehen. Die eingesetzte Technik wird am Einzelfall ausgerichtet.
- Vorbehandlungsstufen werden häufig eingesetzt, um organische Inhaltsstoffe, wie z.B. Kabelisolierungen und Platinenreste, zu entfernen und andere Metalle wie z.B. Zinn oder Blei abzutrennen.
- Der Einsatz von Anlagen zum Mahlen oder Feinzerkleinern mit guter Abgaserfassung und –reinigung sind zu berücksichtigende Techniken. Der anfallende Feinstaub kann weiter aufbereitet werden, um Edelmetalle zu gewinnen. Pneumatisch- oder dichtetrennende Verfahren werden dazu eingesetzt.
- Kryogene Verfahren sind ebenso zu berücksichtigende Techniken, dabei werden Kabelumhüllungen brüchig und können leicht abgetrennt werden.
- Thermische Abbrenn- und Entölungsverfahren sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken. Kennzeichnend ist die Nachverbrennungsstufe zur Zerstörung aller organischen Stoffe im Abgas.
- Feinstäube werden so umgeschlagen und gelagert, dass keine Staubemissionen auftreten. Um eine konstante Beschickung des Ofen sicherzustellen, werden sie häufig vermischt und agglomeriert.

Rohstoffe	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Kohle oder Koks	Überdachte Lagerboxen, Silos	Abgedeckte Fördereinricht-tungen falls nicht staubend. Pneumatische Förderung		
Flüssigbrennstoff und andere Öle	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheits-leitungen oder manuelle Systeme		
Zuschläge (Fluxe) Falls staubend	Offenauf Betonfläche o.ä. Untergrund, Geschlossen (Silo) falls erforderlich	Förderanlage geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatische Förderung	Mischen mit Konzentraten oder anderen Stoffen	
Konzentrate	Geschlossen, außer nicht staubend	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatische Förderung	Mischen mittels Fördereinrich-tungen. Trocknen	
Kupferprodukte – Kathoden, Walzdraht, Kupferbillets und -blöcke	Offene Betonfläche oder überdachte Lagerfläche			
Feinstaub	Geschlossen	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatische Förderung	Mischen, Agglomeration	
Grobstaub (Rohstoffe oder granulierte Schlacke)	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Entölen, falls notwendig	Ölerfassung, falls notwendig
Stückige Rohstoffe oder Schlacke	Offen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände	Offen oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Metallspäne	Überdachte Lagerung	Beschickungs-kübel	Entölen und Trocknen der Metallspäne	Ölerfassung, falls notwendig
Kabel	Offen	Mechanisches Beladegerät	Abbrennen	
Platinen	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Mahlen u. Dichtetrennung	Möglicher Wärmeeintrag durch Kunststoffgehalt
Prozessrückstände zur Wieder-verwertung	Offen, überdacht oder geschlossen je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung (z.B. Ofenausmauer-ung)	Offen, überdachte oder geschlossene Lagerboxen oder dichte (Fässer), je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 3.22: Zu berücksichtigende Lagerungs-, Umschlags- und Vorbehandlungstechniken für Kupfer

3.3.2 Primärschmelzprozesse (Primärhütten)

In der EU angewendete Kupferschmelzprozesse sind [tm 92, Copper Expert Group 1998]: -

- Outokumpu-Flash-Schmelzofen mit hoher Sauerstoffanreicherung für normale Kupferkonzentrate um Metallstein zu erschmelzen. Metallstein-Konvertierung erfolgt im Peirce-Smith-Konverter um Blisterkupfer zu erzeugen. Die Schlackereinigung erfolgt in Elektroöfen oder durch Flotation.
- Teilrösten von Konzentraten in einem Wirbelschichtröstofen, Elektroofen um Metallstein zu erschmelzen. Metallstein-Konvertierung zu Blisterkupfer in Peirce-Smith-Konvertern. Schlackereinigung durch Verflüchtigen der Metalle. Die verwendeten Rohstoffe enthalten Zink und einige Blei und Kupfer.
- Schmelzen und Konvertierung primärer und sekundärer blei/kupferhaltiger und geringfügig zinkhaltiger Rohstoffe zu Blisterkupfer in ISA Smelt-Öfen. Bleiherstellung durch Schlackereinigung in Hochöfen.

All diese Techniken sind zu berücksichtigen.

Der Outokumpu-Flash-Schmelzofen erzeugt einen hochangereicherten Kupferstein, was den Konverterprozess unterstützt und erleichtert.

In einigen Fällen kann mit dem Ofen direkt Blisterkupfer ohne Konvertierungsstufen erzeugt werden. In diesem Zusammenhang zeichnet sich der Einsatz des Outokumpu-Flash-Schmelzofen durch Erzeugung von Blisterkupfer in einem Schmelzschritt aus, wenn spezielle, eisenarme oder sehr angereicherte Konzentrate (niedriger Schlackeanfall) eingesetzt werden. [tm 137, Cu Expert Group 1998]. Dieses Verfahren, zur direkten Blisterkupfererzeugung aus Konzentraten mit geringem Eisengehalt, wird zum Beispiel in Polen angewendet.

Der Outokumpu-Flash-Schmelzprozess ermöglicht die Wärmenutzung in Form von Dampf und Elektrizität und auch die Erfassung und Verwertung von Schwefeldioxid in Form von Schwefelsäure. Die Standzeit der Ofenausmauerung beträgt ungefähr 5 bis 10 Jahre (hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. Ofengröße, Produktionsmenge und praktisch vorliegende Betriebsparameter).

Ergänzend zu den oben genannten, werden weltweit einige andere Öfen zum Schmelzen eingesetzt [tm 137, Copper Expert Group 1998] wovon einige ebenso zu berücksichtigen sind. Der Einsatz von Herd-/Flammöfen für primäre Kupferkonzentrate ist nicht als zu berücksichtigende Technik eingeschlossen.

Beim Mitsubishi-Verfahren und beim Kennecott/Outokumpu-Verfahren werden Schmelz- und Konvertierungsschritt kombiniert. Es ist dennoch eine Unterscheidung zwischen den beiden Prozessen notwendig. Beim Mitsubishi-Verfahren werden drei miteinander verbundene Öfen verwendet, zwischen denen die Schmelze durch Gravitation strömt. Das Kennecott/Outokumpu-Verfahren setzt eine Kupfersteingranulation mit Mahlprozess zwischen dem Schmelz- und Konverterschmelzofen ein, wodurch die einzelnen Vorgänge entkoppelt sind.

Alle diese erwähnten Öfen wurden bereits beschrieben und sind in der folgenden Tabelle aufgelistet, welche die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Verfahren zusammenfasst.

Ofen	Mögliche Kapazität x1000 t Cu /a	Abgaserfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentar
Verhüttungs-Verfahren					
Outokumpu-Flash-Schmelzofen	~ 150 bis 370 (meist 200 bis 300)	Vollkommen abgedichteter Ofen	Große Schmelzmenge. Hoch kupferhaltiger Stein.Lange Standzeit der Ofenausmauerung	Vergleichsweise hohe Investitionskosten aber geringere Betriebskosten	Umfangreiche Prozesskenntnisse vorhanden.
Elektroofen (mit teilweiser Röstung)	~ 40 bis 220	Vollkommen abgedichteter Ofen	Primär- und Sekundärrohstoffe. Kompakt	Zweistufiger Prozess	
ISA Smelt	~ 170 bis 230	Mit Hauben versehen	Primär- und Sekundärrohstoffe. Große Schmelzmenge.Unterschiedliche Brennstoffe	Erfordert eine Absetzeinrichtung um Kupferstein und Schlacke zu trennen.	Feuchte Einsatzstoffe erhöhen das Abgasvolumen
Noranda und El Teniente (für 1 Einheit)	~ 120 bis 150 / und 70 bis 190	Mit Hauben versehen	Kompakt. Niedrige Kosten.	Ofenausmauerungsstandzeit ca. 2 Jahre	Verfahren entwickeln sich schnell weiter und ihr Status wird sich weiter verbessern.
Inco Flash	~ 120 bis 200	Vollkommen abgedichteter Ofen	Große Schmelzmenge. Hoch kupferhaltiger Stein	Autogen 100% O_2 notwendig, daraus resultiert ein enger Arbeitsbereich.	
Contop	~ 120	Vollkommen abgedichteter Ofen	Hohe Bi and Zn-Abscheidung	Geringer Durchsatz	Nur eine Anlage
Vanyucov-Prozess	~ 100 und mehr	Mit Hauben versehen	Ähnlich wie Noranda		Zu wenige Daten für Schätzung.
Baiyin-Prozess	~ 70	Mit Hauben versehen	Ähnlich wie Noranda. Geteilter Ofen für eine integrale Absetzeinrichtung		Zu wenige Daten für Schätzung.

Tabelle wird auf der folgenden Seite fortgesetz

Ofen	Mögliche Kapazität x1000 t Cu/a	Abgaserfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentar
Kontinuierlich, Gekoppelte Verfahren					
Mitsubishi	~ 120 bis 240	Vollkommen abgedichteter Ofen	Kann auch zugekauften und Anodenschrott schmelzen. Große Schmelzmenge. Kein Transfer in Gießtiegeln	Bestimmte Grenze bei der Beschickung. Gekoppelte Betriebseinheit hat Einfluss auf Effizienz der Gesamtanlage. Schwefelgehalt des Blisterkupfer	3. Anlage wird errichtet.
Kontinuierlich, ungekoppelte Verfahren					
Kennecott/ Outokumpu-Flash-Schmelzofen und Konvertierungsprozess	~ 300	Vollkommen abgedichteter Öfen	Zwischenlagerung von Kupferstein. Kein Transfer in Gießtiegeln	Vergleichsweise hohe Investitionskosten aber geringere Betriebskosten	2. Anlage in Auftrag. Das einzige Verfahrenskonzept mit entkoppelten Betriebseinheiten. Betrieb in unterschiedlichen Anlagen möglich

Tabelle 3.23: Überblick über Primärschmelzöfen für Kupfer

3.3.3 Schwefeldioxidabscheidung

Das während des Schmelzens und Konvertierens erzeugte Schwefeldioxid kann einen gefährdenden Einfluss auf die Umwelt haben und wird aus dem Abgas entweder in einer Schwefelsäureanlage oder durch Verwertung als Schwefeldioxid entfernt. Die unterschiedlichen Verfahren zur Schwefeldioxidabscheidung sind in Kapitel 2 dieses Dokuments beschrieben. Die Auswahl des Verfahrens hängt davon ab, ob es für flüssiges Schwefeldioxid lokale Abnehmer gibt; üblicherweise findet eine Umwandlung zu Schwefelsäure statt [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Dies sind alles Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Es gibt einige Faktoren, die für die Kupferindustrie spezifisch sind.

Eine Sauerstoffanreicherung in Kupferschmelzanlagen bewirkt einen höheren Schwefeldioxidgehalt in den Schmelzofenabgasen. Obwohl das Gas anschließend für die Konversion auf 14% SO_2 verdünnt wird, führt die Abgasvolumenreduzierung zu bedeutsamen Einsparungen durch kleinere Abgaskanäle, Gebläse und Abgasreinigungseinrichtungen [tm 140, Finland Cu 1999; tm 107, Ullmanns 1996]. Ein anderer Faktor der bei Reichgasen auftritt, ist die Möglichkeit der Nutzung überschüssiger Wärme im Abgas insbesondere hinter der Katalysatorstufe, wo stark exotherme Verhältnisse herrschen; dadurch reduziert sich aber möglicherweise die Flexibilität, schwankende Abgasströme und –zusammensetzungen zuzulassen. Die erwähnte Verdünnung des Abgases dient auch dem Zweck ausreichend Sauerstoff für den katalytischen Prozess sicherzustellen.

Der andere Aspekt, der den Schwefeldioxidgehalt bestimmt, ist der wechselnde Gehalt der Gase aus dem Kupferkonverter, wie er oben beschrieben wurde. Diese Schwankung des SO_2-Gehalts

bedeutet, dass dies bei der Auslegung der Anlage bereits beim Wäscher und den Wärmetauscherstufen sowie der Auswahl des Katalysators beachtet werden muss. Wie oben berichtet, ist die Auswahl an Katalysatoren heutzutage größer und cäsiumdotierte Katalysatoren führen wahrscheinlich zu weiteren Leistungsverbesserungen.

Die Leistung metallurgischer Säureanlagen ist abhängig von der Leistung der Abgasreinigungsstufe. Wenn das Reinigungssystem Verunreinigungen nicht effektiv aus dem Rohgas abscheidet, verschlechtert sich die Leistung der Kontaktanlage zunehmend. Auch wenn die Auslegung nasser Abgasreinigungssysteme stark variiert, erfüllen sie üblicherweise die folgenden Anforderungen und weisen folgende Kennzeichen auf:

- Feste Verunreinigungen müssen abgeschieden werden, die Gasqualität muss letztlich < 1 mg Feststoff/Nm^3 (optisch sauber) sein.
- Schwefeltrioxid sollte bis auf eine Eingangskonzentration von 15 bis 25 mg/Nm^3 gesenkt werden.
- Fluoride und Chloride sollten entfernt werden, um Schäden an den folgenden Anlagenteilen wie Mauerwerk des Abgaskamins und am Katalysator zu verhindern.
- Die Abgase werden bis zu einer für den Wasserhaushalt der Säureanlage notwendigen Temperatur abgekühlt. Die Temperatur hängt von der SO_2-Konzentration des Gases und der Konzentration der produzierten Säure ab. Ein Gas mit einem SO_2-Gehalt von 4 bis 6% erfordert eine Abkühlung auf unter 30 °C während ein Gas mit einem SO_2-Gehalt von deutlich über 10% Gastemperaturen von 35 - 40 °C toleriert, wenn 98,5%ige Säure hergestellt wird.

Die Umwandlungsrate bei Prozessgasen aus Primärkupferschmelzanlagen und -konvertern für Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid wird für diese Prozesse üblicherweise im Bereich zwischen 99,5 und 99,9% angegeben. Dennoch gibt es einige Faktoren die die Umwandlungsrate beeinflussen und die im Einzelfall berücksichtigt werden müssen. Diese Faktoren sind: -

- Eingangsgasreinheit, um die Gefahr der Katalysatorvergiftung zu reduzieren, z.B., Quecksilberabscheidung in Abhängigkeit vom Gehalt im Beschickungsgas.
- Eingangsgaskonzentration und Konsistenz. Höher konzentrierte Reichgase und gleichbleibende SO_2-Konzentrationen können höhere Umwandlungswirkungsgrade ermöglichen. Teilweise ist dies durch eine Kühlung zwischen den Horden möglich, die im Falle von geringen Konzentrationsschwankungen, erreicht werden kann.
- Auswahl des Katalysators. Vorausgesetzt, dass andere Faktoren kontrolliert werden, um eine Vergiftung des Katalysators zu verhindern, kann mit cäsiumdotierten Katalysatoren die Umwandlungsrate gesteigert werden. Übliches Auswechseln des Katalysators während Wartungsarbeiten kann Verbesserungen bezüglich des Katalysators ermöglichen. Für eine vollständige Abscheidung müssen begleitende Verbesserungen in anderen Bereichen erfolgen.
- Passende/r Eingangsgastemperatur, Sauerstoffgehalt und Wasserhaushalt (siehe oben).
- Effektive Regulierung der Gaskonditionen, insbesondere der Temperatur zwischen den Katalysatorhorden.

BEISPIEL 3.02 SCHWEFELSÄUREANLAGE MIT SCHWANKENDEN GASBEDINGUNGEN

Beschreibung: - Abgasreinigungs- und Wäscherabschnitt. 3 Linien einer Lurgi-Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage, 4 und 5 Horden, moderne Katalysatoren. Schwache Säure zur Neutralisation ~ 12 bis 15 m^3/h mit 5% H_2SO_4, sowie thermischer Zerlegung des Säureablasses mit einer höheren (~ 50%) Säurekonzentration.

Hauptumweltnutzen: - Hohe Umwandlungsrate für Schwefeldioxid. Mehr als 99,6% mit neueren Einrichtungen.

Betriebsdaten:-

Inhaltsstoff	Messwerte	
Abgasvolumen:	320000	Nm^3/h
SO_x	100 – 1100	mg/Nm^3
SO_3	20 – 40	mg/Nm^3
NO_x (als NO_2)	20 – 45	mg/Nm^3
Cl^- (als HCl)	2 – 7	mg/Nm^3
F^- (als HF)	1 – 4	mg/Nm^3
Durchschnitt – Reststaub:	< 2	mg/Nm^3
Bereich – Reststaub:	1 – 7	mg/Nm^3
Bereich –Inhaltsstoffe:		
Cd	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Hg	< 0,01 – 0,07	mg/Nm^3
Tl	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
As	< 0,01 – 0,1	mg/Nm^3
Se	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Sb	< 0,01 – 0,03	mg/Nm^3
Pb	< 0,01 – 0,15	mg/Nm^3
Cu	< 0,01 – 0,09	mg/Nm^3
PCDD/PCDF	0,001 – 0,01	ng ITE/Nm^3

Tabelle 3.24: Leistungsdaten einer Schwefelsäureanlage mit schwankenden Abgasbedingungen

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Reduzierung des Hauptanteils der Schwefeldioxidemissionen durch Umwandlung zu Schwefelsäure, Verwertung der Abgaswärme und der bei der Umwandlung freigesetzten Wärme.

Wirtschaftlichkeit: - 55 Millionen € für eine Schwefelsäurelinie. Siehe auch Anhang zu Kosten. Installiert bei einer Säureanlagenlinie. Siehe auch Anhang über Kosten.

Anwendbarkeit: - Abgase aus Primärschmelzanlagen (SO_x Konzentration > 6%; Kombination mit Abgasen aus Sekundärschmelzanlagen ist möglich.) Diese Einrichtungen können auch bei bestehenden Anlagen angewendet werden.

Referenzanlagen: - Derzeit in einer Anlage in Deutschland in Betrieb.

Referenzliteratur:- [tm 124, DFIU Cu 1999; tm 210, Copper Expert Group 1999].

BEISPIEL 3.03 SCHWEFELSÄUREANLAGE UNTER IDEALEN GASBEDINGUNGEN

Beschreibung: - Doppelkontaktschwefelsäureanlage, 4 Horden, moderner Cäsium-Katalysator. Monsanto Enviro Chem 3:1 IPA-Verfahren

Hauptumweltnutzen: - Maximale Verwertung von Schwefeldioxid.

Betriebsdaten: - Behandlung kombinierter FSF und FCF-Gase mit 30 –40% SO_2, Verdünnung auf 14% am Kontaktanlageneinlass bei einem durchschnittlichen Abgasstrom von 171300 Nm^3. Bis zu 99,9% Umwandlung werden erreicht. Der Betrieb basiert auf einer hohen, konstanten Schwefeldioxidzufuhr, anspruchvollen Abgasreinigung und einer Kühlung zwischen den Horden sowie Cäsium dotierten Katalysatoren. Die Schwefeldioxidkonzentration im Reingas (Jahresdurchschnitt) beträgt ca. 150 mg/Nm^3.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt - Reduzierung des Hauptanteils der Schwefeldioxidemissionen, Energiegewinnung.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht ermittelt, aber das Verfahren wurde kürzlich installiert und wird wirtschaftlich betrieben.

Anwendbarkeit: - Spezifischer Fall für ideale Abgasbedingungen.

Referenzanlagen: - In einer Anlage in den USA in Betrieb.

Referenzliteratur: - [tm 140, Finland Cu 1998].

Ein anderer bedeutender Faktor beim Einsatz von Reichgasen in Schwefelsäureanlagen ist der Restschwefelgehalt im Abgas. Die meisten europäischen Anlagen erreichen eine Umwandlungseffizienz im Bereich von 99,5 bis 99,8% bei einer Eingangskonzentration von 8,4, 10, 11 oder 13% SO_2 an der Kontaktanlage. Diese Prozentangabe schließt An- und Abfahrvorgänge sowie Betriebsstörungen aus.

3.3.4 Sekundärschmelzprozesse (Sekundärhütten)

Unterschiedliche Sekundärrohstoffe und die schwankenden Kupfergehalte sowie das Ausmaß an Verunreinigungen haben zur Entwicklung einer Reihe von Schmelzaggregaten für Sekundärrohstoffe geführt [tm 137 Copper Expert Group 1998]. In Europa werden der Minischmelzofen, der Schachtofen, der ISA Smelt Ofen , der TBRC und der vollkommen abgedichtete Tauchelektrodenschmelzofen für einen großen Materialbereich eingesetzt. Abhängig von der Rohstoffsorte sind dies alles zu berücksichtigende Techniken.

Der Minischmelzofen wird für Sekundärrohstoffe und Schlacke unter Verwendung von eisen- und hocheisenhaltigem Schrott als Reduktionsmittel eingesetzt. Der Konverter wird für die Behandlung von eisenhaltigem Schwarzkupfer aus den Verhüttungsöfen und dem Verhütten von legiertem Schrott eingesetzt. Der Herdofen wird zum Raffinieren des Konverterkupfer und Schrott mit höheren Kupfergehalten verwendet.

Tabelle 3.24 gibt einen Überblick über die Vorteile und Nachteile sekundärer Schmelzöfen für niedrig konzentrierte Einsatzmaterialien.

Einige der in Kapitel 2 beschriebenen Techniken verfügen über eine Rauche-/Dämpfeerfassung und -reinigung sowie die bei diesen Öfen angewandten Prozessüberwachungssysteme. Derzeit ist der Einsatz dieser Techniken noch nicht in allen Anlagen üblich. Das Prozesskontrollsystem für den Schachtofen ist als entwicklungsfähig zu betrachten und seine mögliche Aufnahme beruht auf diesem Argument.

Vorausgesetzt der Einsatz schwefelhaltiger Materialien wird verhindert, enthalten die Abgase aus sekundären Schmelzöfen normalerweise wenig oder kein Schwefeldioxid. Dafür können sie bedeutsame Mengen flüchtiger Metalle wie Blei und Zink etc. enthalten. Weiterhin können sie VOC, Dioxine, CO und Staub enthalten. Deshalb schließen die Abgasreinigungsstufen bei Sekundärschmelzen eine Abgaskühlung (mit Wärme-/Energierückgewinnung) und Nachverbrennung zur Zerstörung des organischen Kohlenstoffs und von Dioxinen sowie eine Grobstaubabscheidung -falls notwendig- und Gewebefiltration ein. Der gesammelte Staub wird recycelt, um die Metalle zu gewinnen.

BEISPIEL 3.04 ZERSTÖRUNG VON DIOXINEN

Beschreibung: - Sauerstoffeindüsung in der oberen Zone des Schachtofens. Der betreffende Prozess hat nicht genügend Raum um einen Nachbrenner zu installieren. Es gibt einige Einschränkungen bis zu welchem Maß eine Gasmischung erreicht wird, aber insgesamt ist die Leistung akzeptabel. Kontrolleinrichtungen können für das Systeme entwickelt werden.

Hauptumweltnutzen: - Zerstörung der Dioxine. Zerstörung von CO und anderen Kohlenstoffverbindungen.

Betriebsdaten: - Dioxine < 0.5 ng/Nm^3 TEQ erreicht.

Medienübergreifende Effekte: - Insgesamt positiver Effekt. – Reduzierung der Hauptemissionen. Energiekosten zur Sauerstofferzeugung.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber die Technik stellt eine kostengünstige Modifikation dar und wird wirtschaftlich tragbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Bei den meisten Schachtöfen mit heißer Gicht und möglicherweise anderen Prozessen.

Referenzanlagen: - Derzeit in Betrieb in einer Anlage in Deutschland.
Referenzliteratur: - [tm 124, DFIU Cu 1999].

Ofentyp	Durchsatz-kapazität Band-breite	Abgaserfassungs- und reinigungs-einrichtung	Vorteile	Nachteile	Kommentare
Schachtofen	~150 bis 200 Tonnen pro Tag und Ofen	Halbgeschlossen. Nachverbrennung, Abgaskühlung* und -reinigung (Gewebefilter)	Niedrig konzentrierte Einsatzmaterialien	Fehlende Entwicklung der Prozesskontrolle	Verbesserungen bei der Prozessüberwachung zur Berücksichtigung. Produktionsrate hängt von der Sorte des Einsatzmaterials und dessen Kupfergehalt ab
Tauchelektro-den-schmelzofen	Für einen 8 MVA Ofen: 8 - 25 Tonnen Schmelzrate pro Stunde	Vollkommen abgedichtet. Nachverbrennung, Abgaskühlung und –reinigung**	Geeignet für Computerschrott. Geringes Abgasvolumen	Einschränkungen bezüglich der Einsatzstoffe	CO bedingte Verbrennung im Ofen zur Wärmeerzeugung. Die Produktionrate hängt von der Sorte des Einsatz-materials, dessen Kupfergehalt und der Ofengröße ab
Minischmelz-ofen		Geschlossen. Abgaskühlung und -reinigung (Gewebefilter)	Hohe Schmelzrate. Kompakte Bauweise	Einschränkungen bezüglich der Einsatzstoffe	
TBRC	Bis zu 40 bis 70 Tonnen pro Charge	Geschlossen. Abgaskühlung * und -reinigung (Gewebefilter)	Unterschiedliche Sekundär-rohstoffe. Hohe Schmelzrate. Kompakt. Rotation.	Teuer	
ISA Smelt	~ 30000 bis 40000 Tonnen pro Jahr	Hauben Abgaskühlung* und –reinigung**	Unterschiedliche Sekundär-rohstoffe. Hohe Schmelzrate.	In der Entwicklung befindlich	Nicht erprobt für niedrig konzentrierte Einsatzstoffe unter reduzierenden Bedingungen. Inbetriebnahme phase für die diskontinuierliche Verarbeitung von schwefelhaltigen Einsatzstoffen für die Produktion von Stein und zur Steinkonvertierung
Konverter	~15 bis 35 Tonnen pro Charge und Konverter	Mit Hauben versehen. Abgaskühlung und -reinigung** (Gewebefilter)			Zur Behandlung von Schwarzkupfer aus Schmelzöfen und dem Schmelzen von Kupferlegierungen
Herdschacht-ofen	~ 250 t/d	Abgedichtet und mit Hauben versehen, Nachverbrennung, Abgaskühlung und -reinigung (Gewebefilter)	Einsetzbar zum Schmelzen und Raffinieren von Metallen, gute Energie-ausnutzung	Einschränkungen bezüglich der Einsatzstoffe	Feuerraffinieren angereicherten Schrotts, Anoden und Blisterkupfers
Contimelt-Prozess	50 – 100 t/h	Nachverbrennung (Reduktionsofen), WHB, Abgasreinigung (Gewebefilter)	Hohe Pro-duktionsrate, hohe Energieausnutz-ung	Einschränkungen bezüglich der Einsatzstoffe	Feuerraffinieren angereicherten Schrotts, Anoden und Blisterkupfers
Herdofen	~ 250 bis 400 Tonnen pro Tag	Halbgeschlossen und mit Hauben versehen. Nachverbrennung, Abgaskühlung* und -reinigung (Gewebefilter)	Einsetzbar zum Konvertieren und Raffinieren	Vollkommene Abdichtung. Führt zu gewissen Einschränkungen bei der Be-schickung mit Einsatzstoffen	Einsatz von Düsen mit Kippsystemen möglich. Feuerraffinieren angereicherten Schrotts, Anoden und Blisterkupfers
Anmerkung.	*) Bei ausreichend hohen Abgastemperaturen kann eine Abwärmenutzung in Erwägung gezogen werden; Für den Einsatz von Gewebefiltern ist eine weitergehende Abkühlung notwendig.				
	**) In Anlagen in der EU kann das Abgas während bestimmter Kampagnen Schwefeldioxid enthalten und wird deshalb in diesen Zeiten in einem Wäscher behandelt oder einer Schwefelsäureanlage zugeführt.				

Tabelle 3.25: Überblick über Sekundärschmelzöfen

3.3.5 Konvertierung

3.3.5.1 Primärkupferkonverter

In Europa wird als Konvertierungsstufe der Peirce-Smith (oder ein vergleichbarer) Konverter eingesetzt. Dieser wird auch weltweit üblicherweise angewendet [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Dieser Konvertertyp hat ein sehr stabiles und effizientes Leistungsprofil. Er erlaubt ein hohes metallurgisches Behandlungsniveau. Enthaltenes Blei und Zink kann verflüchtigt und verwertet werden. Die im Prozess erzeugte Hitze kann zum Schmelzen von Kupferschrott (z.B. Anodenschrott) genutzt werden; dies ist ein großer Vorteil. Nachteilig ist, dass sie auf ein Beschicken und Fördern von Materialien mittels Gießtiegeln, Kübeln und Formen angewiesen sind.

Dies ist eine potentielle Quelle für diffuse Rauche/Dämpfe, die Staub, Metalle und Schwefeldioxid enthalten. Die zum Beschicken verwendeten Gießtiegel oder Kübel können die optimale Positionierung der Hauben zur Erfassung der Rauche/Dämpfe stören. Ein gute Betriebsführung des Konverters basiert deshalb auf dem Einsatz primärer und sekundärer Hauben während des Beschickens und Gießens, um so viele diffuse Rauche/Dämpfe wie möglich zu erfassen. Stäube, Zuschläge, Aufkohlungsmittel, Schrott etc. können durch die Haube hindurch zugeführt werden. Durch eine automatische Steuerung, kann ein Blasen während des „Ein- und Ausfahrens“ des Konverters verhindert werden.

Diese Prozesse und Techniken zur Steuerung und Erfassung der Rauche/Dämpfe sind bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar und zu berücksichtigende Techniken.

Weltweit werden auch andere Konverterverfahren [tm 137 Copper Expert Group 1998] eingesetzt und sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken. Die beim kontinuierlichen Mitsubishi und Outokumpu/Kennecott-Flash-Schmelz-/Flash-Konverterprozesses eingesetzten Konverterstufen erfordern keinen Gießtiegeltransport. Somit entfällt diese Quelle sekundärer Rauche/Dämpfe. Dennoch erfordern beide Prozesse eine gewisse Erfassung der Rauche/Dämpfe an Gießrinnen und Abstichlöchern und der Flash-Konverterprozess ist abhängig von der Ofenstein- und Konverterschlackegranulation, dem Steinmahlen und –umschlag. Diese Prozesse können eine potentielle Quelle für Emissionen in Luft und Wasser sein. Dennoch sind diese Prozesse in sich sauberer und die Emissionsüberwachung beruht weniger auf Wartung und Sorgfalt des Bedienpersonals. Beim Mitsubishi-Konverterofen fließt der Kupferstein in ein schmelzflüssiges Kupferbad und reagiert unter Bildung von Schlacke und Metall. Durch diese Reaktion hat der aus dem Konverter austretende und in den Anodenofen eintretende Blisterkupfer einen hohen Schwefelgehalt. Die Abgase haben deshalb einen vergleichsweise hohen Schwefeldioxidgehalt und erfordern eine SO_2-Abscheidung in der Raffinationsstufe.

Die erfassten Abgase aus dem Konverterzyklus werden abgekühlt, gereinigt und einem Schwefelgewinnungssystem zugeführt. Wie bereits berichtet, schwankt der SO_2-Gehalt der Abgase aus dem Konvertieren während des gesamten Zykluses zwischen 6 – 12%. Die Abgase werden mit dem Reichgas aus dem Schmelzprozess gemischt. Kontinuierliche Konverterprozesse weisen hohe, konstante SO_2-Konzentrationen auf und ermöglichen somit vergleichsweise kleine Abgasumschlag-, reinigungs- und Kühlsysteme und benötigen geringfügig kleinere Schwefelumwandlungsstufen.

Der ISA Smelt-Ofen wird auch in einem kombinierten Prozess eingesetzt. Dabei erfolgt ein chargenweises Schmelzen und eine Kupfer-/Bleisteinkonvertierung zu Blisterkupfer.

Konverter	Kapazität-bereich	Abgas-erfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentare
Einsatz/Chargen-Konverter					
Peirce-Smith (oder vergleichbare)	~ 100 bis 250 (primär) und ~ 15 bis 35 (sekundär) Tonnen Kupfer pro Charge	Primäre und sekundäre Hauben	Einfache, erprobte Technologie. Schmelzen von Anoden- und anderem Schrott. Stabil und flexibel. Gute metal-lurgische Lei-stung. Verflüchtigen bestimmter enthaltener Metalle	Transfer in Gießtiegeln erforderlich	Umfangreiche Prozesskennt-nisse verfügbar. Angewendet zur primär- und Sekundär-erzeugung. Beschickung durch die Hauben hindurch wird angewendet
Hoboken	~ 50 bis 100 Tonnen Kupfer pro Charge	Siphon zur primären Abgas-erfassung	Einfache Abgaserfassung	Blockagen im S-Bogen. Transfer in Gießtiegeln	Hauptsächlich Primärprozess; außerdem zur Kupfer-/Bleistein-konvertierung
TBRC	~ 40 bis 70 Tonnen Kup-fer pro Charge	Geschlossen	Sekundär-schmelzen von Schrott		Einsatz zur Sekundär-erzeugung
ISA Smelt	~40000 Tonnen pro Jahr	Hauben, Abgaskühlung und – reinigung			Primär- und Sekundär-erzeugung. Nicht allgemein erprobt. Zum jetzigen Zeitpunkt eingesetzt zur chargenweisen Konvertierung von Cu/Pb-Stein
Integrierter Konverter					
Mitsubishi	Bis zu ~ 240000 Tonnen Kupfer pro Jahr	Vollkommen abgedichtet	Hohe SO_2 Konzentration	Schwierig in bestehenden Anlagen unterzubringen. Eng verknüpft mit dem Schmelzprozess	Nur zur Primär-erzeugung er-möglicht zusätz-liche Cu-Schrott Behandlung. Mögliche An-wendung bei anderen Schmelzanlagen
Kennecott/ Outokumpu	~ 300000 Tonnen Kupfer pro Jahr	Vollkommen abgedichtet	Hohe SO_2 Konzentration Zwischenlager-ung von Kupferstein	Schmelzen von Anodenschrott noch nicht mög-lich. Z.Zt. nur in einer Schmelzan-lage, eine 2. ist im Bau	Nur zur Primär-erzeugung

Tabelle 3.26: Überblick über Konverter zur primären und sekundären Kupferproduktion

3.3.5.2 Sekundärkupferkonverter

Wie berichtet [tm 137, Copper Expert Group 1998], sind der Peirce-Smith (oder ein vergleichbarer) Konverter, der TBRC und der ISA Smelt Ofen, die am meisten verbreiteten Konvertierungsstufen zur Anwendung in der Sekundärproduktion. Als Konverter betrieben, ist der TBRC kompakt und normalerweise geschlossen und ermöglicht so die Erfassung sekundärer Rauche/Dämpfe. Kupferlegierungsschrott wird dem Konverter zusätzlich zugeführt. Die Zugabe von Kohle erfolgt, um die Wärmebilanz einzustellen und um Elemente wie Zink oder Zinn durch Verflüchtigen unter reduzierenden Bedingungen abzutrennen. Es gelten die gleichen Anmerkungen für die Erfassung der Rauche/Dämpfe wie bei der Primärkupfererzeugung. Ein gute Betriebsführung des Konverters basiert deshalb auf dem Einsatz primärer und sekundärer Hauben während des Beschickens und Gießens, um so viele diffuse Rauche/Dämpfe wie möglich zu erfassen. Stäube wie Zuschläge und Aufkohlungsmittel können durch die Haube hindurch zugeführt werden. Durch eine automatische Steuerung, kann ein Blasen während des „Ausfahrens“ des Konverters verhindert werden. Als Abgasbehandlung bei der Konvertierung in Sekundärkupferprozessen findet eine Kühlung (mit Wärme-/Energienutzung falls sinnvoll), ein Grobstaub- und falls notwendig eine Schwefeldioxidabscheidung sowie eine Reinigung mittels Gewebefilter statt.

Diese Prozesse und Techniken zur Steuerung und Erfassung der Rauche/Dämpfe sind bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar und sind zu berücksichtigende Techniken.

3.3.6 Feuerraffinieren

Das Raffinieren wurde bereits beschrieben. Drehrohröfen, Herdöfen, Herdschachtöfen und der Contimelt-Prozess sind alles Techniken, die für primäre und sekundäre Schmelzanlagen zu berücksichtigen sind. Sie ermöglichen eine Zugabe von Gasmittels Düsen oder Lanzen. Der Herdschachtofen und der Contimelt-Prozess sind für feste Beschickungsstoffe ausgelegt. Der Herdofen kann festes und schmelzflüssiges Kupfer und der Drehrohrofen hauptsächlich schmelzflüssiges Kupfer verarbeiten. Der Einsatz schmelzflüssigen Kupfers erfordert zum Befüllen normalerweise den Transfer in Gießtiegeln. Diffuse Emissionen sind an dieser Stelle als potentielles Problem zu berücksichtigen. Zugaben von Schrott in Raffinieröfen können die diffusen Rauche/Dämpfe ansteigen lassen. Die Zugabe mit organischen Stoffen belasteten Schrotts sollte vermieden werden. Die Schrottzugabemenge kann gesteuert werden.

Systeme zur Erfassung von Rauchen/Dämpfen werden bei Raffinieröfen eingesetzt; das notwendige Abgasreinigungssystem variiert in Abhängigkeit der eingesetzten Materialien. Die Abgase und Rauche/Dämpfe aus dem Ofen werden erfasst, in der Reduktionsstufe nachverbrannt, gekühlt und mittels Gewebefilter oder Wäschern gereinigt. In Abhängigkeit von der Menge des aus dem Konverter übertragenen Schwefels, kann eine Schwefeldioxidabscheidung notwendig sein, z.B. durch alkalische Waschverfahren. Wird zum Beispiel Blisterkupfer aus dem Mitsubishi-Konverterofen raffiniert, kann der Schwefeldioxidgehalt im Abgas vergleichsweise hoch sein und eine SO_2-Abscheidung notwendig machen.

Eine Wärmenutzung des Raffinierofenabgases ist bei Einrichtungen zu berücksichtigen, die große Mengen fester Stoffe einschmelzen.

Das Gießen von schmelzflüssigem Kupfer aus dem Anodenofen in ein Gießrad oder kontinuierliche Gießer sind zu berücksichtigende Techniken.

Diese Prozesse und Techniken zur Steuerung und Erfassung der Rauche/Dämpfe und zur Schwefeldioxidabscheidung sind bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar.

3.3.7 Elektrolytische Raffination

Elektrolytische Raffinationsprozesse, die optimierte Zellendimensionen (Abstände, Zellengröße etc.) und rostfreie Edelstahlkathodenbleche oder Kupferstartbleche verwenden, sind zu berücksichtigende Techniken. Für bestehende Elektrolyseanlagen können die Kosten eines Wechsels auf vorgeformte rostfreie Edelstahlkathoden unangemessen sein; in diesen Fällen sind Kupferstarterbleche einzusetzen. Mechanisiertes (und automatisches) Sammeln und Strippen sowie noch ausgefeiltere, schnelle Regelkreise sind in Abhängigkeit des Umfangs der Maßnahme ebenso zu berücksichtigen.

Die Gewinnung von Kupfer aus Lösungen umfasst die elektrolytische Gewinnung. In diesen Fällen bilden sich an der Anode Gase und möglicherweise Säurenebel. Die Erfassung und Abscheidung dieser Nebel ist eine zu berücksichtigende Technik.

Vollkommen gekapselte Elektrolyseanlagenentwässerungssysteme und die Rezirkulation aller gesammelten Lösungen, die Verwertung von Anodenschlamm und Abstoßelektrolytes sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken.

3.3.8 Schlackebehandlungsprozesse

In dem Prozess gibt es unterschiedliche Quellen des Schlackeanfalls. Die zu berücksichtigenden Techniken hängen vom Ursprung ab, aber im Wesentlichen können Schlacken aus Schmelzanlagen und einige Konverterschlacken in Schlackebehandlungsofen (elektrisch) behandelt werden, indem Kohle zugefügt und die Schlacke entkupfert wird, um Stein und gereinigte Schlacke zu erzeugen. Einige kupferreiche Schlacken, wie Konverterschlacken, können in den Schmelzofen rückgeführt werden. Oder sie werden langsam abgekühlt und eine kupferreiche Fraktion abgetrennt, z.B. in einer Konzentratflotationsapparatur. Schlackereinigung durch Injektion von Kohle in das Schlackebad eines Drehrohrofens ist ebenfalls eine zu berücksichtigende Technik. Ebenso sind das Verflüchtigen von Metallen aus der Schlacke und die Schlackenrückführung in die erste Schmelzofenstufe (Reduktions- oder Steinschmelzstufe) zu berücksichtigende Techniken.

Entkupferte Schlacke hat einen sehr geringen, kaum auslaugbaren Metallgehalt und hat einige nützliche Eigenschaften, die den Einsatz im Tiefbau und als Strahlmittel erlauben. Die Verwertung oder das Recycling von Schlacken und Filterstäuben wird als Teil des Prozesses betrachtet.

3.3.9 Hydrometallurgische Prozesse

Die hydrometallurgische Behandlung von Kupferoxiden und Erzen mit geringen Schwefelgehalten wird derzeit nicht in Europa angewendet, kann aber zukünftige Anwendung, z.B. in Minen, finden. Der bereits vorher und in Kapitel 2 umrissene Grundprozess kann in Anhängigkeit von den Erzeigenschaften verschiedene Varianten aufweisen. Die Hintergrundberichte sollten beachtet werden [tm 130, Chadwick 1994; tm 137, Cu Expert Group 1998].

Da der hydrometallurgische Prozess eine Laugung, Lösemittelextraktion und elektrolytische Stufen einschließt, muss eine geeignete Beseitigung von gelaugten Materialien sowie eine Einhausung des Lösemittelextraktionsmischers und –absetzbecken berücksichtigt werden. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken zur Vermeidung von Emissionen ins Wasser, z.B. durch Einhausung von Drainagesystemen, sind relevant als Techniken zur Verwertung von VOC und um umweltfreundlichere Lösemittel zu nutzen.

3.3.10 Zinn und sonstige Metalle

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse, sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

3.3.11 Kupferwalzdraht

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die Verwendung fortschrittlicher Steuerungen des Brenners von Schachtofen zur Optimierung der Verbrennung und um minimale CO-Werte und eine ausreichende Produktqualität sicherzustellen, soll berücksichtigt werden.

3.3.12 Barren, Rohre und Halbzeug

Das spezifische Beschickungsmaterial und das endgültige Produkt beeinflussen die Auswahl des Prozesses. Die unter „Walzdraht“ genannten Faktoren sind anwendbar. Wenn Kupferlegierungen im Prozess eingesetzt werden, sollte die Schmelztemperatur überwacht werden. Während des Einschmelzens und Gießens auftretende Rauche/Dämpfe sollten effektiv erfasst und in einem Gewebefilter behandelt werden; ZnO kann aus den Rauchen/Dämpfen gewonnen werden. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken zur Temperatur- und Prozesssteuerung sind in Verbindung mit diesen Prozessen zu berücksichtigen.

3.3.13 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung

Die in Abschnitt 2.7 und 2.8 dieses Dokuments beschriebenen Abgaserfassungs- und -reinigungstechniken sind für die verschiedenen Prozessstufen der Kupfererzeugung etc. zu berücksichtigende Techniken.

Die Erkennung von organischen Verunreinigungen der Sekundärrohstoffe und deren Berücksichtigung ist besonders wichtig, um die best angebrachte Vorbehandlung, Ofen- und Abgasreinigungskombination einzusetzen, um diffuse Emissionen zu vermeiden und Dioxine und andere organische Inhaltsstoffe im Abgas zu zerstören.

Der Einsatz von Sekundärhauben ist eine zu berücksichtigende Technik. Durch Verwendung intelligenter Systeme zur gezielten Erfassung der Rauche/Dämpfe kann der Energiebedarf gesenkt werden. Es gibt einige zutreffende anlagenspezifische Themen, wovon bestimmte unter Abschnitt 3.3.1.1 dieses Kapitels diskutiert werden. Bei der Auslegung des Haubensystems, ist der Zugang für die Beschickung und für andere Ofenvorgänge sowie die Art, wie sich der Ursprung der Prozessgase während des Prozesses verändert, zu beachten. Im Wesentlichen sind die in diesem Kapitel diskutierten Prozesse, kombiniert mit einer geeigneten Abgasreinigung, geeignet, um die Anforderungen eines stringenten Umweltschutzes sicherzustellen.

Quelle	Komponenten im Abgas	Behandlungsmethode
Schlechte Verbrennung, organische Stoffe im Eingangsmaterial	CO, VOC, Dioxine	Prozesskontrolle, Nachverbrennung. Aktivkohleinjektion
Schwefel im Brennstoff oder Rohstoff	Schwefeldioxid	Nasse oder halbtrockende Abscheideverfahren, Kalkinjektion
Verbrennungsbedingungen	NO_x	Prozesskontrolle, korrekte Verwendung von Sauerstoff. Katalytische Reduktion
Ofen und Transfer des geschmolzenen Materials	Staub Metalloxiddämpfe	Wäscher und/oder Gewebefilter

Tabelle 3.27: Zu berücksichtigende Abgasreinigungsverfahren

BEISPIEL 3.05 GEZIELTE SEKUNDÄRE DAMPFERFASSUNG UND BEHANDLUNG

Beschreibung: - Behandlung sekundärer Entlüftungsabgase durch Gewebefilter und SO_2-Absorption .

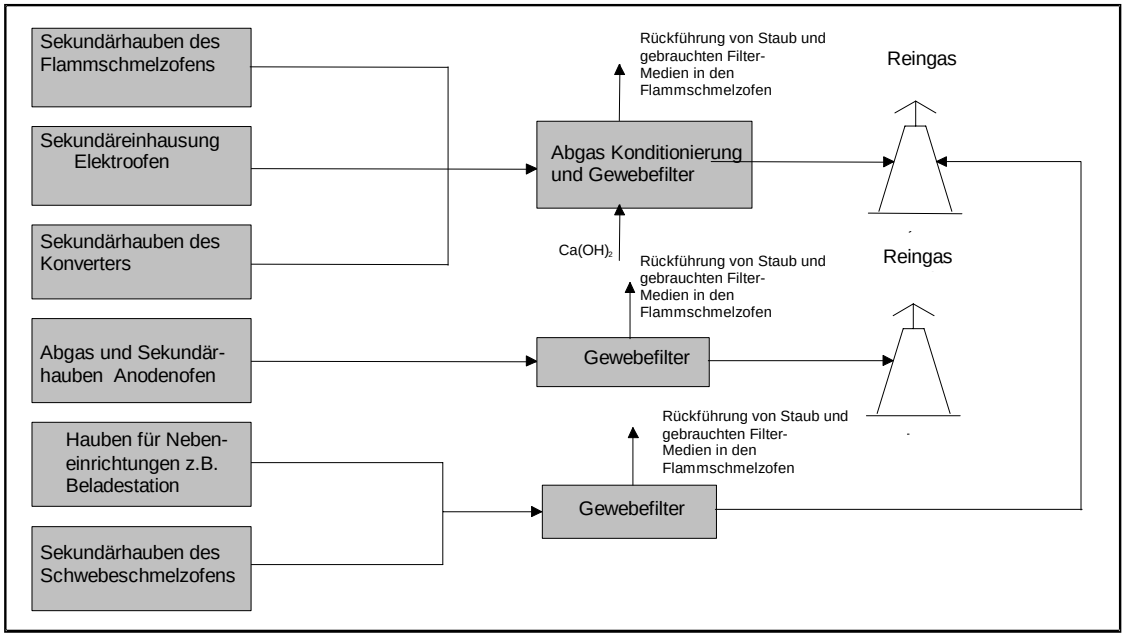
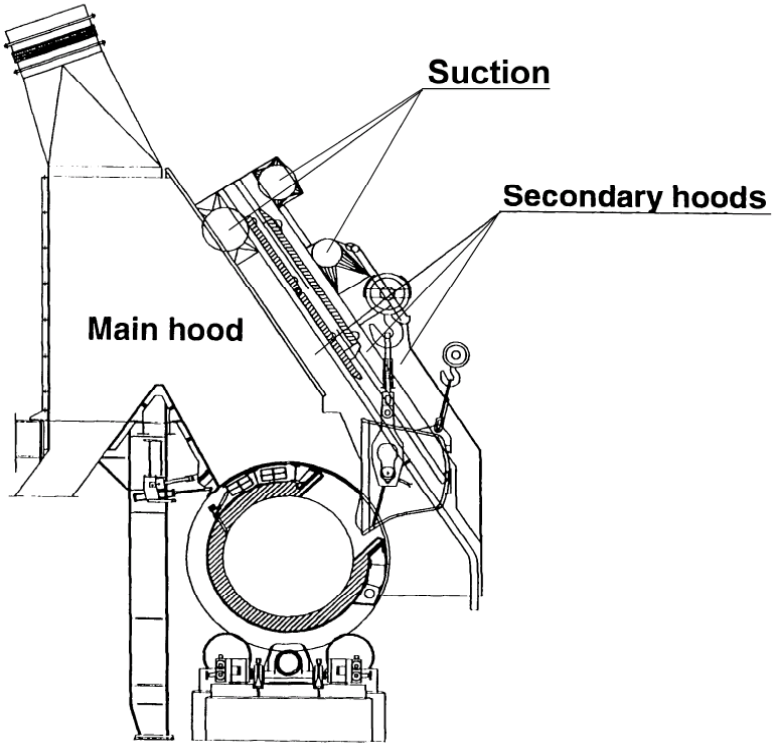


Abbildung 3.12: Allgemeine Systemanordnung

Sekundäre Abgase aus Lüftungsbereich:	Sekundärhauben des Konverters, Hauben des Ofens zur elektrischen Schlackereinigung, Abgase des Ofens zur elektrischen Schlackereinigung, Lüftungssysteme am Flammschmelzofen, Anodenofen, Umschlag und Behandlung von Rücklaufstoffen
Eingangsbedingungen :	
Max. Volumenstrom :	580000 Nm^3/h
Volumenschwankungen:	~ 350000 bis 550000 Nm^3/h
Absorptionsmittel SO_2-Abscheid.:	Gelöschter Kalk
Durchschnittlicher Staub und Absorptionsmittelgehalt:	1500 mg/Nm^3
Wertebereich für Staub :	1 – 5 g/Nm^3
SO_2 Eingangswertebereich :	100 – 1500 mg/Nm^3
Austrittsbedingungen:	
Volumenschwankungen:	~ 350000 bis 550000 Nm^3/h
Durchschnitt Reingasstaub:	< 2 mg/Nm^3
Wertebereich Reingasstaub :	1 - 7 mg/Nm^3
Bereiche für Inhaltsstoffe:	
Cd	< 0,01 – 0,1 mg/Nm^3
As	< 0,01 – 0,8 mg/Nm^3
Ni	< 0,01 – 0,3 mg/Nm^3
Se	< 0,01 –0,9 mg/Nm^3
Sb	< 0,01 – 0,5 mg/Nm^3
Cu	< 0,02 – 2 mg/Nm^3
Schwefelabsorption	~50 bis 70 %

Tabelle 3.28: Leistungsdaten des Systems

Die Anlage verwendet eine System aus 3 Sekundärhauben ergänzend zur Primärhaube. Diese Hauben können entweder mit der Schwefelsäureanlage (Haube 1) oder mit dem sekundären Abgasreinigungssystem (Hauben 2 und 3) verbunden werden. Während der Befüllungs- und Gießvorgänge können die einzelnen Hauben motorbetrieben in die Position zur optimalen Erfassungseffizienz gefahren werden. Intelligente Steuerungssysteme werden angewendet. Die Konverterhaubenanordnung ist unten dargestellt: -



(Main hood-Primärhaube; Secundary hoods-Sekundärhauben; Suction-Absaugung)

Abbildung 3.13: Gezielte Erfassung sekundärer Rauche/Dämpfe [tm 201, Velten 1999]

Hauptumweltnutzen:- Erfassung und Behandlung diffuser Emissionen. Minimierung des Energieverbrauchs.

Betriebsdaten: - Erfassung von 99% der Rauche/Dämpfe wird erreicht

	Staubemissionen kg/a	
	Vor zusätzlicher Sekundär-Abgaserfassung (1992)	**Nach zusätzlicher Sekundär-Abgaserfassung (1996)***
Anodenproduktion t/a	220000	325000
Diffuse Emissionen: - Insgesamt Schmelzofen Schmelzofen, übers Dach	 66490 56160	 32200 17020
Gefasste Emissionen (Primäre Schmelzofen): - Schmelzofen/Säureanlage Sekundärhauben Kamin	 7990 2547	 7600 2116
Anmerkung. * Emissionen nach einer Investition von 10 Millionen Euro für ein verbessertes Erfassungs- und Behandlungssystem für diffuse Gase. Zusätzliche Energie = 13.6 GWh/a		

Tabelle 3.29: Leistung einer verbesserten Sekundärerfassung für Rauche und Dämpfe

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Reduzierung des Energieverbrauchs verglichen mit der kompletten Erfassung der Lüftungsabluft, Reduzierung der Hauptemissionen

Wirtschaftlichkeit: - 23 Millionen DM für das komplette System einschließlich Hauben, Luftkanäle, Steuerungen. Energieverbrauch 13.6 GWh/a. Siehe auch Anhang zu Kostendaten.

Anwendbarkeit: - Bei den meisten Konverterprozessen. Anwendbar für verschiedene Öfen wie El Teniente und Noranda-Öfen.

Referenzanlagen: - Deutschland

Referenzliteratur: - [tm 161, Petersen 1999]; [tm 92, Cu Expert Group 1998].

BEISPIEL 3.06 ERFASSUNG DER HALLENENTLÜFTUNGSABGASE ÜBER DAS DACH

Beschreibung: - Erfassungssystem für Rauche/Dämpfe der Konverterhalle zur Behandlung der Hallenentlüftungsabgase. Alle Entlüftungsabgase werden über das Dach erfasst. Sie werden behandelt, um Staub, Metalle und Schwefeldioxid abzuscheiden.

Hauptumweltnutzen: - Erfassungssystem für diffuse Rauche/Dämpfe der Konverterhalle.

Betriebsdaten: - Erfassung von 99,9% der Rauche/Dämpfe wird erreicht aus dem Gebäude der Schmelzanlage/Konverters mit 170000 t/a Anodenproduktion, Abgase werden in Kombination mit Trocknerabgasen gereinigt. Einschränkte SO_2-Abscheidung mit derzeitigem System mit Elektrofilter.

Emissionen	Emissionspunkt		
	Primäre Erfassung 200000 Nm^3/h	Sekundäre Erfassung 1000000 Nm^3/h	Diffuse
Schwefeldioxid	523 t/a	2242 t/a	147 t/a

Tabelle 3.30: Leistung einer Abgasbehandlung nach Erfassung am Dach

Medienübergreifende Effekte: - Insgesamt positiver Effekt – Sehr kostenintensiv aber Reduzierung der Gesamtemissionen.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber 2 Anlagen arbeiten wirtschaftlich zumutbar.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Konverterprozesse.

Referenzanlagen: - Schweden, Finnland

Referenzliteratur: - [tm 140, Finland Cu 1999]; [tm 106, Farrell 1998].

Die Verwendung von Hauben beim Abstechen und Gießen ist eine zu berücksichtigende Technik. Die diffusen Emissionen bestehen aus Rauchen/Dämpfen vom Sauerstoffblasen, Staub vom Bohren, verdampfenden Metallresten bei Verwendung einer Stichlochstopfmaschine und Rauchen/Dämpfen durch freie Metall- und Schlackeoberflächen. Diese Rauche/Dämpfe bestehen hauptsächlich aus Metalloxiden der im Prozess verarbeiteten Metalle.

Die erfassten Ofenabgase sind für gewöhnlich sehr heiß. Eine Kühlung oder Energierückgewinnung wird eingesetzt, um Schäden an der Abgasreinigungsausrüstung zu verhindern. Techniken bei Primärkupferschmelzen sind Konversion zu Schwefelsäure oder Erzeugung von Schwefeldioxid. Gewebefilter und /oder Wäscher werden für Sekundärkupferschmelzen und für die Trocknungs- und Raffinierstufe, nasse oder trockene

Abgasentschwefelungsmethoden eingesetzt, um niedrige Schwefeldioxidkonzentrationen abzuscheiden. Beides sind zu berücksichtigende Techniken.
Die folgenden zwei Beispiele verdeutlichen die Anwendung von Nachverbrennung, Kühlung, Neutralisation und Filtration.

BEISPIEL 3.07 NACHVERBRENNUNG, ABGASKÜHLUNG UND GEWEBEFILTER

Beschreibung: - Nachverbrennungskammer und Abgasbehandlung einschließlich Verwendung von Koks/Kalk gefolgt von einem Gewebefilter. Nachverbrennungssystem für einen Schachtofen zur Erzeugung von 15200 t/a Schwarzkupfer. Abgasvolumen 32000 Nm^3/h.

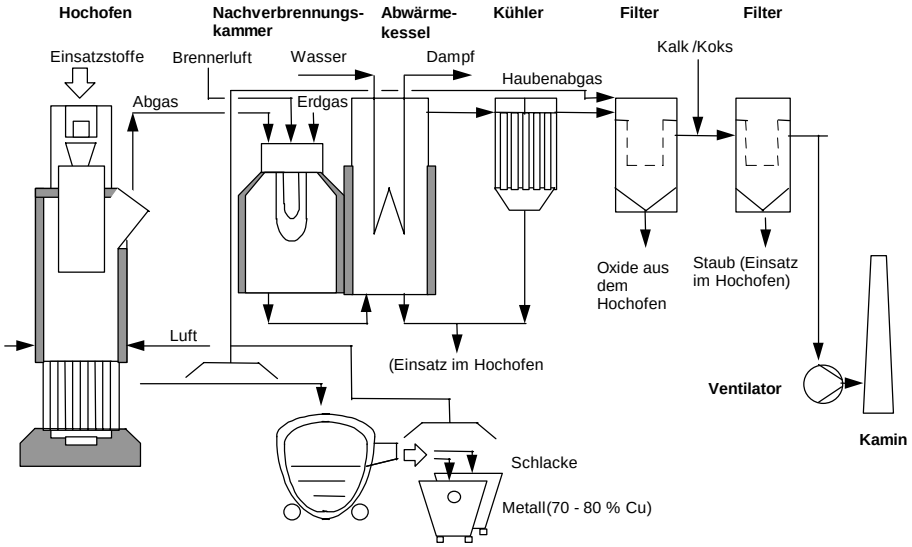


Abbildung 3.14: Allgemeine Anordnung eines Nachbrennersystem

Hauptumweltnutzen: - Zerstörung von Dioxinen. Zerstörung von CO und Kohlenstoff.

Betriebsdaten: - Dioxine < 0,1 ng/Nm^3 TEQ erreicht.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt: Reduzierung der Hauptemissionen. Verwertung anderer Metalle.

Wirtschaftlichkeit: - Investitionskosten für Nachbrenner und Gewebefilter ~ 1.5 Millionen €. Vergleiche auch Anhang zu Kostendaten.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Schachtofen, anwendbar bei anderen Öfen mit den gleichen Anforderungen an die Abgaskühlung und Abscheidung von CO, SO_2 und Staub.

Referenzanlagen: - In Betrieb in Anlagen in Deutschland und Österreich.

Referenzliteratur: - [tm 124, DFIU Cu 1999], [tm 160, Winter Cu 1999], [tm 226, VDI 2102 1999]

BEISPIEL 3.08 ABGASKÜHLUNG UND GEWEBEFILTER

Beschreibung: - Abgaskühlsystem und Gewebefilter. Schließt die Zugabe von Kalk ein, wenn Schwefeldioxid im Abgas enthalten ist.

Hauptumweltnutzen: - Behandlung der Abgase aus dem Konverter und dem Raffinationsöfen zur Abscheidung von Staub und Metallen.

Betriebsdaten: - Staub - 1 bis 3 mg/Nm^3. Cu+Pb+Zn < 0,2 mg/Nm^3

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Effiziente Reduzierung von Staub und Metallen. Verwertung von Zn und Pb etc.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber nachgewiesener wirtschaftlich zumutbarer Betrieb. Ein vergleichbarer Prozess ist im Anhang zu Kostenangaben enthalten.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Konverter und Anodenöfen. Anwendbar für Trockner.

Referenzanlagen: - In Betrieb in einer Anlage in Österreich.

Referenzliteratur: - [tm 160, Winter Cu 1999]

3.3.14 Prozesskontrolle und -management ement

Die Grundsätze der Prozesskontrolle und des –managements, wie die Anwendung der in Kapitel 2 beschriebenen ISO 9000 Systemen, sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Einige der Öfen und Prozesse erfahren eine Verbesserung durch die Übertragung vieler dieser Techniken. Temperaturkontrolle von Öfen zum Schmelzen von Kupferlegierungen ist eine zu berücksichtigende Technik. Betreiberschulung, Bereitstellung von Betriebsanweisungen und Managementsysteme zur Einführung dieser Aspekte sind notwendig. Systeme zur vorbeugenden Wartung sollten, wo gerechtfertigt oder notwendig, ebenfalls berücksichtigt werden.

3.3.15 Abwasser

Dies ist eine anlagenspezifische Angelegenheit. Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe abzuscheiden. Die Techniken sind in Kapitel 2 unter zu berücksichtigenden Techniken angegeben. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser einschließlich des Regenwassers im Prozess verwendet oder recycelt. Falls Oberflächenablaufwasser gesammelt und separiert gehalten wird, sollte vor der Ableitung geklärt und/oder der pH-Wert eingestellt werden.

BEISPIEL 3.09 ABWASSERBEHANDLUNG

Beschreibung: - Behandlung schwacher Säure aus der Schwefelsäureanlage, unterschiedliche saure Waschwasser bei Verwendung von Kalk und Eisensulfat.

Hauptumweltnutzen: - Minimierung der abgegebenen Abwassermenge, reduzierter Wasserverbrauch.

Betriebsdaten:

Eingangsbedingungen:		
Abwasserstrom:	35	m³/h
Inhalt:		
H_2SO_4	60	g/l
Cu	2100	mg/l
Hg	15	mg/l
As	2200	mg/l
Pb	2600	mg/l
Ni	7	mg/l
Cd	110	mg/l
Schwebstoffe	200	mg/l
Abwasser*:		
Strom	31,2	m³/h
pH	9,5	
Cu	0,2 - 0,5	mg/l
Hg	0,05	mg/l
As	0,1	mg/l
Pb	0,2	mg/l
Ni	0,5	mg/l
Cd	0,1	mg/l
Gipsschlamm : - Menge	6 – 7	t/h
:- Zusammensetzung	40 – 50	% Feuchte
	~ 30 - 35	% $CaSO_4$
	~ 1	% As (als arsenische
	~ 1	Verbindung)
	~ 1 – 2	% Cu
	~ 0,01	% Fe
	~ 1	% Hg
	~ < 0,1	Pb
	~ < 0,1	% Ni
		% Cd

* Auslegungsdaten unter Berücksichtigung der Schwankungen im Abwasser

Tabelle 3.31: Leistungsdaten für die Behandlung schwacher Säure

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Reduzierung der Hauptfreisetzungen ins Wasser, mögliche Wiederverwendung von Abwasser und Schlamm.

Wirtschaftlichkeit: - Ausrüstungskosten 2.5 Millionen Euros, Investitionskosten 4,5 bis 5,2 Millionen Euro.
Elektrizität 200kW. Kalkmilch (10%); 15 m^3/h. H_2SO_4 (10%); 0,8 m^3/h. $FeSO_4.7H_2O$; 80 kg/h

Anwendbarkeit: - Für die meisten Prozessabwassersysteme.

Referenzanlagen: - Projekt in der EU im Bau befindlich.

Referenzliteratur: - [tm 210, Cu Expert Group 1999]

BEISPIEL 3.10 ABWASSERBEHANDLUNG UND WIEDERVERWENDUNG

Beschreibung: - Oberflächenwasser- und Prozessabwassersammel- und Behandlungssystem. Schließt die Behandlung mit NaHS und anschließende Klärung und Sandfiltrierung ein. Das Wasser wird im Prozess wiederverwendet und zur Befeuchtung der Einsatzstoffe verwendet.

Hauptumweltnutzen: - Minimierung der abgegebenen Abwassermenge, reduzierter Wasserverbrauch.

Betriebsdaten: - Maximale Wasserwiederverwertung wird erreicht. 110000 m^3/a abgeleitet.

Inhaltsstoff	Sekundär-Kupfer-Prozessabwasser nach Behandlung mit NaHS, Klärung und Sandfiltration
Cu mg/l	0,04
Pb mg/l	0,04
Ni mg/l	0,07
Zn mg/l	0,13
As mg/l	< 0,01
Cd mg/l	0,004
Schwebstoffe mg/l	1,0

Tabelle 3.32: Leistungsdaten eines Behandlungssystem unter Verwendung von NaHS

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Reduzierung der Hauptfreisetzungen in Wasser, Wiederverwendung von Abwasser.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber in Betrieb befindlich und wirtschaftlich zumutbar.

Anwendbarkeit: - Verwendung von Regenwasser zum Befeuchten des Schrottlagerbereiches.

Referenzanlagen: - Belgien.

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell 1998].

BEISPIEL 3.11 KÜHLWASSERBEHANDLUNG

Beschreibung: - Behandlung des direkten Kühlwasserablaufs aus einem Anodengießsystem.

Hauptumweltnutzen: - Minimierung der abgegebenen Abwassermenge, reduzierter Wasserverbrauch.

Betriebsdaten:

Art der Behandlung:	**Klärung, pH-Einstellung und Reinigung**	
Rohwasser: Menge:	~ 350000 m³/a	
Hauptkomponenten:	Vor der Behandlung	Im Ablauf
pH		8,5 – 9,5
mg/l Cu,	< 30	0,01 – 0,25
mg/l Pb,	< 2,5	0,001 – 0,1
mg/l As	< 2,0	0,001 – 0,1
mg/l Ni	< 0,5	0,002 – 0,06
mg/l Cd,	< 0,01	0,0001 – 0,003
mg/l Zn	< 1,0	0,02 – 0,5

Tabelle 3.33: Leistungsdaten eines Kühlwasserablaufbehandlungssystems

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt – Reduzierung der Hauptfreisetzungen ins Wasser.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber das System arbeitet wirtschaftlich zumutbar.

Anwendbarkeit: - Verwendung von Regenwasser zum Befeuchten des Schrottlagerbereiches **(Anmerkung des Übersetzers: Anwendbarkeit vermutlich falsch).**

Referenzanlagen: - In Betrieb in einer Anlage in Deutschland.

Referenzliteratur: - [tm 210, Cu Expert Group 1999]

3.3.16 Prozessrückstände

Die verfügbaren Techniken die die Verwertung von Metallen aus den Rückständen und die Minimierung des Abfalls zur endgültigen Beseitigung umfassen, sind zu berücksichtigende Techniken.

3.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche; dies sind für die Erzeugung von Kupfer SO_2, Staub, Metalloxiddämpfe, organische Verbindungen, Abwasser, Rückstände wie Ofenausbruch, Schlamm, Filterstaub und Schlacke. Dioxinbildung während der Behandlung von sekundären Kupfermaterialien ist ebenfalls ein Problem;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann

beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die besten verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren in diesen Anlagen der Branche beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

- Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den für die einzelne Anlage verfügbaren Rohstoffen ab. Die bedeutendsten Faktoren sind die Zusammensetzung, das Auftreten anderer metallischer Inhaltsstoffe, die Korngrößenverteilung (einschließlich des Staubbildungspotentials) und das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen Stoffen. Möglicherweise sind primäre Rohstoffe aus einzelnen oder mehreren Quellen verfügbar, Sekundärrohstoffe unterschiedlicher Qualität oder eine Kombination aus primären und Sekundärrohstoffen.
- Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs- und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und zur Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab. Z.B. vermeiden einige Prozesse den Transport in Gießtiegeln und können deshalb leichter dicht gekapselt ausgeführt werden. Andere Prozesse erleichtern vielleicht das Recycling von Materialien und reduzieren so den Umwelteinfluss durch Vermeidung der Ablagerung.
- Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozess zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe und den notwendigen Durchsatz der Anlage beeinflusst wird; die Aspekte sind somit anlagenspezifisch. Vorteile weisen einige primäre Prozesse auf, die auch den Einsatz sekundärer Rohstoffe erlauben.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen: -

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen? –z.B. sind in primären Schmelzanlagen einige Prozesse für „saubere" Konzentrate geeignet und andere zum Schmelzen komplexer Einsatzstoffe.
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle (z.B. Pb, Zn) beeinflussen die Prozessauswahl.
- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.

- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs- und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?
- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte wie Sicherheit, die auf den Prozess zu beziehen sind?

Zur Zeit der Berichterstellung können einige Prozess- und Reinigungskombinationen mit den höchsten Umweltstandards betrieben werden und die BVT-Anforderungen erfüllen. Die Prozesse unterscheiden sich im erreichbaren Durchsatz und den Einsatzstoffen, so dass einige Kombinationen aufgenommen werden. Alle diese Prozesse maximieren die Wiederverwertung von Rückständen und minimieren Emissionen ins Wasser. Die Wirtschaftlichkeit der Prozesse ist unterschiedlich. Um wirtschaftlich zu sein, müssen einige bei hohen Durchsätzen betrieben werden, während andere keine hohen Durchsätze ermöglichen.

Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden in Kapitel 2 und in diesem Kapitel unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.

Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden. Die Beispiele im Abschnitt über Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, enthalten die Konzentrationen, die mit vorhandenen Prozessen verbunden sind [tm 137 Cu Expert Group 1998].

3.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die besten verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar. Diese Techniken sind:

- Die Verwendung von Tanklagersystemen innerhalb undurchlässiger Auffangwannen mit der Mindestlagerkapazität des größten Lagerbehälters im System. Jedes Mitgliedsland verfügt über unterschiedliche Richtlinien denen entsprechend zu folgen ist. Lagerbereiche sollten so ausgelegt sein, dass Leckageverluste von höher gelegenen Tankabschnitten und Fördersystemen gesammelt werden und innerhalb der Auffangwanne bleiben. Füllstände sollten angezeigt und damit zusammenhängende Alarmsysteme sollten eingesetzt werden. Sorgfältige Planung der Lieferungen und Einsatz automatischer Kontrollsysteme, um eine Überfüllung des Tanks zu verhindern.
- Schwefelsäure und andere reaktive Materialien sollen in doppelwandigen Tanks oder in Tanks, die sich innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen der gleichen Kapazität befinden, gelagert werden. Die Verwendung von Leckage-Detektionssystemen sowie

Alarmsystemen ist sinnvoll. Sofern eine Gefahr der Grundwasserkontamination besteht, soll der Lagerbereich für das gelagerte Material undurchlässig und widerstandfähig sein.

- Fördereinrichtungen sollten sich innerhalb der Auffangwanne befinden, um verschüttete Materialien zu sammeln. Eine Gas-Pendelung zum Lieferfahrzeug sollte angewendet werden, um die VOC Emissionen zu mindern. Um ein Verschütten zu verhindern, sollten automatisch schließende Förderverbindungen vorhanden sein.
- Miteinander unverträgliche Materialien (z.B. oxidierende und organische Materialien) sollten separiert werden. Der Einsatz von Inertgasen für Lagertanks und –bereiche kann notwendig sein.
- Sofern erforderlich, Einsatz eines Öl- und Feststoffabscheiders für den Drainageablauf eines offenen Lagers. Materialien die Öl freisetzen können sollen auf befestigten Flächen mit Rinnsteinen oder anderen Auffangeinrichtungen gelagert werden. Einsatz einer Abwasserbehandlung, wenn chemische Stoffe gelagert werden.
- Fördereinrichtungen und Leitungen sollen sich in sicheren, offenen Bereichen befinden, damit Leckagen schnell erkannt und Beschädigung durch Fahrzeuge oder andere Einrichtungen verhindert werden. Sofern Leitungen vergraben werden, kann ihr Verlauf dokumentiert und markiert werden, damit ggf. eine sichere Ausbaggerung möglich ist.
- Einsatz gut ausgelegter, robuster Druckkessel für Gase (einschließlich Flüssiggas) mit Drucküberwachung der Tanks und Förderpumpe um Risse und Leckagen zu verhindern. Gasdetektoren (Gaswächter) sollten in beengten Räumen und in der Nähe der Lagertanks eingesetzt werden.
- Wo notwendig können abgedichtete Förder-, Lager- und Annahmesysteme für staubende Materialien eingesetzt werden. Silos können zur Lagerung des täglichen Materialbedarf eingesetzt werden. Komplett geschlossene Gebäude können ohne spezielle Filtereinrichtungen zur Lagerung staubender Materialien eingesetzt werden.
- Benetzungsmittel, Bindemittel (wie Melasse und PVA (Polyvinylalkohol) können wo angemessen und geeignet zur Reduktion der Staubneigung eingesetzt werden.
- Wo notwendig, können geschlossene Fördereinrichtungen mit gut ausgelegten, robusten Absaugungen und Filtrationseinrichtungen an Befüllstellen, Silos, in pneumatischen Fördersystemen und Übergabestellen eingesetzt werden, um Staubemissionen zu vermeiden.
- Nichtstaubende, unlösliche Materialien können auf befestigten Oberflächen mit Drainage und Drainageablauferfassung gelagert werden.
- Metallspäne, Rücklaufmaterialien und andere ölige Materialien sollten überdacht gelagert werden, um Auswaschungen durch Regenwasser zu verhindern.
- Rationalisierte Transportsysteme können eingesetzt werden, um die Bildung und den Transport von Staub in der Anlage zu minimieren. Wenn Regenwasser den Staub auswäscht, sollte es vor Abgabe gesammelt und behandelt werden.
- Der Einsatz von Reifen- und Fahrzeugwaschanlagen oder anderen Reinigungseinrichtungen um Fahrzeuge zu säubern, die staubende Materialien umschlagen oder transportieren. Lokale Bedingungen können die Methode beeinflussen, z.B. Eisbildung. Gezielte Straßenreinigungen können durchgeführt werden.
- Bestandskontrolle und Inspektionssysteme können aufgenommen werden, um Verschüttungen zu vermeiden und Leckagen festzustellen.
- Materialbeprobungs- und Prüfsysteme können in die Umschlag- und Lagersysteme aufgenommen werden, um die Qualität der Rohmaterialien zu bestimmen und die Verarbeitungsmethoden zu planen. Diese Systeme sollten auf dem gleich hohen Standard wie das Umschlag- und Lagersystem ausgelegt sein und betrieben werden.
- Lagerbereiche für Brennstoffe wie Kohle, Koks oder Holzschnitzel sollen überwacht werden, um Brände durch Selbstentzündung zu erkennen.
- Einsatz einer guten Auslegungs- und Konstruktionspraxis und angemessener Wartung.

Unten ist die zusammenfassende Tabelle für den Materialumschlag und -lagerung wiedergegeben.

Rohstoffe	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Kohle oder Koks	Überdachte Lagerboxen, Silos	Abgedeckte Fördereinrichtungen falls nicht staubend. Pneumatische Förderung		
Flüssigbrennstoff und andere Öle	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitsleitungen oder manuelle Systeme		
Zuschläge (Fluxe) Falls staubend	Offene Betonfläche o.ä., Untergrund, Geschlossen (Silo) falls erforderlich	Förderanlage geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatische Förderung	Mischen mit Konzentraten oder anderen Stoffen	
Konzentrate	Geschlossen, außer nicht staubend	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatische Förderung	Mischen mittels Fördereinrichtungen Trocknen	
Kupferprodukte – Kathoden, Walz-draht, Kupferbillets, -blöcke,	Offene Betonfläche oder überdachte Lagerfläche			
Feinstaub	Geschlossen	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatische Förderung	Mischen, Agglomeration	
Grobstaub (Roh-stoffe oder granu-lierte Schlacke)	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Entölen, falls notwendig	Ölerfassung, falls notwendig
Stückige Rohstoffe oder Schlacke	Offen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände	Offen oder über-dachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Metallspäne	Überdachte Lagerung	Beschickungskübel	Entölen und Trocknen der Metallspäne	Ölerfassung, falls notwendig
Kabel	Offen	Mechanisches Beladegerät	Entfernen von Isolierung, z.B. Abbrennen	
Platinen	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Feinzerkleinern u. Dichtetrennung	Kunststoffgehalt kann einen Wärme-beitrag leisten
Prozessrückstände zur Wieder-verwertung	Offen, überdacht oder geschlossen je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung (z.B. Ofenausmauerung)	Offen, überdachte oder geschlossene Lagerboxen oder dichte (Fässer), je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 3.34: Zusammenfassung von Umschlag- und Lagerverfahren für Kupfer

3.4.2 Prozessauswahl

Es ist nicht möglich, zu schließen, dass ein einziger Produktionsprozess auf diese Metallgruppe angewendet werden kann. Die Techniken der folgenden Prozessstufen sind für die verfügbaren Rohstoffe als BVT zu betrachten.

3.4.2.1 Primärkupferschmelzen (Primärkupferhütten)

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren, können beim Einsatz geeigneter Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken, die folgenden Kombinationen als BVT bei der Erzeugung von Kupfer berücksichtigt werden.

- Die kontinuierlichen Prozesse bei Mitsubishi- und Outokumpu/Kennecott-Verfahren werden als Schmelz- und Konvertierstufe zur Primärkupfererzeugung als BVT

berücksichtigt. Momentan erlaubt das Outokumpu/Kennecott-Verfahren nur die Verarbeitung primärer Rohstoffe, während sich mit dem Mitsubishi-Verfahren auch sekundäre Rohstoffe und Schrott verarbeiten lassen. Letzteres kann aber höhere Schwefeldioxidemissionen aus dem Anodenofen aufweisen. Diese Prozesse setzen gekapselte Öfen ein, benötigen keinen Transfer von schmelzflüssigem Kupferstein und anderen Metallen in Transport und Gießtiegel und sind deshalb grundsätzlich umweltfreundlicher. Die Erfassung und Behandlung von Rauchen/Dämpfen aus Granulationsvorgängen und den Gießrinnen und ebenso das separate Schmelzen von (Anoden)Schrott – wo dies notwendig ist- bleiben eine mögliche Quelle. Diese Prozesse weisen unterschiedliche Kapitalkosten, Betriebskosten und Durchsatzkapazitäten auf. Die letztliche Prozessauswahl hängt von lokalen Bedingungen, wie z.B. der Verfügbarkeit von Rohstoffen und dem angestrebten Durchsatz, ab.

- Werden Konzentratmischungen aus unterschiedlichen Quellen eingesetzt, lassen sich ähnliche Umweltschutzleistungen bei Anwendung des Outokumpu Flash Schmelzofens erzielen. Für kleinere Durchsätze hat sich der ISA Smelt-Ofen am Standort der Rohstoffgewinnung bewährt. Diese Öfen werden in Kombination mit dem Peirce-Smith-Konverter (oder vergleichbarer) eingesetzt.
- Die Kombination einer Teilröstung im Wirbelschichtröstofen, Steinschmelzen im Elektroofen und Peirce-Smith Konverter bietet Vorteile für die Behandlung komplexer Einsatzstoffe, da die Gewinnung anderer im Konzentrat enthaltener Metalle, wie Zink und Blei, ermöglicht wird.
- Der Einsatz des Outokumpu-Flash-Schmelzofens zum Direkterschmelzen von Blisterkupfer unter Verarbeitung spezieller Konzentrate mit niedrigen Eisengehalten oder sehr hoch angereicherter Konzentratsorten (geringer Schlackeanfall).

Um einen hohen Umweltschutzstandard sicherzustellen, müssen Konverterstufen für nicht-kontinuierliche Prozesse, z.B. der Peirce-Smith (oder vergleichbare) Konverter, mit fortschrittlichen primären und sekundären Abgaserfassungssystemen ausgestattet sein. Das Haubensystem muss so gestaltet sein, dass eine gute Erfassung der Rauche/Dämpfe erzielt und gleichzeitig der Zugang für den Gießtiegeltransfer möglich ist. Dies kann durch den Einsatz eines intelligenten Kontrollsystems geschehen, mit dem die Rauche/Dämpfe gezielt automatisch gleich bei ihrer Entstehung im Arbeitszyklus erfasst werden. Damit vermeidet man den hohen Energieaufwand kontinuierlicher Abgassysteme. Ein Beispiel wird bei den zu berücksichtigenden Techniken im Sinne der Festlegung von BVT gezeigt. Der Blaszyklus des Konverters und das Erfassungssystem für Rauche/Dämpfe sollten automatisch gesteuert werden, um ein Blasen bei „ausgefahrenem“ Konverter zu verhindern. Die Zugabe von Stoffen sollte durch die Hauben hindurch oder mittels Düsen erfolgen. Diese Kombination ermöglicht potentiell eine größere Flexibilität, erlaubt den Einsatz von primären und sekundären Rohstoffen und nutzt die Abwärme die beim Konvertierprozess des Schrottschmelzens anfällt.

Der Noranda, El Teniente-Konverter und der Contop-Ofen, angegeben als zu berücksichtigende Techniken, können die gleiche Umweltschutzleistung, wie die bereits erwähnten Techniken, erreichen. Sie werden zwar augenblicklich unter geringeren Umweltschutzanforderungen betrieben, aber vorausgesetzt sie haben gute Abgaserfassungs- und –reinigungssysteme, eröffnen diese Prozesse Vorteile bzgl. Energieeffizienz, Kosten, Durchsatz und einfacher Nachrüstmöglichkeiten. Der INCO-Flash-Ofen kann Vorteile haben, wird aber mit 100% Sauerstoffzufuhr betrieben, was ein enges Betriebsfenster bewirkt.
Für den Baiyin und Vanyucov-Prozess sind nur wenige Informationen verfügbar. Zur Zeit lassen diese keine Beurteilung über deren Potential zur Berücksichtigung als BVT zu [tm 137, Copper Expert Group 1998].

Abgase aus den Primärschmelz- und Konvertierungsprozess müssen behandelt werden, um Staub und gasförmige Metalle abzuscheiden und die Wärme oder Energie zu nutzen. Außerdem soll das Schwefeldioxid in Doppelkontaktschwefelsäureanlagen zu Schwefelsäure konvertiert werden. Diese sind entsprechend den Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, auszulegen. Die Erzeugung von flüssigem Schwefeldioxid in

Kombination mit einer Kontaktanlage zur Umwandlung des restlichen Schwefeldioxid in Säure, ist als BVT zu betrachten, wenn eine lokale Nachfrage dafür besteht.

Angewandte Technik	Rohstoffe	Reinigungstechniken Minderungstechnik	Kommentare
Outokumpu Flash-Schmelzofen/ Peirce-Smith Konverter	Konzentrate und Kupferschrott	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	Hohes Maß an Ausgereiftheit, Standard-Schmelzverfahren, Flexibilität und Umweltschutzleistung in Kombination mit geeigneter Abgasreinigungstechnik. Produktionskapazität demonstriert bis 370000 t Kupfer pro Jahr
Teil-Rösten /Elektroofen /Peirce-Smith Konverter	Normale und komplexe Konzentrate, niedrig konzentrierte Se-kundärrohstoffe, Kupferschrott	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	Demonstrierter Verfahrensprozess, Produktionskapazität in Praxis erreicht bis 220000 t Kupfer pro Jahr. Zur Gewinnung von Zink wird der Prozess mit Schlackeabdampfverfahren kombiniert
Mitsubishi, kontinuierliches Verfahren	Konzentrate und Kupferschrott	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	Bis heute sind 2 Anlagen in Betrieb und 2 weitere sind im Bau befindlich. Produktionskapazität demonstriert bis 240000 t Kupfer pro Jahr
Outokumpu – Kennecott Flash-Schmelzofen/ Outokumpu – Kennecott Flash-Konverterverfahren	Konzentrate	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche-/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	In dieser Kombination ist nur eine Anlage mit einer zugehörigen Konzentratbezugsquelle in Betrieb. Produktionskapazität (Flash-Konverter) ca. 300000 t Kupfer pro Jahr. Eine zweite Anlage nach dem gleichen Prinzip ist im Bau befindlich
ISA Smelt-Ofen/Peirce-Smith Konverter	Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	2 Anlagen sind in Betrieb. Produktionskapazität demonstriert bis 230000 t Kupfer pro Jahr
Noranda und El Teniente-Verfahren /Peirce-Smith Konverter	Kupfer-konzentrate Kupferschrott (Noranda)	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche-/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	Breite Anwendung des El Teniente-Verfahrens in Südamerika, hauptsächlich für eine zugehörige Konzentratbezugsquelle. Produktionskapazitäten von bis zu 190000 t Kupfer pro Jahr werden erreicht
Contop /Peirce-Smith Konverter	Kupfer-konzentrate	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	Nur eine Anlage. Potentiell für komplexe Einsatzstoffe. Produktionskapazität von bis zu 120000 t Kupfer pro Jahr wird erreicht
Inco Flash / Pierce Smith Konverter	Kupfer-konzentrate	Prozessgase: Schwefelsäureanlage, Erfassungs- und Reinigungstechniken für Rauche/Dämpfe; Abwasserbehand-lungsanlagen	Bislang nur in Anlagen mit einer zugehörigen Konzentratbezugsquelle im Einsatz. Produktionskapazität demonstriert bis 200000 t Kupfer pro Jahr

Tabelle 3.35: Als BVT zu berücksichtigende Primärkupferschmelzanlagen

3.4.2.2 Sekundärkupferschmelzen (Sekundärkupferhütten)

Zur Erzeugung von Kupfer aus Sekundärrohstoffen müssen die Unterschiede der Einsatzstoffe und deren Qualitätskontrolle im Einzelfall berücksichtigt werden. Dies beeinflusst die Kombination der Öfen, die Vorbehandlung und die damit verbundenen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungssysteme. Die als BVT zu berücksichtigenden Prozesse sind Schachtofen, Minischmelzofen, TBRC, vollkommen abgedichtete Tauchelektrodenschmelzofen, der ISA Smelt-Ofen und der Peirce-Smith-Konverter.

Der Tauchelektrodenschmelzofen bildet eine vollkommen abgedichtete Einheit und ist deshalb bereits umweltfreundlicher als die anderen Öfen, vorausgesetzt, dass das Abgasabsaugsystem entsprechend ausgelegt und dimensioniert ist. Zum jetzigen Zeitpunkt werden auch Elektroöfen für sekundäre schwefelhaltige Einsatzstoffe eingesetzt und sind dabei mit einer Schwefelsäureanlage verbunden. Es wird angegeben, dass das entstehende Abgasvolumen niedriger als bei anderen Öfen ist [tm 92, Cu Expert Group 1998] und die Abgasreinigungsanlagen deshalb kleiner sein können.

Für hochkupferhaltige Schrottsorten ohne organische Verunreinigungen können der Herdofen, der Herdschachtofen und der Contimelt-Prozess in Verbindung mit geeigneten Abgaserfassungs- und -reinigungssystemen als BVT betrachtet werden.

3.4.2.3 Primäres und sekundäres Konvertieren

Die mit diesen Öfen nutzbare Konverterstufe, ist eine der Techniken aus der Liste der zu berücksichtigenden Techniken. Werden diskontinuierlich betriebende Chargenkonverter wie der Peirce-Smith-Konverter (oder vergleichbare) eingesetzt, sollten diese komplett umschlossen oder mit wirksamer primären oder sekundären Rauche-/Dämpfeerfassungssystemen ausgestattet sein.

Dies kann durch den Einsatz eines intelligenten Kontrollsystems geschehen, mit dem die Rauche/Dämpfe gezielt automatisch, gleich bei ihrer Entstehung im Arbeitszyklus erfasst werden. Damit vermeidet man den hohen Energieaufwand kontinuierlicher Absaugsysteme.
Ein Beispiel ist in Abbildung 3.13 angegeben. Der Blaszyklus des Konverters und das Erfassungssystem für Rauche/Dämpfe sollten automatisch gesteuert werden, um ein Blasen bei „ausgefahrenem“ Konverter zu verhindern.
Die Zugabe von Stoffen sollte möglichst durch die Hauben hindurch oder mittels Düsen erfolgen. Diese Kombination ermöglich potentiell eine größere Flexibilität, erlaubt den Einsatz von primären und sekundären Rohstoffen und nutzt die Abwärme die beim Stein-Konverterprozess beim Schrotteinsatz anfällt.

Der ISA Smelt-Ofen kann diskontinuierlich, chargenweise betrieben werden. Das Schmelzen erfolgt in der ersten Stufe, gefolgt von einer Konversion von Stein zu Blisterkupfer oder nach dem sekundären Schmelzen unter reduzierenden Bedingungen, zur Oxidation von Eisen und Entfernung von Zink oder Zinn in der zweiten Stufe, was ebenfalls als BVT zu berücksichtigen ist.

Angewandte Technik	**Rohstoffe**	**Minderungstechnik**	**Kommentare**
Schachtofen	Oxidische Materialien	Nachverbrennung Abgaskühlung* und -reinigung** (Gewebefilter)	Hohe Energieeffizienz. Durchsatzkapazität üblicherweise 150 - 250 t/d.
Minischmelzofen (Komplett umschlossen)	Sekundärrohstoffe mit Fe, Pb und Sn Anteilen	Abgaskühlung und -reinigung (Gewebefilter)	Integriert mit sekundärem TBRC Prozess
TBRC (Komplett umschlossen)	Sekundärrohstoffe (fast alle Sorten)	Abgaskühlung und -reinigung (Gewebefilter)	Konverterstufe – TBRC (Komplett umschlossen). Durchsatzkapazität bis 70 Tonnen /Charge
Vollkommen abgedichteter Tauchelektroden-schmelzofen	Sekundärrohstoffe mit Sn und Pb Anteilen (keine sehr niedrig konz. Sorten)	Nachverbrennung Abgaskühlung und -reinigung**	Konverterstufe – Peirce-Smith (mit primärer und sekundärer Erfassung von Rauchen/Dämpfen). Durchsatzkapazität bis 25 t/h Schmelzrate
ISA Smelt (Nicht erprobt für niedrig konzentrierte Einsatzstoffe unter reduzierenden Bedingungen)	Sekundärrohstoffe (fast alle Sorten)	Abgaskühlung* und -reinigung**	Konverterstufe – Peirce-Smith oder Hoboken (mit primärer und sekundärer Erfassung von Rauchen/Dämpfen). Durchsatzkapazität für sulfidische Einsatzstoffe ~40000 t/a
Herdofen	Sekundärrohstoffe (hoch konz. Sorten) Blisterkupfer, Schwarzkupfer	Nachverbrennung Abgaskühlung und -reinigung (Gewebefilter)**	Einsatz zum Raffinieren und Schmelzen hochkonzentrierter Sekundärrohstoffe
Herdschachtofen	Sekundärrohstoffe (hoch konz. Sorten) Blisterkupfer, Schwarzkupfer	Nachverbrennung Abgaskühlung und -reinigung (Gewebefilter)**	Einsatz zum Schmelzen und Raffinieren
Contimelt	Sekundärrohstoffe (hoch konz. Sorten) Blisterkupfer,	Nachverbrennung (Reduktionsofen), WHB und Abgasreinigung (Gewebefilter)**	Einsatz zum Schmelzen und Raffinieren
Peirce-Smith-Konverter (oder vergleichbarer Typ)	Kupferlegierungs-schrott, Schwarzkupfer aus dem Schachtofen	Abgaskühlung und -reinigung** (Gewebefilter)	Möglichkeit sonstige Metalle zu verflüchtigen. Durchsatzkapazität 15 - 35 Tonnen/Charge
Anmerkung. *) Bei ausreichend hohen Abgastemperaturen kann eine Abwärmenutzung in Erwägung gezogen werden; für den Einsatz von Gewebefiltern ist eine weitergehende Abkühlung notwendig. **) In Anlagen in der EU kann das Abgas während bestimmter Kampagnen Schwefeldioxid enthalten und wird deshalb in diesen Zeiten in einem Wäscher behandelt oder einer Schwefelsäureanlage zugeführt.			

Tabelle 3.36: Als BVT zu berücksichtigende Sekundärkupferschmelzanlagen

3.4.2.4 Sonstige Prozesse und Verarbeitungsstufen

Überträgt man die oben ausgeführte Methodik auf die anderen Prozessstufen, ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

Die anderen als BVT zu berücksichtigen Prozesse sind: -

- Das Trocknen von Konzentraten etc. in direkt befeuerten Trommeln und Schnelltrocknern, in Wirbelschicht- oder Dampftrocknern
- Schlackebehandlung durch Elektroofenschlackereinigung, Verflüchtigen von Metallen aus der Schlacke, Brechen/Feinzerkleinern und Schlackenflotation
- Raffinieren im Drehrohr oder kippbaren Herdofen. Anodengießen in vorgeformten Gießformen oder in kontinuierlichen Gießmaschinen
- Elektrolytisches Kupferraffinieren mittels optimierter konventioneller oder mechanisierter Permanentkathodentechnologie
- Hydrometallurgische Prozesse, ausgeführt in Kapitel 3.1.1.2, sind als BVT für oxidische Erze und niedrig konzentrierte, komplexe und edelmetallfreie Kupfersulfiderze zu betrachten. Die Weiterentwicklung der Techniken erfolgt sehr schnell.
- Die Prozesse zur Erzeugung von Walzdraht, Halbzeug etc. mittels Southwire, Contirod, Properzi & Secor, Upcast (kontinuierliches Gießen von „unten nach oben“), Dip Forming (kontinuierliches Gießverfahren), kontinuierlichem Gießen und vergleichbaren Prozessen, bilden die Grundlage für BVT
- Die Prozesse zur Erzeugung von Barren, Bänder, Bleche etc., die als zu berücksichtigende Techniken beschrieben wurden, bilden die Grundlage für BVT, vorausgesetzt, es wird ein hoher Abgasreinigungsstandard erzielt.

Die genau eingesetzte Technik hängt von den Rohstoffen und sonstigen verfügbaren Einrichtungen in der Anlage oder in der Umgebung der Anlage ab.

3.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Beste Verfügbare Techniken für Abgas- und Rauche-/Dämpfebehandlungssysteme sind solche, die eine Kühlung und möglichst eine Wärmenutzung aufweisen. Gewebefilter aus modernen hochleistungsfähigen Materialien in einem gut konstruierten und gewarteten Apparat sind verfügbar. Sie enthalten Detektionssysteme, zur Filterrisserkennung und on-line-Abreinigungssysteme. Eine Abgasbehandlung der (Feuer)Raffinierstufe kann eine Schwefeldioxidabscheidungsstufe einschließen und/oder eine Nachverbrennung, falls dies als notwendig erachtet wird, um lokale, regionale oder weiträumige Luftqualitätsprobleme zu verhindern.

Rauche-/Dämpfeerfassungssysteme entsprechen den bereits in diesem Kapitel und in Abschnitt 2.7 ausgeführten besten technischen Anwendungen. Das Auftreten von Rauchen/Dämpfen aus sekundären Einsatzstoffen kann durch die Auswahl der Ofen- und Abgasreinigungssysteme minimiert werden. Einige Einsatzstoffe sind mit organischen Materialien kontaminiert und können vor dem Schmelzen vorbehandelt werden, um die Entstehung von Rauchen/Dämpfen zu minimieren.

Die eingesetzten Rauche-/Dämpferfassungssysteme können Ofen-Abdichtsysteme (Kapselung) aufweisen und so ausgelegt sein, dass ein geeigneter Ofenunterdruck aufrecht erhalten bleibt, um Austritte und diffuse Emissionen zu verhindern. Systeme mit permanenter Kapselung des Ofens oder Haubeneinsatz sollten angewendet werden. Beispiele sind die Zuführung von Stoffen durch die Hauben hindurch, mittels Düsen und Lanzen und der Einsatz robuster Drehschieber am Beschickungssystem.

Prozessstufe	Inhaltsstoff im Abgas	Minderungstechnik
Rohstoffe Umschlag	Staub und Metalle	Geeignete/r Lagerung, Umschlag und Transport. Stauberfassung und Gewebefilter
Rohstoffe thermische Vorbehandlung	Staub und Metalle Organische Stoffe* und Kohlenmonoxid	Geeignete Vorbehandlung. Abgaserfassung und Gewebefilter Prozessdurchführung, Nachverbrennung und geeignete Abgaskühlung
Primärschmelzen	Staub und Metalle Schwefeldioxid Hg	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, Abgasreinigung und anschließende -kühlung/abschließ-ende Reinigung, dann Schwefelsäureanlage oder Schwefeldioxidgewinnung (normalerweise gefolgt von einer Schwefelsäureanlage). Sofern hohe Eingangskonzentration: Entfernung nach der SO_2-Abscheidung
Sekundärschmelzen	Staub und Metalle Organische Stoffe* und Kohlenmonoxid Schwefeldioxid. **	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, -kühlung und –reinigung durch Gewebefilter Prozessdurchführung, falls erforderlich Nachverbrennung und geeignete Abgaskühlung. Falls erforderlich Abgaswäsche
Primärkonverter	Staub und Metalle Schwefeldioxid.	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, Abgasreinigung, anschließend Schwefelsäureanlage
Sekundärkonverter	Staub und flüchtige Metalle oder -verbindungen Organische Stoffe * Kohlenmonoxid *** Schwefeldioxid. **	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, -kühlung und –reinigung durch Gewebefilter. Prozessdurchführung, falls erforderlich Nachverbrennung und geeignete Abgaskühlung. Falls erforderlich Abgaswäsche
Feuerraffination	Staub und Metalle Organische Stoffe * Kohlenmonoxid **** Schwefeldioxid**	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, -kühlung und –reinigung durch Gewebefilter oder Wäscher. Prozessdurchführung, Nachverbrennung (falls notwendig während des Polens) und geeignete Abgaskühlung. Falls erforderlich Wäscher
Schmelzen und Gießen	Staub und Metalle Organische Stoffe * Kohlenmonoxid	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, - kühlung und -reinigung durch Gewebefilter. Prozessdurchführung, falls erforderlich Nachverbrennung und geeigntete Abgaskühlung
Anodengießen und Schlackegranulation	Wasserdämpfe	Nass-Abscheider oder falls erforderlich, Brüdenabscheider
Pyrometallurgische Schlackebehand-lungsprozesse	Staub und Metalle Kohlenmonoxid Schwefeldioxid	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, -kühlung und Reinigung durch Gewebefilter. Falls erforderlich Nachverbrennung. Behandlung ermöglicht Abscheidung
Anmerkung. * Organische Stoffe einschließlich VOC angegeben als Gesamtkohlenstoff (ohne CO) und Dioxine, der genaue Gehalt hängt von den eingesetzten Rohstoffen ab. ** Schwefeldioxid kann vorhanden sein, sofern schwefelhaltige Rohstoffe oder Brennstoffe eingesetzt werden. Kohlenmonoxid kann bei schlechter Verbrennung entstehen, bei vorhandenen organischen Stoffen oder absichtlich, um den Sauerstoffgehalt zu minimieren. *** Bei Chargenprozessen tritt CO nur beim Beginn des Blasens auf **** CO nur falls keine Nachverbrennung		

Tabelle 3.37: Zusammenfassung der Minderungstechniken für Inhaltsstoffe in den Abgasen

Eine sekundäre Erfassung der Rauche/Dämpfe ist teuer und verbraucht viel Energie, ist aber bei einigen Chargenkonvertern und zur Absaugung von Abstichlöchern, Gießrinnen etc. erforderlich. Der Einsatz eines intelligenten Systems, welches die gezielte Absaugung der Rauche/Dämpfe an der Quelle während des Auftretens ermöglicht, ist effizienter.

Tabelle 3.37 fasst die als BVT zu berücksichtigenden möglichen Abgasreinigungsprozesse für die Inhaltsstoffe zusammen, die wahrscheinlich im Abgas enthalten sind. Es gibt möglicherweise Unterschiede bei den Einsatzstoffen, die die Bandbreite der Inhaltsstoffe oder den physikalischen Zustand einiger Inhaltsstoffe beeinflussen, wie die Größe und physikalische Eigenschaften der erzeugten Stäube. Dies sollte anlagenspezifisch beurteilt werden.

3.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT

Emissionen in die Luft umfassen die gefassten/behandelten Emissionen aus den verschiedenen Prozessen und die diffusen oder nicht gefassten Emissionen dieser Quellen. Moderne, korrekt betriebende Abgasreinigungssysteme erzielen eine wirksame Abscheidung der Schadstoffe. Derzeitige Informationen deuten darauf hin, dass die diffusen Emissionen den höchsten Beitrag zu den Gesamtemissionen in die Luft ausmachen.

a) Für die Primärkupfererzeugung beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:
   - Der Annahme, der Lagerung, dem Mischen und Beproben von Einsatzstoffen
   - Schmelz-, Konvertier- und Raffinieröfen und dem Anodengießen mit dem damit verbundenen Materialtransfer und dem Heissgasbehandlungs- und Reinigungssystem
   - Dem Schlackereinigungsofen, der Schlackegranulation und Schlackeumschlagsystem
   - Dem nassen Abgaskühlungs- und –reinigungsabschnitt und der Schwefelsäureanlage
   - Der elektrolytischen Kupferraffination

b) Für die Sekundärkupfererzeugung beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:
   - Der Annahme, der Lagerung, dem Mischen und Beproben von Einsatzstoffen
   - Schmelz-, Konvertier- und Raffinieröfen und dem Anodengießen mit dem damit verbundenen Materialtransfer und dem Heissgasbehandlungs- und Reinigungssystem
   - Dem Schlackeumschlagsystem
   - Der elektrolytischen Kupferraffination

c) Für die Kupferdrahtherstellung beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:
   - Einschmelz-, Raffinier- (falls angewendet) und Warmhalteöfen mit den damit verbundenen Heissgasbehandlungs- und Reinigungssystemen
   - Der Gießmaschine, den Drahtwalz- und Nebeneinrichtungen

d) Für die Kupferhalbzeugherstellung und Erzeugung von Barren beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:
   - Der Annahme und –Lagerung von Einsatzstoffen
   - Den Einschmelz, Raffinier- und Warmhalte-/Gießöfen mit den damit verbundenen Heissgasbehandlungs- und Reinigungs- und Gießtiegeltransfersystemen
   - Der Gießmaschine, den Produktions- und Nebeneinrichtungen

Diffuse Emissionen können sehr bedeutsam sein und sollten im Einzelfall beurteilt werden. Eine Voraussage lässt sich aus der Erfassungseffizienz am Ofen machen. Eine Einschätzung durch Messungen ist möglich (siehe Abschnitt 2.7).

Die folgenden Tabellen fassen die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionen für gefasste Emissionen zusammen.

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Hohe SO_2-Konz. im Abgas (Reichgas) (> 5%)	> 99,7% Umsatzgrad	Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage (SO_2-Reingasgehalt hängt von der Eintrittskonzentration ab. Ein Brüdenabscheider kann für eine abschließende SO_3-Abscheidung geeignet sein)	Sehr niedrige Werte werden für andere luftgetragene Schadstoffe durch die intensive Abgasbehandlung (Nasswäscher, nasser Elektrofilter und ggf. Quecksilberabscheidung) vor der Kontaktanlage erreicht, um die H_2SO_4 -Produktqualität sicherzustellen.
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt. > 99,9% Umsatzgrad wurde in Anlagen mit konstanten, hohen Schwefeldioxidkonzentrationen, anspruchsvoller Abgasreinigung und einer Kühlung zwischen den Horden erreicht.			

Tabelle 3.38: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus Primärschmelzanlagen und -konvertern in der Kupferbranche
Niedriger konzentrierte Rohgase entstehen bei komplexen metallurgischen Prozessen zur Erzeugung von Kupfer, Blei und Edelmetallen. Daten dazu enthalten die Kapitel zu Blei und Edelmetallen

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Säurenebel	< 50 mg/Nm³	Brüdenabscheider, Nass-Abscheider	Ein Brüdenabscheider oder Wäscher auf Wasserbasis erlaubt die Wiederverwendung der abgeschiedenen Säure
VOC oder Lösemittel als C	< 5 - 15 mg/Nm^3	Einhausung, Kondensator, Kohle- oder Biofilter	
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentration sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 3.39: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus hydrometallurgischen und elektrolytischen Erzeugungsprozessen in der Kupferbranche
Im elektrolytischen Raffinationprozess entstehen keine Säurenebel

Schadstoff	Wertebereich verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Die Eigenschaften des Staubes variieren mit den Rohstoffen und beeinflussen die erreichten Werte. Hoch leistungsfähige Gewebefilter erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetallen ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
SO_2	< 50 - 200 mg/Nm³	Alkalische halbtrockene Wäscher und Gewebefilter. Nasse alkalische oder doppeltalkalische Abscheider unter Verwendung von Kalk, Magnesiumhydroxid, Natriumhydroxid. Kombinationen aus Natrium oder Aluminiumoxid/Aluminiumsulfat zusammen mit Kalk zur Regeneration des Reagenz und Erzeugung von Gips	Mögliche medienübergreifende Effekte aus der Energienutzung, dem Abwasser und den festen Rückständen, zusammen mit der Möglichkeit zur Wiederverwendung von Wäscherprodukten, bestimmt die angewendete Technik
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x arme Brenner Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreicherung zur Senkung des Energieverbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
Gesamt-kohlenstoff angegeben als C	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Nachbrenner. Optimierte Verbrennung	Vorbehandlung von Sekundärrohstoffen zur Entfernung von organischen Beschichtungen, falls notwendig
Dioxine	< 0.1 - 0.5 ng TEQ/Nm^3	Hoch effiziente Staubabscheidersysteme (z.B. Gewebefilter), Nachbrenner anschließendes Quenchen.	Andere Techniken sind verfügbar (z.B. Adsorption an Aktivkohle: - Kohlefilter oder durch Injektion mit Kalk/Kohle). Die Behandlung eines gereinigten, entstaubten Abgases ist notwendig, um niedrige Werte zu erreichen

Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen.
Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentration sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar.
Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt. Bei der SO_2- oder Gesamtkohlenstoffabscheidung können die Schwankungen der Rohgaskonzentration während der Chargenprozesse die Leistung des Abgasreinigungssystems beeinflussen. Z.B. beim „Blasen“ des Konverters werden Spitzenrohgaskonzentrationen erzeugt und folgendermaßen bestimmt die Anzahl der Zyklen pro Tag die verbundene Bandbreite (angegeben als Tagesmittelwert), ein ähnlicher Effekt tritt bei anderen Chargen-Prozessstufen auf. Spitzenkonzentrationen im behandelten Abgas können das 3-fache der berichteten Bandbreite betragen. Für NO_x erfordert der Einsatz von hocheffizienten Prozessen (z.B. Contimelt), eine anlagenspezifische Abwägung zwischen Energienutzung und erreichten Werten.

Tabelle 3.40: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus beim Sekundärschmelzen, Konvertieren, primären und sekundären (Feuer)Raffinieren, Elektroschlackenreinigen und Schmelzen in der Kupferbranche

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter mit Kalkinjektion (zur SO_2 Erfassung/zum Schutz des Filters)	Staubrezirkulation kann zum Schutz des Gewebes/zur Erfassung feiner Partikel eingesetzt werden. Die Konzentration von Schwermetallen ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
SO_2	< 500 mg/Nm^3 < 50 - 200 mg/Nm^3	Gewebefilter mit Injektion von trockenem Kalk in das kalte Abgas. Alkalischer Nass-Abscheider zur SO_2 Erfassung aus heißen Abgasen (aus Trocknerabgasen nach Staubabscheidung)	Es gibt möglicherweise bedeutsame medienübregreifende Effekte bei Einsatz nasser oder halbtrockener Waschsysteme mit kaltem Abgas
Dioxine	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Gewebefilter mit Kalkinjektion zum Schutz des Filters	Die Behandlung eines gereinigten, entstaubten Abgases ist notwendig, um niedrige Werte zu erreichen
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentration sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 3.41: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus sekundären Rauche-/Dämpfeerfassungssystemen und Trockenprozessen in der Kupferbranche

Der Metallgehalt des Staubes ist bei den einzelnen Prozessen sehr unterschiedlich. Außerdem können bei ähnlichen Öfen bedeutende Unterschiede im Metallgehalt auftreten. Ursache sind die unterschiedlichen Rohstoffe und die Anwendung von Öfen zur Abtrennung von Begleitstoffen, welche anschließend erfasst, angereichert und weiterverarbeitet werden.
Es ist deshalb nicht zielführend, spezifische erreichbare Konzentrationen im Detail für alle emittierten Metalle in die Luft in diesem Dokument anzugeben.

Dieses Thema ist anlagenspezifisch. Die folgende Tabelle enthält einige Angaben über den Einfluss auf den Metallgehalt in Stäuben, wie sie lokal auftreten.

Inhaltsstoffe	Konzentrat zu Stein-Schmelzofen Elektrofilter Staub	Schachtofen -staub	Schrott-Konverter-staub	Stein-Konverter Elektrofilter Staub	Ofenstaub aus der Elektro-schlacken reinigung	Staub aus dem Anodenofen
Pb%	0,1 – 5	5 – 40	5 – 30	2 – 25	2 - 15	2 – 20
Zn%	0,1 – 10	20 – 60	25 – 70	5 – 70	25 - 60	5 – 40
Sn%	0,1 – 1	0,2 – 5	1 – 20	0,1 – 4		
Cu%	5 – 30	2 – 12	2 - 15	10 – 25	0,5 – 2,5	15 – 25
As%	0,1 – 4					0,5 – 10
Ni%	0,1 – 1	0,1 – 1		0,1 - 1		

Tabelle 3.42: Metallgehalt einiger Stäube aus verschiedenen Kupferproduktionsprozessen

Einige Metallverbindungen sind toxisch und können durch die Prozesse emittiert werden. Sie müssen gemindert werden, um spezifische lokale, regionale oder weiträumig geltende Luftqualitätsanforderungen zu erfüllen. Fest steht, dass niedrige Schwermetallkonzentrationen

mit dem Einsatz hoch wirksamer, moderner Abgasreinigungssysteme wie z.B. Membrangewebefilter verbunden sind. Dies setzt voraus, dass eine geeignete Betriebstemperatur vorliegt und die Eigenschaften des Abgases und des Staubes bei der Auslegung berücksichtigt wurden.

3.4.4 Abwasser

Dies ist ein anlagenspezifisches Thema, über bestehende Behandlungssysteme auf hohem Leistungsniveau wird berichtet. Das gesamte Abwasser wird behandelt, um Feststoffe und Öle/Teere abzuscheiden. Absorbierte saure Gase (z.B. Schwefeldioxid, HCl) sollten nach Möglichkeit wiederverwendet oder falls notwendig neutralisiert werden. Die Quellen der Emissionen ins Wasser sind: -

a) Für die Primär- und Sekundärkupfererzeugung beruhen die Gesamtemissionen ins Wasser auf:

- Dem Schlackebehandlungs- oder -granulationssystem
- Der elektrolytischen Kupferraffination mit Elektrolytreinigungskreislauf und Anodenschlammlaugungsabschnitt
- Dem Abwasserbehandlungssystem und Ablaufwasser
- Der schwachen Schwefelsäure aus der SO_2-Abgaskühlung und -reinigung in Verbindung mit der Abwasserbehandlung

b) Für die Erzeugung von Kupferwalzdraht, Halbzeug und Billets beruhen die Gesamtemissionen ins Wasser auf:

- Dem Abwasserbehandlungssystem

Beispiele einer angewendeten Abwasserbehandlung in einigen Prozessen werden oben im Abschnitt über Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind angegeben. In Abhängigkeit der enthaltenen Metalle erfolgt für Prozessabwässer eine Behandlung mit hydroxidischen oder sulphidischen Fällungsmitteln, gefolgt von einer Sedimentation und ggf. Filtration. Die Beispiele zeigen die mit diesen Verfahren verbundenen Konzentrationen. Die mit der geeigneten Abwasserbehandlung verbundenen Leistungen sind unten angegeben.

	Hauptbestandteile [mg/l]					
	Cu	**Pb**	**As**	**Ni**	**Cd**	**Zn**
Prozess- oder Kühlwasser (direkte Kühlung)	<0,1	<0,05	<0,01	<0,1	<0,05	<0,15
Anmerkung: Die damit verbundenen Emissionen ins Wasser basieren auf einer qualifizierten Zufallstichprobe oder über einer 24-Stunden-Mischprobe. Der Umfang der Abwasserbehandlung hängt von der Quelle und den im Abwasser enthaltenen Metallen ab.						

Tabelle 3.43: Verbundene Konzentrationsbereiche von Metallen aus unterschiedlichen Abwasserströmen

3.4.5 Prozessrückstände

Verwendung oder Recycling von Schlacken, Schlammen und Filterstäuben sind als Teil des Prozesses zu betrachten. Die Produktionsprozesse in der Branche wurden durch die Industrie weiterentwickelt, um die Wiederverwendung für die meisten Prozessrückstände aus den Produktionseinheiten zu maximieren oder um Rückstände mit angereicherten Begleitelementen zu erzeugen, so dass eine Verwertung in anderen Nichteisenmetallerzeugungsprozessen möglich ist.

Anfall-Prozess	Zwischenprodukt, Nebenprodukt, Rückstände	Endverbrauch
Reinigungssysteme	Filterstäube Quecksilberverbindungen Verbrauchte Katalysatoren und Säuren Schwefelsäureschlämme Schwache Säuren	Rohstoff für Cu (Rückführung in Schmelzofen), Pb, Zn und andere Metalle. Rohstoff für Hg Chemische Industrie Neutralisation (Schlamm zur Beseitigung) Zersetzung für SO_2 Gewinnung, Neutralisation (Schlamm zur Entsorgung), andere Verwertung z.B. als Laugungsmittel
Schmelzanlage	Schlacke Ofenausbruch	In Schlackeofen oder Trennung – internes Recycling. Aufbereitung oder Beseitigung
Konverter	Schlacke	In Schmelzofen – internes Recycling
Schlackeofen	Schlacke	Strahlmittel, Baummaterial
Raffinier (Anoden)-Ofen	Schlacke	In Schmelzofen – internes Recycling
Elektrolyseanlagen	Abstoßelektrolyt	Ni-Salze, Cu-Gewinnung, Säureverwertung oder sonstige Verwendung
Schmelzen/Verhütten	Krätzen und Schlacke	Rohstoff zur Metallgewinnung
Allgemeine Quellen	Öle	Ölaufbreitung
Hydrometallurgie	Erschöpfter Elektrolyt	Laugung
Halbzeugproduktion	Säurebeizlösungen und Spülwässer	Falls niedrige Nichteisen-metallgehalte Beseitigung als Abfall oder Verkauf für Metallgewinnung
Gießdrahtproduktion	Säurebeizlösungen (sofern eingesetzt)	Gewinnung in separaten Elektrolyse-Zellen

Tabelle 3.44: Mögliche Verwertung von Zwischenprodukten, Nebenprodukten und Rückständen aus der Kupferproduktion

Die erhaltene Menge an Rückständen und Nebenprodukten hängt stark von den Rohstoffen, insbesondere dem Eisengehalt der primären Einsatzstoffe, dem Gehalt anderer Nichteisenmetalle in primären und sekundären Rohstoffen und den vorhandenen sonstigen Inhaltsstoffen, wie Silicium, ab. Abfall und Abfallmengen sind deshalb sehr anlagen- und materialspezifisch und hängen von den diskutierten Faktoren ab. Es ist deshalb nicht möglich, eine realistische, typische Tabelle zu erstellen, in der die mit der Anwendung von BVT verbundenen Mengen angegeben werden, ohne im Detail auf die Rohstoffspezifikationen einzugehen. Dies kann nur standortspezifisch erfolgen. Die Grundsätze von BVT schließen das Vermeiden von Abfall und die Minimierung und Wiederverwendung von Rückständen ein, wo immer dies möglich ist. Die oben angegebene Tabelle gibt einen Überblick über

Verwertungsmöglichkeiten für Rückstände aus Kupfererzeugungsprozessen. Die Liste ist nicht abschließend. Außerdem sind einige Optionen wegen fehlenden geeigneten Einrichtungen nicht verfügbar.

3.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten

Angaben über Kosten wurden für eine Vielzahl von Prozessvarianten und Reinigungssystemen zusammengestellt. Die Kostenangabe ist sehr anlagenspezifisch und hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dennoch lassen die angegebenen Bereiche einen gewissen Vergleich zu. Die Daten sind in Anhang I dieses Dokuments dargestellt, damit die Kosten von Prozessen und Reinigungssystemen der gesamten Nichteisenmetallindustrie verglichen werden können.

3.5 Emerging Technologies

- It has been reported [tm 137 Cu Expert Group 1999] that development activity is taking place in the development and improvement of bath smelting techniques. Bath smelting can offer low cost installations because of the potential high reaction rates in modern plant coupled with sealed or semi-sealed furnaces. Plant reliability needs to be proven in the long term and data from some of the Chinese and Russian installations using Baiyin or Vanyucov furnaces should be examined if it becomes available.

Technique	Comments
Continuous smelting/converting: Combination Noranda reactor and Mitsubishi converter furnace	Results of commissioning in 1999 to be awaited for evaluation.
Noranda continuous converter	Results of commissioning to be awaited for evaluation.

Table 3.45: Emerging bath smelting technology

- ISA Smelt for reduction/oxidation is not industrially proven but is emerging.

- The use of hydro-metallurgical processes is also emerging and they are suitable for mixed oxidic/sulphidic ores that contain low concentrations of precious metals. Iron and sulphide oxidising bacteria may be used to assist leaching. Some processes are being developed for concentrates and dust treatment based on leaching for example:-leach: solvent extraction: electro-win (L:SX:EW) processes. [tm 137, Cu Expert Group 1999; tm 56, Kojo 1998].

Developments in other industrial sectors may also be seen as emerging for copper production processes. Particular developments are: -

- The use of modern fabrics for bag filters mean that more effective and robust fabrics (and housing design) can allow bag life to extended significantly, improving performance and reducing costs at the same time.

- The capture of fugitive emissions can be achieved in a number of ways. The use of intelligent damper controls can improve fume capture and reduce fan sizes and hence costs. Sealed charging cars or skips are used with a reverberatory furnace at a secondary aluminium smelter and reduces fugitive emissions to air significantly by containing emissions during charging.

4 PROCESSES TO PRODUCE ALUMINIUM FROM PRIMARY RAW MATERIALS AND SECONDARY RAW MATERIALS

4.1 Applied Processes and Techniques

4.1.1 Primary aluminium

4.1.1.1 Production of alumina

Alumina is produced from bauxite in the well-established Bayer process. This process is normally carried out close to the mine site but there are sites in Europe where bauxite is converted to alumina at the same site as an aluminium smelter or at stand alone alumina refineries.

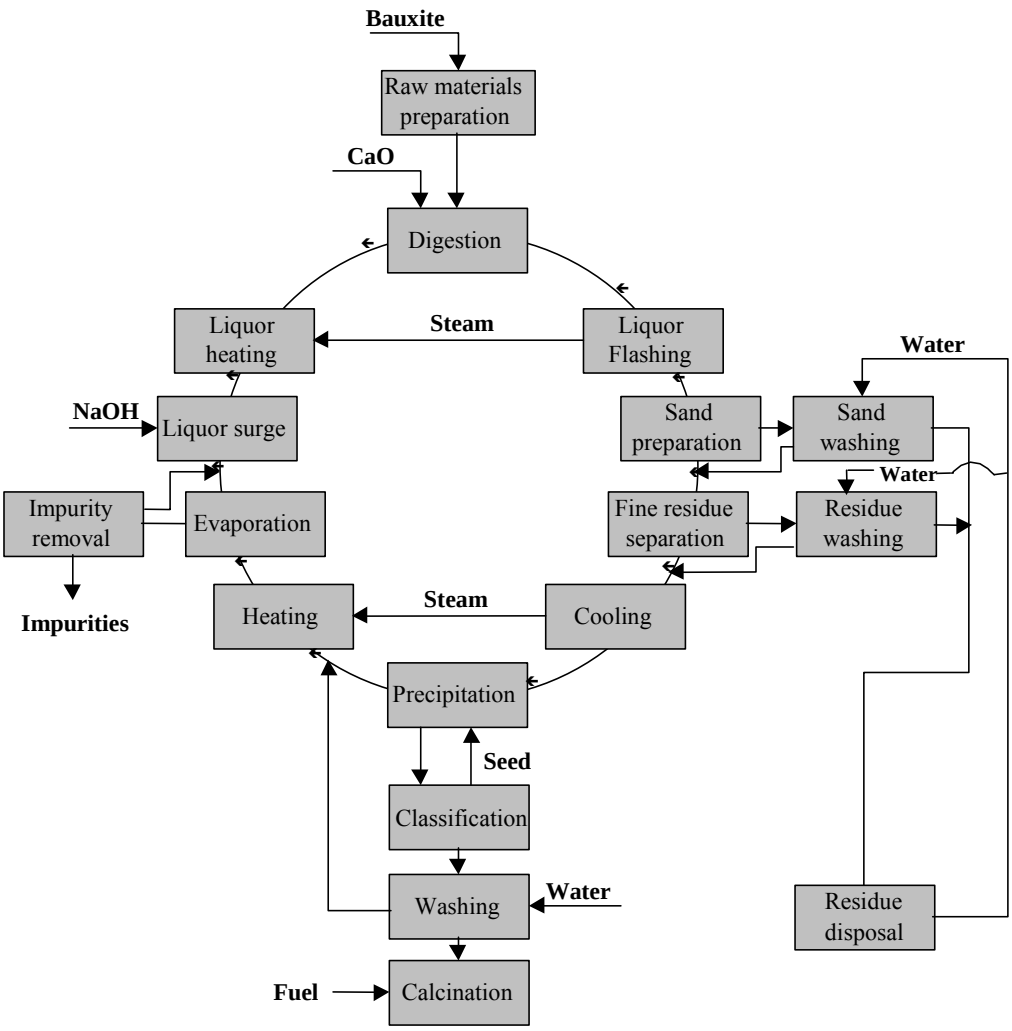


Figure 4.1: Alumina production – Bayer process

The overall process is standard for all sites and uses caustic soda to extract alumina from bauxite at elevated temperatures and pressures in digesters. Slurry is produced, which contains dissolved sodium aluminate and a mixture of metal oxides called red mud that is removed in thickeners. The aluminate solution is cooled and seeded with alumina to crystallise hydrated alumina [tm 30, Irish EPA 1996]. The crystals are washed and then calcined in rotary kilns or fluid bed/fluid flash calciners before use or shipping [tm 77, Al Expert Group 1998; tm 90 Al Expert Group 1998]. Other metals such as vanadium may be present and can also be recovered from the liquor.

Although the basic process is standard across the industry there are variations in the equipment used in particular the digesters and calciners. These variations mainly affect the energy used in the process [tm 77, Al Expert Group 1998]. This is shown later.

4.1.1.2 Aluminium production by electrolysis

Aluminium is produced from primary materials by the electrolytic reduction of aluminium oxide (alumina) dissolved in a molten bath of mainly sodium aluminium fluoride (cryolite) at a temperature of approximately 960 °C [tm 6, HMIP Al 1993; tm 100, NL Al 1998].

The electrolytic cells comprise a carbon cathode, insulated by refractory bricks inside a rectangular steel shell, and a carbon anode suspended from an electrically conductive anode beam. The cells are connected in series to form an electrical reduction line (potline). A direct current is passed from a carbon anode through the bath to the cathode and thence, by a busbar, to the next cell [tm 6, HMIP Al 1993; tm 100, NL Al 1998].

Alumina is added to the cells to maintain an alumina content of 2 - 6% in the molten bath, computer controlled additions are used in modern plant. Fluoride compounds are added to lower the bath melting point, enabling the cells to be operated at a lower temperature. Aluminium fluoride (AlF_3), the most common additive, also neutralises the sodium oxide present as an impurity in the alumina feed. Most cells are now operated with the AlF_3 content of the bath significantly in excess of the stoichiometric cryolite composition, however, fluoride emissions increase as the excess AlF_3 in the bath is increased [tm 6, HMIP Al 1993; tm 77 Al Expert Group 1998; tm 100, NL Al 1998].

Liquid aluminium is deposited at the cathode in the bottom of the cell and oxygen combines with the carbon anode, to form carbon dioxide. The carbon anodes are therefore continuously consumed during the process.

Cell systems vary according to the type of anode and the method used to feed alumina, as illustrated in fig 4.2 [tm 6 & 17, HMIP Al 1993; tm 100, NL Al 1998]. There are two main types of electrolytic cells, Søderberg and Prebake.

a) Søderberg anodes are made in situ from a paste of calcined petroleum coke and coal tar pitch, which is baked by the heat arising from the molten bath. The current is fed into the Søderberg anode through studs that have to be withdrawn and re-sited higher in the anode as the anode is consumed. As the anode is consumed, more paste descends through the anode shell, thus providing a process that does not require changing of anodes. Alumina is added periodically to Søderberg cells through holes made by breaking the crust of alumina and frozen electrolyte which covers the molten bath. Automatic point feeding systems are used in upgraded plants, eliminating the need for regular breaking of the crust. A gas skirt is attached to the lower part of the anode casing for gas collection. Fumes are collected and combusted in burners to reduce the emission of tars and PAHs. Pot-room ventilation gases may also collected and treated.

b) Prebaked anodes are manufactured from a mixture of calcined petroleum coke and coal tar pitch, which is formed into a block and baked in a separate anode plant. The anode production plant is often an integrated part of the primary aluminium plant and should be included in the definition of installation for such facilities, the contribution of anode production to the total emissions should also be included. Chapter 12, carbon and graphite, covers this process in more detail. The anodes are suspended in the cells by hanger rods attached to anode beams, which also serve as the electrical conductor. The anodes are gradually lowered as they are consumed and are replaced before the rods are attacked by the molten bath. The remnants of the anodes, which are known as anode butts, are cleaned of bath material and recycled through the anode plant.

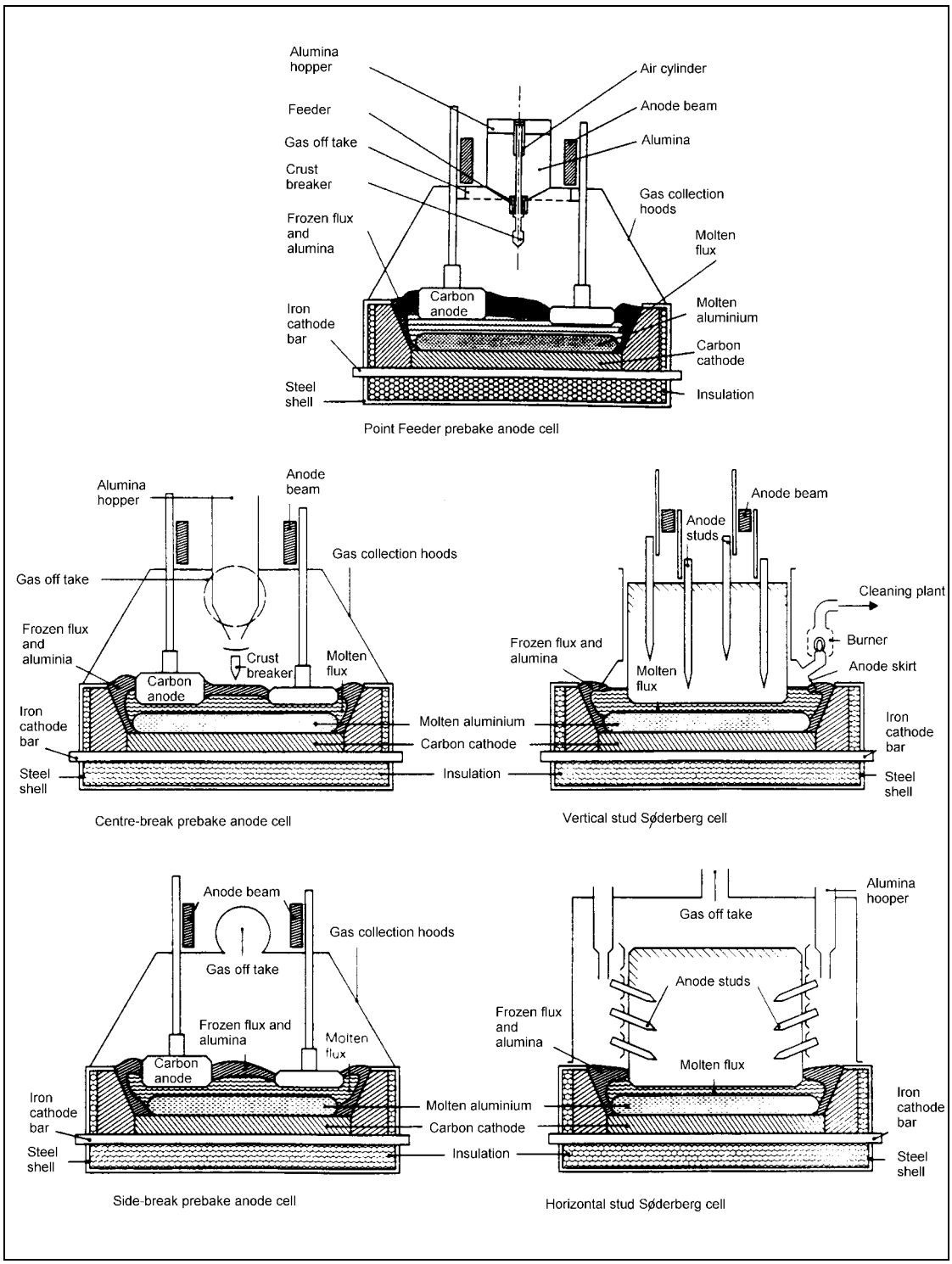


Figure 4.2: Primary aluminium electrolytic cells

Prebake cells normally have 12 - 40 individual anodes, which are changed at regular intervals. In a large pot room, anode changing is a frequent occurrence and involves the removal of the cell cover shields. Although there is usually little leakage from the cell being maintained (depending on the rating of the extraction system), the overall extraction rate from other cells is reduced. This results in an increase in fugitive emissions if several covers are removed at the same time.

Prebake cells can be one of two types depending on how alumina is added.

- Side-worked prebaked anode cells (SWPB), alumina is fed into the cells after the crust is broken around the circumference. The gas collection hoods over the length of the cells have to be opened during this operation.

- Centre-worked prebaked anode cells (CWPB) are fed with alumina after the crust is broken, along the centreline or at selected points on the centreline of the cell (point feeder – pf). These feeding methods can be carried out without opening the gas collection hoods.

The gas collection system extracts the process gases to an abatement system that uses dry alumina scrubbers to remove and reclaim HF and fluorides. The scrubber also removes residual tars but does not remove sulphur dioxide. The alumina leaving the scrubbers is removed in bag filters or EPs and is usually fed directly to the cells. Pot-room ventilation gases may also be collected and treated in a wet scrubber system.

The cathode is not consumed in the process but the cathodes deteriorate with time. Carbon blocks absorb electrolyte and after 5 - 8 years have to be replaced due to swelling and cracking which results in penetration of molten electrolyte and aluminium to the cathode conductor bar and steel shell. Small amounts of cyanides are formed through a reaction between nitrogen and carbon. The cathode residue is known as spent pot lining, several disposal and recycling routes for this material are used [tm 42, Ausmelt 1998; tm 77 Al Expert Group 1998; tm 100, NL Al 1998] and are described later in section 4.2.1.4.

Molten aluminium is periodically withdrawn from the cells by vacuum siphon into crucibles. The crucibles are transported to the casting plant and the aluminium emptied into heated holding furnaces. Alloying additions are made in these furnaces and the temperature is controlled. Skimmings formed by the oxidation of molten aluminium on the surface of the melt are skimmed off, sealed containers can be used to minimise further oxidation of the skimmings, and nitrogen or argon blanketing is also used [tm 106, Farrell 1998].

Throughout this chapter the term skimmings refers to both skimmings and drosses.

4.1.1.3 Refining

The metal is refined at this stage to remove impurities such as sodium, magnesium, calcium oxide particles and hydrogen. This refining stage is performed by the injection of a gas into the molten metal usually in an in-line reactor. The treatment gas used varies depending on the impurities, argon or nitrogen is used to remove hydrogen and mixtures of chlorine and argon or nitrogen is used to remove metallic impurities. Aluminium fluoride is also used to remove magnesium. The metal is then filtered before casting.

Alloy adjustments are also made in the holding furnace by the addition of the required metal (Si, Cu, Mg, Pb, Sn, Zn) or a master alloy of the metal with aluminium (Ti, Cr, Fe, Mn, Ni) [tm 116, Secondary Al Expert Group 1998].

Other additions are also made to refine the grain of the metal, titanium or titanium boride are the most common.

Skimmings are produced at this stage and are removed from the surface of the molten metal and are recycled by the secondary aluminium industry.

4.1.1.4 Casting

Slabs, T-bars or billets are cast in vertical direct chill casting machines that use water-cooled metal moulds and holding table at the bottom part of the moulds. The table is lowered as the ingot is formed. Other casting methods include the use metal moulds (static or continuously

moving) and the continuous casting of thin sheets and the continuous casting of wire rod [tm 6, HMIP Al 1993]. Additional small quantities of skimmings are also produced at this stage and are removed from the surface of the molten metal.

4.1.2 Secondary aluminium

4.1.2.1 Production processes

The main feature of secondary aluminium production is the diversity of raw materials encountered and the variety of furnaces used [tm 116, ALFED 1998]. The type of raw material and its pre-treatment is therefore used to judge the best type of furnace to be used for a particular type of scrap with its size, oxide content and degree of contamination among others [tm 145, Winter 1998]. These factors also influence the choice of fluxes associated with the process to maximise the recovery of aluminium [tm 2, HMIP Al 1993; tm 77 & 116, ALFED 1998]. The choice of process technology used will vary from plant to plant. The number of factors that impact upon the choice of process mean that there is the potential for many viable strategies which can address similar circumstances.

Rotary or reverberatory furnaces are used for melting a wide range of secondary raw materials, rotary furnaces can incorporate a tilting mechanism and this is reported to reduce the amount of flux needed [tm 145, Winter 1998]. Induction furnaces and the Meltower process are used to melt the cleaner aluminium grades. Reverberatory furnaces often include a side well. A pumping system (mechanical or electromagnetic) is sometimes used to convey molten metal through the side well and a charging well to assist melting of small particles. Electromagnetic pumps have no moving parts and rely on an external coil to induce the electromagnetic force, stirring is induced in the charging well and in the furnace. Other pumps, which have heat resistant internal parts and metal “spinners” are also used [tm 145, Winter 1998].

Reverberatory furnaces may also use a sloping hearth in the metal feed area where, items containing large pieces of iron can be placed. Aluminium is melted off the iron substrate, which remains on the hearth. Contamination of the melt by iron is therefore minimised [tm 77, Al Expert Group 1998; tm 116, ALFED 1998]. Details of some of the furnaces are given in 2.5.2.

Typical sources of aluminium scrap are process scrap, used beverage cans (UBCs), foils, extrusions, commercial scraps, turnings, and old rolled or cast metal. In addition to this aluminium is also recovered from skimmings and salt slags. Various contaminants may be present and this is taken into account in the choice of pre-treatment or in the design of the furnace [tm 77, Al Expert Group]. Scrap is sometimes sorted first into alloy types to produce the desired alloy with the minimum of reprocessing [tm 116, ALFED 1998; tm 121, Hoogovens 1998].

Scraps such as UBCs and turnings are major sources of material feedstock and may be contaminated. These sometimes require to be de-coated or de-oiled prior to melting to improve melting rate (and thermal efficiency) and to reduce the potential for emissions [tm 121, Hoogovens 1998; tm 122, ETSU 1998]. The melting of cleaned material can save energy and reduce Skimmings generation. The pre-treatment processes are outlined in table 4.24.

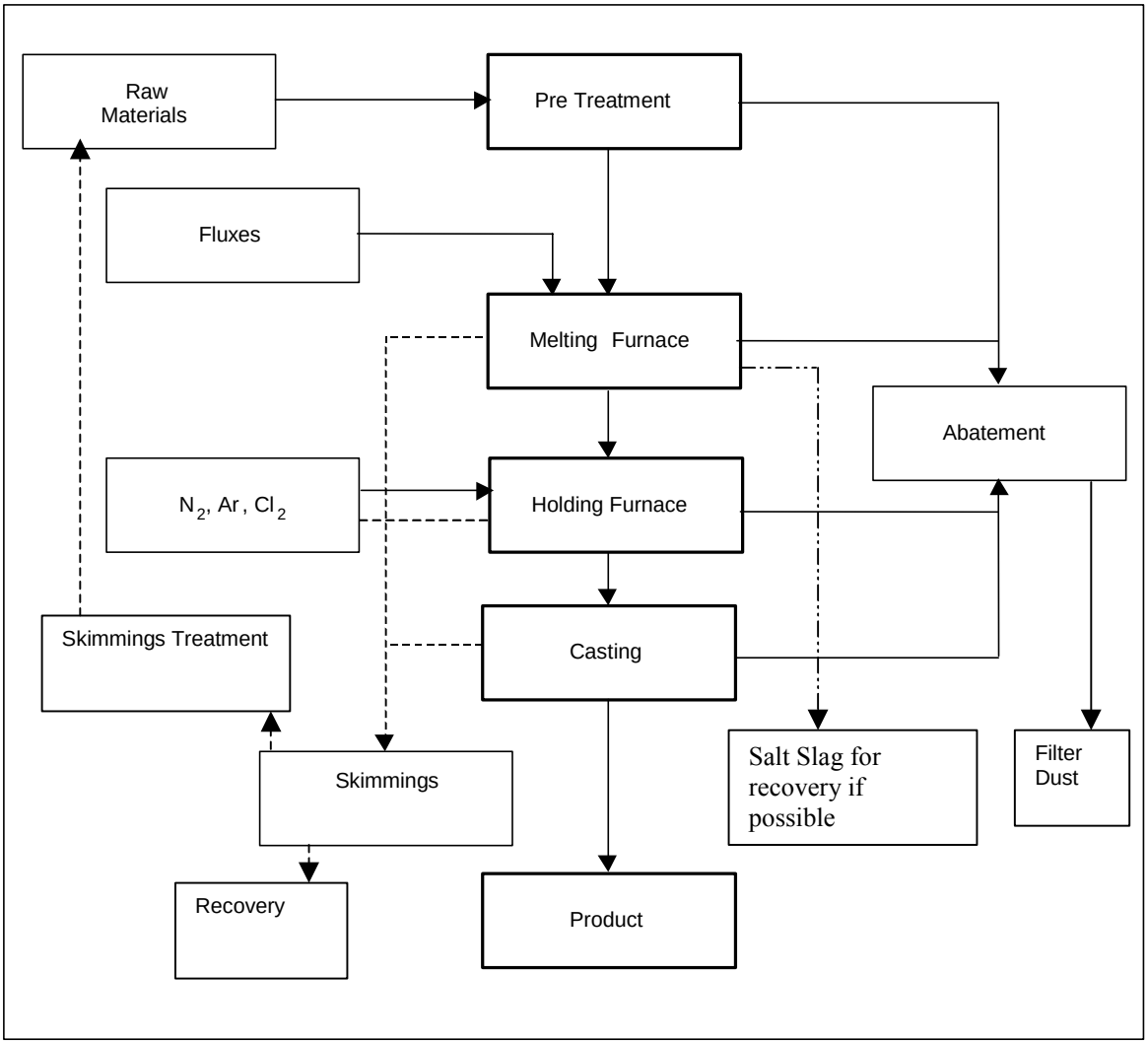


Figure 4.3: Secondary aluminium generic process

A range of different fluxes is used within the secondary industry to assist in the processing of the metal in a number of ways. An example is the use of fused salt (a mixture of sodium and potassium chlorides and some fluorides) to prevent oxidation and absorb impurities. Furnace gases contain chlorides and HCl produced from the salt. Refractory fluxes and fluorinated fluxes are also used. Salt slag is tapped after the metal. There are variations in the quantity of salt flux used and this depends on the furnace used and the oxide content of the raw material. Pre-treatment of the feed material can reduce the salt usage by half (Example 4.06). It has also been reported that up to 1.8 kg of salt per kg non-metallic constituents is used for a static rotary furnace and < 0.5 kg per kg for a tilting rotary furnace [tm 145, Winter 1998].

The use of a side-well reverberatory furnace with a charging well and pumping system can increase the number of grades of scrap, including foil and small turnings that can be melted in these furnaces. It can also reduce the loss of metal by oxidation without using large quantities of salt or other flux [tm 121, Hoogovens 1998; tm 122 & 123 ETSU 1998].

4.1.2.2 Refining and casting processes

Metal may be tapped from the melting furnace where alloy additions are made either directly to a casting system or via a transfer system into a holding furnace (where other alloying additions can be made). The metal is then refined either in the holding furnace or in an inline reactor, to

remove gases and other metals generally in the same manner as primary aluminium. Magnesium can be present in secondary aluminium and may need to be reduced. Treatment of molten aluminium with chlorine gas mixtures is used to remove magnesium although sodium aluminium fluoride and potassium aluminium fluoride are also used [tm 116, Al Expert Group 1998; tm 34, US EPA 1995]. The latter material is a by-product of the production of some master alloys.

Large ingots, billets and slabs are cast in the same way as primary aluminium and a range of smaller ingots may also be produced (e.g. for supplying the casting industry) may also be produced in a large variety of alloys depending on the final application. It is also possible to transport molten aluminium by road in special thermally insulated containers to end-users.

4.1.2.3 Skimmings and slags

Aluminium is easily oxidised and this is a significant factor in the production processes. The melting of aluminium without a protective flux produces an oxide layer known as skimmings. This is skimmed from the metal surface before casting. Skimmings that have been removed from a furnace contain between 20 - 80% aluminium. Skimmings are sometimes treated as soon as they are removed from the furnace to reduce emissions and further oxidation of the metal present. Methods include inert gas cooling, hot pressing to remove molten aluminium and cooling in purpose built coolers.

Cold skimmings are treated by a number processes to recover aluminium. For example by smelting in rotary furnace under a salt flux or by using separation techniques such as milling and processing to separate oxide from the metal [tm 116, ALFED 1998]. In the latter case the metal can be re-melted in relevant furnaces and the fine fraction can be further processed e.g. recycled in the steel industry or in the salt slag recovery process. It has been reported that the ultimate generation of salt slag and waste is reduced and the use of energy is lower due to a lower burden of inert material in the furnace [ALSA 1999].

Rotary furnaces are used to recover aluminium from skimmings and the metallic fraction produced from the treatment of skimmings. A salt flux is usually used to facilitate this process, the salt reduces oxidation and promotes the removal of some impurities (e.g. Mg, Ca, Li). Several installations exist where salt slag can be recovered using a washing and crystallisation process. The processes can produce recycled aluminium granules and salt. It is reported [tm 90, Al Experts 1998] that the metal oxide fraction (mainly oxides of aluminium, calcium and magnesium) can be further processed and washed to produce fine aluminium oxide that has been sold to the cement industry.

4.1.2.4 Salt slag recovery

The large blocks of salt slag are crushed to manageable size and sieved to recover metallic aluminium granules (typically up to 10%). The finely crushed material is then dissolved in water so that the chlorides go into solution producing brine, leaving the insoluble aluminium oxide and the finest metallic particles of aluminium, which is not normally economically recyclable as the metal. Gases are evolved from this stage of the process and mainly contain ammonia, methane, hydrogen and phosphine. There is also the potential for major dust emissions during the crushing stages. It is possible to use these gases as a fuel for other parts of the process [tm 116, ALFED 1998]. The brine is filtered removing the insoluble oxides and the solution is then sent for evaporation and crystallisation from which the original sodium and potassium chlorides can be recovered. These chlorides are then re-used as flux in the melting process.

The residual metal oxides comprise calcium, magnesium and aluminium oxides (up to 65% Al_2O_3) and also contains, sulphates, chlorides and nitrates [tm 206, TGI 1999]. In cases where

the oxide fraction has potential markets further washing is necessary to reduce these anions to manageable levels. The brine solution from the washing can be returned to the dissolution stage. It has been reported that in some cases it is possible to achieve complete recovery of the materials present in the salt slag [tm 90, Al Experts 1998].

4.2 Present Emission and Consumption Levels

4.2.1 Primary aluminium

Besides CO_2 which is inherently linked to the process, there are potential emissions to air of dust, SO_2, HF, particulate fluorides, CO, PFCs and PAHs from the pot gas extraction system and the pot room ventilation system. There are potential emissions to air of dust, metals, chlorides and combustion products from the holding and treatment furnaces in the cast house [tm 6, HMIP Al 1993; tm 100, NL Al 1998].

To water/sea there are potential emissions of particulate matter, SO_2, fluorides and PAH from wet scrubbers and storm water run off.

The main sources of waste is spent pot lining materials (SPL).

PAHs emitted to water should be reported as the 6 compounds in the Borneff list and those emitted to air as B(a)P [tm 29, PARCOM 1997; tm 128, Nordheim 1997].

The production of anodes is covered, along with the production of graphite, in Chapter 12 of this document. The use of anode butts from the production of aluminium as part of the raw material input to this process contributes fluorides.

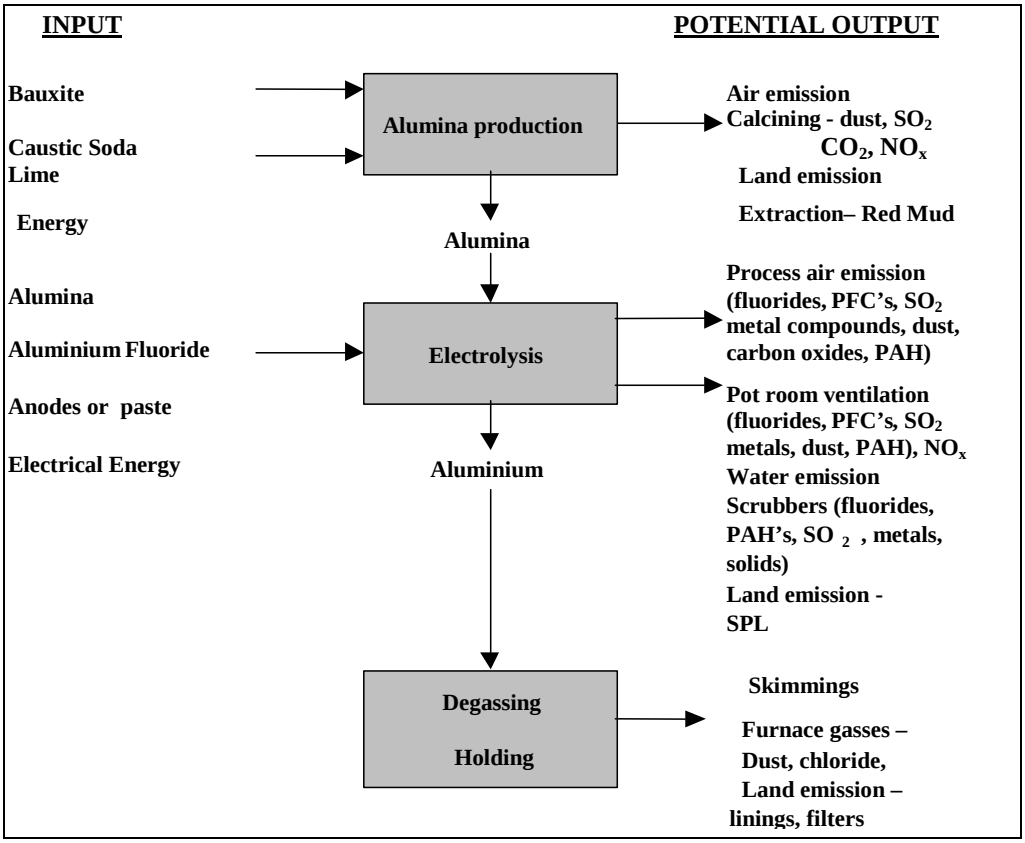


Figure 4.4: Input and output from primary aluminium production

4.2.1.1 Energy and other inputs

The material and energy inputs to the process are significant. Approximately 2 tonnes of bauxite are required to produce 1 tonne of alumina, which in turn produces about 0.53 tonnes of aluminium. The carbon anodes are consumed, approximately 0.4 to 0.45 tonnes of carbon is

used per tonne of aluminium produced. The energy costs are also high and could account for approximately 30% of the production costs.

The production of alumina requires energy for digestion and calcination. The energy use is influenced mainly by the origin and chemical composition of the bauxite, the type of digesters used and the type of calciners used. The range of energy used in European plants is 8.0 to 13.5 GJ per tonne with a mean value of 11 GJ per tonne [tm 90, Al Expert Group 1998]. The quantities of NaOH and CaO used are also linked to the composition of the bauxite.

Parameter	Typical Range kg/t Alumina
Bauxite	1970 – 2250
NaOH (50%)	33 – 160
CaO	35 – 110
Water	1000 – 6000
Energy GJ/t	8.0 – 13.5

Table 4.1: Input Ranges for alumina production

The reduction of energy demand is mainly influenced by the use of tube digesters, which are able to operate at higher temperatures using a fused salt heat transfer medium. These plants have an energy consumption of less than 10 GJ per tonne.

The electrolysis stage has a high energy use ranging from 53 GJ per tonne for the best operated CWPB cells (including anode production) to 61 GJ per tonne for some traditional Søderberg cells.

Parameter	Pre Bake	Søderberg
Alumina – kg/t Al	1900 – 1940	1900 – 1940
Anodes nett – kg/t Al	400 – 440	
Anode Paste – kg/t Al		500 – 580
Al F_3 - kg/t Al	15 - 25	15 - 25
Cathode Life – years	5 – 8	5 – 8
Power for Electrolysis – kWh/kg Al	12.9 – 15.5	14.5 – 17.0
Rodding Plant Cast Iron – kg/t Al	1.0 – 3.0	
Ramming and Collar Paste – kg/t Al	0 – 25	
Electrical Power Total – kWh/kg Al *	14.0 – 16.5	15.0 – 18
Note. * Including rectifier loss, pollution control and auxiliary consumption. Energy data is produced based on the conventions used by the Industry. Anode production accounts for 5500 MJ/t.		

Table 4.2: Input Ranges for Electrolysis

The production of aluminium from recycled metal uses down to 5% of the energy of primary production [tm 29, PARCOM 1997].

Parameter	Range
Skimmings Produced – kg/t Al	10 – 25
Fluxes - kg/t Al	0 – 1.5
Gases – kg/t Al	0 – 6.0
Swarf etc – kg/t Al	0 – 3
Water – kg/t Al	200 – 12000
Homogenisation energy MJ/t Al	500 – 1200
Cast House Energy – MJ/t Al	800 – 1900 *
Note. * Not including re-melting of cold metal.	

Table 4.3: Cast House Consumption data

4.2.1.2 Emissions to air

There are five distinct sources within the process: -

- Gases from calcining and heating for the production of alumina;
- process gases from anode baking;
- process gases from electrolytic cells;
- pot room ventilation.
- degassing and casting.

The potential releases from the electrolysis stage are: -

- fluorides;
- perfluorocarbons (PFCs);
- tars and poly-aromatic hydrocarbons (PAHs);
- sulphur dioxide (SO_2) and other sulphur compounds;
- dust;
- metal compounds;
- oxides of nitrogen (NO_x);
- carbon monoxide (CO);
- carbon dioxide (CO_2).

The emission that takes place from the electrolytic cells and via the pot room ventilation are related to each other by the efficiency in which the flue gases from the cells are captured [tm 29, PARCOM 1997; tm 100, NL Al 1998].

4.2.1.2.1 Capture of gases

a) Prebake

CWPB cells are totally enclosed and have a fume extraction system. A typical value for CWPB cells for the efficiency of capturing the flue gases within the process air is 95 to > 99% depending on the design of the extraction system, the effectiveness of the cell covers and the arrangement of the extraction and filter systems. The capture efficiency depends on a good rate of extraction, well designed hoods and good operating practice to ensure that the minimum number of hoods are open at a time. Open hoods or hoods that are not well sealed allow air ingress into the extraction system and therefore reduce the efficiency of extraction at the remaining cells.

SWPB cells are usually partially enclosed and a capture efficiency of about 85 to 95% is achieved. This is due to the poor hooding arrangements and the reliance on the frozen alumina layer to contain the gases. Some SWPB cells are fully hooded but need to be opened more frequently for alumina additions, anode change and maintenance.

b) Søderberg

For conventional VSS Søderberg electrodes the situation is similar to SWPB. The crust breaker and the alumina feeder are mounted on vehicles and the cells are only partly hooded. There is a low degree of automation and consequent problems with controlling accurate alumina feeding to the bath with this pot system.

During crust breaking and alumina feeding, emissions of air pollutants to the pot room atmosphere increase. The steel contact bolts (studs) that support the anodes and conducting the electricity must be pulled out at regular intervals and replaced in a higher position. During this operation higher levels of PAHs are emitted. The gas collection skirt surrounding the anode casing is connected to a simple gas burner leading to a gas exhaust tube, this burner aims to burn CO and hydrocarbons that are emitted [tm 6, HMIP 1993].

Several improvements have been made to the conventional Søderberg electrode system. The objectives were to reduce anode effects and emissions from the pots to a level comparable with the total emission from prebaked pots, including anode baking. The main features are: -

- Automatic alumina point feeding and control of electrolysis;
- Complete skirt coverage of bath crust;
- The use of "Dry Paste" with a lower pitch content.
- Improved burner for incineration of PAHs and other hydrocarbons in pot exhaust gas;
- Complete hood coverage of the anode top, which is connected to a separate gas exhaust and dry alumina scrubber or dry anode top in combination with stud hole paste and increased anode height depending on effectiveness.

These improvements result in a significant increase in the capture of gases [tm 29, PARCOM 1997]. The range that is encountered in typical VSS Søderberg Plants is 65 to 95% capture efficiency depending on the degree of modification [tm 77, Al Expert Group 1998]. HSS Søderberg Plants have a similar performance to SWPB cells.

The uncontrolled emissions to the pot room from SWPB and Søderberg cells are therefore significant and these processes often have wet scrubbing systems such as sea water scrubbers to remove fluoride and PAHs from cell room ventilation gases. CWPB cells are inherently more efficient at capturing process gases but rely on good design, maintenance and operating procedures. The following table shows the concentration of several components in the cell gases.

Type of cell	Total fluoride mg/Nm^3	Dust mg/Nm^3	Sulphur dioxide mg/Nm^3
VSS Søderberg	700 - 1700	500 - 1800	500 - 2000
Hooded Prebake	75 - 500	150 - 500	50 - 400

Table 4.4: Untreated primary aluminium cell gas concentrations [tm 29, OSPARCOM 1997]

4.2.1.2.2 Fluorides

Airborne gaseous and solid fluorides are emitted from the pots during electrolysis. The main pollutant (50 to 80%) is gaseous hydrogen fluoride (HF), whilst the rest is solid fluorides

(mainly aluminium fluoride and cryolite). HF is formed by reaction of aluminium fluoride and cryolite with hydrogen, introduced to the pot as fixed water in aluminium oxide, as residual hydrogen in anodes and as moisture in the air. As modern pots are often operated with a high stoichiometric excess of AlF_3 (12 - 13%), the fluoride generation has increased over the years and fume capture has become more important [tm 100, NL Al 1998].

The total fluoride emission from the pots varies between 20 and 40 kg F per tonne aluminium. With a capture efficiency of > 98%, and cleaning efficiency of > 99.5 to 99.9% in the dry scrubbing installations, the stack emission can be 0.02 to 0.2 kg total F per tonne aluminium. Alumina is used as the scrubbing medium. The alumina is normally collected in a bag filter or EP, and is then used directly in the electrolysis cells. The fluorides collected in the alumina form aluminium fluoride and sodium fluoride (after reaction with any sodium oxide present in the alumina) and contribute to the amount of Cryolite in the cell bath. Several plants that operate alumina scrubbers produce excess cryolite from the reaction of fluorides with the sodium content of the alumina and this is sold as "excess bath".

Uncaptured emissions are discharged to the pot room atmosphere and emitted through the ventilation system. This can represent 0.4 – 0.8 kg per tonne of aluminium as calculated by PARCOM, giving a total fluoride emission in the range 0.4 – 1.0 kg F per tonne aluminium [tm 29, PARCOM 1997].

Most of the Søderberg plants operating in Scandinavia use wet scrubbers (using seawater or caustic soda) in addition to the dry scrubber to remove sulphur dioxide (SO_2) from the exhaust gases. [tm 29, PARCOM 1997; tm 100, NL Al 1998]. Some plants also use seawater scrubbers for ventilation air to remove fluorides, sulphur dioxide and dust from the pot-room ventilation air.

Fluorides and chlorides are also emitted during the degassing and refining stages. The quantity and components of the emission depends on the degassing and refining agents used.

4.2.1.2.3 PFCs

PFCs as tetra-fluoro methane (CF_4) and hexa-fluoro ethane (C_2F_6) are formed during the anode effects. They are emitted in the ratio CF_4:C_2F_6 approximately 10:1. They cannot be removed from the gas stream with existing technology once they are formed [tm 29, PARCOM 1997].

An anode effect occurs when the alumina content of the electrolyte falls below 1 – 2% and a gas film is formed at the anode. This stops the production of the metal and increases the cell voltage from 4 – 5 to 8 – 50 volts. Factors that influence the generation of PFCs are the frequency and duration of "anode effects" and the operating current of the cell. The control of cell voltage and alumina additions is a major factor in controlling anode effects [tm 6, HMIP 1993].

The PFC emission of modern plants can be minimised by the use of semi-continuous point feeding of alumina and improved process control. These CWPB plants can be operated with an anode effect frequency of < 0.1 to 0.5 per pot per day, resulting in an emission ranging from 0.02 to 0.1 kg PFCs per tonne Al [tm 77, Al Expert Group 1998; tm 100, NL Al 1998]. Many older plants used anode effects as a control for bath alumina content and consequently PFC emissions can be much higher. The use of modern control systems and automatic point feeding of alumina in both Prebake and Søderberg cells minimises the number and duration of anode effects [tm 29, PARCOM 1997; tm 77, Al Expert Group]. An automated anode effect killing system can also be used in conjunction with the control system for example the use of anode height differential or compressed air.

Emissions of PFCs are a key environmental issue for the aluminium industry and extensive research is under way to improve the presently incomplete knowledge of the problems and possible solutions.

4.2.1.2.4 Tars and PAHs

The emissions of tar and PAH during electrolysis in prebake plants are negligible due to the fact that the anodes are baked in a separate operation. Very small amounts of tar and PAHs may be emitted from a limited number of prebake plants using carbon paste for anode pin connection and for protection collars. Measurements at start up of new cells and from plants using collar paste indicate emissions are negligible. [tm 100, NL AL 1998].

Installations that include an anode production plant will have a source of tars and PAHs from this part of the process. The production of anodes is covered in Chapter 12 of this document but the emissions from an integrated process are relevant to this chapter. There are examples where the process gases from an anode plant share the same alumina scrubber and fabric filter as the electrolysis process. The results from these plants show no difference in performance of the abatement plant when anode process gases are included. It can be concluded that the alumina scrubber is efficient at removing PAHs and tars from an anode plant or from Søderberg cells. Spent alumina from the scrubbers is used as feed to the cells (but not for covering the bath). EPs are also used to remove tar [see Chapter 12]. Wet scrubbers for the ventilation gases will also remove some PAHs particularly the particulate fraction.

At Søderberg plants tar and PAHs are emitted during the electrolysis due to the self baking anode. Emissions occur by evaporation from the carbonisation of the paste. Stud pulling is the operation giving the most significant emissions. Emissions depend on the anode design, the paste quality, and the operating practises. Generally the use of dry scrubbers removes tar and PAHs effectively from the pot gases [tm 29, PARCOM 1997, tm 77, Al expert group]. The use of dry anode paste and colder anode tops help to reduce the PAH emissions from the anode.

4.2.1.2.5 Sulphur dioxide and sulphur compounds

The anodes used currently have a sulphur content ranging from 1 to over 3.5%. The sulphur will react with oxygen resulting in an emission of sulphur dioxide or carbonyl sulphide - COS. Due to the differences in the sulphur content of the anodes, the emission of sulphur dioxide can range from about 8 to over 30 kg per tonne Al, based on an anode consumption of 0.4 tonne per tonne Al (sulphur content ranging from 1 to over 3.5%). For COS it has been reported that ~ 10% of sulphur in the anode is formed into COS or 2 kg/t of Al for anodes containing 2.5% S.

The emission of SO_2 via the pot room ventilation of will range from 0.2 to 0.6 kg per tonne (concentration: 0.1 to 3 mg/Nm^3). The emission via the process air from the cells has a typical concentration ranging from 50 to 400 mg/Nm^3 [tm 29, PARCOM 1997; tm 100, NL Al 1998]. Where the process gas is wet scrubbed, the concentration range in the emission to air will typically be 5 - 40 mg/Nm^3.

It has been reported that sulphur in the anodes may have a beneficial effect in suppressing the adverse effects of sodium contained in the anode butts for recycling [tm 77 Al Expert Group 1998].

4.2.1.2.6 Dust

Alumina and cryolite are the principal dusts emitted during electrolysis. Alumina used to remove fluorides from the exhaust gases (so-called secondary alumina) is also emitted if the dust collection system is not efficient. This secondary alumina will contain some HF adsorbed on the surface.

Total dust generation varies and depends on the type of process applied and the type of alumina, but ranges from 0.6 to 10 kg per tonne Al. Typical dust concentrations for pot room ventilation are 0.5 to 5 mg/Nm^3 whereas the dust concentration in the process air ranges from 150 - 500 mg/Nm^3 before abatement and from 1 - 20 mg/Nm^3 after abatement [tm 100, NL Al 1998].

Casting is another source of dust (and metals) and cast-house fume is usually collected and treated in a fabric filter. Some studies have been carried on the presence of dioxins in fume from the casting process as the use of chlorine for degassing and the presence of carbon from combustion gases may lead to their formation. All measurements from primary smelter cast houses show levels significantly below 1 g/year.

4.2.1.2.7 Metals

Metals are known to occur in trace concentrations in alumina and aluminium fluoride and can therefore be emitted during electrolysis. Tellurium is extracted from alumina produced at one installation and is therefore a potential contaminant. Other, volatile metals are also present and can be emitted from the pot room and the cast house. A limited amount of data is available about the environmental impact but trace metals are not considered to be a significant release [tm 100, NL Al 1998].

4.2.1.2.8 Oxides of nitrogen

Oxides of nitrogen (NO_x) are produced during electrolysis due to the presence of nitrogen in the anode, which can be oxidised to NO_x. The nitrogen content in the anodes generally ranges from 0.2 to 0.4%. When the nitrogen is completely converted into NO_x the emission may be 0.5 to 2 kg NO_2 per tonne Al (concentrations of 5 - 20 mg/Nm^{3}in the stack). The actual amount of NO_x released is still subject of discussion. Control measurements at two prebake plants in Norway showed an emission level of 0.1 to 0.2 kg NO_2 per tonne Al [tm 100, NL Al 1998]. The combustion gases from the burners used in holding and melting furnaces in the cast house will contain oxides of nitrogen.

4.2.1.2.9 Carbon monoxide

Carbon monoxide (CO) is produced during electrolysis by the back reaction of aluminium metal dissolved in the electrolyte with the CO_2 produced at the anode ($2\ Al + 3\ CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ CO$), this lowers the cell efficiency. In a modern smelter the generation of CO before any re-oxidation to CO_2 is in the order of 100 to 150 kg per tonne Al. The production of CO also increases during an anode effect [tm 6, HMIP Al 1993; tm 100, NL Al 1998].

4.2.1.2.10 Carbon dioxide

Carbon dioxide (CO_2) is formed during electrolysis by the reaction of the carbon anode with the oxygen formed by electrolysis and by a secondary reaction with air. An efficient prebake plant consumes about 0.4 tonnes of carbon anodes per tonne aluminium, corresponding to 1.4 to 1.7 tonnes of CO_2 per tonne aluminium. This emission is however far less than the emission of CO_2 by combustion of fossil fuels when used for the generation of the electric power required for electrolysis [tm 77, Al Expert Group 1998]. Carbon dioxide is also emitted from burners used in the holding and melting furnaces.

4.2.1.2.11 Summary of main air pollutants

A summary of the relevance of the main air pollutants and their emission sources, as discussed above and based on literature findings, is given in the following table.

Component	Flue gases from electrolysis cells	Pot room ventilation	Degassing and Holding
Fluorides – gaseous and total F	•	•••	• (chlorides)
PFCs	•••	•	
Tars and PAHs	•**	•• **	
SO_2 (without scrubbers)* and COS	••*		•
Carbon dioxide	••		
Dust	•	•	•

Note. * Wet scrubbers are generally used after dry scrubbing in Scandinavia to remove SO_2 and are usually associated with the use of seawater as the scrubbing medium.
** Tars and PAHs are relevant to Søderberg processes and pre-bake processes that have an integrated electrode production process. They can also be relevant for the small number of plants using paste for anode pin connection protection collars.
••• More significant……• less significant

Table 4.5: Significance of potential emissions from primary aluminium

Parameter	Pre Bake	VS
HF –kg/t Al	0.15 – 2.0	0.2* – 3.5
Total Fluoride -kg/t Al	0.3 – 4.0	0.5* – 4.0
Dust –kg/t Al	0.6 – 7.0	1.5* – 10.0
SO_2 –kg/t Al	10 – 30	10 – 30
SO_2 –kg/t Al if wet scrubbing is used	1.0 – 3.5	1.0 – 3.5
CF_4/C_2F_6 – kg/t Al	0.02 – 1.0	0.2 – 1.0
Carbon dioxide – t/t Al	1.4 – 1.6	1.6 – 1.9
B(a)P -g/t Al	-	5 – 20

Note. * With wet scrubbing for ventilation.

Table 4.6: Total air emissions from primary aluminium smelters

The relevance of the uncontrolled emissions by the pot room ventilation is based on 98% fume capture from the cells. Regular CWPB cells can achieve this efficiency but when a lower efficiency is achieved, for example in SWPB or Søderberg cells, the relevance of the pot room ventilation increases [tm 77, Al Expert Group 1998; tm 100, NL Al 1998].

Gases emitted from ventilation air in Primary Smelters have been calculated [tm 29, PARCOM 1997]. The calculation was based on the concentration of the components in the cell gases and the capture efficiency of the hood and extraction system. This calculation is relevant in establishing the significance of uncaptured emissions but draws the same conclusion as the importance of the efficiency of the fume capture system and this factor is deemed to the most relevant for this work. Most smelters will also have a regular monitoring of this.

Parameter	Emission kg/tonne of Al
Dust	0.02 – 0.3
NO_x	< 0.1 – 0.4
SO_2	0 – 3

Table 4.7: Primary aluminium cast house - emissions to air

4.2.1.2.12 Climate gases

The production of primary aluminium results in emission of CO_2 as an inherent product of the electrolytic process (from carbon based anodes) and from the combustion of fuel to produce alumina and generation of electricity where this is based on fossil fuels. In addition to this poly-fluorinated carbons (PFC's) like CF_4 and C_2F_6 are produced during the anode effect in the electrolysis cells. Both gases are powerful climate gases with 100 year Global Warming Potential's of 6500 and 9200 respectively.

Calculations for European primary aluminium smelters shows that the total quantity of PFC gases emitted, calculated as CO_2 equivalent emission were about 15 million tonnes in 1990. Improvements in controlling the electrolysis process have significantly reduced the number of anode effects and the duration of the each anode effect. The PFC emission has therefore been considerably reduced over the past 10 years and calculations show that the CO_2 equivalent emission below 6 million tonnes in year 2000 will be achieved.

Efficiency improvements in other parts of the process have also contributed to a reduction in direct CO_2 emissions, reducing the total emission of climate gases. The specific PFC emissions from different technologies are given in table 4.5. The improvements and further reductions are discussed under techniques to consider in the determination of BAT.

Work is still progressing at a pilot stage, to develop an inert anode material so that carbon dioxide would not be produced during electrolysis and is reported as an emerging technique. The elimination of a carbon anode would also prevent the formation of PFCs.

4.2.1.3 Water emissions

The production of primary aluminium is inherently a dry process. Discharge of wastewater is usually limited to cooling water, rainwater run-off from surfaces and roofs and sea water scrubbers for pot room ventilation gases. The rainwater run-off can be contaminated by open storage of raw materials and deposited solids. Typical values for this contamination are < 0.03 kg/tonne Al for suspended solids and < 0.02 kg/tonne Al for dissolved fluoride. In addition, considerable amounts of wastewater can be discharged when wet systems are used for air pollution control [tm 100, NL Al 1998].

The anode production can account for a production of wastewater consisting of cooling water, used to cool the green anodes or the flue gases. The cooling process can be performed using indirect water systems, resulting in a discharge of cooling water. Indirect water systems can also be used to cool the flue gases, to make them suitable for abatement with regular techniques (bag filters, electrostatic precipitators) [tm 100, NL Al 1998].

The production of alumina from bauxite is a process that eliminates water releases by operating a closed system. Water that is contained in the red mud or used to transport it to the disposal site is highly alkaline and is pumped back to the plant and re-used [tm 77, Al Expert Group 1998].

The electrolysis stage is a dry process and no wastewater is produced directly. Rain water contamination is prevented by good practice outlined in section 2.9.

Parameter	Pre Baked	Søderberg
Fluoride – kg/t Al	0 – 3.0	0 – 5.0
Suspended Solids – kg/t Al	0 - 6.0	0 – 6.0
PAH (Boneff 6) – g/t Al	0 - 0.01	8 – 15

Table 4.8: Emissions to water from the primary aluminium electrolysis plants

4.2.1.4 Process residues and waste

The production of metals is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are listed below.

4.2.1.4.1 Red mud

Red mud produced during the extraction of alumina from bauxite is a significant waste and has a major disposal requirement. The mud is generally alkaline from the extraction process and contains 3 to 12 kg of NaOH per tonne of alumina produced. It therefore requires careful handling. Current practice is to deposit red mud on or near the site in specially designed, sealed ponds. Excess water from the ponds is normally returned to the process.

A salt containing vanadium may also be produced during the removal of impurities from the liquor produced during digestion. This salt is a major source of other metals such as vanadium and tellurium.

4.2.1.4.2 Spent Pot Lining

With a cathode lifetime of 5 - 8 years, which is common for modern plants, the quantity of Spent Pot Lining (SPL) generated is 20 - 30 kg/t aluminium produced. The SPL is normally considered to consist of two distinct fractions, the carbon part and the refractory material. The carbon part is the actual cathode from the electrolysis cell and the remainder is varying types of insulating material.

The two fractions are often separated when dismantling the cathode. The spent cathode also contains some bath material, steel bars used to conduct electricity to the carbon cathode, and often flakes of aluminium metal from metal penetration into the cathode. These parts are either reused directly at the plant or in the case of steel bars sent outside the plant for recycling. The carbon part is relatively homogeneous, while the refractory part can be composed of a number of different types of refractory materials or other types of insulation.

The following table gives a typical analysis of SPL [tm 134, EAA 1998].

Compound	Carbon lining	Insulation
	Range wt%	
Al_2O_3	0 – 10	10 – 50
C	40 – 75	0 – 20
Na	8 – 17	6 – 14
F	10 – 20	4 – 10
CaO	1 - 6	1 - 8
SiO_2	0 - 6	10 – 50
Metallic Al	0 - 5	0
CN	0.01 – 0.5	0 - 0.1
CN, free	0 – 0.2	0 – 0.05
Others		

Table 4.9: Composition of Spent Pot Lining

The problem constituents linked to this material are soluble fluoride and soluble cyanide. In addition any wetting of this material will produce an alkaline leachate and liberate minor quantities of NH_3 and PH_3. PAH is not considered to be a problem since the carbon lining has already been carbonised at temperatures above 1250° C and any ramming paste has been heated to above 900° C in the electrolytic cell. The problem constituents mentioned are mainly linked to the carbon part of the SPL and the refractory parts in immediate contact with this. As can be seen from the tables, the content of these constituents is lower in the refractory part.

Spent pot lining can be re-used, treated or disposed of [tm 134, EAA 1998].

Re-use

Re-use in pyrometallurgical furnaces.
Reuse for Cryolite Production.
Re-use in the cement industry.
Re-use as a fuel.

Treatment processes

Reynolds Metals rotary kiln process.
Elkem pyro-hydrolysis process (also produces cryolite).
Comalco Comtor process.
Vortec/Ormet process.
Alcoa/Ausmelt process

Deposit practises

Seashore deposit.
Landfill deposit as hazardous waste.

4.2.1.4.3 Other materials

Skimmings from the holding and treatment processes represent 15 to 20 kg per tonne of aluminium produced. This material contains 30 to 80% aluminium and cooling under an inert gas blanket prevents oxidation. They are used as a raw material in the secondary aluminium industry. Spent filters from metal treatment are usually disposed of. Solid wastes produced by gas cleaning installations (dust and sludge) can be reused [tm 77 & 90, Al Expert Group 1998].

Anode butts from some plants are also disposed if they fail to meet quality standards. Furnace linings from the casting process and anode baking process may be recovered or disposed.

Good waste management practice and the use of recovery methods makes it possible to reduce waste for landfill. See examples.

Source	Use/treatment options
Al skimmings	Recovery.
Filter dust	Re-use in process.
SPL	Carburant, flux and furnace linings.
Bricks	From anode furnaces, reuse.
Steel	Recovery.
Carbon dust (anode plant)	Reuse.

Table 4.10: Options to reduce waste for a primary aluminium smelter

Source	Quantity kg per tonne Al
Al Skimmings	15 – 25
SPL	20 – 30
Other Hazardous Waste	7 – 15
Non Hazardous Waste	12 – 14

Table 4.11: Specific waste quantities from primary aluminium production

Steel from the anode plant is normally re-melted in an induction furnace and re-cast for use in the process. The melting of steel that is contaminated with fluorides is a further potential source of these emissions and appropriate collection and abatement is required.

4.2.2 Secondary aluminium

There are potential emissions to air of dust, metal compounds, chlorides, HCl and products of poor combustion such as dioxins and other organic compounds from the melting and treatment furnaces. The formation of dioxins in the combustion zone and in the cooling part of the off-gas treatment system (de-novo synthesis) may be possible. The emissions can escape the process either as stack emissions or as fugitive emissions depending on the age of the plant and the used technology. Stack emissions are normally monitored continuously or periodically and reported by on-site staff or off-site consultants to the competent authorities.

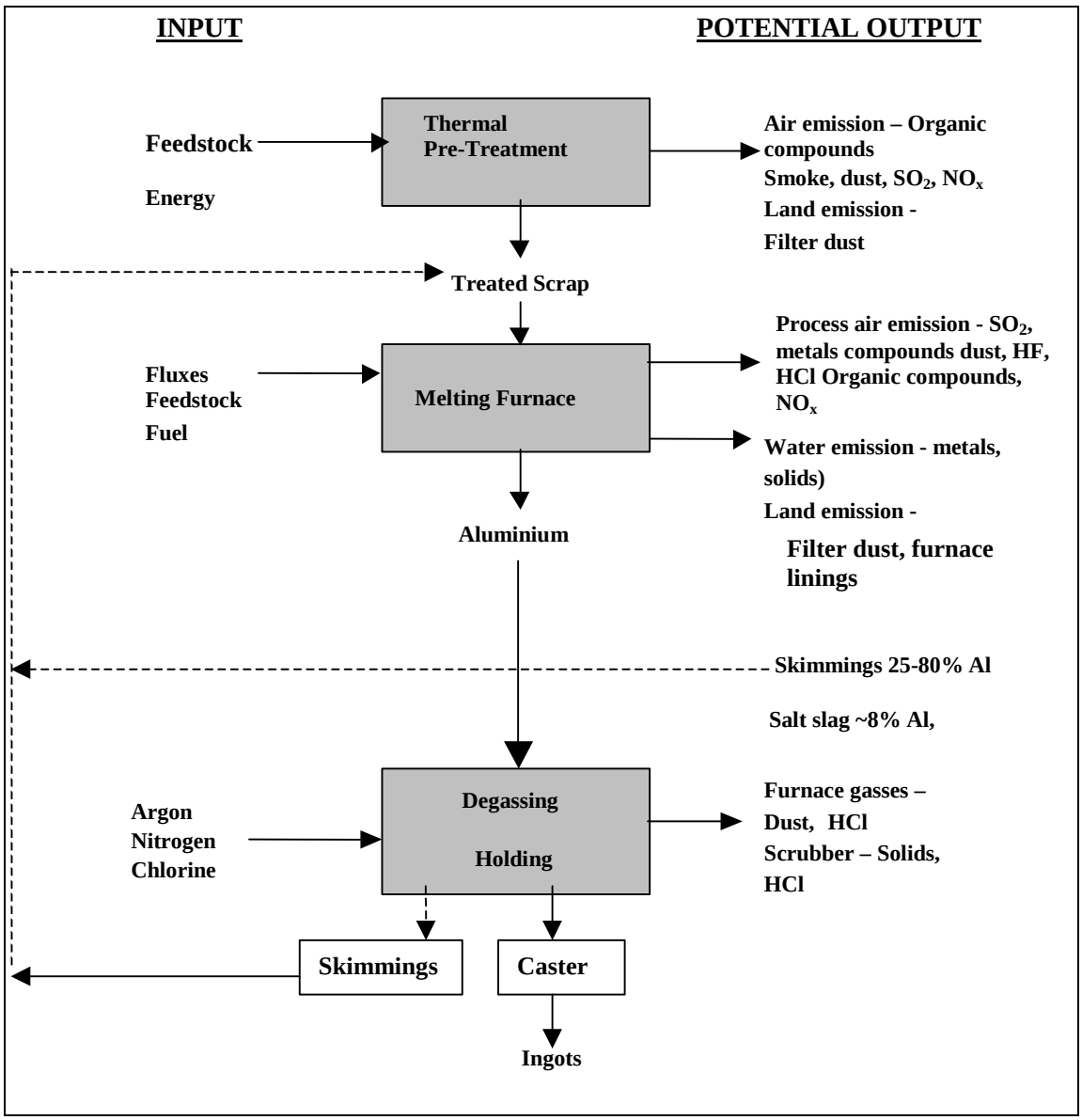


Figure 4.5: Input and output from secondary aluminium production
NB smoke and dust can be associated with organic compounds such as VOC and dioxins

Ammonia and other gases can be emitted from the improper storage, treatment and transport of skimmings [tm 33, Mantle 1988]. Dust will also arise from the handling and treatment of the skimmings. There are potential releases to water of suspended solids, metals and oils from the improper product and material storage.

The type and quality of scrap has a major influence on the significance of the releases. This is discussed in detail in the section dealing with techniques to consider.

There are potential sources of emissions from the pre-treatment, melting, degassing and holding stages.

Pre-treatment processes are covered in section 2.5, the secondary aluminium industry mainly uses swarf drying and thermal de-coating to pre-treat scrap and millings and other mechanical process and concentration methods for skimmings and salt slags.

Salt slags arise when mixtures of sodium and potassium chloride are used to cover the molten metal to prevent oxidation, increase yield and increase thermal efficiency. These slags are

generally produced in rotary furnaces and can have an environmental impact if they are deposited on land. The quantity of salt slag produced varies considerably and is dependent on the type of material, the furnace and the degree of contamination of the aluminium etc. There are options available for salt free melting in some furnaces using many types of feed materials and there are options for recycling of salt slag.

4.2.2.1 Emissions to air

The potential releases to air are: -

- dust and smoke;
- metal compounds;
- organic materials (VOC, and dioxins) and CO;
- oxides of nitrogen (NO_x);
- sulphur dioxide.
- chlorides, HCl and HF.

A significant proportion of the emission of these substances is produced by the fuel used and by contamination of the feed material. Some dust is produced by fine dusty scrap and by salt fume [tm 77 & 90, Al Expert Group 1998].

Component	Pre Treatment	Melting	Refining and de-gassing
HCl, HF and chlorides	•	••	•••
Metals and compounds	••	••	••
Oxides of nitrogen	•	••	• (combustion gases)
SO_2	• (with suitable fuel)	• (with suitable fuel)	• (combustion gases)
Organic compounds (VOC, dioxins)	•••	•••	
Dust	•••	•••	••
Note. ••• More significant……• less significant			

Table 4.12: Significance of potential emissions to air

In addition there are potential releases of dust and phosphine from the treatment of salt slag that may need to be considered as a cross-media effect.

4.2.2.1.1 Capture of gases

Chapter 2.7 covers the techniques used. Fume extraction is an important element in secondary aluminium production as dust and smoke can be formed from contaminants on the feed as well as from the combustion and melting stages [tm 33, Mantle 1988]. The presence of several possible emission points on a furnace is also significant, and the collection of the emissions from such points needs to be addressed. In addition various systems may be employed to reduce fugitive emissions during the charging phase of the process. For example docking cars that seal against the charging door can be used to prevent emissions during charging.

The other important factor is the combustion of organic coatings in the pre treatment or melting furnace and the extraction and abatement systems can all be designed to cope with the treatment

of these emissions. Fugitive emissions can be significant unless the fume collection systems are well designed.

4.2.2.1.2 Dust and metals

These are associated together and are produced from the combustion gases or from the scrap or fluxes used. Some metals, which are present as contaminants, will be fumed off during melting and will form dusts. The production of smoke due to the presence of organic carbon and the presence of chloride may lead to the formation of dioxins that will also be associated with the particles. After burning is used to destroy organic materials that escapes the combustion zone, injection of treatment materials such as lime, sodium bi-carbonate and carbon is also practised. Most installations then use (high efficiency) bag filters or ceramic filters to remove dust and emissions can lie in the range 0.6 to 20 mg/Nm^3. A spark arrester or cooling chamber often precedes them to provide filter protection. Energy recovery can be practised, most commonly re-cuperative burners are used.

Contents	Typical value (%)	Range (%)
CaO	25	0 - 50
Al_2O_3	15	6 - 25
NaCl, KCl	35	20 - 50
Carbon	6	1 - 6
Heavy metals *	-	0.01 - 10
Al, metal.	3	2 - 7
PCDD/F	5 µg/kg	3 - 10 µg/kg
Note. * Zn, Pb, Cu, Mn, V, Cr, Ni, Sn, (in traces Co, As, Tl, Be, Sb)		

Table 4.13: Typical composition of filter dust from secondary aluminium

Although salt slag processing may not be a process that is included in a permit for aluminium production, the potentially significant emission of dust from the crushing stages of an off-site process is an issue that can be taken into account locally.

4.2.2.1.3 Organic materials (VOC, dioxins) and CO

Poor combustion of fuel or the organic content of the feed material can result in the emission of organic materials. The provision of effective burner and furnace to controls is used to optimise combustion. Peak combustion rates from included organic materials needs to be taken into account if they are fed to the furnace. It is reported that pre-cleaning of scrap removes much of the organic material and improves the melting rate [tm 122, ETSU 1998]. The use of chlorine mixtures for de-gassing and magnesium removal and the use of chlorides (salt flux) will provide a source of chlorine for the potential formation of dioxins.

Afterburners are used to destroy organic material produced in the furnace or pre-treatment stages. Carbon may be added and efficient dust filtration used to remove organic material and dioxins that are associated with particulate matter.

4.2.2.1.4 Sulphur dioxide and oxides of nitrogen

Both of these compounds are produced as a result of the combustion systems used in the furnaces. The emissions are generally not significant. Low NO_x burners and low sulphur fuels can be used to minimise emissions. The use of oxy fuel burners can reduce the formation of

thermal NO_x but there is a possibility that oxygen enrichment might have the opposite effect due to higher operating temperatures, higher concentrations are however associated with lower gas volumes and overall quantities. Reported emissions are in the range 10 to 900 grams of NO_x per tonne of metal depending on the furnace [tm 116, ALFED 1998].

4.2.2.1.5 HF, HCl and Chlorides

Chlorine may be used to treat the molten aluminium before casting to remove hydrogen and magnesium (de-magging). One possible use of rotary furnaces is for magnesium removal without any further use of chlorine. If an excess of chlorine is used it could be emitted as aluminium chloride and this can hydrolyse in contact with air to produce HCl. Some sites use wet scrubbers and others used dry or semi-dry scrubbing to remove these compounds. Their formation can be minimised by good control and the use of mixtures of chlorine and inert gases. The use of salt fluxes in a melting furnace can also result in the emission of very fine fume that contains metal chlorides. The use of fluorides for de-magging or as a flux can result in the release of HF and fluorides in small quantities.

4.2.2.1.6 Summary of emissions to air

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	< 5 - 50
HF mg/Nm^3	< 5
Chlorides mg/Nm^3	< 5
HCl mg/Nm^3	3 - 40
SO_2 mg/Nm^3	15 - 530
NO_2 mg/Nm^3	40 - 420
Dioxins ng/Nm^3	< 0.1 - 1
VOC's mg/Nm^3	10 - 57
Energy Consumption MJ/t swarf	3500 - 5200

Table 4.14: Swarf drying

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	< 1 - 35
HF mg/Nm^3	0.1 - 5
Chlorides mg/Nm^3	1 - 5
HCl mg/Nm^3	0.1 - 40
Dioxins ng/Nm^3	< 0.1 - 1
Energy Consumption MJ/t	2000 - 8000

Table 4.15: Induction furnace melting (abated)

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	1 - 30
HF mg/Nm^3	0.1 - 5
Chlorides mg/Nm^3	< 1 - 5
HCl mg/Nm^3	0.1 - 40
SO_2 mg/Nm^3	5 - 520
NO_2 mg/Nm^3	50 - 450
Dioxins ng/Nm^3	< 0.1 - 1
VOCs mg/Nm^3	5 - 90
Energy Consumption MJ/t Al	4000 - 12000

Table 4.16: Rotary furnace melting (abated)

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	< 0.1 - 35
HF mg/Nm^3	0.1 - 5
Chlorides mg/Nm^3	< 1 - 5
HCl mg/Nm^3	0.5 - 40
SO_2 mg/Nm^3	0.5 - 515
NO_2 mg/Nm^3	15 - 450
Dioxins ng/Nm^3	< 0.1 - 1
VOC's mg/Nm^3	2 - 55
Energy Consumption MJ/t Al	3300 - 8000

Table 4.17: Reverberatory and side-well furnace melting (abated)

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	< 5 - 50
HF mg/Nm^3	< 5
Chlorides mg/Nm^3	1 - 5
HCl mg/Nm^3	30 - 40
SO_2 mg/Nm^3	10 - 530
NO_2 mg/Nm^3	20 - 420
Dioxins ng/Nm^3	< 0.1 - 1
VOC's mg/Nm^3	5 - 57
Energy Consumption MJ/t	2300 - 3800

Table 4.18: Sloping hearth furnace melting (abated)

4.2.2.2 Water emissions

The production of aluminium from secondary raw materials is essentially a dry process. Discharge of wastewater is usually limited to cooling water, which is often re-circulated and rainwater run-off from surfaces and roofs. The rainwater run-off can be contaminated by open storage of raw materials such as oily scrap and deposited solids. Typical values for this contamination are < 0.03 kg/tonne Al for suspended solids. In addition, considerable amounts of wastewater can be discharged when wet systems are used for air pollution control.

4.2.2.3 Process residues and waste

Skimmings from the holding and treatment processes represent 15 to 20 kg per tonne of aluminium produced. This material contains a significant amount of aluminium and the pre-treatment of the skimmings e.g. by pressing or cooling under an inert gas blanket reduces oxidation. During storage, Skimmings can react with moisture (from the air) to produce ammonia and other gases. Skimmings are used as a raw material in other parts of the secondary aluminium industry and are sometimes pre-treated by milling and air classification to separate aluminium from aluminium oxide.

Spent filters from metal treatment are usually disposed. In some cases when sodium bicarbonate is used for gas cleaning, solid residues can be recovered with the salt flux [tm 2, HMIP Al 1993; tm 33, Mantle 1988; tm 145, Winter 1998]. Alternatively filter dust can be treated thermally to destroy dioxins.

Furnace linings and dust can be recovered in the salt slag treatment processes or disposed.

Residue	Origin	Volume	Treatment	Comments on treatment
Salt slag	Melting in rotary drum furnace	Up to 500 kg/t Al	Recovery via dis-solution and crystallisation techniques. Production of reusable substances if possible Al-granulate, mixed salt, Al_2O_3.	Aim to prevent landfill.
Filter dust	Exhaust gas cleaning	Up to 35 kg/t Al (0.1 - 10 kg/t Al*)	Disposal with pre-treatment or underground site, Partly reconditioned with salt slag or Used in the steel industry	Ban on surface disposal in some countries, thermal treatment possible (neutralisation with $NaHCO_3$ or Na_2CO_3 → use with salt slag)
Furnace lining	Melting furnace	~ 2 kg/t Al	Potential for reconditioning with skimmings, otherwise Leaching + landfill	No surface disposal in some countries. Production of injection moulding compounds reported
Skimmings	All furnaces not using salt, Cleaning of smelter, foundries	~ 25 kg/t Al 40 - 80 kg/t Al*)	Smelting in rotary furnace. Recovery, pellets used in rotary drum furnace, dross dust used in the recovery of salt slag	Aim to prevent landfill
Note. * using Closed Well furnace ** Non metallic products (oxide proportions from Al scrap)				

Table 4.19: Typical residues from secondary aluminium production

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	10 - 40
* Dust kg/t	300 - 700
Energy Consumption MJ/t	300 - 800
Note. * The quantity of dust depends on the metallic content of the original Skimmings.	

Table 4.20: Skimmings preparation

Proprietary salt flux is a mixture of NaCl, KCl and calcium fluoride. Some fluoride may also be added up to 5%. When the used flux is tapped from the furnace (at this stage called salt slag) it contains large amounts of aluminium oxide, which the flux has separated from the raw materials. Up to 8 - 10% of the total weight of salt slag is metallic aluminium. The aluminium, sodium and potassium chlorides can be recovered for further use using separation and crystallisation processes. In some plants the oxide portion can be sold after a washing stage or can be used as cover in landfill sites.

Contents	Typical value (%)	Range (%)
Al, metallic	8	5 - 20
Water soluble parts *	37	20 - 40
Water insoluble parts **	55	45 - 75
PCDD/F	5 ng/kg	< 10 ng/kg
Note: * Water soluble salts. ** Metal oxides, non-recovered metal and insoluble salts.		

Table 4.21: Typical composition of salt slag

Emissions	Range
Particulate mg/Nm^3	15 - 40
Ammonia mg/ m^3	30 - 40
Phosphine mg/ m^3	0.1 – 0.5
Hydrogen sulphide ppm	50 - 100
Energy Consumption MJ/t	300 - 800

Table 4.22: Typical collected air emissions from salt slag recycling (excluding boiler exhaust - if fitted)
Fugitive emissions of dust from the crushing of salt slag can be highly significant

4.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflussen die Art, wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Techniken aus anderen Branchen sind ebenfalls anwendbar und insbesondere die, zur Abscheidung von Teer und PAK.

Im Einzelfall sind die geeigneten Techniken stark durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe, die angewandten Prozesse und insbesondere durch die Sorte und die Schwankungen der Sekundärrohstoffe bestimmt. Zum Beispiel können die Metallgehalte entscheidend für die Auswahl des Prozesses sein.

Die oben beschriebenen Prozesse werden für eine große Bandbreite an Sekundärrohstoffen unterschiedlicher Quantität und Zusammensetzung angewendet und repräsentieren die weltweit eingesetzten Prozesse. Primärprozesse wurden kürzlich weiterentwickelt, Steuerungen der Betriebsbedingungen und die Beschickungstechniken der Zellen wurden ebenso verbessert wie die Einhausungen und Absaugsysteme. Die Techniken wurden durch die Firmen der Branche unter Beachtung dieser Aspekte weiterentwickelt.

4.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen

Die Lagerung der Rohstoffe hängt von der Art der Materialien ab. Feine, staubende Materialien werden in geschlossenen Gebäuden, Silos oder dicht verpackt gelagert. Nicht staubende, unlösliche Materialien werden als offene Halden und große Gegenstände individuell im Freien gelagert werden.

4.3.1.1 Primärrohstoffe

Rohstoffe sind Bauxit, Natronlauge, Kalk, Chlorgasgemische, Tonerde, Schmelzmittel, Anodenmaterial, sekundäre Materialien und Brennstoffe. Andere wichtige Materialien sind Produkte, Krätzen, Schlacken und Prozessrückstände. Bedeutsame Aspekte sind die Vermeidung von Leckageverlusten an Staub oder feuchten Materialien, die Erfassung und Behandlung von Staub und Flüssigkeiten sowie die Kontrolle der Eingangs- und Betriebsparameter der Umschlag- und Beschickungsprozesse. Die spezifischen Aspekte dieser Gruppe sind: -

- Bauxit, Tonerde und Schmelzmitteln können sehr stark staubend sein. Für diese Stoffe sind deshalb ggf. geschlossene Lagerungs-, Umschlags- und Behandlungssysteme notwendig. Geschlossene Fördereinrichtungen, pneumatische Fördersysteme und eine Lagerung in Silos sind zu berücksichtigende Techniken.
- Bei einigen Mahl- und Trennvorgängen wird Staub erzeugt, der ggf. erfasst und abgeschieden werden muss.
- Gewebefilter oder keramische Filter erzielen bessere Staubabscheideraten als Elektrofilter.

Materialien	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Kohle und Koks	Überdachte Lagerboxen, Silos	Abgedeckte Fördereinrichtungen. Pneumatische Förderung		
Flüssigbrennstoffe, andere Öle und Pech	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitsleitungen oder manuelles System	Beheizte Lagerung und Leitungen	Gaspendelung für Verdrängungsgase
Bauxit und Aluminiumoxid	Komplett umschlossen, falls staubend	Umschlossen mit Stauberfassung. Abgedeckte Fördereinrichtung		
Chlorgas oder Mischungen mit Chlorgas	Zugelassene Druckbehälter	Zugelassene Methoden		
Produkte – Masseln, Band, Walzbarren, Rundbarren	Offene Lagerung			
Prozessrückstände zur Verwertung, z.B. Krätze	Überdacht oder komplett umschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Salzschlacke und Krätze trocken halten. Geeignetes Entwässerungssystem
Abfälle zur Entsorgung	Überdachte oder komplett umschlossene Lagerboxen oder dichte (Fässer), je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungssystem

Tabelle 4.23: Primärrohstofflagerung, -umschlag und Vorbehandlungsmethoden für Aluminium

Krätzen und andere metallische Rückstände die zur externen Verwertung vorgesehen sind, sollten unter inerter Atmosphäre gekühlt und in Abhängigkeit vom Material, z.B. Größenreduktion, trocken oder andere geeignete Weisen, gelagert werden.

4.3.1.2 Sekundärrohstoffe

Es gibt eine Vielzahl an Sekundärrohstoffen mit einer Bandbreite von Feinstäuben bis zu großen, losen Einzelstücken. Der Metallgehalt schwankt bei jeder Rohstoffsorte ebenso wie der an anderen Metallen und Verunreinigungen.

Sekundärrohstoffe die Öl oder wasserlösliche Inhaltsstoffe enthalten, werden überdacht gelagert. Krätzen/Schlacken können hydrolysieren und Ammoniakgas freisetzen. Die Techniken zur Lagerung, zum Umschlag oder Vorbehandlung variieren in Abhängigkeit von der Stoffgröße und dem Ausmaß an Verunreinigungen. Diese Faktoren variieren von Anlage zu Anlage und die in Abschnitt 2.4 diskutierten Techniken werden anlagen- und materialspezifisch angewandt. Die dieser Gruppe zugehörigen, anlagenspezifischen Kennzeichen sind:

- Vorbehandlungsstufen werden häufig eingesetzt, um Öl oder Beschichtungen zu entfernen oder um Aluminium von Oxiden zu trennen. Die Entfernung von Öl und Beschichtungen durch thermische Verfahren, zum Beispiel in einem Metallspänetrockner, ist eine zu berücksichtigende Technik.

- Andere Vorbehandlungsstufen können eine Granulation, Dichtetrennnung und eine magnetische Trennung zur Abscheidung eisenhaltiger Verunreinigungen einschließen. Dies sind zu berücksichtigende Techniken.
- Die Aufarbeitung von Krätzen durch Mahlen und Feinzerkleinern sind zu berücksichtigende Techniken, wenn gleichzeitig eine gute Staubabsaugung und –reinigung erfolgt. Erzeugter Feinstaub kann zur Gewinnung anderer Metalle aufbereitet werden.
- Der Einsatz von Verfahren zur pneumatischen oder Dichtetrennung sind zu berücksichtigende Techniken.
- Techniken zur Lagerung und zum Umschlag feiner Stäube, die Staubemissionen vermeiden, sind zu berücksichtigen.

Material	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Flüssigbrennstoff und andere Öle	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitslei-tungen oder manuelles System	Beheizte Lagerung und Leitungen	Gaspendelung für Verdrängungsgase
Schmelzmittel und Salze	Komplett umschlossen (Silo) falls staubend	Geschlossene Fördereinrich-tungen mit Stauberfassung		
Feinstaub (Krätzen) etc.	Komplett umschlossen, falls staubend	Geschlossen mit Stauberfassung	Mahlen und Dichtetrennung	
Späne	Überdachte Lagerboxen falls lösliche oder emulgierte Öle	Mechanisches Beladegerät	Metallspäne-trockner. Zentrifugieren	Ölerfassung, falls notwendig
Grobstaub	Offene oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Metallspäne-trockner, falls notwendig	Ölerfassung, falls notwendig
Stückige Rohstoffe oder Schlacke	Offen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände, Folien und Bänder	Offene oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Chlorgas oder Mischungen die Chlor enthalten	Zugelassene Druckbehälter	Erprobte Methode		
Produkte-Walzbarren, Rundbarren, Masseln, Bänder	Offene Lagerung		Vorwärmung	
Prozessrückstände zur Verwertung z.B. Krätzen, Salzschlacke und Ofenausbruch	Überdacht oder komplett umschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen	Trennung durch Mahlen und/oder Auflösen.-Potentiell sehr staubig	Krätzen und Salzschlacke muss trocken gehalten werden. Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung	Je nach Material überdachte oder komplett umschlossene Lagerboxen oder abgedeckte Transportbehälter	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 4.24: Lagerung, Umschlag und Vorbehandlungsmethoden für Sekundärrohstoffe bei der Aluminiumerzeugung

4.3.2 Die Erzeugung von Aluminiumoxid (Tonerde) aus Bauxit

Der Bayer-Prozess ist die zu berücksichtigende Standardtechnik. Es gibt einige Prozessvarianten, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Dies sind: -

- Umschlag, Lagerung und Feinzerkleinern von Bauxit, Kalk und anderen Materialien mit minimaler Staubfreisetzung.
- Auslegung und Betrieb von Autoklaven um den Energiebedarf zu minimieren. Z.B. Einsatz von Röhrenautoklaven und thermischen Wärmetauscherölen, um eine maximale Wärmerückgewinnung und höhere Aufschlusstemperaturen zu ermöglichen.
- Einsatz von Wirbelschichtcalzinieröfen mit Vorwärmung zur Nutzung des Wärmegehalts der Abgase. Einsatz von Gewebefiltern oder Elektrofilter zur Abscheidung calziniertem Aluminiumoxid und Staub.
- Ablagerung von Rotschlamm in abgedichteten Bereichen mit Verwertung des Transport- und Oberflächenwassers aus den Kanalleitungen.

4.3.3 Primäraluminiumschmelzverfahren

Die im Abschnitt über angewandte Techniken detailliert dargestellten Elektrolysezellen sind in Verbindung mit den folgenden Einrichtungen zur Minimierung der Umweltauswirkungen zu berücksichtigende Techniken: -

- Automatische Mehrfach-Punktdosierung des Aluminiumoxids.
- Computersteuerung der Elektrolyseprozesse basierend auf der Datengrundlage der aktiven Zelle und Messung der Zellenbetriebsparameter.
- Vollständige Haubenabdeckung der Zellen und Anschluss an einem separaten Absaug- und Filtersystem. Unter Berücksichtigung der Verdampfung von Fluoriden und Kohleabbrand, Einsatz robuster Zellenabdeckungen und geeigneter Absaugvolumina.
- Langfristige Erfassung von 98 bis 99% der Rauche/Dämpfe aus den Zellen. Wird ein niedrigerer Erfassungsgrad erreicht, sollte die Erfassung und Behandlung der Lüftungsabgase erwogen werden.
- Minimierung der benötigten Zeit zum Anodenwechsel und anderer Vorgänge die ein Öffnen der Zellenabdeckung erfordern. Gekapseltes Kühlsystem für Anodenreste. Einsatz eines programmierbaren Systems für Zellenbetrieb und Wartung.
- Für Søderberg-Zellen: - Vollständige Haubenabdeckung der Zellen und Anschluss an eine separate Absaugung und eine Trockensorption mit Aluminiumoxid oder: - Oben angeordnete Trockenanode in Verbindung mit Stampfmasse und einer größeren Anodenhöhe (abhängig von der nachgewiesenen Wirksamkeit). Gut ausgelegte und gewartete Brenner zur Verbrennung von CO und niedermolekularen PAK und anderen Kohlenwasserstoffen in der Zellenabluft, falls notwendig.
- Trockensorption von Fluoriden und HF aus der Zellenabluft mittels Aluminiumoxid und anschließender Staubabscheidung in einem Gewebefiltersystem oder einer Kombination mit einem Nass-Abscheider. Die Effizienz für Gesamtfluorid sollte > 99,8% sein und das verbrauchte Aluminiumoxid in den Elektrolysezellen verwertet werden.
- Falls eine Schwefelabscheidung mit einem Nass-Abscheidersystem erfolgt, sollte das System die Abscheidung von Fluoriden, HF und Teer ermöglichen.
- Falls eine Anlage zur Anodenherstellung angeschlossen ist, soll eine Trockensorption mit Aluminiumoxid und ein Gewebefiltersystem oder ein kohlebeschichteter Filter zur Abscheidung von Teerdämpfen aus den Mahl-, Misch- und Brennbereichen eingesetzt werden. Das Aluminiumoxid sollte in den Prozess rückgeführt werden.
- Der Einsatz bewährter, wirksamer Reinigungsmethoden in der Anodenanschlägerei um Fluoride und Kohlenstoff zurückzugewinnen. Erfassung der fluoridhaltigen Rauche/Dämpfe aus dem Reinigungsprozess und aus dem Einschmelzen der Stahlbestandteile.
- Verwendung schwefelarmer Kohle zur Herstellung von Anoden- bzw. Anodenpaste.
- Einsatz des Drehtrommelofenabgases oder Schmelzmittelzugabe bei Warmhalteöfen.

BEISPIEL 4.01 STEUERUNG DER ZELLENBETRIEBSBEDINGUNGEN

Beschreibung: - Schmelzbadtemperatur, Spannung und elektrischer Strom sind die einzigen Parameter des Elektrolyseprozesses, die direkt gemessen werden können. Die Prozesssteuerung während des Elektrolyseprozesses erfolgt deshalb auf Grundlage dieser wenigen Parameter. Die Entwicklung von Mikroprozessoren ermöglicht es, mit modernen Computern den Elektrolyseprozess auf der Grundlage dieser begrenzten Information durch Berechnung komplexer Modelle zur dynamischen Kinetik und magnetischen Feldern, zu simulieren. Dies hat zu einer verbesserten Prozesssteuerung und einem gleichmäßigeren Betrieb der Elektrolyse geführt. Ein gleichmäßigerer Betrieb führt zu geringeren Emissionen an Fluoriden und Staub.

Hauptumweltnutzen:- Verbesserte Prozesssteuerung kann auch angewendet werden, um die PFC-Emissionen zu reduzieren. Die Anodeneffekte, die die PFC-Emissionen verursachen, hängen direkt von niedrigen Aluminiumoxidkonzentrationen ab. Die Aluminiumkonzentration im Elektrolyt kann wegen des sehr aggressiven Milieus nicht direkt gemessen werden. Anodeneffekte wurden deshalb als zusätzliche Methode zur Kontrolle der Aluminiumoxidkonzentration eingesetzt. Anodeneffekte treten auf, wenn die Aluminiumkonzentration unter 1% absinkt und spiegelt somit die spezifische Aluminiumoxidkonzentration wider. Durch Simulation der Elektrolyse sind moderne Computer in der Lage, die Aluminiumkonzentration zu berechnen und zu korrigieren. Durch diese Korrektur der Aluminiumkonzentration im Elektrolyt wird die Anzahl der Anodeneffekte reduziert. Dennoch werden Anodeneffekte für eine periodische Einstellung der simulierten Aluminiumkonzentration benötigt. Deshalb ist der verbesserte Steuerprozess oftmals mit einer automatischen Anodeneffektunterbrechnung ausgestattet. Dieses System stört mittels Drucklufteinsatz automatisch die Gasschicht an der Anode, die während eines Anodeneffekts auftritt.

Betriebsdaten: - Die Emissionen an PFC können durch die verbesserte Prozesssteuerung reduziert werden. Zum Beispiel CWPB-Zellen mit zentraler Punktdosierung können allgemein mit einen Anodeneffekthäufigkeit von 0,2 bis 0,5 Anodeneffekte pro Zelle pro Tag betrieben werden. Dies entspricht einer PFC-Emission von 0,05 bis 0,1 kg pro Tonne Aluminium. Mit modernen Computern zur Prozesssteuerung lässt sich die Anzahl der Anodeneffekte auf eine Häufigkeit von unter 0,1 Anodeneffekte pro Zelle pro Tag begrenzen. Dadurch werden die Emissionen an PFC auf weniger als 0,03 kg pro Tonne Aluminium gesenkt.

Medienübergreifende Effekte: - Eine verbesserte Prozesssteuerung des Elektrolyseprozesses bewirkt eine Senkung des Verbrauchs an elektrischer Energie. Die Umrüstung auf eine Punktdosierung ist verbunden mit höheren Fluoridemissionen der Zellenabgase und beeinflusst die Größe des trockenen Abscheidesystems zur Behandlung dieser Abgase.

Wirtschaftlichkeit: - Umrüstung von konventionellen Søderberg oder CWPB-Anlagen zu Anlagen mit Punktdosierung und Prozesssteuerung ~ 100 bis 250 € pro Tonne Jahreskapazität.

Anwendbarkeit: - Für alle Søderberg und CWPB-Anlagen mit Computersteuerung. Aber es gibt Unterschiede bei der Steuerungstechnologie und Betriebsphilosophie. Es bestehen Möglichkeiten zur Optimierung.

Referenzanlagen: - Norwegen, Frankreich, Niederlanden.
Referenzliteratur: - [tm 100, Nl Al 1998]

BEISPIEL 4.02 EINSATZ EINER TROCKENSORPTION IN DER PRIMÄRALUMINIUMERZEUGUNG

Beschreibung: - Trockene Abscheidung basiert auf der Rückgewinnung von Fluoriden durch Sorption an Aluminiumoxid als Sorptionsmittel. Das frische Aluminiumoxid wird zusammen mit der Prozessabluft aus der Elektrolyse in die Reaktorstufe gegeben. Im Wesentlichen findet die Sorption der gasförmigen Fluoride (HF) am Aluminiumoxid in dieser Stufe statt. Die Mischung aus Prozessluft und Aluminiumoxid gelangt danach in ein Staubabscheidungssystem,

in dem das fluoridbeladene Aluminiumoxid von der Prozessluft getrennt wird. Üblicherweise werden dazu Gewebefilter eingesetzt. Eine zusätzliche Adsorption wird durch einen Filterkuchen erreicht, der sich auf den Filtern aufbaut. Das aus der Prozessluft abgeschiedene Aluminiumoxid wird für die Beschickung der Elektrolysezellen eingesetzt (sogenannte „sekundäre Aluminiumoxidbeschickung“).

Der Hauptzweck dieses Trockensorptionssystems ist die Abscheidung von Fluoriden und Staub aus der Prozessluft. Eine zusätzliche Sorption von SO_2 am Aluminiumoxid tritt ebenfalls auf. Dieses SO_2 wird durch die sekundäre Aluminiumoxidbeschickung in die Elektrolyse zurückgeführt. Das am Aluminiumoxid abgeschiedene SO_2 wird bei der Erhitzung des Aluminiumoxids im Elektrolyseprozess vollständig freigesetzt. Dadurch werden die SO_2–Emissionen durch das Trockensorptionssystem nicht vermindert.

Hauptumweltnutzen: - Das Trockensorptionssystem mit Staubabscheidung erreicht sehr hohe Abscheidegrade von mehr als 99.9% für die Gesamtfluoride. Der genaue Reinigungswirkungsgrad hängt von der Auslegung der Einrichtung, den Aluminiumoxideigenschaften und der Anlagenflexibilität und –wartung ab. Die effektivsten Trockensorptionsanlagen, mit Aluminiumoxiden mit großen Oberflächen und regelmäßiger Rezirkulation des Aluminiumoxids in den Reaktor, erreichen durchschnittliche Abscheideraten von > 99.9% für Gesamtfluoride.

Betriebsdaten: - Mit Trockensorptionssysteme lassen sich folgende Emissionswerte erreichen:

gasförmige Fluoride (HF):	0,03 bis 0,2 kg pro Tonne Aluminium
Gesamtfluoride:	0,05 bis 0,3 kg pro Tonne Aluminium;
Staub:	0,2 bis 0,5 kg pro Tonne Aluminium.

Medienübergreifende Effekte: - Trockensorptionssysteme haben einen signifikanten Energieverbrauch von ungefähr 350 kWh pro Tonne Aluminium. In der vorliegenden Literatur sind keine weiteren medienübergreifenden Effekte bekannt.

Wirtschaftlichkeit: - Investitionskosten von 5 Millionen € werden angegeben, um die Reinigungseffektivität eines bestehenden Trockensorptionssystems mit Staubabscheidung zu verbessern. Auf der Datengrundlage anonymisierter Anlagen, liegen die Investitionskosten für neue Trockensorptionssysteme mit Staubabscheidung in der Bandbreite von 10 Millionen bis 50 Millionen €. Die Betriebskosten werden mit 5 bis 15 € pro Tonne Aluminium für diese Anlagen angegeben.

Anwendbarkeit: - In den meisten Anlagen.

Referenzanlagen: - Die überwiegende Mehrheit der Primäraluminiumanlagen verwendet Trockensorption mit Aluminiumoxid und anschließende Staubabscheidung mit Gewebefiltern, um die Emissionen zu begrenzen. In einigen Fällen werden Elektrofilter zur Staubabscheidung eingesetzt.
Referenzliteratur: - [tm 100, NL Al 1998]

BEISPIEL 4.03 EINSATZ VON NASS-ABSCHEIDERN BEI DER PRIMÄRALUMINIUMERZEUGUNG

Beschreibung: - Die Emissionen aus der Elektrolyse können mit Nass-Abscheidern gereinigt werden. Üblicherweise werden Nass-Abscheider als zusätzliche Abgasreinigung bei trockenen Abscheidern eingesetzt. Der zusätzliche Nass-Abscheider dient hauptsächlich der SO_2-Abscheidung, reduziert aber auch die Emissionen an Fluoriden, und in geringem Maße auch Staub. Nass-Abscheider können für die Gase aus den Elektrolysezellen und den Gasen aus der Hallenlüftung eingesetzt werden.

Der Nassreinigungsprozess beruht auf dem Prinzip, dass die Schadstoffe durch das Waschmedium absorbiert und umgewandelt werden. Unterschiedliche Reinigungsreagenzien können als Waschmedium angewendet werden. In der Aluminiumindustrie wird vielfach Seewasser sowie

individuell Natriumhydroxid (NaOH) oder Natirumcabonat (Na_2CO_3) eingesetzt. Das SO_2 wird durch diese Reagenzien in gelöste Sulfate umgewandelt. Eine andere Möglichkeit ist das Umwandeln des SO_2 in Gips. Dazu werden kalkhaltige Waschreagenzien wie Kalkhydrat, Kalkstein oder Mischungen aus Calcium- und Magnesiumhydroxiden eingesetzt.

Das Waschmedium muss erneuert werden und das verbrauchte Medium muss abgeführt werden, um eine kontinuierliche Absorption und Umwandlung sicherzustellen.

Hauptumweltnutzen: - Abscheidung von SO_2 und anderen sauren Gasen, um den lokalen, regionalen und weiträumigen Eintrag dieser Gase zu reduzieren.

Betriebsdaten: - Abscheideeffizienz für SO_2 von 80 bis über 90% werden mit Nass-Abscheidern erreicht. Die SO_2 –Emissionen können bis auf Konzentrationswerte von 25 bis 50 mg/Nm^3 gesenkt und Frachten von 0,6 bis 4 kg SO_2 pro Tonne Aluminium erreicht werden. Außerdem bewirkt eine zusätzliche Wäsche reduzierte Emissionen an Fluoriden und Staub. Emissionswerte für Gesamtfluoride (gasförmig und partikulär) von 0,02 bis 0,2 kg pro Tonne Aluminium werden erreicht, wenn ein Nass-Abscheider als zusätzliche Reinigungsstufe eingesetzt wird. In diesen Fällen wurden die Staubemissionen auf Werte von 0,1 bis 0,3 kg pro Tonne Aluminium gesenkt.

Medienübergreifende Effekte: - Alle Nass-Abscheidersysteme erfordern, dass die absorbierten und umgewandelten Schadstoffe aus dem System abgeführt werden. Ableitungen können als Abwasser (Meerwasser), flüssiger Abfall (NaOH und Na_2CO_3) oder als wasserhaltiger Gips erfolgen.
a) Meerwasser: Das Abwasser aus Wäschern mit Seewasser (20 bis 300 m^3 pro Tonne Aluminium) einer Aluminiumanlage ist leicht sauer und enthält Fluoride, Sulfite/Sulfate, gelöste Stoffe und Spurenverunreinigungen (z.B. Nickel) und ist sauerstoffarm. Anlagen unter Einsatz von Meerwasser haben deshalb gewöhnlich Einrichtungen zur Abscheidung von Feststoffen, um die nationalen Anforderungen an das Einleiten dieser Abwasser ins Meer zu erfüllen. Die Abwasserbehandlung umfasst normalerweise eine Flockung und Sedimentation. Ergebnis der Abwasserbehandlung ist ein Schlamm, der deponiert werden muss. Das im Nass-Abscheider eingesetzte Meerwasser kann auch mit Bioziden behandelt werden, welche dann gemeinsam in das Meer eingeleitet werden. Ein Meerwassereinsatz erfordert einen zusätzlichen Energieverbrauch von ca. 150 kWh pro Tonne Aluminium.
b) NaOH: Der Wäscherbetrieb mit NaOH erfordert die Ableitung eines konzentrierten Abwassers (ungefähr 1 m^3 pro Tonne Aluminium). Die Schadstoffe in diesem Abwasser sind vergleichbar mit den Schadstoffen in dem angeführten Meerwasser, treten aber in wesentlich höheren Konzentrationen auf. Nichtsdestotrotz, der Effekt auf das aquatische System bleibt bestehen.

Wirtschaftlichkeit: - Kostenschätzungen für zusätzliche Nass-Abscheider für Prozessabgase wurden durchgeführt. Diese Schätzungen werden für Wäschersysteme angegeben, die mit Meerwasser oder mit NaOH betrieben werden.
a) Meerwasser: Die ermittelten Investitionskosten liegen in der Bandbreite von 9 bis 36 Millionen €. Basierend auf der jährlichen Produktionskapazität, liegen die Investitionskosten in der Bandbreite von 75 bis 250 € pro Tonne Kapazität.
Die festgestellten Gesamtkosten betragen jährlich zwischen 2,6 und 7,5 Millionen €. Basierend auf der jährlichen Produktionskapazität, liegen die Gesamtkosten jährlich bei 40 bis 70 € pro Tonne Aluminium.
b) NaOH: Die festgestellten Investitionskosten liegen in der Bandbreite von 12 bis 40 Millionen €. Basierend auf der jährlichen Produktionskapazität, liegen die Investitionskosten in der Bandbreite von 100 bis 250 € pro Tonne Kapazität.

Die festgestellten Gesamtkosten betragen jährlich zwischen 4 und 7 Millionen €. Basierend auf der jährlichen Produktionskapazität, liegen die Gesamtkosten jährlich bei 100 bis 200 € pro Tonne Aluminium.

Anwendbarkeit: - Diese Technik ist anwendbar, wenn die Schwefeldioxidkonzentrationen in der Luft weiträumige, lokale oder regionale Immissionsstandards überschreiten. Ähnliche

Waschtechniken können auch zur Abscheidung von Fluoriden, Schwefeldioxid und PAK, aus der Kesselraumentlüftung einiger SWPB und Søderberg-Anlagen eingesetzt werden. Die Investitions- und Betriebskosten sind in diesen Fällen unterschiedlich.

Referenzanlagen: - Nass-Abscheider zur Behandlung der Prozessluft aus der Elektrolyse werden in Europa ausschließlich in Skandinavien eingesetzt. Alle Anlagen in Norwegen und Schweden setzen Nass-Abscheider ein. Einige der Søderberg-Anlagen waschen zusätzlich die Kesselraumentlüftungsabgase. Diese Nass-Abscheider werden hauptsächlich in küstennahen Aluminiumanlagen eingesetzt und setzen Meerwasser als Waschmedium ein. Es wurde festgestellt, dass in einer Anlage in Norwegen NaOH als Waschmedium eingesetzt wird, während in den USA eine Anlage mit Na_2CO_3 betrieben wird.
Referenzliteratur: - [tm 100, NL Al 1998]

4.3.4 Sekundärschmelzöfen (Umschmelzöfen)

Einige der in Abschnitt 2.7 und 2.8 dieses Dokuments diskutierten Techniken sind für die Systeme zur Absaugung der Rauche/Dämpfe und Abgasreinigung sowie die eingesetzten Prozesssteuerungssysteme geeignet. Diese Techniken werden derzeit nicht üblicherweise in allen Anlagen eingesetzt. Die als verfügbare Techniken beschriebenen Öfen stellen Techniken dar, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die folgenden Kennzeichen bzw. Einrichtungen entsprechen Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT bei Öfen zu berücksichtigen sind.

- Auswahl der für den Ofentyp und die Abgasreinigung geeigneten Einsatzstoffe und Transport ungeeigneter Rohstoffe zu anderen Betreibern, die über entsprechend ausgelegte Einrichtungen verfügen. Dadurch wird erreicht, dass:
    a) der Salzeinsatz wo möglich vermieden wird und gleichzeitig die maximale Ausbeute erreicht wird;
    b) der Salzeinsatz in anderen Fällen minimiert wird;
    c) so viele Nebenprodukte wie möglich zurückgewonnen werden, z.B. durch Aufarbeitung der anfallenden Salzschlacke.

  Ziel ist es, eine Deponierung zu vermeiden. Falls eine Deponierung erfolgt, ist ein sicheres, dichtes und umschlossenes System notwendig [tm 206, TGI 1999].
- Falls möglich, Einsatz eines gekapselten Chargierwagens oder vergleichbaren gekapselten Beschickungssystemen.
- Der Einsatz von Sauerstoffbrennern (oxy-fuel burners), falls damit Energie und Umweltvorteile erzielt werden.
- Der Einsatz von Einhausungen, Hauben und gezielte Absaugungssysteme zur Erfassung von diffusen Emissionen, wo immer dies zweckmäßig ist.
- Die Entfernung von Öl und organischen Materialien unter Verwendung von Metallspänezentrifugen, Metallspänetrocknern oder anderen Methoden zur Entfernung von Beschichtungen vor der Schmelz- oder Einschmelzstufe, es sei denn, der Ofen ist speziell dafür ausgelegt, den organischen Anteil zu verwerten.
- Der Einsatz von kernlosen Induktionsöfen zur Verarbeitung kleiner, sauberer Metallmengen
- Der Einsatz von Nachbrennern, falls erforderlich um organischen Kohlenstoff einschließlich Dioxinen zu zerstören.
- Die Eindüsung von Kohle und Kalk zur Abscheidung von sauren Gasen und organischem Kohlenstoff einschließlich Dioxinen.
- Falls zweckmäßig, Anwendung einer Wärmerückgewinnung.
- Den Einsatz einer geeigneten Filtertechnologie, z.B. Gewebefilter oder keramische Filter.

Der Einsatz von Metallpumpen, gekapselten Beschickungssystemen und einer intelligenten Steuerung der Rauche-/Dämpfeerfassung sollte in Abhängigkeit vom Ofentyp bei bestehenden Prozessen berücksichtigt werden. Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die Vorteile und Nachteile sekundärer Schmelz- und Einschmelzöfen.

Ofentyp	Ausführ-ungen	Grundsätzliche Anwendung	Vorteile	Nachteile	Abgaser-fassung	Kommentare
Herdofen	Teilweise abge-dichtet	Zum Einschmelzen größerer Mengen an sauberen Schrotten und primären Einsatzstoffen	▪ Großer Durchsatz (100t) ▪ Geringe Einschränkungen bei Einsatzstoffgrößen ▪ Geringer Salzschlackenverbrauch	▪ Geringer thermischer Wirkungsgrad ▪ Einschränkungen bei Einsatzstoffsorten	Teilweise abgedichtet	▪ Wegen der Einsatzstoffqualität hohe Ausbringungsmenge ▪ Manchmal Anwendung von Pumpen für schmelzflüssiges Metall
	Ofen mit Seiten-schmelz-becken	Wie oben, ermöglicht aber die Verwertung von feineren Einsatzstoffen	▪ Große Metallkapazität ▪ Größere Bandbreite bei Einsatzstoffen möglich ▪ Normalerweise keine Salzschlacke	▪ Geringer thermischer Wirkungsgrad	Teilweise abgedichtet	▪ Wegen der Einsatzstoffqualität hohe Ausbringungsmenge ▪ Manchmal Anwendung von Pumpen für schmelzflüssiges Metall
	Geneigter Herdofen	Trennung von Aluminium und höher schmelzenden metallischen Verunreinigungen (z.B. Eisen/Stahl)	▪ Sehr effizient im Entfernen von Verunreinigungen mit hohem Schmelzpunkt	▪ Geringer thermischer Wirkungsgrad		▪ Manchmal in andere Ofentypen integriert ▪ Ausbringung hängt vom Maß der Verunreinigung ab
Dreh-trommelofen	Fixierte Achsen	Recycling einer großen Bandbreite an Einsatzstoffen	▪ Keine Einsatzstoffeinschränkungen ▪ Guter thermischer Wirkungsgrad ▪ Effektive Entfernung von Magnesium ▪ Kein Anfall an Krätzen ▪ Große Chargemengen möglich (> 65t)	▪ Relativ hoher Schmelzmittelver-brauch ▪ ggf. Einschränkungen bei Einsatzstoffgrößen	Teilweise abgedichtet	▪ Entstehende Salzschlacke kann dem Prozess wieder zugeführt werden ▪
	Kippbar	Wie oben	▪ Wie oben, aber geringerer Bedarf an Schmelzmittel und geringerer Durchsatz	▪ ggf. Einschränkungen bei Einsatzstoffgrößen	Teilweise abgedichtet	▪ Tendenziell Einsatz für geringer belastete Schrottsorten
Induktions-ofen	Kernlos	Zum Einschmelzen größerer Mengen an sauberen Schrotten und primären Einsatzstoffen	▪ Hohe Ausbringungsmenge ▪ Keine Verbrennungsabgase ▪ Kein Schmelzsalz erforderlich ▪ Flexibler Einsatz (Chargen- und kontinuierlicher Prozess möglich)	▪ Relativ kleine Beladung (< 10t) ▪ Einschränkungen bei Einsatzstoffsorten ▪ ggf. Einschränkungen bei Einsatzstoffgrößen	Offen, mit Hauben versehen	
	Rinnen-ofen	Wie oben	▪ Hohe Ausbringungsmenge ▪ Keine Verbrennungsabgase ▪ Kein Schmelzsalz erforderlich	▪ Wie oben, ermöglicht aber größere Durchsätze (~20 - 25t)	Teilweise abgedichtet	
Schachtofen		Zum Einschmelzen sauberer Barren und Prozessschrotten in Gießereien	▪ Besserer thermischer Wirkungsgrad	▪ Einschränkungen bei Einsatzstoffsorten ▪ ggf. Einschränkungen bei Einsatzstoffgrößen	Teilweise abgedichtet	▪ Einsatz im Meltower-Prozess

Tabelle 4.25: Überblick über sekundäre Schmelzöfen

Die folgenden Beispiele zeigen, wie der Einsatz von Salzschmelzmitteln nahezu vermieden oder in seinem Umfang vermindert bzw. die Salzschmelzmittel letztlich aufgearbeitet werden können. Jede Möglichkeit ist in Verbindung mit der eingesetzten Prozesstechnologie zu berücksichtigen. Jedes dieser Beispiele hat seine Vorteile und Nachteile, wie Einschränkungen hinsichtlich der Einsatzstoffe oder Metallvolumen (große Stücke), die berücksichtigt werden müssen.

BEISPIEL 4.04 EINSATZ EINES METALLPUMPSYSTEMS

Beschreibung: - Herdofen mit Seitenschmelzbecken (Side well), Chargiertrichter (Charge well) und Metallpumpsystem.

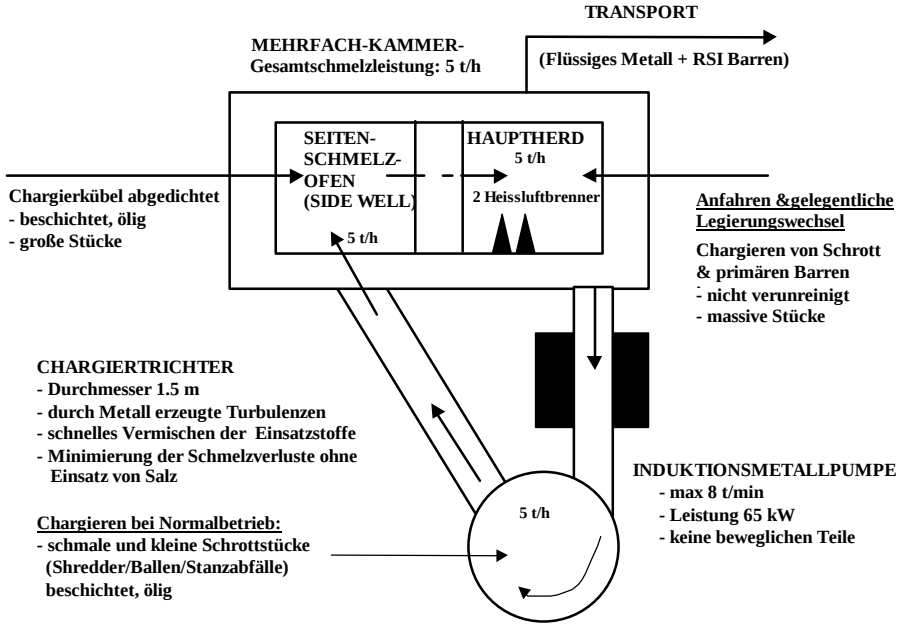


Abbildung 4.6: Beispiel eines Metallpumpsystems

Hauptumweltnutzen: - Möglicher Verzicht auf Salzschmelzmittel. Größere Bandbreite an Einsatzstoffen als bei herkömmlichen Herdöfen, verbesserte Fassung der Ofenabgase.

Betriebsdaten: - Erhöhung der Metallausbringungsmenge von 83 auf 88%, reduzierte Energiekosten

Medienübergreifende Effekte: - Reduzierung der anfallenden Abfallmenge, die weiterbehandelt werden müsste. Damit verbundene Reduzierung des Energieverbrauchs und der Emissionen aus dem Ofen.

Wirtschaftlichkeit: - Kosten (1997) für einen 30 Tonnen Ofen und ein elektromagnetisches Pumpensystem £1800000 (2,73 Mill. €), geschätzte Einsparungen (Energie, verbesserte Ausbringung, geringerer Schmelzmittelverbrauch und weniger Abfallbehandlung) £832000 (1,26 Mill. €) pro Jahr. Amortisationszeit 2,2 Jahre.
Kosten des Pumpsystems und des Chargiersystems ~ £300000 (456000 €).

Anwendbarkeit: - Neue und verbesserte Herdöfen. Nicht für diskontinuierliche Prozesse geeignet. Weitere Pumpsysteme sind verfügbar.

Referenzanlagen: - Pumpsysteme sind weit verbreitet in Europa.

Referenzliteratur: - [tm 123, ETSU 1998]; [tm 122, McLelan 1998]

BEISPIEL 4.05 MINIMIERUNG DES SALZSCHMELZMITTELVERBRAUCHS

Beschreibung: - Minimierung des Salzschmelzmittelverbrauchs durch Einsatz eines kippbaren Drehtrommelofens.

Hauptumweltnutzen: - Reduzierung der anfallenden Salzschlackemenge von 1,8 auf < 0,5 kg Salz pro kg nichtmetallischen Inhalts.

Betriebsdaten: - Reduzierung des relativen Salzverbrauchs von 1 bis 1,8 auf bis zu < 0,5

Medienübergreifende Effekte: - Reduzierung der anfallenden Abfallmenge, die weiterbehandelt werden müsste. Damit verbundene Reduzierung des Energieverbrauchs und der Emissionen aus dem Behandlungsprozess.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht bekannt – die Kosten des Ofens vermindern sich um die Kosteneinsparungen aus dem Verkauf und der Behandlung des Salzes. 4 Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Neue und verbesserte Öfen. Bestehende Einschränkungen hinsichtlich der Größe. Nicht für alle Einsatzstoffe anwendbar.

Referenzanlagen: - Anlagen in Betrieb in den USA, Deutschland und GB
Referenzliteratur: - [tm 145, Winter 1998].

BEISPIEL 4.06 MINIMIERUNG DES SALZSCHMELZMITTELVERBRAUCHS

Beschreibung: - Minimierung der anfallenden Abfallmenge aus der Vorbehandlung von Krätzen. Krätzen werden gemahlen und gesiebt um den Hauptaluminiumanteil vom Oxid abzutrennen. Die Aluminiumfraktion wird in einem Drehrohrofen eingesetzt. Durch die Vorbehandlung wird die Schmelzmenge und der Schmelzsalzbedarf vermindert.

Hauptumweltnutzen: - Reduzierung der anfallenden Abfallmenge von 118 kg pro 100 kg auf 66 kg pro 100 kg aufgearbeiteter Krätzen.

Betriebsdaten: - 100 kg unbehandelte Krätzen verbrauchen ~ 72 kg Schmelzsalz zum Schmelzen und ergeben 45 kg Aluminium und 118 kg Salzschlackenrückstände. Gesamtrückrückstände ~ 118 kg.
100 kg Krätzen nach Vorbehandlung durch Mahlen und Sieben ergeben 70 kg Aluminiumgranulate, 12,5 kg Staub zur Behandlung, 12,5 kg verwertbarer Materialien und 5 kg Eisen. Zum Schmelzen der 70 kg Aluminiumgranulate sind 32,5 kg Schmelzsalz nötig und es fallen 45 kg Aluminium und ~ 54 kg Salzschlackenrückstand an. Gesamtrückstände ~ 66 kg.

Medienübergreifende Effekte: - Reduzierung der Salzschlackenmenge und dadurch geringere Chloridemissionen, geringere Notwendigkeit einer Salzschlackenbehandlung oder Deponierung. Damit verbundene Reduzierung des Energieverbrauchs und der Emissionen aus dem Behandlungsprozess durch geringere Ofenauslastung.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht bekannt – die Kosten des Mahlens und Siebens vermindern sich um die Kosteneinsparungen für die Behandlung oder Deponiegebühren. Viele Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Krätzen mit hohen Oxidgehalten.

Referenzanlagen: - Anlagen sind in Spanien, Italien, Deutschland und GB in Betrieb.
Referenzliteratur: - IDALSA 1999.

BEISPIEL 4.07 AUFARBEITUNG DER SALZSCHLACKE

Beschreibung: - Aufarbeitung der Salzschlacke zur Rückgewinnung von Aluminium-, Salz- und Oxidanteilen. Große Salzschlackeblöcke werden auf eine praktikable Größe gebrochen und Aluminiumgranulate durch Siebung gewonnen (gewöhnlich bis zu 10%). Das feinzerkleinerte Material wird in Wasser aufgelöst damit die Chloride unter Bildung einer Salzlauge in Lösung gehen. Zurück bleiben die unlöslichen Aluminiumoxide und feinste Aluminiummetallpartikel, die normalerweise nicht wirtschaftlich als Metall rückgewinnbar sind. Es gibt einige Unterschiede bei den eingesetzten Prozessen. Einige verwenden kaltes Wasser um die Salzlauge dann für eine Kristallisation aufzukonzentrieren. Andere verwenden heißes Wasser.

In den Auflösungsstufen des Prozesses entwickeln sich Gase, die hauptsächlich aus Ammoniak, Methan, Wasserstoff und Phosphin bestehen. Es ist möglich diese Gase als Brennstoff für andere Prozessteile zu verwenden [tm 116, ALFED 1998]. Die Salzlauge wird filtriert, um die unlöslichen Oxide zu entfernen. Die Lösung wird dann in die Kristallisationsstufe geleitet, aus der das eingesetzte Natrium- und Kaliumchlorid zurückgewonnen und dem Einschmelzofen als Schmelzmittel zugegeben werden kann. Die Oxide enthalten Ca, Mg und Al mit Chlorid, Fluorid, Sulfat und Nitrat als Anionen. Das gewaschene Oxid wird in der Zementindustrie eingesetzt. Abgeschiedene Stäube aus der Abgasbehandlung der Sekundäröfen bei Einsatz von Natriumbicarbonat werden in Salzrückgewinnungsprozessen in Österreich und Spanien eingesetzt.

Hauptumweltnutzen: - Reduzierung der Deponiemenge, Aufarbeitung von Salz zur Verwertung, Möglichkeit zur Erzeugung von Aluminiumoxid zum Einsatz in anderen Industrien, Gewinnung von Aluminiumanteilen [tm 206, TGI 1999].

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Reduzierung der anfallenden und zu deponierenden Abfallmenge. Sofern keine Nachverbrennung stattfindet, mögliche Emissionen an Phosphin in die Luft. Die Brechvorgänge sind möglicherweise sehr staubend. Beobachtungen zeigen, dass sie bedeutende Umwelteinträge durch diffuse Emissionen verursachen können.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht bekannt – Kosten für die Prozessausrüstungen. Einige Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben und die Behandlungskosten sind vergleichbar mit den Deponiekosten, dafür entfallen zukünftige Überwachungspflichten.

Anwendbarkeit: - Bei allen Prozessen die Salzschmelzmittel einsetzen.

Referenzanlagen: - Deutschland, Spanien, Frankreich, Italien and GB

Referenzliteratur: - [tm 116, ALFED 1998]; [tm 145, Winter 1998].

BEISPIEL 4.08 EINSATZ GEKAPSELTER CHARGIERWAGEN

Beschreibung: - Ein Chargierwagen oder –kübel wird eingesetzt, um Schrott in den Herdofen zu fördern. Das System ist so ausgelegt, dass der Kübel während des Entleerens gegen die offene Ofentür abdichtet und dadurch während dieses Vorgangs eine Kapselung sicherstellt.

Hauptumweltnutzen: - Vermeidung diffuser Emissionen während des Beschickens mit Schrott.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar, Beobachtungen bestätigen die Wirksamkeit des Systems.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt durch Vermeidung diffuser Emissionen an Rauchen und Dämpfen.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber vermutlich niedrige Kosten für einen Chargierwagen geeigneter Größe.

Anwendbarkeit: - Möglicher Einsatz bei einigen nicht-rotierenden Öfen.

Referenzanlagen: - Das System ist in Belgien in Betrieb.

Referenzliteratur: - [tm 121, Hoogovens 1998].

BEISPIEL 4.09 EINSATZ EINER GEZIELTEN ERFASSUNG DER RAUCHE/DÄMPFE

Beschreibung: - Ein Erfassungssystem für Rauche/Dämpfe kann so ausgelegt werden, dass die Leistung des Gebläses sich an die Quellen der Rauche/Dämpfe, die sich über den gesamten Beschickungs-, Einschmelz- und Abgießzyklus ändern, anpasst. Die gezielte Erfassungskapazität kann durch automatisch gesteuerte Luftklappen, die mit der Ofenüberwachung verbunden sind, z.B. Türöffnen, Brennerzustand oder Ofenneigung, gesteigert werden. Der Luftklappenbetrieb kann durch das Beschicken, Einschmelzen und Abstechen ausgelöst und die gezielte Erfassung der Rauche/Dämpfe entsprechend eingestellt werden.

Hauptumweltnutzen: - Vermeidung und Minimierung diffuser Emissionen in die Luft.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar, aber Beobachtungen zeigen, dass ein solches System sehr effektiv arbeiten kann, wenn es korrekt ausgelegt und gesteuert wird.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt. Vermeidung diffuser Emissionen und optimierter Energieverbrauch des Gebläses.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar. Relativ niedrige Kosten für das Steuer- und Luftklappensystem.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Anlagen.

Referenzanlagen: - GB, Frankreich

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell 1998]

BEISPIEL 4.10 ERFASSUNG DER RAUCHE/DÄMPFE

Beschreibung: - Einhausung des Beschickungs- und Abstechbereichs zur Erfassung der Rauche/Dämpfe bei einem Drehtrommelofen, ermöglicht die Absaugung an einem Punkt.

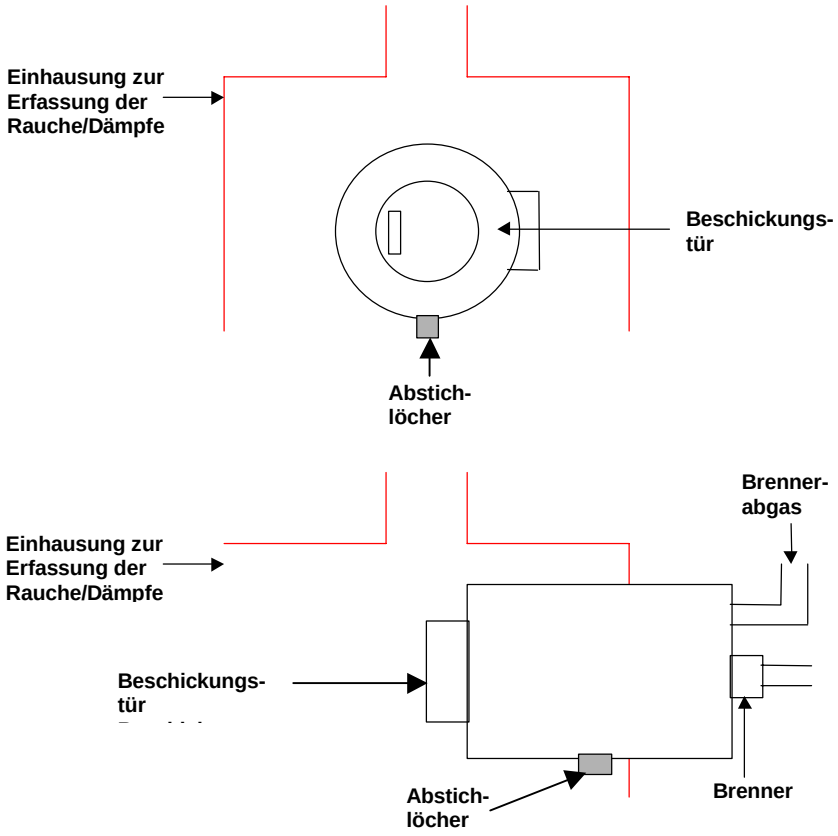


Abbildung 4.7: Schema eines integrierten Systems zur Erfassung der Rauche/Dämpfe

Bei Anwendung zur Erzeugung anderer Metalle, werden Abstichlöcher an der Beschickungstür eingebaut und erlauben eine kompaktere Einhausung. Der Verschleiß der Ofenausmauerung kann dazu führen, dass die türseitigen Abstichlöcher kein vollständiges Abstechen des Metalls zulassen.

Hauptumweltnutzen: - Vereinfachte, effektive Erfassung der Rauche/Dämpfe von einem Punkt aus.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar, aber Beobachtungen zeigen eine effektive Erfassung von Rauchen und Dämpfen.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt- gute Erfassungseffizienz bei reduziertem Verbrauch an elektrischer Energie.

Wirtschaftlichkeit: - Niedrige Umrüstungskosten, wird in einigen Anlagen wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Bei allen Drehtrommelöfen.

Referenzanlagen: - Frankreich, GB

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell, 1998]

4.3.5 Verfahren zum Raffinieren

- Der Einsatz von Chlorgas gemischt mit Argon und Stickstoff als Spülgas zur Entgasung und Entfernung von Mangnesium oder der Einsatz von Aluminiumfluorid, KF oder Na_3AlF_6. Die Erfassung und Behandlung der entstehenden Gase zur Abscheidung von sauren Gasen, falls notwendig.
- Der Einsatz von Gasinjektionszellen, um dem schmelzflüssigen Metall Gase zuzufügen, falls zweckmäßig.
- Der Einsatz von nachgeschalteten keramischen Filtern, um feste Partikel aus der Schmelze abzuscheiden.

Die Raffinierprozesse und –techniken sind für neue und bestehende Anlagen geeignet.

4.3.6 Gießverfahren

Die im Abschnitt über angewandte Techniken detailliert dargestellten Prozesse sind zu berücksichtigende Techniken, sofern sie –falls notwendig- mit einer effektiven Absaugung von Rauchen/Dämpfen aus den Gießrinnen und Gießmaschinen verbunden sind. Das Potential zur Bildung von Dioxinen während des Raffinierprozesses der Primär- und Sekundärerzeugung von Aluminium wurde bislang nicht vollständig untersucht. Es wird empfohlen, diesen Aspekt zu quantifizieren.

Die Prozesse und Techniken zur Erfassung von Rauchen/Dämpfen sind für neue und bestehende Anlagen geeignet.

4.3.7 Krätzen

Die im Abschnitt über angewandte Techniken detailliert dargestellten Prozesse sind zu berücksichtigende Techniken, sofern sie mit den folgenden Einrichtungen zur Minimierung der Umwelteinwirkungen verbunden sind: -

- Abkühlung der Krätzen in gekapselten Behältern unter Inertgas.
- Vermeidung einer Befeuchtung der Krätzen.
- Die Behandlung und Aufarbeitung der Krätzen, sofern zweckmäßig.
- Minimierung der Deponierungsabfallmenge.

Die Lagerungs- und Behandlungstechniken sind für neue und bestehende Anlagen geeignet.

4.3.8 Integrierte Anodenherstellung

Die Anwendung der in Kapitel 12 ausgeführten Prozesse entspricht den zu berücksichtigenden Techniken. Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefiltersysteme, wie in der Zellengasbehandlung, können auch für Abgase aus der Anodenherstellung angewendet werden. Ein Koksfilter kann für die Misch- und Formungsstufen eingesetzt werden.

4.3.9 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung

4.3.9.1 Primäraluminium

Die bereits in diesem Kapitel diskutierten Techniken zur Kapselung der Zellen und Sicherstellung einer ausreichenden Erfassungseffizienz, sind zu berücksichtigende Techniken zur Erfassung von Rauchen/Dämpfen aus den Zellen bei der Erzeugung von Primäraluminium.

Der Einsatz einer Trockensorption und anschließendem Gewebefilter, zur Abscheidung von Fluoriden, ist eine zu berücksichtigende Technik. Die Erfassung der Entlüftungsabgase aus den Zellenräumen ist- sofern erforderlich- eine zu berücksichtigende Technik. Der Einsatz sekundärer Hauben ist ebenfalls eine zu berücksichtigende Technik für die Beschickung der Gießöfen.
Der Einsatz von Meerwasser oder basischen Wäschern zur Schwefeldioxidabscheidung kann zur Reduzierung der Gesamt-SO_2-Emissionen. Der medienübergreifende Effekt auf das Wasser muss anlagenspezifisch berücksichtigt werden.

4.3.9.2 Sekundäraluminium

Die in Abschnitt 2.7 und 2.8 dieses Dokuments diskutierten Techniken zur Kapselung von Öfen, zur Erfassung der Rauche/Dämpfe sowie zur Abscheidung von Staub, sauren Gasen und Dioxinen, sind für die unterschiedlichen bei der Erzeugung von Sekundäraluminium beteiligten Prozessstufen zu berücksichtigende Techniken. Der Einsatz sekundärer Hauben ist ebenfalls eine zu berücksichtigende Technik für den Transfer und die Gießstufen.

Es gibt auftretende anlagenspezifische Aspekte, von denen einige in diesem Kapitel bereits diskutiert wurden. Die Prozesstechnologien in diesem Kapitel, kombiniert mit einer geeigneten Abgasreinigung, sind geeignet, die Anforderungen an einen stringenten Umweltschutz sicherzustellen.

4.3.10 Prozesskontrolle

Die Grundsätze der Prozesskontrolle, wie die in Abschnitt 2.6 diskutierten, sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Einige der Prozesse erfahren eine Verbesserung durch die Übertragung vieler dieser Techniken. Die Überwachung der Zellenbetriebsbedingungen und der Einsatz einer vergleichenden Datenbasis um Störeffekte, wie Anodeneffekte, zu antizipieren, und die Punktdosierung von Aluminiumoxid zu steuern, sollte bei allen Prozessen berücksichtigt werden.

4.3.11 Abwasser

Dies ist ein anlagenspezifisches Thema, über bestehende Behandlungssysteme auf Leistungsniveau wird berichtet. Das gesamte Abwasser wird behandelt, um Feststoffe und Öle/Teere abzuscheiden. Absorbierte saure Gase (z.B. Schwefeldioxid, HCl) sollten, falls notwendig, neutralisiert werden. Die in Abschnitt 2.9 angegebenen Techniken, sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und behandelte Abwasser einschließlich des Regenwassers im Prozess verwendet oder recycelt.

4.3.12 Prozessrückstände

Die Grundsätze der Minimierung und Verwertung von Prozessrückständen sind zu berücksichtigende Techniken.

4.3.12.1 Primäraluminium

Krätzen können recycelt und Ofenausbruch kann verwertet werden.

BEISPIEL 4.11 VERWERTUNG VON OFENAUSBRUCH

Beschreibung: - Nutzung des Kohlenstoffgehalts des Ofenausbruchs in thermischen Prozessen.

Hauptumweltnutzen: - Nutzung des Energiegehalts des Kohlenstoffs, Verwertung des verbliebenen AlF_3 als Schmelzmittel. Zerstörung möglicher CN-Gehalte.

Betriebsdaten: - Detaillierte Angaben sind nicht verfügbar, es existieren erfolgreiche Anwendungen bei Zementöfen, als Aufkohlungsmittel in der Stahlproduktion und als Kokssubstitut in der Steinwolleherstellung.

Medienübergreifende Effekte: - Positive Effekte. Nutzung des Energiegehaltes des Ofenausbruchs. Vermeidung von Abfall, des ansonsten zu deponieren wäre. Vermeidung von Energieeinsatz und damit verbundener Emissionen, falls der Ofenausbruch thermisch behandelt wird.

Wirtschaftlichkeit: - Kein monetärer Nettorückfluss, aber Vermeidung von Behandlungs- oder Deponiegebühren.

Anwendbarkeit: - Sämtlicher Ofenausbruch, vorausgesetzt, die Abfallverbringungsbestimmungen lassen dies zu.

Referenzanlagen: - Frankreich, Norwegen

Referenzliteratur: – [tm 106, Farrell 1998]:

4.3.12.2 Sekundäraluminium

Ofenausmauerungen und Filterstäube können in bestimmten Prozessen verwertet werden. Der Einsatz von Natriumbicarbonat als Trockensorptionsmittel ermöglicht den anfallenden Filterstaub an Salzschlackeaufbereitungsanlagen abzugeben. Techniken zu Aufbereitung von Salzschlacke zu Gewinnung von Salz, Aluminium und Aluminiumoxid sind verfügbar. Krätzen können in geeigneten Prozessen verwertet werden. Beispiele sind bereits in diesem Kapitel angegeben.

4.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche. Für die Erzeugung von Aluminium sind dies Fluoride (inkl. HF), Staub, SO_2, COS, PAK, VOC, Rauche/Dämpfe, Treibhausgase (PFC und CO_2), Dioxine (Sekundärerzeugung), Chloride und HCl sowie Rückstände wie Bauxitrückstände, Ofenausbruch, Filterstaub und Salzschlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können

in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die besten verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den für die einzelne Anlage verfügbaren Rohstoffen ab. Die bedeutendsten Faktoren sind die Zusammensetzung, das Auftreten anderer metallischer Inhaltsstoffe, die Korngrößenverteilung (einschließlich des Staubbildungspotentials) und das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen Stoffen.

Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs- und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und zur Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab. Z.B. können einige Prozesse leichter dicht gekapselt ausgeführt werden. Andere Prozesse erleichtern vielleicht das Recycling von niedrig konzentrierten Materialien und reduzieren so den Umwelteinfluss durch Vermeidung der Ablagerung.

Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und der Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozess zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe und den notwendigen Durchsatz der Anlage beeinflusst wird; die Aspekte sind somit anlagenspezifisch.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen: -

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen?
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle beeinflussen die Prozessauswahl.
- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.
- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs- und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?

- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte wie Sicherheit, die auf den Prozess zu beziehen sind?

Zur Zeit der Berichterstellung können einige Prozess- und Reinigungskombinationen mit den höchsten Umweltstandards betrieben werden und die BVT-Anforderungen erfüllen. Die Prozesse unterscheiden sich im erreichbaren Durchsatz und den Einsatzstoffen, so dass einige Kombinationen aufgenommen werden. Alle diese Prozesse maximieren die Wiederverwertung von Rückständen und minimieren Emissionen ins Wasser. Die Wirtschaftlichkeit der Prozesse ist unterschiedlich. Um wirtschaftlich zu sein, müssen einige bei hohen Durchsätzen betrieben werden, während andere keine hohen Durchsätze ermöglichen.

Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden in Kapitel 2 und in diesem Kapitel unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.
Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden. Die Beispiele im Abschnitt über Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, enthalten die Konzentrationen, die mit vorhandenen Prozessen verbunden sind.

4.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die besten verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar. Diese Techniken sind:

- Die Verwendung von Tanklagerystemen innerhalb undurchlässiger Auffangwannen mit der Mindestlagerkapazität des größten Lagerbehälters im System. Jedes Mitgliedsland verfügt über unterschiedliche Richtlinien denen entsprechend zu folgen ist. Lagerbereiche sollten so ausgelegt sein, dass Leckageverluste von höher gelegenen Tankabschnitten und Fördersystemen gesammelt werden und innerhalb der Auffangwanne bleiben. Füllstände sollten angezeigt und damit zusammenhängende Alarmsysteme sollten eingesetzt werden. Planung der Lieferungen und automatische Kontrollsysteme, um eine Überfüllung des Tanks zu verhindern.
- Schwefelsäure und andere reaktive Materialien sollen in doppelwandigen Tanks oder in Tanks, die sich innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen der gleichen Kapazität befinden, gelagert werden. Die Verwendung von Leckage-Detektionssystemen sowie Alarmsystemen ist sinnvoll. Sofern eine Gefahr der Grundwasserkontamination besteht, soll der Lagerbereich für das gelagerte Material undurchlässig und widerstandfähig sein.

- Fördereinrichtungen sollten sich innerhalb der Auffangwanne befinden, um verschüttete Materialien zu sammeln. Eine Gas-Pendelung zum Lieferfahrzeug sollte angewendet werden, um die VOC Emissionen zu mindern. Um ein Verschütten zu verhindern, sollten automatisch schließende Förderverbindungen vorhanden sein.
- Miteinander unverträgliche Materialien (z.B. oxidierende und organische Materialien) sollten separiert werden. Der Einsatz von Inertgasen für Lagertanks und –bereiche kann notwendig sein.
- Sofern erforderlich Einsatz eines Öl- und Feststoffabscheiders für den Drainageablauf eines offenen Lagers. Materialien die Öl freisetzen können sollen auf befestigten Flächen mit Rinnsteinen oder anderen Auffangeinrichtungen gelagert werden. Einsatz einer Abwasserbehandlung, wenn chemische Stoffe gelagert werden.
- Fördereinrichtungen und Leitungen sollen sich in sicheren, offenen Bereichen befinden, damit Leckagen schnell erkannt und Beschädigung durch Fahrzeuge oder andere Einrichtungen verhindert werden. Sofern Leitungen vergraben werden, kann ihr Verlauf dokumentiert und markiert werden, damit eine sichere Ausbaggerung möglich ist.
- Einsatz gut ausgelegter, robuster Druckkessel für Gase (einschließlich Flüssiggas) mit Drucküberwachung der Tanks und Förderpumpe um Risse und Leckagen zu verhindern. Gasdetektoren (Gaswächter) sollten in beengten Räumen und in der Nähe der Lagertanks eingesetzt werden.
- Wo notwendig können abgedichtete Förder-, Lager- und Annahmesysteme für staubende Materialien eingesetzt werden. Silos können zur Lagerung des täglichen Materialbedarf eingesetzt werden. Komplett geschlossene Gebäude können ohne spezielle Filtereinrichtungen zur Lagerung staubender Materialien eingesetzt werden.
- Benetzungsmittel, Bindemittel (wie Melasse und PVA (Polyvinylalkohol)) können wo angemessen und geeignet zur Reduktion der Staubneigung eingesetzt werden.
- Wo notwendig, können geschlossene Fördereinrichtungen mit gut ausgelegten, robusten Absaugungen und Filtrationseinrichtungen an Befüllstellen, Silos, in pneumatischen Fördersystemen und Übergabestellen eingesetzt werden, um Staubemissionen zu vermeiden.
- Nichtstaubende, unlösliche Materialien können auf befestigten Oberflächen mit Drainage und Drainageablauferfassung gelagert werden.
- Metallspäne, Rücklaufmaterialien und andere ölige Materialien sollten überdacht gelagert werden, um Auswaschungen durch Regenwasser zu verhindern.
- Rationalisierte Transportsysteme können eingesetzt werden, um die Bildung und den Transport von Staub in der Anlage zu minimieren. Wenn Regenwasser den Staub auswäscht, sollte es der Ableitung gesammelt und behandelt werden.
- Der Einsatz von Reifen- und Fahrzeugwaschanlagen oder anderen Reinigungseinrichtungen um Fahrzeuge zu säubern, die staubende Materialien umschlagen oder transportieren. Lokale Bedingungen können die Methode beeinflussen, z.B. Eisbildung. Gezielte Straßenreinigungen können durchgeführt werden.
- Bestandskontrolle und Inspektionssysteme können aufgenommen werden, um Verschüttungen zu vermeiden und Leckagen festzustellen.
- Materialbeprobungs- und Prüfsysteme können in die Umschlag- und Lagersysteme aufgenommen werden, um die Qualität der Rohmaterialien zu bestimmen und die Verarbeitungsmethoden zu planen. Diese Systeme sollten auf dem gleich hohen Standard wie das Umschlag- und Lagersystem ausgelegt sein und betrieben werden.
- Lagerbereiche für Reduktionsmittel wie Kohle, Koks oder Holzschnitzel sollen überwacht werden, um Brände durch Selbstentzündung zu erkennen.
- Einsatz einer guten Auslegungs- und Konstruktionspraxis und angemessener Wartung.

Unten ist die zusammenfassende Tabelle für Rohstoffumschlag und die -lagerung wiedergegeben.

Material	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Flüssigbrennstoff und andere Öle	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitslei-tungen oder manuelles System	Beheizte Lagerung und Leitungen	Gaspendelung für Verdrängungsgase
Schmelzmittel und Salze	Komplett umschlossen (Silo) falls staubend	Geschlossene Fördereinrich-tungen mit Stauberfassung		
Feinstaub (Krätzen) etc.	Komplett umschlossen, falls staubend	Geschlossen mit Stauberfassung	Mahlen und Dichtetrennung	
Späne	Überdachte Lagerboxen falls lösliche oder emulgierte Öle	Mechanisches Beladegerät	Metallspäne-trockner. Zentrifugieren	Ölerfassung, falls notwendig
Grobstaub	Offene oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Metallspäne-trockner, falls notwendig	Ölerfassung, falls notwendig
Klumpen (Rohstoff oder Schlacke)	Offen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände, Folien und Bänder	Offene oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Chlorgas oder Mischungen die Chlor enthalten	Zugelassene Druckbehälter	Erprobte Methode		
Produkte-Walzbarren, Rundbarren, Masseln, Bänder	Offene Lagerung		Vorwärmung	
Prozessrückstände zur Verwertung z.B. Krätzen, Salzschlacke und Ofenausbruch	Überdacht oder komplett umschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen	Trennung durch Mahlen und/oder Auflösen.-Potentiell sehr staubig	Krätzen und Salzschlacke muss trocken gehalten werden. Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung	Je nach Material überdachte oder komplett umschlossene Lagerboxen oder abgedeckte Transportbehälter	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 4.26: Zusammenfassung der Umschlag und Lagerungstechniken für Aluminium

4.4.2 Prozessauswahl

Es kann lediglich geschlossen werden, dass ein Prozess auf den Besten Verfügbaren Techniken für die Schmelzstufe zur Primäraluminiumerzeugung beruht. Die übrigen Techniken, einschließlich derer zur Sekundäraluminiumerzeugung, die als BVT angesehen werden, sind aufgelistet.

4.4.2.1 Primäraluminiumschmelzverfahren

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte werden zentral bediente Öfen mit Punktdosierung des Aluminiumoxids und vorgebrannter Anode als BVT bei Primäraluminiumhütten festgelegt. Der Prozess weißt die folgenden Merkmale auf:

- Computersteuerung der Elektrolyseprozesse basierend auf der Datengrundlage der aktiven Zelle und Messung der Zellenbetriebsparameter um den Energieverbrauch zu minimieren und die Anzahl und die Dauer der Anodeneffekte zu reduzieren.

- Vollständige Haubenabdeckung der Zellen und Anschluss einer Absaugung und eines Filters. Einsatz robuster Zellenabdeckungen und geeigneter Absaugvolumina. Gekapseltes Kühlsystem für Anodenreste.

- Langfristig Erfassung von mehr als 99% der Rauche/Dämpfe aus den Zellen. Minimierung der benötigten Zeit zum Öffnen der Abdeckung und Anodenwechsel. Einsatz eines programmierbaren Systems für Zellenbetrieb und Wartung.

- Der Einsatz bewährter, wirksamer Reinigungsmethoden in der Anodenanschlägerei um Fluoride und Kohlenstoff zurückzugewinnen. Der Einsatz wirksamer Absaug- und Filtereinrichtungen in diesem Bereich.

- Falls lokale, regionale oder weiträumige Umweltauswirkungen eine Schwefeldioxidreduzierung erforderlich machen, kann schwefelarme Kohle zur Anoden- oder Anodenpastenherstellung oder ein Wäschersystem für Schwefeldioxid eingesetzt werden.

- Abgase aus dem Primärschmelzprozess sollten behandelt werden, um Staub, Fluoride und HF durch Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefiltern abzuscheiden. Die Effizienz für Gesamtfluorid sollte > 99,8% sein und das verbrauchte Aluminiumoxid in den Elektrolysezellen verwertet werden.

- In Anlagen zur integrierten Anodenherstellung sollten die Prozessabgase durch Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter behandelt und das verbrauchte Aluminiumoxid in den Elektrolysezellen verwertet werden. Teeremissionen aus dem Misch- und Formprozess können durch einen Koksfilter behandelt werden.

- Ein etabliertes System für Umweltmanagement, Betriebsüberwachung und Wartung.

4.4.2.2 Sekundäraluminiumschmelzen (Umschmelzen von Aluminium)

Zur Erzeugung von Aluminium aus Sekundärrohstoffen müssen auch die Unterschiede der Einsatzstoffe im Einzelfall berücksichtigt werden. Dies beeinflusst die Kombination der Öfen, die Schrottzusammenstellung (Gattierung) und die Vorbehandlung und die damit verbundenen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungssysteme. Die als BVT zu berücksichtigenden Schmelz- und Einschmelzprozesse sind in Abhängigkeit vom Einsatzmaterial Herdöfen, kippbare Drehtrommelöfen, Drehtrommelöfen, Induktionsöfen und Schachtöfen.

Ofen	Abgaserfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentare
Herdofen	Teilweise abgedichtet	Große Metallkapazität	Geringe Effizienz, eingeschränkte Einsatzstoffe	Einsatz geschlossener Beschickungssysteme (Chargierwagen)
Herdofen mit Side-well (Seiten-schmelz-becken)/ charging well	Teilweise abgedichtet	Charging well-Herdöfen ermöglichen eine effiziente Verwertung feiner Materialien. Größere Bandbreite an Beschickungsmaterial	Geringer Thermischer Wirkungsgrad	Einsatz geschlossener Beschickungs-systeme (Chargierwagen)
Dreh-trommelofen	Teilweise abgedichtet	Keine Einsatzstoffbe-schränkungen. Gute thermischer Wirkungsgrad	Relativ hohe Verwertungsmenge an Salzschlacke	Gezielte Rauche-/Dämpfeerfassung
Kippbarer Dreh-trommelofen	Teilweise abgedichtet	Effizient für niedrig konzentrierte Einsatzstoffe einschließlich Krätze. Guter thermischer Wirkungsgrad	Eingeschränkte Metallkapazität	Minimaler Einsatz an Schmelzsalzen verglichen mit fixierten Drehöfen
Induktions-ofen	Offen, mit Hauben versehen	Keine Verbrennungs-abgase	Eingeschränkte Metallkapazität und Einsatzstoffe	Nützlich für kleine Beladungen sauberer Metalle
Schachtofen (Meltower)	Teilweise abgedichtet	Vorerwärmung der Chargen		Für saubere Metalle

Tabelle 4.27: Als BVT zu berücksichtigende Ofentypen für die Sekundäraluminiumerzeugung

Der Prozess weist die folgenden Kennzeichen auf: -

- Auswahl der für den Ofentyp und die Abgasreinigung geeigneten Einsatzstoffe und Transport ungeeigneter Rohstoffe zu anderen Betreibern, die über entsprechend ausgelegte Einrichtungen verfügen. Dadurch wird erreicht, dass:
    a) der Salzeinsatz wo möglich vermieden wird und gleichzeitig die maximale Ausbeute erreicht wird;
    b) der Salzeinsatz in anderen Fällen minimiert wird;
    c) so viele Nebenprodukte wie möglich zurückgewonnen werden, z.B. durch Aufarbeitung der anfallenden Salzschlacke.

  Ziel ist es, eine Deponierung zu vermeiden.
- Falls möglich, Einsatz eines gekapselten Chargierwagens oder vergleichbaren gekapselten Beschickungssystemen.
- Der Einsatz von Einhausungen oder Hauben für den Beschickungs- und Abstechbereich und gezielten Absaugungssystemen für Rauche/Dämpfe, falls damit eine Minimierung des Energieverbrauchs möglich ist.
- Die Entfernung von Öl und organischen Materialien unter Verwendung von Metallspänezentrifugen, Metallspänetrocknern oder anderen thermischen Methoden zur Entfernung von Beschichtungen vor der Schmelz- oder Einschmelzstufe (zur Reduzierung des Potentials zur Bildung von Dioxinen und anderen organischen Stoffen und zur Maximierung der Energienutzung), es sei denn, der Ofen ist speziell dafür ausgelegt, den organischen Anteil zu verwerten.
- Der Einsatz von kernlosen Induktionsöfen zur Verarbeitung kleiner, sauberer Metallmengen
- Der Einsatz von Nachbrennern, falls erforderlich, um organischen Kohlenstoff einschließlich Dioxinen zu zerstören.
- Die Eindüsung von Aktivkohle und Kalk, sofern zur Abscheidung von sauren Gasen und organischem Kohlenstoff einschließlich Dioxinen erforderlich.
- Falls möglich, Anwendung einer Wärmerückgewinnung.
- Den Einsatz von Gewebefiltern oder keramischen Filtern zur Staubabscheidung.

4.4.2.3 Sonstige Prozessstufen

Die berichteten Techniken zur Vorbehandlung, zum Raffinieren, zur Produktion von Tonerde (4.3.2), zur integrierten Anodenherstellung (Kapitel 12), die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, werden als Beste Verfügbare Techniken angesehen und sind unten zusammengefasst.

Im einzelnen hängt die eingesetzte Technik von den Rohstoffen und anderen verfügbaren Einrichtungen der Anlage oder in der Nähe der Anlage ab. Sie bilden einen Teil des Gesamtprozesses in Verbindung mit den folgenden Prozessen.

Prozessstufe	Technik	Kommentare
Aluminiumoxiderzeugung	Bayer-Prozess	Zur Senkung des Energiebedarfs optimiert, Abscheidung von Staub und Verwertung von Rotschlammtransportwasser
Raffinieren	Verwendung von Mischungen aus Chlorgas und Argon/Stickstoff oder Salzschmelzmitteln (AlF_3)	Zufügung über eine Gasinjektionszelle zur Cl_2,Ar,N_2 Zugabe
Warmhalten und Entgasen	Rauche-/Dämpfeerfassung aus Öfen und Gießrinnen, Abkühlung, Gewebefilter, falls erforderlich	Gießformen abhängig vom Produkt
Anodenherstellung	Siehe Kapitel 12	

Tabelle 4.28: Als Beste Verfügbare Techniken zu berücksichtigende sonstige Prozessstufen der Primäraluminiumerzeugung

Prozessstufe	Technik	Kommentare
Raffinieren	Verwendung von Mischungen aus Chlorgas und Argon/Stickstoff oder Salzschmelzmitteln (AlF_3)	Inertes Abdeckgas oder Krätze-Presse
Krätzen-Behandlung	Inertes Abdeckgas und Kühlung in einer abgedichteten Trommel oder Krätze-Presse	Entstehung von Ammonik, sofern nass
Warmhalten und Entgasen	Rauche-/Dämpfeerfassung aus Öfen und Gießrinnen, Abkühlung, Gewebefilter, falls erforderlich	

Tabelle 4.29: Als Beste Verfügbare Techniken zu berücksichtigende sonstige Prozessstufen der Sekundäraluminiumerzeugung

Es wird empfohlen, die mögliche Bildung von Dioxinen in den Raffinier- und Gießstufen der Sekundäraluminiumerzeugung weiter zu untersuchen.

4.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die eingesetzten Rauche-/Dämpfeerfassungssysteme, sowohl bei primärer wie bei sekundärer Produktion, können Zellen oder Ofen-Abdichtsysteme (Kapselung) benutzen und können so ausgelegt sein, dass ein geeigneter Ofenunterdruck aufrecht erhalten bleibt, um Austritte und diffuse Emissionen zu verhindern. Systeme mit permanenter Kapselung des Ofens oder Haubeneinsatz sollten angewendet werden. Beispiele sind die Zuführung von Stoffen durch die Hauben hindurch, abgedichtete Beschickungswagen und der Einsatz robuster Drehschieber am Beschickungssystem. Die Erfassung sekundärer Rauche/Dämpfe ist teuer und verbraucht viel Energie. Es ist deshalb oftmals sinnvoll, ein intelligentes Erfassungssystem mit gezielter

Absaugung der Rauche/Dämpfe an der Quelle für die Dauer der Rauche-/Dämpfeentwicklung einzusetzen, um den Energieverbrauch zu minimieren.

Beste Verfügbare Techniken für Abgas- und Dämpfebehandlungssysteme sind solche, die eine Kühlung und möglichst eine Wärmenutzung vor dem Gewebefilter aufweisen. Gewebefilter oder keramische Filter mit modernen, hochleistungsfähigen Materialien in einem gut konstruierten und gewarteten Apparat sind verfügbar. Sie enthalten Detektionssysteme zur Filterrisserkennung und on-line-Abreinigungssysteme.

Säuregasrückgewinnungssysteme, Kohle-/Kalkeindüsung zur Abscheidung von Dioxinen und damit verbundenen Stäuben und Metallrückgewinnungsstufen sind die bereits in diesem Dokument beschriebenen. Der Einsatz von Aluminiumoxid als Sorptionsmittel zur Abscheidung von Fluoriden und HF mit Verwertung des verbrauchten Aluminiumoxids im Primäraluminiumprozess ist als BVT anzusehen. Systeme zur Erfassung der Rauche/Dämpfe entsprechen der besten Praxis der in Abschnitt 2.7 ausgeführten Techniken.

Prozessstufe	Rauche/Dämpfe-erfassung	Gewebefilter	PAK Abscheidung	VOC Abscheidung
Rohstoffe	• (falls staubend)	• (falls staubend)		
Primärschmelzprozess	•	• (mit trockenem Aluminiumoxid-Abscheider)	•	
Integrierte Anodenher-stellung	•	•	•	•
Aluminiumoxid-erzeugung	•	• (oder Elektrofilter)		
Warmhalten und Entgasen	•	•		

Tabelle 4.30: Als Beste Verfügbare Techniken zu berücksichtigende Abgasreinigungsanwendungen der Primäraluminiumerzeugung

Prozessstufe	Rauche-/Dämpfe-erfassung	Nachver-brennung	Filter	Säuregas Abscheidung	VOC Abscheidung
Rohstoffe	• (falls staubend)		• (falls staubend)		
Sekundär-schmelzprozess	•	• (falls erforderlich)	•	• (falls erforderlich)	• (falls erforderlich)
Metallspäne Trocken und Entfernung von Beschichtungen	• (falls erforderlich)	• (falls erforderlich)	• (falls erforderlich)	• (falls erforderlich)	• (falls erforderlich)
Warmhalten und Entgasen	• (falls erforderlich)		• (falls erforderlich)		
Behandlung von Salzschlacke, Krätzen	•	• (für Wasserstoff, Phosphin etc.)	•		

Tabelle 4.31: Als Beste Verfügbare Techniken zu berücksichtigende Abgasreinigungsanwendungen der Sekundäraluminiumerzeugung

Die Verwendung oder das Recycling von Krätzen und Filterstäuben ist, falls möglich, als Bestandteil der Prozesse zu betrachten. Eine Energienutzung ist bei den meisten Prozessstufen möglich, sofern ausreichend Wärme vorhanden ist und ein Bedarf für die rückgewonnene Wärme besteht. In der einfachsten Ausführung findet in der Sekundäraluminiumerzeugung eine Wärmerückgewinnung mittels rekuperativen Brennern und Vorwärmung der Charge statt.

Weitere Abgasreinigungssysteme sind als anwendbar für andere Prozessbereiche anzusehen. Ein Überblick gibt die folgende Tabelle.

Prozessstufe	Inhaltsstoff im Abgas	Minderungstechniken
Rohstoffe Umschlag	Staub	Vermeiden und geeignete Lagerung. Stauberfassung und Gewebefilter
Rohstoffe Vorbehandlung	Staub Organische Stoffe*	Geeignete Vorbehandlung Abgaserfassung und Gewebefilter Prozessdurchführung, Nachverbrennung und geeignete Abgaskühlung
Primärschmelzen (elektrolytisch)	Staub, Fluoride, PFC, (Kohlenwasserstoffe und PAK**), Schwefeldioxid	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, Aluminiumoxid-Abscheider, anschließend Reinigung in einem Gewebefilter. Abgasreinigung in einem Nass-Abscheider, falls notwendig
Sekundärschmelzen	Staub und Metalle Saure Gase/Halogenid Organische Stoffe*	Prozessdurchführung, Abgaserfassung und effiziente Staubabscheidung. Wäscher falls notwendig. Prozessdurchführung, Materialauswahl und Vorbehandlung, Nachverbrennung geeignete Abgaskühlung, Injektion von Kohlenstoff, effiziente Staubabscheidung
Warmhalten und Raffinieren	Staub, Halogenid und Metalle Organische Stoffe*	Prozessdurchführung and Abgaserfassung/-reinigung Prozessdurchführung, Nachverbrennung und geeignete Abgaskühlung
Salzschlacke und Krätzen-Behandlungsprozesse	Staub, Ammoniak, Phosphin und Metalle	Prozessdurchführung und Abgaserfassung/Behandlung.
Anmerkung. * Organische Stoffe einschließlich VOC, angegeben als Gesamtkohlenstoff (ohne CO), und Dioxine ** Falls eine Anlage zur Anodenherstellung integriert ist.		

Tabelle 4.32: Zusammenfassung möglicher Schadstoffe und Minderungstechniken

4.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT

Emissionen in die Luft umfassen die gefassten/behandelten Emissionen aus den verschiedenen Prozessen und die diffusen oder nicht gefassten Emissionen dieser Quellen. Moderne, korrekt betriebende Abgasreinigungssysteme erzielen eine wirksame Abscheidung der Schadstoffe. Derzeitige Informationen deuten darauf hin, dass die diffusen Emissionen den höchsten Beitrag zu den Gesamtemissionen in die Luft ausmachen. [tm 29, PARCOM 1997].

Für Primäraluminium beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Der Annahme, dem Lagern und Mischen sowie Beproben der Einsatzstoffe.
- Den Schmelz-, Warmhalte- und Raffinieröfen mit dem damit verbundenen Metalltransfer und der Handhabung und Reinigung der heißen Abgase.
- Dem Behandlungssystem für die Krätzen.

Für Sekundäraluminium beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Der Annahme, dem Lagern und Mischen, Beproben und Vorbehandeln der Einsatzstoffe.
- Den Schmelz-, Warmhalte- und Raffinieröfen mit dem damit verbundenen Metalltransfer und der Handhabung und Reinigung der heißen Abgase.
- Dem Kühl- und Behandlungssystem für die Krätzen und Schlacken.

Diffuse Emissionen können deutlich höher als gefasste, behandelte Emissionen sein und sollten anlagenspezifisch ermittelt werden. Eine Einschätzung lässt sich aus der Erfassungseffizienz der Rauche/Dämpfe und durch Messungen (siehe Abschnitt 2.7) ableiten. Die Erfassungseffizienz der Elektrolysezellen in der Primäraluminiumerzeugung ist langfristig betrachtet > 99%. Die

Kennzeichen von unbehandeltem Zellengas werden in Tabelle 5.4 dargestellt und können genutzt werden, um den möglichen Einfluss diffuser Emissionen zu verdeutlichen.

Effektive und robuste Haubensysteme werden in der Blei- und Edelmetallproduktion an Drehrohröfen eingesetzt und reduzieren die diffusen Emissionen in die Luft ganz beträchtlich. Diese Technik ist für Drehrohröfen zur Aluminiumproduktion anwendbar. Abgedichtete Chargierwagen oder –kübel werden bei einigen Herdöfen eingesetzt und vermindern die diffusen Emissionen in die Luft ebenfalls deutlich. Diese Techniken wurden bereits in diesem Kapitel als Beispiele dargestellt. Die folgenden Tabellen fassen die Techniken und die damit verbundenen Emissionen für gefasste und gereinigte Emissionen zusammen.

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Abhängig von den Staubeigenschaften
SO_2	Nicht anwendbar	Kontrolle des Schwefelgehalts der Anoden	Ziel der Minimierung von SO_2
Polyfluorierte Kohlenwasser-stoffe	< 0,1 Anodeneffekt pro Zelle pro Tag	Prozesssteuerung basierend auf der Datengrundlage der aktiven Zellen	< 0,1 kg/t Al
HF Gesamtfluoride	< 0,2 mg/Nm^3 < 0,5 mg/Nm^3	Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter	Für die integrierte Anodenherstellung siehe Kapitel 12
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 4.33: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft für die Primäraluminiumelektrolyse

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	
Chloride, Fluoride und sauren Gase	SO_2 < 50 - 200 mg/Nm^3 Chloride < 5 mg/Nm^3 Fluoride < 1 mg/Nm^3	Nasse Abscheider oder halbtrockene alkalische Wäscher	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x-arme Brenner Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreich-erung zur Senkung des Energie-verbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 4.34: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft beim Warmhalten und Entgasen schmelzflüssiger Metalle bei der Primär- und Sekundäraluminiumerzeugung

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Hoch leistungsfähige Gewebefilter erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
Chloride, Fluoride und sauren Gase	SO_2 < 50 - 200 mg/Nm^3 Chloride < 5 mg/Nm^3 Fluoride < 1 mg/Nm^3	Nasse Abscheider oder halbtrockene alkalische Wäscher	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x-arme Brenner Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreicherung zur Senkung des Energieverbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
Gesamt-kohlenstoff angegeben als C	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Nachbrenner Optimierte Verbrennung	Vorbehandlung von Sekundärrohstoffen zur Entfernung von organischen Beschichtungen
Dioxine	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Hoch effiziente Staubabscheidersysteme (z.B. Gewebefilter), Nachbrenner anschließendes Quenchen. Andere Techniken sind verfügbar (z.B. Adsorption an Aktivkohle, Oxidationskatalysatoren)	

Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen.
Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar.
Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt. Bei der SO_2- oder Gesamtkohlenstoffabscheidung können die Schwankungen der Rohgaskonzentration während der Chargenprozesse die Leistung des Abgasreinigungssystems beeinflussen.

Tabelle 4.35: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft bei der Vorbehandlung von Einsatzstoffen (einschließlich des Trocknens von Spänen), Einschmelzen und Schmelzen bei der Sekundäraluminiumerzeugung

4.4.4 Abwasser

Dies ist ein anlagenspezifisches Thema, über bestehende Behandlungssysteme auf hohem Leistungsniveau wird berichtet. Das gesamte Abwasser wird behandelt, um Feststoffe und Öle/Teere abzuscheiden. Absorbierte saure Gase (z.B. Schwefeldioxid, HF, HCl) sollten falls notwendig neutralisiert werden. Die in Abschnitt 2.9 angegebenen Techniken, sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und behandelte Abwasser einschließlich des Regenwassers im Prozess verwendet oder recycelt.

Für Primär- und Sekundäraluminium resultieren die Gesamtemissionen ins Wasser aus:

- Der Tonerdeproduktion

- Dem Lagerungssystem für die Einsatzstoffe.
- Dem Kühlsystem des elektrischenUmwandlers.
- Dem Wäschersystem, falls vorhanden.
- Dem Abwasserbehandlungssystem und dem Oberflächenablaufwasser.

Der Wasserverbrauch kann minimiert werden, wenn statt Nass-Abscheidern im Wesentlichen trockene Abscheider eingesetzt werden. Die folgende Tabelle zeigt die zugehörigen Konzentrationen, die mit geeigneten Abwasserbehandlungsmethoden erreicht werden. Falls möglich, können die Schlämme in den Prozess zurückgeführt werden.

Inhaltsstoff	Konzentration mg/l	Kommentar
Gelöste Feststoffe	14	Einschließlich Anodenherstellung
COD	37	Einschließlich Anodenherstellung
Fluoride	17	Einschließlich Anodenherstellung
Gesamtkohlen-wasserstoffe	0,8	Einschließlich Anodenherstellung
Anmerkung: - Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationsangaben stammen von der Dünkirchen-Aluminiumanlage und stellen Tagesmittelwerte während des Betriebs dar.		

Tabelle 4.36: Die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionen ins Wasser für die Primäraluminiumerzeugung mit integrierter Anodenherstellung

4.4.5 Prozessrückstände

Die Grundsätze der Minimierung und Verwertung von Prozessrückständen sind Techniken, die einen Teil von BVT bilden.

Die Produktionsprozesse in der Branche wurden durch die Industrie weiterentwickelt, um die Wiederverwendung für die meisten Prozessrückstände aus den Produktionseinheiten zu maximieren oder um Rückstände so aufzubereiten, dass eine Verwertung in anderen Produktionsprozessen möglich ist. In Abschnitt 4.2.1.4 und 4.2.2.3 wird ein Überblick über die möglichen Endnutzungen der Rückstände angegeben. Einige Quantitäten wurden zusätzlich beispielhaft für spezielle Anlagen angegeben. Besondere Beispiele sind: -

- Die Verwertung von Ofenausbruch in anderen Prozessen als Rohstoff oder als Brennstoff, falls möglich.
- Minimierung des Schmelzmittelbedarfs, wo immer durchführbar.
- Aufarbeitung von Salzschlacke zur Gewinnung von Aluminium, Salz- und Oxidanteilen.
- Verwertung von Ofenausbruch, falls möglich.
- Verwertung der Filterstäube aus Primäraluminiumschmelzanlagen im Prozess.
- Falls möglich, Verwertung der Filterstäube aus Sekundäraluminiumschmelzanlagen im Prozess. Ggf. Behandlung der Filterstäube zur Zerstörung von Dioxinen vor der Deponierung.

Die erhaltene Menge an Rückständen und Nebenprodukten hängt stark von den Rohstoffen, insbesondere dem Natriumgehalt der primären Einsatzstoffe, dem Gehalt anderer Nichteisenmetalle (z.B. Mg) in Sekundärrohstoffen und den vorhandenen sonstigen Verunreinigungen, wie organischen Stoffen, ab. Abfall und Abfallmenge sind deshalb sehr anlagen- und materialspezifisch und hängen von den bereits diskutierten Aspekten ab. Es ist deshalb nicht möglich, eine realistische, typische Tabelle zu erstellen, in der die mit der Anwendung von BVT verbundenen Mengen angegeben werden, ohne im Detail auf die

Rohstoffspezifikationen einzugehen. Die Grundsätze von BVT schließen das Vermeiden von Abfall und die Minimierung und Wiederverwenden von Rückständen ein, wo immer dies zweckmäßig ist. Die Industrie praktiziert die Techniken sehr effektiv.

Quelle	Verwertungs-/Behandlungsmöglichkeiten
Al-Krätzen	Aufarbeitung
Filterstaub	Verwertung im Prozess.
Ofenausbruch	Aufkohlungsmittel, Schmelzmittel und Ofenausmauerung
Ausmauerungssteine	Aus Anodenöfen, Wiederverwendung
Stahl	Aufarbeitung
Kohlenstoffstaub (Anodenherstellung)	Verwertung

Tabelle 4.37: Möglichkeiten für Rückstände aus Primäraluminiumschmelzanlagen

Rückstände	Anfallort	Behandlung	Kommentare zur Behandlung
Salzschlacke	Schmelzen im Dreh-trommelofen	Aufarbeiten durch Zerkleinern, Auflösen und Kristallisation. Falls möglich Gewinnung von Wertstoffen wie Al-Granulat, Mischsalze, Al_2O_3, NMP* (und andere Oxide)	Der Prozess sollte einen hohen Umweltschutzstandard erreichen. Diffuse Staub- und Gasemissionen wie Phosphin, Wasserstoff sollten erfasst und behandelt werden. Ziel: Vermeidung einer Beseitigung auf Deponie
Filterstaub	Abgasreinigung	Deponie nach Vorbe-handlung oder Untertage, Teilweise aufgearbeitet mit Salzschlacke oder Verwendung in der Stahlindustrie	In einigen Ländern Verbot der obertägigen Deponie, thermische Behandlung ist möglich (Neutralisation mit $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 → Verwendung zusammen mit Salzschlacke)
Ofenausbruch	Schmelzofen	Möglichkeit zur Aufarbeitung mit Krätzen, andernfalls Laugung und Deponie	Keine obertägige Deponierung in einigen Ländern erlaubt. Berichte über die Nutzung zur Erzeugung von Spritzmasse
Krätzen	Alle Öfen ohne Abdeck-salzeinsatz, Schmelze-reinigung, Gießerei	Schmelzen im Drehtrommelofen. Aufarbeitung, Einsatz der Gröbe in Drehtrommelöfen, Einsatz von Krätzestaub bei der Salzschlackenaufbereitung	Ziel: Vermeidung einer Beseitigung auf Deponie
Anmerkung. * Nicht metallische Produkte (Oxidanteil des Al-Schrotts)			

Tabelle 4.38: Optionen für Rückstände aus der Sekundäraluminiumerzeugung

4.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten

Angaben über Kosten wurden für eine Vielzahl von Prozessvarianten und Reinigungssystemen zusammengestellt. Die Kostenangabe ist sehr anlagenspezifisch und hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dennoch lassen die angegebenen Bereiche einen gewissen Vergleich zu. Die Daten sind in Anhang I dieses Dokuments dargestellt, damit die Kosten von Prozessen und Reinigungssystemen der gesamten Nichteisenmetallindustrie verglichen werden können.

4.5 Emerging Technologies

- Reuse of filter dust from secondary aluminium production is demonstrated in Spain and Austria. Dust and fume from a rotary furnace is treated with sodium bicarbonate and activated carbon as the scrubbing medium to remove chlorides produced by the salt flux and sodium chloride is formed. The dust is then collected in a fabric filter and can be included with the salt charged to the furnace [tm 145, Winter 1998].

- Several processes exist to recover iron from red mud but have not been commercially exploited [tm 212, Noyes 1993]. Research has also taken place in the use of red mud in construction, bricks and concrete.

- Inert anodes. Development of new carbon free anodes, which would make it possible to construct a completely new electrolytic cell without any directly consumable parts, and producing oxygen at the anode instead of carbon dioxide. This would also eliminate emissions of PAH from the process. The technology for this is at the pilot plant stage, and is not yet satisfactorily documented in a test operation.

- Wettable cathodes. Development of new cathode materials or coatings for existing cathode materials, to achieve better energy efficiency for the electrolysis process. This is at the development stage and has been tested in research cells.

- Alloy separation. Techniques for separation of aluminium scrap into different types of alloy have been tested using laser and eddy current technology. The benefits of this will be easier selection of materials for recycling and the ability to easier produce desired alloys in recycling plants.

- Rotary flux or gas injection for refining. This allows for more controlled addition of fluxes to holding furnaces. The technique is already installed at some plants.

- Catalytic filter bags to control dioxin releases. The catalyst will destroy dioxins rather than simply collecting them.

- The use of an electric arc furnace for salt free melting of drosses.

- Processing of salt slag in a dry state.

- Salt recovery using electro-dialysis rather than concentration.

- Continuous monitoring of HF in stack emissions to allow abatement failure (alumina scrubber/fabric filter) to be detected.

5 PROCESSES TO PRODUCE LEAD, ZINC AND CADMIUM. (+ Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te)

5.1 Applied Processes and Techniques

These metals are often associated together in ores and concentrates and a number of techniques are used to win and separate the metals. The chemical state (sulphidic or oxidic) and the relative proportion of the metals usually determine the pyrometallurgical or hydrometallurgical technique or combination that are used. Some of the techniques are also used for secondary or mixed primary and secondary raw materials [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. In some cases secondary materials are separated and portions such as battery paste, are sent to other processors who can deal with that material.

5.1.1 Primary lead

There are two basic pyrometallurgical processes available for the production of lead from lead sulphide or mixed lead and zinc sulphide concentrates: - sintering/smelting or direct smelting. The processes may also be used for concentrates mixed with secondary raw materials.

5.1.1.1 Sintering/smelting using the Blast Furnace or Imperial Smelting Furnace

Lead concentrates are blended with recycled sinter fines, secondary material and other process materials and pelletised in rotating drums. Pellets are fed onto an up draught or down draught sinter machine and ignited. The burning pellets are conveyed over a series of wind-boxes through which air is blown. Sulphur is oxidised to sulphur dioxide and the reaction generates enough heat to fuse and agglomerate the pellets [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999].

The sinter product is crushed and screened to the correct size for the furnace. Undersize material is cooled by mixing with de-watered sludge collected from gas cleaning equipment and returned to the blending area.

The sulphur dioxide is recovered from the sinter machine off-gases, which are cooled, cleaned and recovered in the form of sulphuric acid. Cadmium and mercury are also present and are recovered from the off-gases or from the sulphuric acid that is produced.

Sinter is charged to the blast furnace with metallurgical coke. Air and/or oxygen enriched air, is injected through the tuyeres of the furnace and reacts with the coke to produce carbon monoxide. This generates sufficient heat to melt the charge. The gangue content of the furnace charge combines with the added fluxes or reagents to form a slag.

The carbon monoxide reduces the metal oxides in the charge. Slag and lead collect in the furnace bottom and are tapped out periodically or continuously. The slag is quenched and granulated using water, or allowed to cool and is then crushed, depending on its destination or further use.

For smelting bulk lead and zinc concentrates and secondary material, a specially designed blast furnace is used; the Imperial Smelting Furnace. Here, hot sinter and pre-heated coke as well as hot briquettes are charged. Hot air, sometimes oxygen enriched is injected with these raw materials. The reduction of the metal oxides not only produces lead and slag but also zinc, which is volatile at the furnace operating temperature and passes out of the ISF with the furnace off-gases. The gases also contain some cadmium and lead.

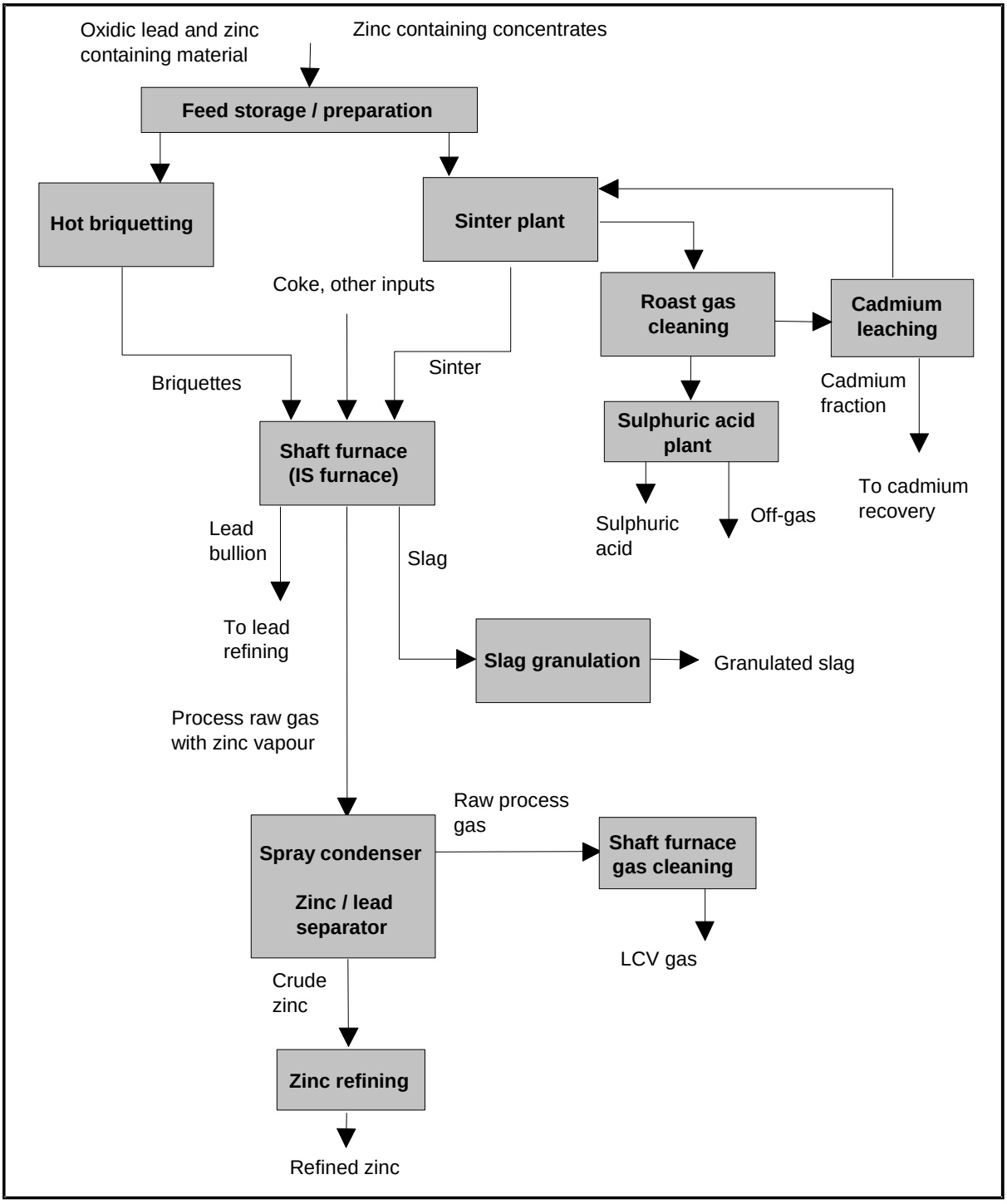


Figure 5.1: Diagram of a typical Imperial Smelting Process for zinc and lead production [tm 102, DFIU Zn 1999]

The furnace gases pass through a splash condenser in which a shower of molten lead quenches them and the metals are absorbed into the liquid lead. The resulting alloy is cooled when zinc floats to the surface and is separated from the lead. The zinc is refined by distillation and this process is covered later in this chapter. Lead is recycled to the splash condenser [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999].

After the splash condenser, the low calorific value furnace gases (LCV gas), which contain carbon monoxide and hydrogen, are cleaned and burned to preheat the air and the coke.

5.1.1.2 Direct smelting

Several processes are used for direct smelting of lead concentrates and some secondary material to produce crude lead and slag. Bath smelting processes are used – the ISA Smelt/Ausmelt furnaces (sometimes in combination with blast furnaces), Kaldo (TBRC) and QSL integrated processes are used in EU and Worldwide. The Kivcet integrated process is also used and is a flash smelting process. The furnaces are described in section 2.6 of this document. The ISA Smelt/Ausmelt furnaces and the QSL take moist, pelletised feed and the Kaldo and Kivcet use dried feed.

The sintering stage is not carried out separately in this instance. Lead sulphide concentrates and secondary materials are charged directly to a furnace and are then melted and oxidised. Sulphur dioxide is formed and is collected, cleaned and converted to sulphuric acid. Carbon (coke or gas) and fluxing agents are added to the molten charge and lead oxide is reduced to lead, a slag is formed. Some zinc and cadmium are "fumed" off in the furnace, their oxides are captured in the abatement plant and recovered [tm 120 TU Aachen 1999].

These processes all produce a slag that is rich in lead but the QSL and Kivcet furnaces incorporate an integral reduction zone to reduce the lead content of the slag to an acceptable level, the Kaldo process uses an adjacent slag fuming process. The silica based slag from the QSL process is accepted as construction material at the time of writing. Heat recovery and conversion of sulphur dioxide to sulphuric acid is also featured in these processes. Dust collected in abatement plant is returned to the process and can be washed or leached to reduce halides and Zn / Cd in the recycled dust [tm 120 TU Aachen 1999].

All of these processes have taken some time to commission properly and achieve the anticipated through put and conversion rates. The Kaldo is a two stage process [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999] and is well established. It is reported that the QSL process has overcome all of the initial problems and is operating effectively. The ISA Smelt/Ausmelt process is operating only on the initial smelting phase at the time of writing and has not been commissioned for the slag reduction phase. The Kivcet furnace has been operating successfully since 1990 [tm 120 TU Aachen 1999].

Process	Lead content of slag %	Comments
QSL	< 3	Efficient operation. Viable process
Kivcet	3 – 5	Successful operation
Ausmelt/ISA Smelt	Not available	Smelting phase only commissioned.
Kaldo furnace	2 – 4	Effective operation – mixed Pb/Cu

Table 5.1: Direct smelting processes

5.1.2 Secondary lead

5.1.2.1 The recovery of lead from scrap batteries

Scrap automotive batteries (automotive, motive power and stand by) are a major source of secondary lead. A typical composition of lead-acid battery scrap is given in the following table [tm 102, DFIU Zn 1999]:

Component	[wt.-%]
Lead (alloy) components (grid, poles, ...)	25 – 30
Electrode paste (fine particles of lead oxide and lead sulphate)	35 - 45
Sulphuric acid (10 – 20% H_2SO_4)	10 – 15
Polypropylene	4 – 8
Other plastics (PVC, PE, etc.)	2 – 7
Ebonite	1 – 3
Others materials (glass, ...)	< 0.5

Table 5.2: Composition of typical lead-acid automotive battery scrap

There are two main types of process for the recovery of lead from automotive batteries[tm 12, HMIP Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999]: -

a) Batteries are drained of acid and fed whole into a blast or shaft furnace (Varta process) or

Whole batteries and fluxes are fed into a blast furnace via a seal and oxygen enriched air is used in the blast. Antimonial lead bullion is produced, along with a silica based slag and a lead/iron matte that can be recovered in a primary lead smelter [tm 120 TU Aachen 1999].

Organic components in the furnace off-gases are oxidised in an after- burner and the gases are then cooled and filtered in a fabric filter. The filter dust is de-chlorinated and returned to the furnace.

b) Batteries are drained of acid broken and separated into various fractions using automated proprietary equipment (MA and CX processes).

Both the MA and CX (Engitec) processes use hammer type mills to crush the whole batteries. The crushed material then passes through a series of screens, wet classifiers and filters to obtain separate fractions containing metallic components, lead oxide-sulphate paste, polypropylene, non recyclable plastics and rubber and dilute sulphuric acid [tm 106, Farrell 1998]. Some processes use a second milling stage before the plastic fraction is finally treated. Polypropylene is recycled as far as possible. The sulphuric acid drained from the batteries is neutralised unless there is a local use for it and the sodium sulphate produced can be re-crystallised and sold. These are strongly market dependent options.

Several alternatives are used to deal with the sulphur contained in the battery materials.

- Prior to smelting, the lead sulphate paste may be de-sulphurised by reaction with sodium carbonate or sodium hydroxide (in the CX and related processes).
- Lead sulphate can be separated and sent to an installation capable of treating the sulphur content in the gases for example one of the direct smelting primary lead processes.
- The sulphur may be fixed in the slag or as a Fe/Pb matte.

Paste de-sulphurisation prior to smelting can reduce the quantity of slag produced and, depending on the smelting method used, the amount of sulphur dioxide released to the air.

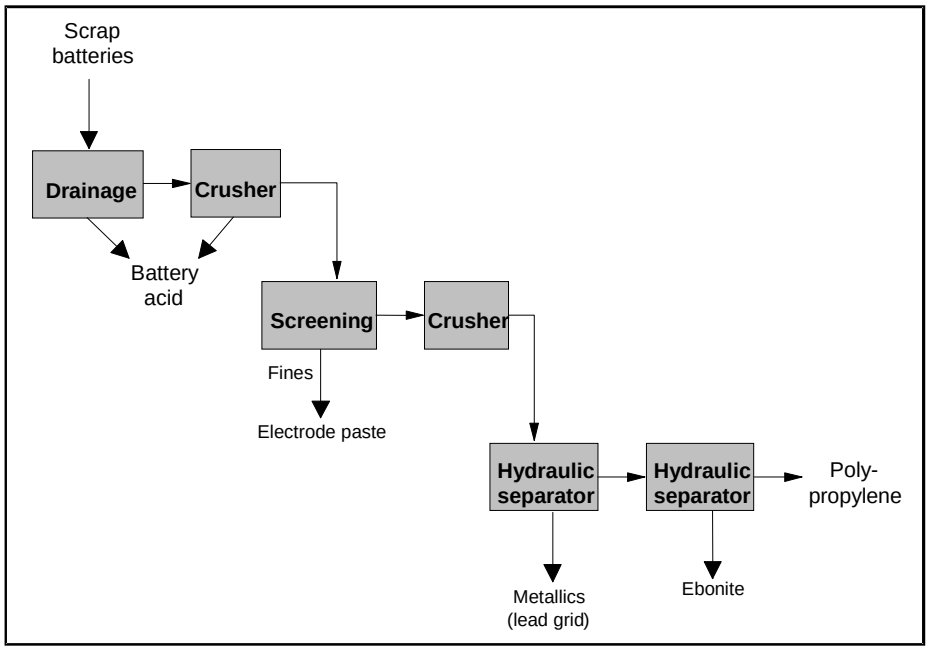


Figure 5.2: Outline of a typical battery recovery process
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Smelting can be carried out in the following vessels [tm 102, DFIU Zn 1999]:

- rotary furnace,
- reverberatory furnace and blast or electric furnace,
- rotary kiln,
- ISA Smelt furnace,
- electric furnace.

Rotary and reverberatory furnaces can be either gas or oil fired. Oxygen enrichment is used in several installations. Smelting is usually carried out in batches, slag and metal are tapped out separately and batches of slag are treated to recover more lead and produce a slag that is stable. The bulk of the sulphur in the charge is fixed in the slag, which is a sodium-iron-sulphur compound with small amounts of lead and other metals.

In the ISA Smelt process de-sulphurised paste and reductant are continuously fed into the furnace and lead bullion is tapped periodically. When the process vessel contains the maximum volume of slag, reductant and fluxes are added to produce a high antimony bullion and a discard slag [tm 41, Ausmelt 1997; tm 102, DFIU Zn 1999]. The slag may also be reduced in a separate furnace.

The electric resistance furnace is used for complex secondary materials and uses an open slag bath covered by coke. Raw materials are fed onto the top of the bath where they react to produce metal and slag, which are tapped periodically. The waste gas contains CO and is burnt, flue dust is collected and zinc is recovered from it. It is operated on a campaign basis alternating with secondary copper production in a copper smelter.

Crude bullion produced by either smelting method is refined by the methods described below.

5.1.2.2 Recovery of lead from other scrap and residues

Metallic lead scrap may be in a variety of forms, it may be contaminated by plastic material or bitumen and may be alloyed with other elements, notably tin, antimony and silver. This material is usually recovered in the processes described above as simple melting facilities cannot cope with the partially burnt material in the off-gases. The electric furnace is also used for the recovery of lead from complex lead/copper and lead/precious metals secondary materials. After-burning of the gases is used to destroy CO and hydrocarbons including dioxins.

Clean scrap is melted in specially designed kettles, which are indirectly heated by oil or gas. Scrap is charged from a hopper situated above the kettle. Dross and tramp materials are skimmed from the surface of the molten metal and then pass through a screen that separates fine and coarse fractions. The dross is the fine fraction and is recycled as a non-metallic residue. The tramp material is mostly metal with a higher melting point than lead, and is treated elsewhere.

Residues, largely non-metallic in character, but often mixed with metallic lead scrap, are smelted with fluxes in rotary furnaces. Lead containing residues from the production of tetra-alkyl lead are melted in gas fired reverberatory furnaces.

The lead or lead alloy recovered from scrap or residues is refined, if necessary, using the techniques described below.

5.1.3 Refining of primary and secondary lead

Lead bullion may contain varying amounts of copper, silver, bismuth, antimony, arsenic and tin. Lead recovered from secondary sources may contain similar impurities, but generally antimony and calcium dominate. There are two methods of refining crude lead: electrolytic refining and pyrometallurgical refining. Electrolytic refining uses anodes of de-copperised lead bullion and starter cathodes of pure lead. This is a high cost process and is used infrequently.

A pyrometallurgical refinery consists of a series of kettles, which are indirectly heated by oil or gas [tm 4, HMIP Pb 1993, tm 102, DFIU Zn 1999]. Copper is the first element to be removed and separates as sulphide dross. If the crude metal is deficient in sulphur more must be added in the form of sulphur powder or pyrite. The sulphide dross is removed from the metal surface by mechanical skimmers that discharge into containers.

Arsenic, antimony and tin are removed by oxidation. The usual method, often referred to as "lead softening", involves a reaction with a mixture of sodium nitrate and caustic soda, followed by mechanical skimming to remove the oxide dross. Air/oxygen can also be used as the oxidising agent. Depending on the crude lead composition, i.e. the amount of impurities, the molten salt mixture may be granulated in water and the impurities separated hydro-metallurgically.

De-silvering is carried out by the Parkes process, which makes use of the preferential solubility of silver in zinc. Zinc is added to the lead at about 470 °C and the mix is then allowed to cool to 325 °C. A silver-lead-zinc alloy separates and forms a crust on the surface. The crust is removed and zinc separated from the silver by vacuum distillation. The silver bullion is further refined using oxygen to produce crude silver. Excess zinc is removed from the de-silvered lead by vacuum distillation and then by treatment with caustic soda.

Bismuth is removed by treatment with a mixture of calcium and magnesium (the Kroll-Betterton process). A calcium-magnesium-bismuth alloy is formed as dross on the surface of the lead and is removed by skimming. The dross is then oxidised using lead chloride, chlorine gas or a caustic soda / sodium nitrate mixture and the calcium magnesium oxide is removed by

skimming. A bismuth-lead alloy is recovered and undergoes further refining to produce bismuth.

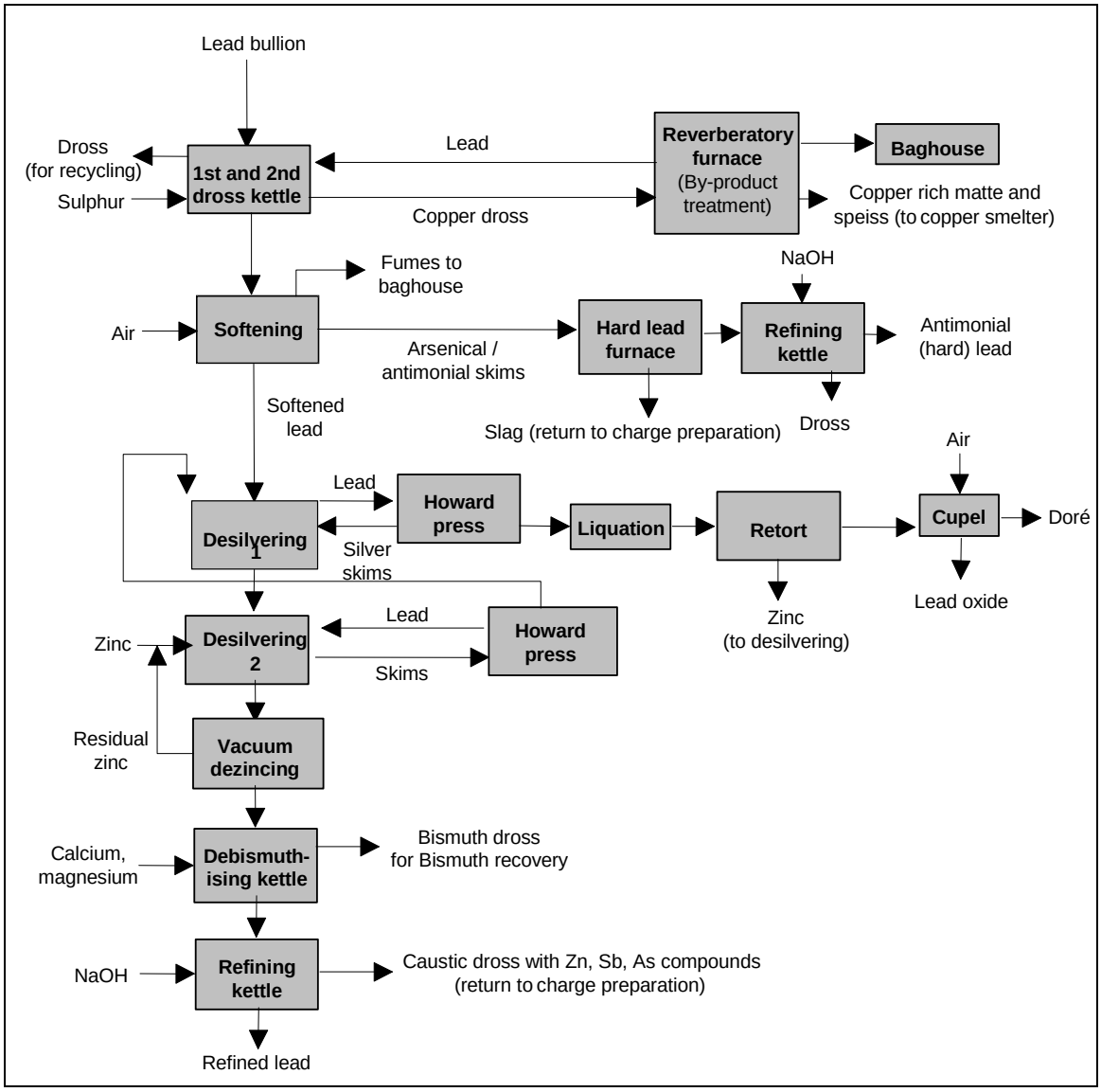


Figure 5.3: Diagram of lead refining processes
[tm 102, DFIU Zn 1999]

The pure lead is cast into blocks or ingots. Fume, drosses, litharges and other residues are usually smelted in a small blast furnace or a rotary furnace to produce lead bullion which is recycled to the refining circuit.

5.1.4 Melting and alloying processes for lead

Melting and alloying are usually carried out in indirectly heated crucible furnaces or kettles using electricity or oil or gas. Refined lead is melted in a kettle and alloying elements are added. Temperature control of the melt can be important. Lead and lead alloys are usually cast into permanent cast iron moulds [tm 4, HMIP Pb 1993].

Static moulds and conveyor casting machines are used to produce blocks, slabs and ingots. Continuous casting machines are used to produce rod for reduction to wire. Fume extraction is used at the launders and tapping points.

5.1.5 Primary zinc

Zinc can be produced from primary raw materials by pyrometallurgical or hydrometallurgical methods. Pyrometallurgical methods are used in other parts of the World but have gradually lost their importance and are not used in EU for simple zinc concentrates. Determining factors are the need for an extra distillation stage to obtain high-grade zinc and the relatively low zinc extraction efficiency. The pyrometallurgical Imperial Smelting Furnace process (ISF) is however still of importance in EU because it enables complex lead-zinc concentrates and secondary material to be treated simultaneously, yielding saleable lead and zinc. It can also consume residues from other processes [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

5.1.5.1 The pyrometallurgical route

The pyrometallurgical route is used for mixed zinc/lead concentrates and secondary material and uses the Imperial Smelting Furnace, which is outlined above in lead production and is illustrated in section 2.6. The electro-thermic furnace is used in other parts of the world. Zinc produced in the Imperial Smelting Furnace may contain varying amounts of cadmium, lead, copper, arsenic, antimony and iron and the process uses a refining stage.

Zinc from the ISF is refined by reflux distillation in columns containing a large number of refractory trays (New Jersey Distillation). The lower ends of the columns are heated externally by natural gas. The upper ends are not heated and run cool enough to reflux the higher boiling point metals before vapours pass to a condenser [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. The New Jersey distillation column is also used for secondary zinc materials [tm 120 TU Aachen 1999].

Distillation proceeds in two stages; first the separation of zinc and cadmium from lead and then separation of cadmium from zinc. In the first stage, molten zinc is fed into a column where all the cadmium and a high proportion of the zinc is distilled. The mixture is condensed and fed directly to a second column. This column is operated at a slightly lower temperature to distil mainly cadmium, which is condensed as a zinc-cadmium alloy. The alloy is transferred to a cadmium refinery. The metal run-off from the bottom of the second column is high-grade zinc (SHG) of 99.995% purity [tm 120 TU Aachen 1999].

The run-off metal from the first stage is zinc with lead, tin, arsenic, iron, antimony and copper impurities. This alloy is cooled to separate lead, which is recycled to the ISF splash condenser, and an inter-metallic compound of iron, zinc and arsenic, which is recycled to the ISF itself.

The zinc is then treated with sodium to remove residual arsenic and antimony as sodium arsenides and antimonides, which are also recycled to the ISF. The zinc produced in this way is of a lower grade (GOB), but free of cadmium, and is used mainly for galvanising.

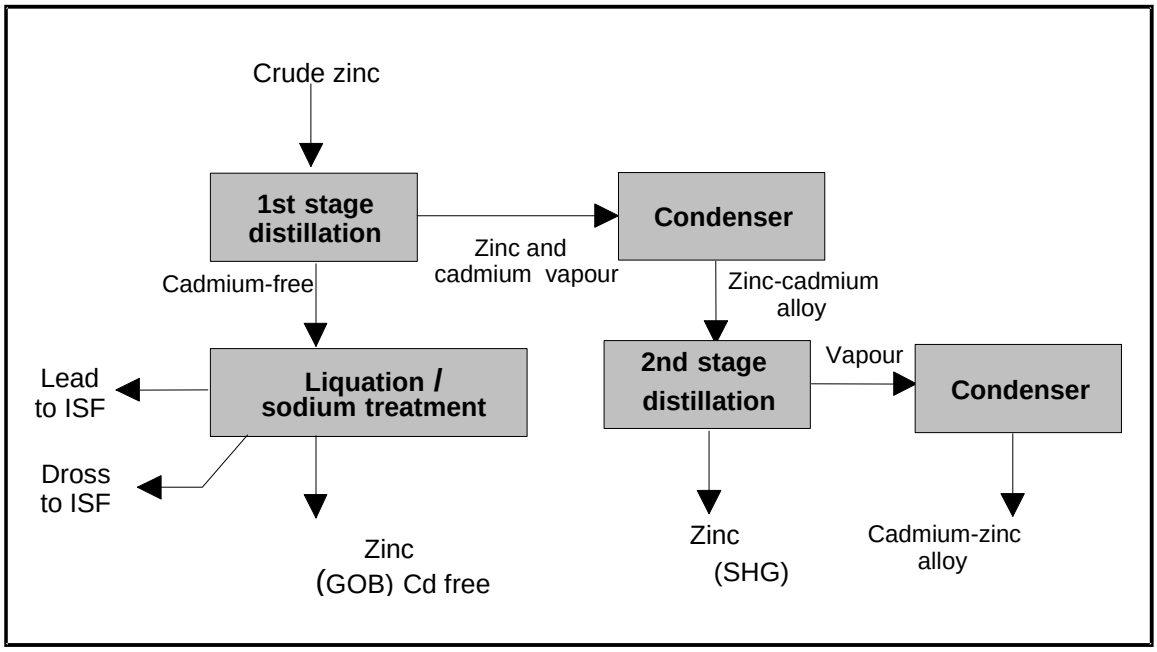


Figure 5.4: Diagram of zinc/cadmium distillation [tm 102, DFIU Zn 1999]

5.1.5.2 The hydrometallurgical route

The hydrometallurgical route is used for zinc sulphide (blendes), oxide, carbonate or silicate concentrates and is responsible for about 80% of the total world output [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. The majority of the EU production facilities use the electrolytic process, with a total production capacity of 1665000 t/a in 1997.

Sulphide concentrates are roasted first in fluidised bed roasters to produce zinc oxide and sulphur dioxide. Roasting is an exothermic process and no additional fuel is used, the heat generated is recovered. The zinc oxide (calcine) passes from the furnace and is collected and cooled. Roaster gases are treated in hot EPs to remove dust (which is passed to the calcine). Other dust and volatile metals such as Hg and Se are removed in a gas cleaning train that incorporates scrubbing systems and wet EPs. The sulphur dioxide is then converted to sulphuric acid in a conventional recovery system [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999; tm 12, HMIP Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999].

Leaching of the calcine is carried out in a number of successive stages using a gradually increasing strength of hot sulphuric acid. The initial stages do not dissolve significant amounts of iron but the later ones do. The leaching process is carried out in a variety reactors using open tanks, sealed vessels and pressure vessels or a combination of them [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Leaching may be stopped after the Neutral Leach. The leach residue is sent to an ISF and added to the sinter feed. Zinc, lead and silver are recovered as metals, sulphur as H_2SO_4. Instead of an ISF, a Waelz Kiln may be used but SO_2 absorption is necessary in such a case.

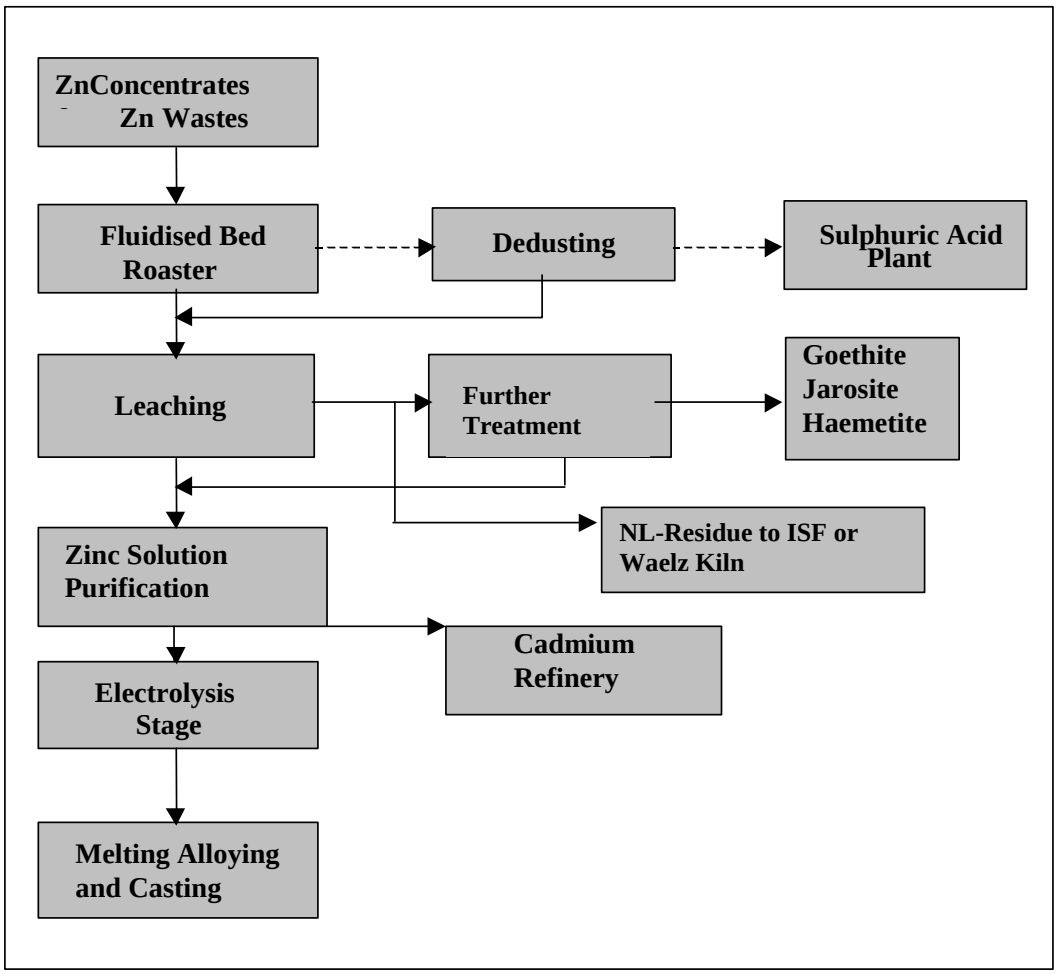


Figure 5.5: Diagram of the zinc hydrometallurgical process

Other metals are also dissolved during the process and are removed after leaching. Iron is the major impurity and the iron is precipitated in 3 basic forms; Jarosite, Goethite or Haemetite. The form of these precipitates is used to give the process names [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. The precipitation stages are: -

- As Jarosite using ammonia and zinc calcine for neutralisation. Up to 3 stages are used depending on whether Ag/Pb recovery is undertaken. A single stage process known as the "Conversion Process" is also used.
- As Goethite using zinc sulphide for pre-reduction, oxygen for re-oxidation and zinc calcine for neutralisation.
- As Haemetite using sulphur dioxide or zinc sulphide for pre-reduction and an autoclave with oxygen for precipitation. In this case a sulphur residue is produced as well as an iron residue.

The main differences in the iron precipitates are their volume and ease of filterability. There are also significant differences in process capital and operating costs [tm 120 TU Aachen 1999]. The balance of these with the disposal costs of the residue may be influenced by non-process related costs. The Haemetite process was thought to be very attractive as the residue volume was lower and haemetite was a potential raw material for iron. The process has not proved to be viable and the haemetite was not acceptable to the iron and steel industry.

It has been reported [tm 139, Finland Zn 1999] that the Jarosite process is capable of high zinc recoveries even with concentrates containing 10% Fe. Similar recoveries with the Goethite process rely on a low iron content in the calcine (or ZnO) that is used for the precipitation stage.

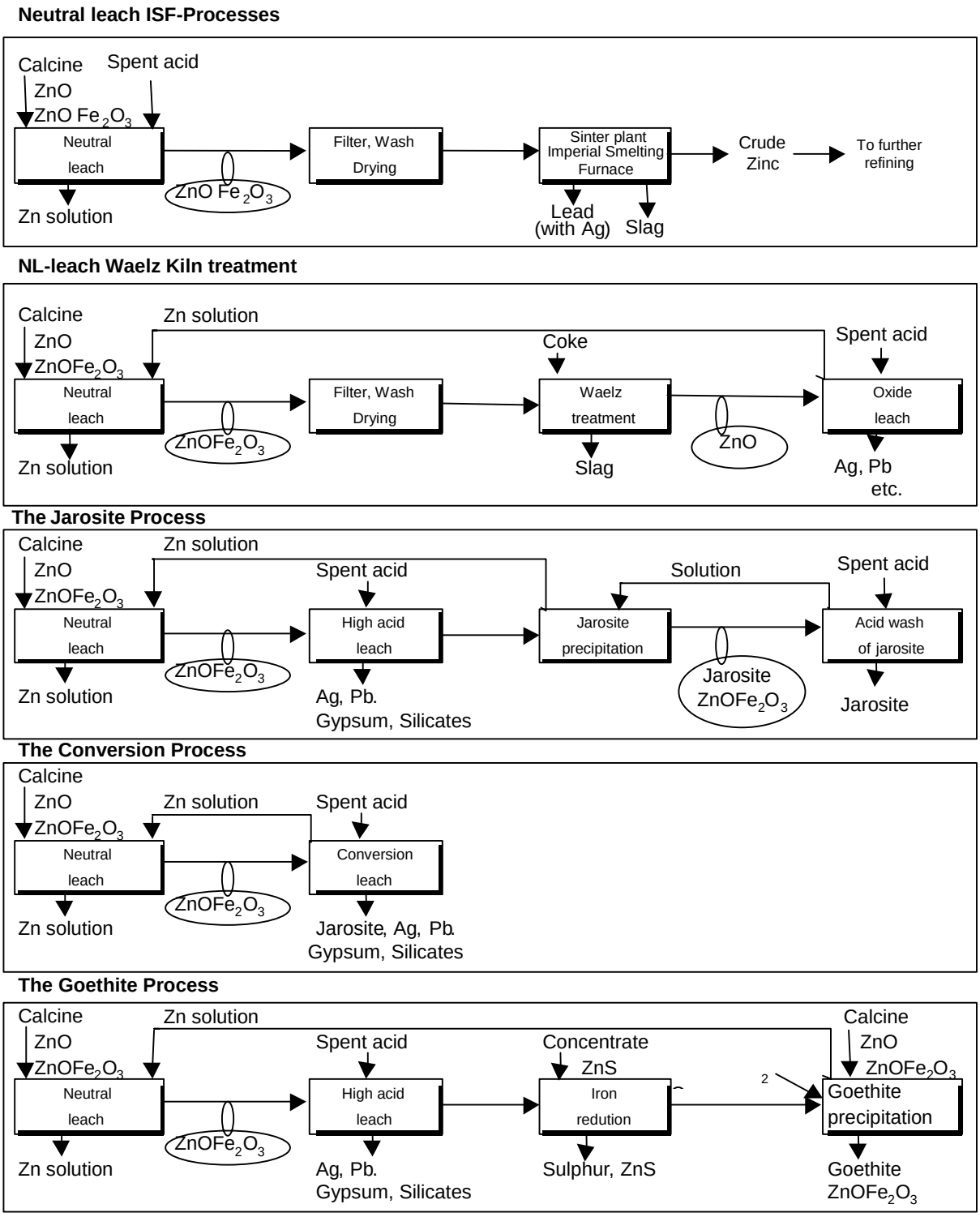


Figure 5.6: Simplified flow sheets of some iron removal processes

Two applications are known where concentrate is leached directly without calcination i.e. at Korea Zinc and Outokumpu Zinc. At Korea Zinc the iron is left in solution during the leaching and is then precipitated in a separate step as goethite, whereas at Outokumpu the iron is precipitated as jarosite simultaneously with the leaching of the sulphides.

The concentrate together with the slurry from the Conversion process and acid from the electrolyses are fed to the reactors where the leaching takes place by sparging oxygen into the

slurry. The rest of the dissolved iron in the solution from the conversion and the iron dissolved from the concentrate is precipitated as jarosite:

$$3ZnS+3Fe_2(SO_4)_3+(NH_4)_2SO_4+9H_2O+1.5O_2=2NH_4[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]+3ZnSO_4+3H_2SO_4+3S$$

A sulphur concentrate is separated from the slurry by flotation and stored separately from the jarosite residue. This sulphur concentrate is not used for H_2SO_4 production and is a hazardous waste like Goethite and Jarosite. The equipment used in the process is much the same as conventionally used in zinc hydro-metallurgy. A flow sheet of the process operated by Outokumpu Zinc is shown below [tm 139, Finland Zn 1999].

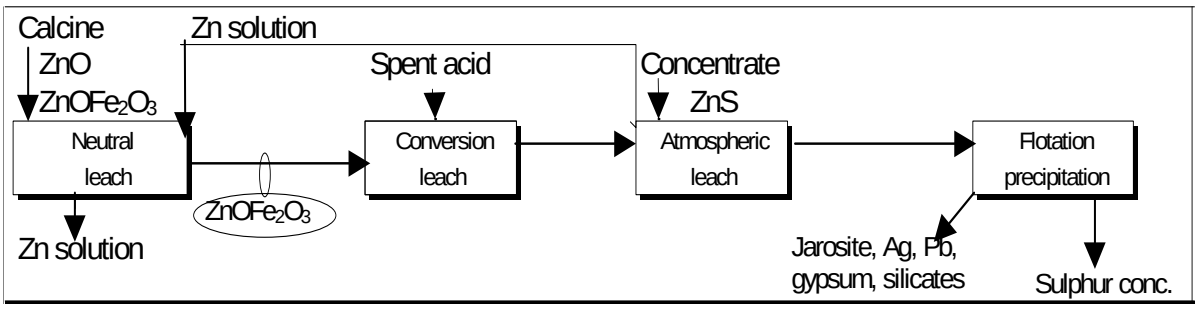


Figure 5.7: Concentrate leaching process

Whatever residue is produced by the various process options zinc removal is maximised by washing the residue. Other soluble metals may be treated by precipitation as hydroxides or sulphides. The residues are stored in landfill areas, usually on or near the site in a manner that isolates them from ground or surface water. Water from the storage area is normally recycled back to the process. Developments are taking place to avoid the residues or at least to render them more inert by fixation and this is reported in Emerging Techniques.

Slurry from the final leaching stage is settled and the overflow solution is treated to remove impurities. The solid in the underflow is filtered and washed on a filter. The filter cake is disposed of and the filtrate is recycled to the process. Different flow sheets are used depending on factors such as the choice of the iron removal process and the available integrated impurity recovery processes.

For example more or less extensive treatment of the leach residue is carried out by further leaching or physical separation techniques before it is disposed of [tm 120 TU Aachen 1999]. This is reflected in the recovery rates and composition of possible lead or lead/Ag by products.

Purification of the zinc bearing solution takes place in a number of consecutive stages. The processes used are dependent on the concentrations of the various metals contained in the concentrate and vary accordingly. The basic processes involve the use of zinc dust or powder to precipitate impurities such as Cu, Cd, Ni, Co and Tl. Precipitation of Co and Ni also involve the use of a second reagent such as As or Sb oxides. Variations in temperature occur from plant to plant. Other reagents such as barium hydroxide and dimethyl glyoxime may also be used to remove lead and nickel. The recovery route for the copper by-product can affect the choice of process.

Hydrogen may be evolved and arsine or stibine occurrence is monitored. Collection and treatment of the released gases depends on the presence of these gases, local overall engineering, open air or enclosed building operations can be used but scrubbing the gases from the reactors using an oxidising solution for arsine removal is reported to be most effective.

The purified solution passes to a cell house where zinc is electro-won using lead anodes and aluminium cathodes. Zinc is deposited at the cathodes and oxygen is formed at the anodes,

where sulphuric acid is also generated and is recycled to the leaching stage. Acid mist is formed during this process and various coverings are used on the cells to minimise this. Cell room ventilation air can be de-misted and the acid mist recovered. Heat is produced during electrolysis and this is removed in a cooling circuit, this can be designed to optimise the water balance of the process but may be a further source of mists.

The cathodes that are produced are stripped automatically or manually and are then melted in electric furnaces and alloys made [tm 120 TU Aachen 1999]. A small part of the zinc produced is made into zinc powder or dust for the purification stages. These can be produced by air, water or centrifugal atomisation of a stream of molten zinc or by condensing zinc vapour in an inert atmosphere.

One of the main issues in the hydrometallurgical process route is the disposal or use of the precipitated iron. Special containment sites are used for disposal at the moment but pressure on landfill options is increasing, this factor is discussed later and the options are assessed. Several approaches are being developed to allow these residues to be used and these are covered in emerging techniques.

Restricting the process to neutral leaching only is one alternative method that can be used to avoid the production of these intractable wastes. In this case iron remains in the leach residue along with a significant portion of the zinc. This residue is used as the feed for a pyrometallurgical process to recover the zinc, lead, silver, sulphur and to bring the iron into a slag.

5.1.6 Secondary zinc

Approximately 30% of the yearly zinc consumption in Europe is secondary or recycled zinc. Approximately 50% of this secondary zinc is recycled within the consumers or users industry. This is particularly true in the galvanising and brass sector; scrap arising from the production or processing of products can be recycled almost immediately.

Residues and scrap, which are relevant and significant to the secondary zinc industry, include: -

- dust from copper alloy making,
- residues from the die casting industry,
- ashes, bottom and top drosses from the galvanising industry,
- old roofing and other sheet materials,
- non-ferrous fraction from the shredding of old cars and of other mainly steel containing products,
- dust from electric arc steel making and cast iron making,
- residues from chemical uses of zinc and burnt tyres.

The process route used to recover zinc depends on the form and concentration of zinc, and the degree of contamination [tm 120 TU Aachen 1999].

5.1.6.1 General processes

Physical separation, melting and other high temperature treatment techniques are used. Chlorides are removed and the residues are used to produce zinc metal or alloys for re-use, impure metal or oxide, which will be refined further in the primary zinc processes. Alternatively they can be further treated to produce commercial grades zinc oxide, powders or dust [tm 120 TU Aachen 1999; tm 206 TGI 1999].
Process details are very often confidential but examples of these specific treatments are:

- Galvanisers ashes which arise during galvanisation of pieces, wire and tubes are essentially a mixture of zinc metal and zinc oxide, contaminated with ammonium and zinc chloride. They are ball-milled to liberate the phases. Separation is accomplished by sweeping the mill with a stream of air to entrain the non-metallic components, which are then collected by a fabric filter. Alternatively, a screen is incorporated into the mill, which passes the fine non-metallic fraction, but retains the coarse metallic fraction. In either case, the metallic fraction is discharged from the mill, melted and cast into ingots for sale, re-use or further treatment.

- Bottom dross (also called hard zinc or spelter) is a zinc iron alloy, also containing some lead, which forms and accumulates in holding furnaces and tanks used for batch galvanising. Blockages may result and automatic removal systems are used. Top dross is a zinc-iron-aluminium alloy generated from continuous hot dip galvanising. Drosses or skimmings and other residues from the die-cast industry contain a mixture of zinc metal and zinc oxide, with little or no chlorides. The treatment schemes summarised above are all applied to these materials. The same applies to old roofing and other sheet materials as well as to residues from the chemical uses of zinc or zinc products.

- Processing scrap vehicles in a series of mills produces shredder residue. After the removal of the non-metallic fraction, the non-ferrous fraction is separated from other steel-based products by magnetic separation. Heavy media separation and other techniques are then used to treat it followed by selective melting to recover zinc.

  The residue is melted in two stages in a gas-fired reverberatory furnace. in the first stage lead is melted at 340 °C and is tapped and cast into ingots. In the second stage, the temperature is raised to 440 °C and zinc is melted, tapped and cast into ingots. An alternative process uses an indirectly fired rotary kiln with a perforated inner lining. Zinc melts and flows out through the liner into a holding furnace from where it is cast into ingots. Further refining is always necessary.

Zinc oxide is also produced from residues, in particular the dust from electric arc steel making furnaces. Waelz kilns and slag fuming furnaces can be used.

5.1.6.2 Waelz kilns

The process is designed to separate zinc (and lead) from other materials by reducing, volatilising and oxidising zinc (and lead) again [tm 102, DFIU Zn 1999; tm 120 TU Aachen 1999].

The dust, other secondary raw materials and coke fines are loaded into silos. The materials are mixed and can also be pelletised. It is then sent directly to the kiln feeding system or for intermediate storage. Weighing equipment can be used to control the quantity of reduction materials (coke) according to the zinc content of the raw materials and of fluxes for the desired slag quality.

The normal operating temperature inside a Waelz kiln is about 1200 °C. Inside the kiln solid materials are first dried and then heated up by the counter current flow of hot gas and contact with the refractory lined walls. Depending on the inclination, length and rotation speed, the material has an average residence time between 4 and 6 hours in the kiln. In the strongly reducing atmosphere of the solid bed, zinc, lead and other heavy metals are reduced. Zinc and lead are evaporated into the gas atmosphere; chlorides and alkalis (depending on the slag basicity) are vaporised together with the heavy metals. As there is a surplus of air in the kiln, the metal vapours are oxidised. The mixed oxides are drawn from the kiln with the process gases and separated in the gas treatment system.

The gas treatment system typically comprises a settling chamber for removal of coarse dust that is carried over mechanically, a cooling step for gas cooling with water and an electrostatic

precipitator to remove the Waelz Oxide. Air-cooling followed by a fabric filter is also used. Techniques to minimise and remove dioxins are used where needed, these are covered in section 2.8.

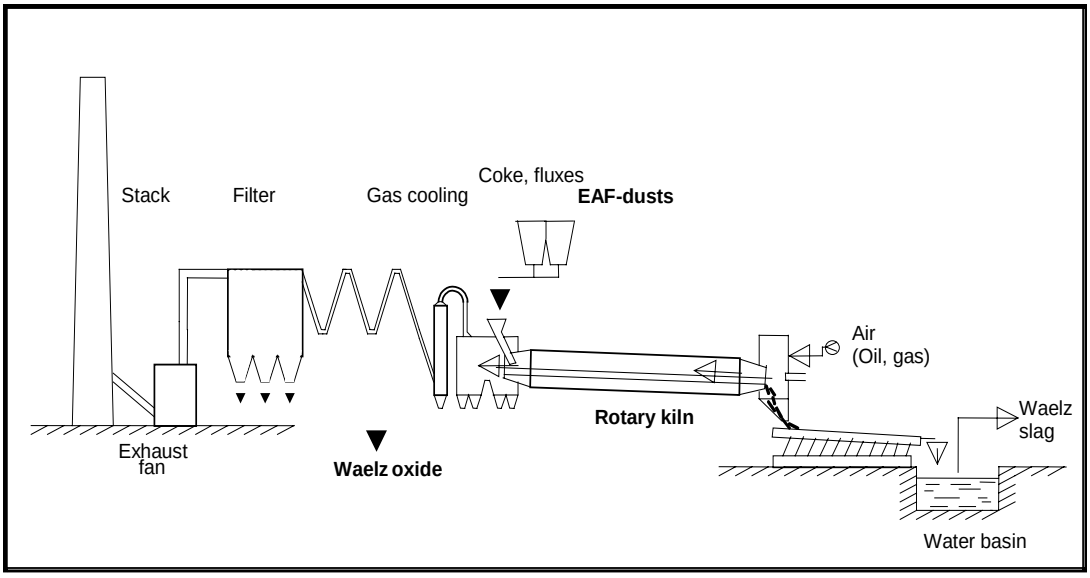


Figure 5.8: Waelz Kiln

The slag produced in the kiln is discharged continuously from the end of the furnace into a quench system. After cooling, screening and crushing, the slag can be used as a material in civil engineering e.g. for road construction. In addition, the slag can be suitable as a flux for cement clinker production or as an iron source in the iron and steel industry.

The Waelz oxide that is produced can be processed in a number of ways. The most basic process is hot briquetting or sintering for sale to pyrometallurgical zinc plants e.g. Imperial Smelting Process. If the lead oxide content is high, a calcination step can also be used to volatilise the lead.

Waelz oxide can also be leached in a two-stage process using sodium carbonate in the first stage and water in the second stage to remove chloride, fluoride, sodium, potassium and sulphur. The purified final product is dried and can be used as a feed material for the zinc electrolysis process.

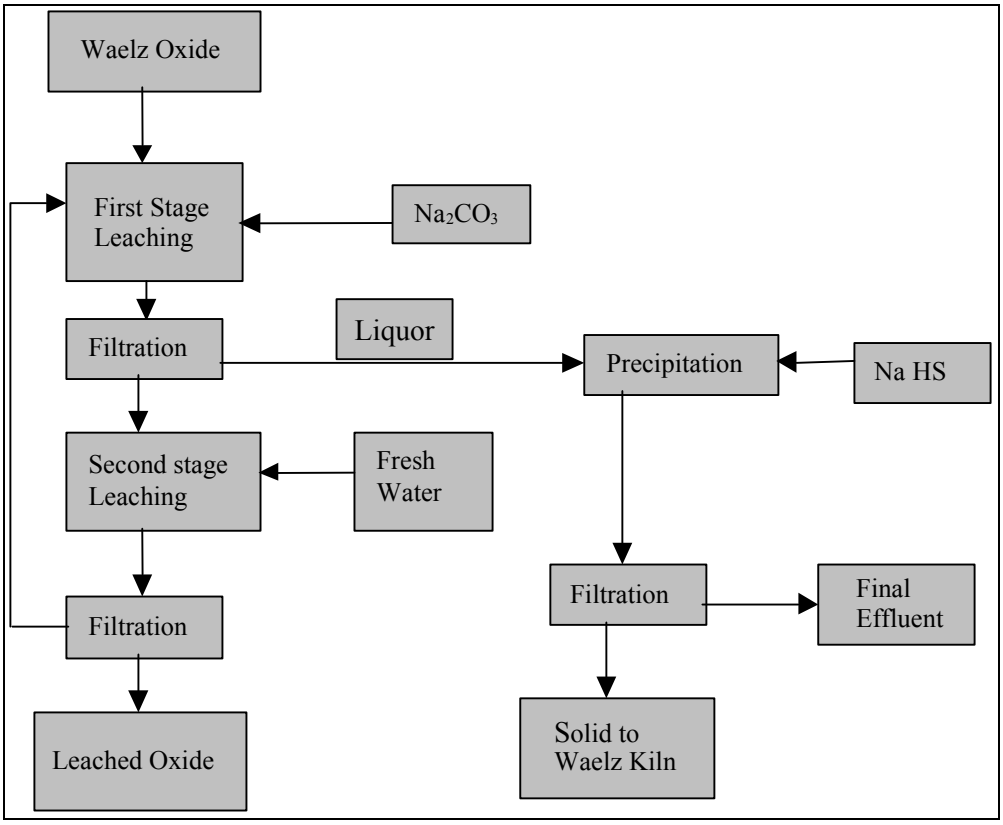


Figure 5.9: Waelz Oxide leaching process

5.1.6.3 Slag fuming processes

These processes are also used to recover zinc from residues. Electric arc furnace dust, most of the slags from lead smelting operations and other residues from zinc reduction contain lead and zinc that will be lost if they are not treated further. These materials may be fumed with a source of carbon such as coal, to recover lead and zinc and to raise heat from the process [tm 120 TU Aachen 1999].

Cyclone or converter type furnaces are used to raise the temperature above 1200 °C to volatilise the metals and then form the oxides that are then recovered from the gases in a filtration stage. The cyclone furnace is operated with oxygen enriched air but the converter is operated with sub-stoichiometric air. Excess heat is produced and this is recovered in a waste heat boiler and electricity is generated. The slag produced is used for construction purposes.

5.1.7 Melting and alloying processes for zinc

Melting and alloying are usually carried out in indirectly fired crucible furnaces or induction furnaces, temperature control is practised to ensure that zinc is not volatilised forming fume. The fuel is usually either gas or oil. The gas or oil burner can be located outside the crucible, which is encased in a combustion box, or inside the crucible as an immersion tube heater [tm 13, HMIP Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998].

In both cases, temperature control is critical, as the casting temperature must not exceed 450 °C for most alloy compositions to avoid metal loss by fuming.
Alloy additions are usually made as solids, but in certain operations molten aluminium is added from an adjacent melting furnace.

When alloys are made from impure raw materials, fluxes are needed to absorb the impurities. The standard flux used contains zinc chloride, magnesium chloride and sodium silico-fluoride. The use of this flux results in the emission of gaseous silicon tetrafluoride, which is removed by wet scrubbing. The tetrafluoride is decomposed to form hydrogen fluoride that is absorbed by the scrubbing medium.

5.1.8 Casting processes for zinc

Zinc is melted in electric furnaces and temperature control is practised to prevent fuming. The zinc bath is periodically skimmed to remove solids ('dross': zinc oxide and zinc chloride). A flux is often added to reduce the loss of zinc in the 'dross'. The dross can be recycled within the ISF or to the roaster in the electrolytic zinc process.

Metal is usually cast into permanent moulds that are commonly made of cast iron. Stationary or continuous conveyor casting machines are used.

Static moulds and conveyor casting machines are used to produce blocks and ingots. Continuous casting machines are used to produce rod for reduction to wire.

5.1.9 Production of zinc dust

Zinc dust is produced as a product for other industrial processes and as reagent for use during the leach liquor purification route. Molten zinc produced by the same techniques outlined above is sprayed under pressure through an atomising nozzle and is then rapidly cooled in an inert atmosphere to produce dust [tm 120 TU Aachen 1999]. Air, water or centrifugal atomisation of a stream of molten zinc can also be used to produce dust. The dust is removed in bag filter system and conveyed to the process or packaged.

5.1.10 Cadmium

5.1.10.1 Production of cadmium from lead and zinc processes

Cadmium is produced as a by-product from many of the metal recovery processes. The production of zinc and lead are the main sources [tm 120, TU Aachen 1999].

In the Imperial Smelting Furnace (ISF), cadmium is recovered via two separate routes. Some cadmium follows zinc and is eventually recovered as condensate from the second stage distillation. The balance is recovered from the flue dust from the gas cleaning section that precedes the sulphuric acid plant. It is leached with sulphuric acid and is then stripped from this liquor.

Cadmium cementate, recovered from the purification of zinc solutions are also refined hydro-metallurgically. In this process the cementate is leached in a sulphuric acid medium, the solution purified, and cadmium metal electro-won. The purified $ZnSO_4$ solution is returned to the main zinc circuit.

Cadmium is also recovered as cadmium chloride liquor by an ion exchange process. The liquor is directed to an immersed trommel with high-grade zinc strip that starts an exchange reaction and results in the production of cadmium sponge and zinc chloride liquor. The sponge, which can also be produced from sulphate solutions is melted with caustic soda (sodium hydroxide) flakes to remove remaining zinc and the product is cast and sold or if impure, sent to further cadmium refining. Cadmium can also be recovered as the carbonate and electro-winning techniques can be used to recover it.

In the cadmium refinery, cadmium from both routes is combined and distilled at high temperature. The condensate is cadmium containing approximately 1% zinc and the run-off is high grade zinc. The distilled cadmium is melted with caustic soda and sodium nitrate to remove residual zinc. Cadmium recovered from hydro-metallurgical routes is treated in a similar way but a vacuum distillation stage is also used.

5.1.10.2 Production of cadmium from batteries

The other main source of cadmium is from the recycling of Ni-Cd batteries. Several recycling initiatives exist and they supply batteries to the industry for automatic sorting and recovery. Ni-Cd batteries are first of all pre-treated thermally to remove plastic coatings and open the battery cases. The opened batteries are then heated in a closed retort to volatilise and then condense the cadmium, which is then cast into moulds. Nickel and iron residues are then recycled. Each of the process stages uses high quality extraction and abatement systems to remove dust, metals and VOCs such as dioxins. The process is dry and is isolated from the drainage system.

5.1.11 Production of other metals (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi)

Other metals are sometimes present in the concentrates that are used for zinc and lead production. They tend to be concentrated in the slags, drosses, flue dusts and residues produced during processing and these residues comprise the feed material for these metals.

Recovery processes can be complex and many are commercially confidential. The processes combine several techniques such as leaching, cementation, solvent extraction, chlorination, electro-winning and vacuum distillation. These techniques can be followed by zone refining and crystal growth techniques to produce ultra pure metals.

5.2 Present Emission and Consumption Levels

The main environmental issues of the zinc and lead industry are air and water pollution and the generation of hazardous wastes. The facilities generally have their own wastewater treatment facilities and wastewater recycling is usually practised. Many wastes are reused but the major item is leach residue that has a high environmental impact [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Some local aspects, like noise, are relevant to the industry. Due to the hazardous nature of some solid and liquid waste streams, there is also a significant risk for soil contamination.

The following tables give input and output balances for some lead and zinc plants in Europe.

Input	[t/a]	**Output**	[t/a]
Primary raw materials	125000	Zinc	100000
Secondary raw materials	125000	Lead bullion	35000
Coke	100000	Sulphuric acid	125000 - 200000
		IS furnace slag	70000
		Cadmium carbonate	n. a.

Table 5.3: Input and output data for an ISP plant (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Inputs	**[t/a]**	**Outputs**	**[t/a]**
Battery lead paste others	82000	Lead	90000
Lead concentrates	40000	Sulphuric acid	25000
Recycled flue dusts	34000	Slag	10000
Fluxes	3500	Mercury residue	20
Coal or coke	7100	Flue dust (recycled to the furnace)	34000
Oxygen	13300		

Table 5.4: Input and output data for the ISA Smelt furnace (lay out and preliminary data)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Input	**[t/a]**	**Output**	**[t/a]**
Lead-containing materials	130000	Lead bullion	90000
Fluxes (limestone, ...)	20000	Slag	50000
Nitrogen	12500	Sulphuric acid	60000
Oxygen	46000	Doré silver	250
Coal (dust)	12000	Calomel	2 – 5
Natural gas	1300	Zinc-cadmium carbonate	100 – 150

Table 5.5: Input and output data for the QSL plant (1997)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Input			Output		
Melting materials	*[t/t Pb]*	2.12	*Products*		
Battery scrap	[%]	63	Lead and lead alloys	[t/t Pb]	1
Other melting materials	[%]	21	Battery paste	[t/t Pb]	0.5
Bullion, scrap lead	[%]	16	Polypropylene compounds	[t/t Pb]	0.07
Reagents	[t/t Pb]	0.14	*Residues*		
Steel borings	[%]	46	Residual plastics	[t/t Pb]	0.10
Petrol coke	[%]	32	Slag	[t/t Pb]	0.23
Soda	[%]	22	*Others* Exhaust gases	[Nm³/t Pb]	70000
Others: Electric energy	[MWh/t Pb]	0.26			
Natural gas	[MWh/t Pb]	1.19			
PP chips (external)	[t/t Pb]	0.04			

Table 5.6: Input and output data for a battery recovery plant without de-sulphurisation (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Input			Output		
Melting materials	*[t/t Pb]*	1.41	*Products*		
Battery scrap	[%]	79.0	Lead and lead alloys	[t/t Pb]	1
Other melting materials	[%]	3.8	Sodium sulphate	[t/t Pb]	0.096
Bullion, scrap lead	[%]	16.6	Polypropylene chips	[t/t Pb]	0.051
Flue dust incinerator	[%]	0.6	*Residues*		
Reagents	[t/t Pb]	0.307	Residual plastics	[t/t Pb]	0.108
:- NaOH	[%]	49.8	Metallurgical slag	[t/t Pb]	0.18
Steel borings	[%]	9.4	*Others* Exhaust gases	[Nm³/t Pb]	37000
Petrol coke	[%]	17.6			
Soda	[%]	23.1			
Others Electric energy	[MWh/t Pb]	0.20			
Natural gas	[MWh/t Pb]	0.73			
Steam	[MWh/t Pb]	0.84			

Table 5.7. Input and output data for a battery recovery plant with de-sulphurisation (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Input	[t/a]	Output	[t/a]
Battery scrap	65000	Refined lead and alloys	28000
Battery plates	4000	Battery paste	32500
Scrap lead	6000	PP fine grains	2750
		Ebonite and separators	3500
		Slag	3300

Table 5.8: Input and output data for a battery recovery plant with paste removal (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Input	[per tonne lead bullion]	Output	[per tonne lead bullion]
Used batteries, dry	1100 kg	Lead bullion	1000 kg
Other lead scrap, waste	320 kg	Flue dusts	32 kg
Fluxes (limestone)	14 kg	Excess slag	50 kg
Coke (foundry coke)	109 kg	Return slag	500 kg
Other inputs (iron)	67 kg	Off-gas	18200 Nm^3
Lead carbonate (from flue dust treatment)	40 kg	Iron/lead matte	140 kg
Slag (return)	500 kg		
Oxygen	43 Nm^3		
Natural gas	15 Nm^3		
Electrical energy	107 kWh		

Table 5.9: Input and output data for a battery recovery plant with whole battery smelting (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Material	Description
Feed	Concentrates (50 - 55% Zn)
Products	Zinc (99.99%) Cadmium Sulphuric Acid
Waste	Goethite or Jarosite 30 - 40000 t/a Neutralised acid sludge (special waste or recirculated)
Intermediate Products	Pb/Ag residue 12000 t/a Cementates Neutral Leach Residue
Typical Production	Zn 100000t/a Sulphuric acid 175000 t/a Cd 300 t/a

Table 5.10: Typical data for a zinc electrolysis plant. Roast - Leach – Purification - Electrolysis [tm 102, DFIU Zn 1999]

Metal%	Zn Concentrate	Neutral Leach Residue *	Copper Cementate *	Pb/Ag Residue *	Jarosite **	Goethite **
Zn	53	16 - 27	5.9	5.8	2 - 6	4 - 9
Fe	7.3	15 - 35		9	20 - 32	31 - 43
Pb	1.6	3.6		10 - 25	< 2	< 2
S	32	3 - 11		4	10 - 13	2 - 5
Cu	0.6	0.3 - 2.4	55	0.1	< 0.2	< 0.3
Cd	0.24	0.1 - 0.3	0.3	0.2	< 0.1	< 0.1
Ag	0.016	0.036		0.115	< 0.01	< 0.01
SiO_2	1.7	4.0		12		
Note. *Composition, may vary depending on feed concentration and treatment. **Amounts depend on Fe content of the feed.						

Table 5.11: Typical composition of feed and products for a zinc electrolysis plant

Inputs	t/a	Outputs	t/a
Zn Residues (EAF dust etc)	90000	Waelz Oxide	33000
Coke Breeze	25000	Slag	70000
Silica Sand	13000	Kiln Gas (m^3/a)	30000
Sodium Carbonate	3300	Treated Water (m^3/a)	150000
NaHS (m^3/a)	11		
Industrial Water (m^3/a)	300000	Treated Oxide	30000
Natural Gas (Th 000/a)	7900	Zinc Content	19500
Electrical Energy MWh/a	5700		
Diesel Oil (m^3/a)	440		

Table 5.12: Input and output data for a Waelz kiln using a two stage oxide leaching process

Inputs	[t/a]	Outputs	[t/a]
Retort residue, dry	27700	Waelz oxide	17000
Zinc carrier, dry (EAF dust, ...)	33700	Slag	48200
Coke breeze	10800	*Clean gas [Nm³/h]*	*70000 – 90000*
Silica	7500		
Sweepings, rubble	2100		
Air [Nm³/h]	*5000 – 10000*		
Lime	1000		
Electrical energy [MWh/a]	*4620*		
Natural gas [Nm³/a]	*92000*		

Table 5.13: Input and output data for a Waelz plant (1996/97)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

5.2.1 Energy

The energy requirement for the different lead and zinc processes varies to a large extent. It depends on the quality of the feed and the products, the use of latent or waste heat and the production of by-products. The following two tables show the average energy requirements of the different processes.

Process	Electric kWh/t Pb	Coke kg/t Pb	Coal kg/t Pb	Nat Gas Nm^3/t Pb	Fuel Oil l/t Pb	O_2 Nm^3/t Pb	Iron kg/t Pb
Pb shaft furnace. Primary	180 - 300	150 - 225		50 - 70			120 - 170
Pb shaft furnace. Secondary	50	100 - 140		35	1		65 - 110
Rotary furnace Secondary with CX system and Na_2SO_4 production	160		60	65		90	30
QSL	*		100	20		330	
Kivcet	250*	105			25	450	
TBRC	450 - 550	40			30	140	
* Totally or partially covered by waste heat conversion							

Table 5.14: Energy requirement of various lead processes

Process	Energy related to: -	Electrical kW/h per t	Coke kg/t	Natural gas Nm^3/t
Zinc electrolysis	t zinc	4100		
ISF & NJ distillation	t zinc t Metal	1050 750	1100 785	220 160
Waelz kiln	t WO leached	200	850	20
Slag fuming	t slag	150	250	

Table 5.15: Energy requirement of various zinc processes

5.2.2 Emissions to air

The emissions can escape the process either as stack emissions or as fugitive emissions depending on the age of the plant and the technology used. Stack emissions are normally monitored continuously or periodically and reported.

The main emissions to air from zinc and lead production are: -

- sulphur dioxide (SO_2), other sulphur compounds and acid mists;
- oxides of nitrogen (NO_x) and other nitrogen compounds;
- metals and their compounds;
- dust.
- VOCs and dioxins.

Other pollutants are considered to be of negligible importance for the industry, partly because they are not present in the production process and partly because they are immediately neutralised (e.g. chlorine) or occur in very low concentrations. Emissions are to a large extent bound to dust (except cadmium, arsenic and mercury that can be present in the vapour phase) [tm 101, NL Zn 1998].

The sources of emissions from the process are: -

- roasting (Most emissions occur during unscheduled shutdown);
- other pre-treatment (battery breaking);
- transport and handling of material
- smelting and refining;
- leaching and purification;
- electrolysis;
- casting;
- sulphuric acid plant.

Component	Roasting sintering smelting	Leaching and purification	Electrolysis	Battery Breaking	Casting etc.	Sulphuric acid plant
Sulphur oxides	••*	•	•• (acid mist)	•	•	•••
Nitrogen oxides	•*				•	•
Dust and metals	•••*	•	•	•••	•••	
VOC and dioxins	•(••)**				•*	

Note. ••• more significant ……..• less significant.
*The direct emissions from the roasting or smelting stages are treated and/or converted in the gas cleaning steps and sulphuric acid plant; the remaining emissions of sulphur dioxide and nitrogen oxides of the sulphuric acid plant are still relevant. Fugitive or non-captured emissions are also relevant from these sources. Secondary smelting of battery paste is a source of SO_2.
** Dioxins and VOC may be present if secondary materials are used that contain dioxins or are contaminated with organic materials. VOCs may also be present during solvent extraction processes used for the production of Ga, Ge etc.

Table 5.16: Significance of potential emissions to air from lead, zinc and cadmium production

Besides process emissions, fugitive emissions occur. The major fugitive emission sources are [tm 101, NL Zn 1998]:

- dust from storage and handling of concentrates (10 t/y);
- leakage from roasters and smelters;
- dust from the exhaust gases of leaching and purification vessels (1 t/y);
- exhaust gases of cooling towers of the leaching and purification units (0.7 t/y);
- exhaust gases of cooling towers of the electrolysis process (08 t/y);
- dust from the exhaust gases of casting furnaces (1.8 t/y);
- miscellaneous (0.7 t/y).

Although fugitive emissions are difficult to measure and estimate there are some methods that have been used successfully (section 2.7). The following table gives some emission data based on the upgrading of a lead process from blast furnace to ISA Smelt [tm 102, DFIU Zn 1999] and illustrates the potentially high level of fugitive emission.

	Conventional plant (1990) [kg/a]			ISA Smelt plant (1997) [kg/a]			Reduction rate [%]		
Emissions	**Controlled**	**Fugitive**	**Total**	**Controlled**	**Fugitive**	**Total**	**Controlled**	**Fugitive**	**Total**
Lead	5236	19555	24791	911	540	1451	83	97	94.1
Cadmium	330	242	572	3.81	0.24	4.05	99	> 99	99.3
Antimony	151	309	460	25.8	1.77	27.52	83	> 99	94
Arsenic	77.6	141.5	219.1	4.03	1.55	5.58	95	99	97.5
Thallium	21.9	16.1	38	1.27	< 0.01	1.27	94	> 99	96.7
Mercury	16.7	0.4	17.1	0.87	< 0.01	0.87	95	> 97	95
Sulphur dioxide [t/a]	*7085*	-	*7085*	*140.4*	-	*140.4*	98	-	98
Note – Preliminary data for the ISA Smelt plant. Lead production 1990 - 96724t; 1997 - 86941t.									

Table 5.17: Significance of plant improvements on fugitive emissions

5.2.2.1 Sulphur dioxide and other sulphur compounds

The major sources of sulphur dioxide emission are fugitive emissions from the oxidation stages, direct emissions from the sulphuric acid plant and the emission of residual sulphur in the furnace charge. Good extraction and sealing of the furnaces prevents fugitive emissions and the collected gases from oxidation stages are passed to a gas cleaning plant and then to the sulphuric acid plant.

After cleaning, the sulphur dioxide in the gas from the sintering, roasting or direct smelting stages is converted to sulphur trioxide (SO_3). The efficiency generally lies between 95 to 99.8% depending on the sulphuric acid plant used (single or double absorption) and the concentration of sulphur dioxide in the input gas and its variation or stability. SO_2 concentrations in the off gas from 200 - 2300 mg/Nm^3 can be emitted. A very small amount of SO_3 is not absorbed and is emitted together with the SO_2. During start up and shut down there may be occasions when weak gases are emitted without conversion. These events need to be identified for individual installations, many companies have made significant improvements to process control prevent or reduce these emissions [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Lead sinter and some secondary raw materials contain residual sulphur and sulphates. It has been reported [tm 129, Madelin 1991] that 10% of the sulphur content of lead concentrate remains in the sintered material that is fed into the furnaces. Similarly, the sulphate content of battery scrap may be significant depending on the way it is pre treated and whether the paste is included. In most cases the sulphur is fixed in the slag or in other by-products. The extent of fixation depends on the fluxes used and the other metals associated with process, for example copper matte may be produced when Pb/Cu concentrates are treated together. Pb/Fe matte is produced under reducing conditions when iron turnings are added. In other cases SO_2 may be emitted and may need further treatment.

During electrolysis, emissions of aerosols (diluted sulphuric acid and zinc sulphate) takes place to the hall. These emissions leave the cell room via the (natural) ventilation or from the cooling towers. The emission is small compared with the emissions from the sulphuric acid plant but as they are in the form of an aerosol form, they can be dealt with in mist eliminators or dust abatement [tm 101, NL Zn 1998]. Some processes use coverings for the cells such as foam or plastic beads to reduce mist formation [tm 139, Finland Zn 1999]. One plant has been recently modified to improve roasting and to collect fugitive emissions from the whole of the process. Sulphur dioxide emissions were reduced from 3000 to 1200 g per tonne of metal produced. Emissions from other processes are shown below.

Process	Product	Total Metal Production Tonnes per year	Sulphur Dioxide produced g/t of Metal
Roasting & Electrolysis	Zinc	105000 to 235000	2500 to 5500
ISF and sinter plant.	Zinc + Lead	100000 Zn 45000 Pb	5000 - 9000
QSL	Lead	90000	1000
ISA	Lead	90000	7500
Battery – Whole	Lead	35000	7800
Battery – De Sulphurised Paste	Lead	35000 to 40000	1070 to 2000
Battery – paste excluded	Lead	35000	3200
Batteries + Extra Paste	Lead	10000	210 (FGD system)
Lead shaft furnace and sinter plant	Lead	110000 Pb	10000 – 45000
Batteries – MA process	Lead	33000	6600

Table 5.18: Sulphur dioxide production from several zinc and lead processes

Mists from battery breakers can also be responsible for similar emissions. Emissions from the smelters using battery-derived material contain SO_2, the concentration depends on whether the paste is smelted or is de-sulphurised first or is fixed with the slag. Typical figures are 50-500mg/Nm^3 [tm 102, DFIU Zn 1999].

5.2.2.2 Nitrogen oxides

The roasting and smelting stages are potential sources of nitrogen oxides (NO_x). NO_x may be formed out of nitrogen components that are present in the concentrates or as thermal NO_x. The sulphuric acid produced can absorb a large part of the NOx and this can therefore affect sulphuric acid quality. If high levels of NO_x are present after the roasting stages, treatment of the roasting gases may be necessary for reasons of product quality and environmental reasons. Other furnaces that use oxy-fuel burners can also show a reduction in NO_x. The range for all of the processes is 20 to 400mg/Nm^3.

5.2.2.3 Dust and metals

Dust carry over from the roasting and smelting processes are potential sources direct and fugitive emissions of dust and metals. The gases are collected and treated in the gas cleaning processes of the sulphuric acid plant. Dust is removed and returned to the process.

The gases leaving splash condensers in the ISF, from distillation columns and from the tapping points are also potential sources. Good extraction and abatement is needed at these points to prevent fugitive emissions. Slag treatment and quenching also gives rise to dust. The range of dust emissions from these captured sources is < 1 to 20 mg/Nm^3. The slags and drosses produced during the recovery of lead from batteries can contain Sb, when these residues become wet, there are potential emissions of stibine which is a poisonous gas.

Process	Product	Production (tonnes)	Zinc grams per tonne of metal	Pb grams per tonne of metal
Roasting	Zinc	130000 Zn	10	
Roasting	Zinc	215000 Zn	45	
Roasting	Zinc	235000 Zn	45	
Roasting	Zinc	105000Zn	11	
ISF and sinter plant	Zinc + Lead	100000 Zn 45000 Pb	30 - 90	5 – 40
QSL	Lead	90000 Pb	7.2	10 – 20
ISA Smelt	Lead	90000Pb	-	10 - 30
Battery – Whole	Lead	35000 Pb		< 15
Battery – De Sulphurised Paste	Lead	40000 Pb		10
Battery – De Sulphurised Paste	Lead	35000 Pb		5 - 25
Battery – Oxide paste sold	Lead	35000 Pb		5 - 25
Batteries + Extra Paste	Lead	10000 Pb		5 – 25
Battery – MA	Lead	33000	-	20
Lead shaft furnace and sinter plant	Lead	110000 Pb	< 20	60 - 130
Roasting	Zinc	21000 Zn	70	2

Table 5.19: Mass release of metals from some European processes (controlled emissions only)

De-aeration of vessels in the leaching and purification stages can emit dust and metals. Arsine can be emitted from the purification stages of zinc. Cadmium can be emitted from the distillation stages and the cadmium plants.

Emissions of aerosols takes place in the cell room and battery breakers and can contain metals. The range of mist and dust emissions from these sources is 0.1 to 4mg/Nm^3.

The melting, alloying, casting and zinc dust processes are potential emission sources of dust and metals. The range of dust emissions is reported to be 200 to 900mg/Nm^3 in the crude gas [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Fume collection and abatement systems are used and cleaned gas values are below 10mg dust/Nm^3 [tm 102, DFIU Zn 1999].

Metals are associated with the dusts emitted, approximately 50% is zinc. Cadmium and lead are not present when pure zinc is melted, alloyed and cast.

5.2.2.4 VOCs and dioxins

The formation of dioxins in the combustion zone and in the cooling part of the off-gas treatment system (de-novo synthesis) may be possible in some processes particularly if plastic components are included in the secondary materials that are fed into a process. Dioxins have also shown to present in some dusts from Waelz kilns treating EAF dust.

5.2.3 Emissions to water

Metals and their compounds and materials in suspension are the main pollutants emitted to water. The metals concerned are Zn, Cd, Pb, Hg, Se, Cu, Ni, As, Co and Cr [tm 26, PARCOM 1996; 28, WRC 1993 tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Other significant substances are fluorides, chlorides and sulphates.

- metals;
- materials in suspension;
- chlorides, fluorides, sulphates.

Possible wastewater streams are:

- Waste water from wet scrubbers;
- Waste water from wet electrostatic precipitators;
- Waste water from the mercury-removal step;
- Wastewater from battery breaking and classification stages;
- Wastewater from slag granulation;
- Wastewater from various hydro-metallurgical processes;
- Anode and cathode washing liquid effluent;
- Sealing water from pumps;
- General operations, including cleaning of equipment, floors, etc.;
- Discharge from cooling water circuits;
- Rainwater run-off from surfaces (in particular storage areas) and roofs.

Wastewater from the gas cleaning of the smelter and fluid-bed roasting stages are the most important sources. Other sources are the process effluent from electrolysis, battery breaking and cleaning plus miscellaneous sources.

5.2.3.1 Waste waters from abatement plant

Generally wet gas cleaning systems operate with liquid recycling. A monitored bleed keeps suspended solids and dissolved salts within certain defined limits. The bleed is either treated separately or in an integrated water treatment plant to remove solids and dissolved species before discharge. The destination of the separated material depends on the origin of the wastewater.

Wet scrubbers after the roasting process are operated with a SO_2-saturated acidic solution. The scrubber removes fluorides, chlorides, most mercury and selenium and the some particles that pass the mechanical gas treatment. To avoid the build up of contaminants, some liquid needs to be bled continuously from the scrubber. Dissolved SO_2 is removed during treatment prior to the discharge.

Wet electrostatic filters will also produce an acidic scrubber liquid. This is recycled after filtering. Some liquid needs to be bled from this circuit to remove build up of contaminants. This bleed liquor is treated and analysed before discharge [tm 101, Personal Discussions 1998].

The mercury-removal step involves a gas-liquid contact tank in which the liquid contains a reagent that combines with mercury and removes it. Mercury chloride ($HgCl_2$) is frequently used and reacts with metallic mercury from the gas to form a solid Hg_2Cl_2-precipitate (so-called "calomel"). The relatively clean liquid is discharged as wastewater for further treatment. The solid Hg_2Cl_2 is sold for mercury recovery or treated to produce mercury chloride again. The following table provides an indication of the composition of the gas cleaning liquids before treatment.

Component	Concentration (dissolved)	Composition of Suspended solids
Solids		250 – 1500 mg/l
Sulphate Chloride Fluoride	13 – 25 g/l 1.3 - 1.8 g/l 0.3 - 0.5 g/l	
Mercury Selenium Arsenic Zinc Cadmium Lead	0.1 - 9 mg/l 0.1 - 50 mg/l 5 – 95 mg/l 0.1 - 2.5g/l 1 – 95 mg/l 1 – 13 mg/l	5 – 30% of suspended solids 10 – 60% of suspended solids < 0.05% of suspended solids 2 – 6% of suspended solids 5 – 50% of suspended solids

Table 5.20: Typical gas cleaning effluents

5.2.3.2 Battery recovery

The battery breaking and washing stages produces an effluent which is acidic and contains lead and other metals in suspension and solution. This effluent is neutralised and the water is recycled in the process. If possible the acid is used elsewhere. A portion is usually bled from the system to control dissolved salts.

These processes also produce contaminated surface water and consequently this water is also treated and reused. It is common practice to discharge a bleed of this sealed water circuit after further treatment and analysis. Road and surface contamination is minimised by frequent wet cleaning of roads, hard standing areas and lorries and by good practice in cleaning up spillages.

The quality and quantity of wastewater depends on the process used, the composition of the raw materials that are used in the process and the practices used by the operators. The reuse of process and rainwater is common.

5.2.3.3 Electrolyte bleed effluent

Electrolyte may be bled from the cells to control the build up of impurities e.g. magnesium, that may have a detrimental impact on the operation of the electrolytic cells. For zinc production, the flows in the electrolytic cells belong to the same (closed) water circuit as the leaching and purification stages. The sulphuric acid formed during electrolysis is fed to the leaching process and the remaining liquid is purified and fed to the electrolysis [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

The effluent bleed of the electrolytic-leaching-purification circuit is strongly acidic and contains high concentrations of zinc and suspended solids. The volume of the bleed depends strongly on the composition of the zinc concentrates that are used in the roasting. Components that tend to build up in the circuit, especially magnesium, will determine the bleed flow and the treatment required.

5.2.3.4 Miscellaneous sources

The electrodes used during the electrolysis need to be rinsed periodically to remove deposited material upon the surface. Manganese dioxide is formed on the surface of the anodes by the reaction of oxygen with dissolved manganese. After rinsing of the anodes, the manganese is separated from the rinse water for external re-use.

	Effluent	Flow	Main components [mg/l]					
Process	**[m³/a]**	**[m³/h]**	**Pb**	**Cd**	**As**	**Zn**	**Ni**	**COD**
Electrolysis		40 - 200	0.01 - 0.5	0.001 - 0.3		0.01 - 6.0		
ISP		380 - 420	0.05 - 0.5	0.005 - 0.035	0.005 - 0.1	0.05 - 1.0		
Waelz Kiln with Oxide Leaching Plant	150000	25	< 0.2	< 0.15	< 0.5	< 3.0	< 2.0	
Waelz Kiln	60000	9 - 10	0.3 - 0.5	0.05 - 0.2		0.8 - 1.0		
CX + Rotary Furnace	190000	12.7	0.12 - 1.4	0.06 - 0.09	0.05 - 0.5	0.14 - 1.6	0.1 - 0.7	13 - 225
MA + Rotary Furnace	124000		0.02	0.07	< 0.0005	0.27	0.09	
Whole battery	150000	40	0.4	0.01	< 0.001	0.01	< 0.05	96
Shaft Furnace	17000		< 0.2	< 0.1		< 0.3		
QSL	90000	10	0.1	< 0.05	< 0.05	0.3	< 0.05	20
CX + Rotary Furnace + Pb refinery	46800		0.3	0.03	0.037			83
Ausmelt	110000	13	0.01 - 0.09	0.001 - 0.01	0.001 – 0.1	0.01 - 0.2		50 – 200

Table 5.21: Typical wastewater analyses

Cathodes are cleaned after removal of the zinc or lead sheets. The anode and cathode washing liquid effluents are acidic and likely to contain copper, zinc, lead and suspended solids [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Process unit	Operation/source	Use/treatment options
General	Rain water from roads, yards, roofs Wet cleaning of roads Cleaning of lorries, ...	Waste water treatment plant/reuse Waste water treatment plant Recirculation, waste water treatment plant
Battery separation	Spills	Used for the desulphurisation/waste water treatment plant
Paste desulphurisation	Spills	Used in the desulphurisation process/waste water treatment plant
Smelting and melting operation	Cooling water from furnace, machinery and equipment	Recirculation
Slag granulation	Wet ESP effluent Granulation water	Recirculation, waste water treatment plant Recirculation
Gas cleaning system	Condensate from gas cooling, wet ESP Condensate from mercury removal Leakage	Removal of suspended dusts and reuse as feed, waste water treatment plant After mercury removal to waste water treatment plant Recirculation
Sulphuric acid plant	Cooling water equipment Leakage	Recirculation Waste water treatment plant
Cadmium plant	Solution after cadmium removal Leakage	Waste water treatment plant Either to cadmium removal or waste water treatment plant
Feed storage	Surface water (rain/wetting)	Waste water treatment plant
Sinter plant	Scrubber (sinter fine cooling)	Waste water treatment plant
Roast gas cleaning	Wet gas cleaning	Waste water treatment plant
Cadmium leaching	Cadmium leaching	Waste water treatment plant
IS furnace	Gas cleaning Gas cleaning coke heating chamber	Waste water treatment plant; recirculation Recirculation
Slag granulation	Granulation waste water	Recirculation, waste water treatment plant
Roasting/roast gas cleaning	Wet cleaning of roast gases	Waste water treatment plant
Leaching	General operations including wet gas cleaning	Return to leaching
Purification	General operations	Return to leaching
Electrolysis	Cleaning of cells, anodes and cathodes	Return to leaching
All process units	Maintenance	Waste water treatment plant
Waste water treatment plant	Effluent treatment	Reuse for certain applications/discharge

Table 5.22: Summary Table of Potential Wastewater Sources and Options

Cooling water from the granulation of slag is usually re-circulated in a closed circuit system.

5.2.4 Process residues and wastes

The production of metals is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are listed below.

Solid residues derived from various process and abatement stages may have one of three possible destinations.

- Recycling in or upstream of the process;
- Downstream treatment to recover other metals;
- Final disposal, if necessary after treatment to ensure safe disposal.

The following solid waste arisings are significant: -

The electrolytic production of zinc is one of the main sources of solid waste in the non-ferrous industry. Relatively large quantities of iron based solids are generated by the leaching process. Jarosite and goethite are classified as hazardous waste because of the content of leachable of elements such as Cd, Pb and As. The leaching and purification processes and electrolysis of zinc and the refining stages of lead also generate other metal rich solids. These are usually rich in a specific metal and are recycled to the appropriate production process.

The ISF or direct smelting furnaces are also significant sources of solid slags. These slags have been subjected to high temperatures and generally contain low levels of leachable metals, consequently may then be used in construction.

Solid residues also arise as the result of the treatment of liquid effluents. The main waste stream is gypsum waste ($CaSO_4$) and metal hydroxides that are produced at the wastewater neutralisation plant. These wastes are considered to be a cross-media effect of these treatment techniques but many are recycled to pyrometallurgical process to recover the metals.

Dust or sludge from the treatment of gases are used as raw materials for the production of other metals such as Ge, Ga, In and As etc or can be returned to the smelter or into the leach circuit for the recovery of lead and zinc.

Hg/Se residues arise at the pre-treatment of mercury or selenium streams from the gas cleaning stage. This solid waste stream amounts to approximately 40 - 120 t/y in a typical plant. Hg and Se can be recovered from these residues depending on the market for these metals.

5.2.4.1 Leaching residues

The production of iron based solids (goethite, jarosite or hematite) accounts for the greatest volume of waste depending on the process used. The composition is shown in the following table [tm 101, NL Zn 1998].

Process	Fe%	Zn%	Pb%	Cu%	Cd%
Hematite (with integrated direct leaching)	65 - 67	< 0.2	< 0.01	< 0.02	< 0.01
Hematite (without direct leaching)	59	1	0.01	0.02	0.02
Goethite	40 - 42	5 - 9	< 2	< 0.3	< 0.1
Para-goethite	40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Conventional jarosite	20 - 30	2 - 6	0.2 - 6	< 0.2	0.05 – 0.2
Low contaminant jarosite	32	0.3	0.1	0.2	0.001
Dor jarosite	26	1	4	0.08	0.05

n.a. = not available

Table 5.23: Example compositions of different types of residues [tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Typically, these residues account for: -

- Jarosite - 0.35 to 0.80 tonnes per tonne of zinc produced.
- Goethite - 0.3 to 0.35 tonnes per tonne of zinc produced.
- Haemetite – 0.2 tonnes per tonne of zinc produced.

Haemetite processes have been unable to compete in economic terms as the process is significantly more complex and expensive to operate. In addition, haemetite has not proved to be acceptable as a raw material in other industries.

There are still some leachable metals in slurry after filtering and washing. The residue can be treated to a less leachable form with neutralisation and sulphide treatment. The disposal of these residues can be considerable cost as specially constructed, lined ponds or isolated areas are used to contain the material. Particular care is taken about leakage and these ponds have a major need to monitor groundwater [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. There is a significant cross media effect compared to processes that are capable of producing an inert residue.

As reported earlier in 5.1.5.2, leaching residues can be treated in ISF or Waelz Kiln.

Pyrometallurgical treatment of these residues is also practised in Korea to produce a non-leachable slag and recoverable metal oxides [tm 41 & 43, Ausmelt 1997], problems with contaminant build up have been reported [Zn Expert response to 1st Draft, 1998]. Other developments are reported in Emerging Techniques.

5.2.4.2 Pyrometallurgical slags and residues

Slags from the Blast Furnace, ISF, Direct Smelting and Waelz kiln processes usually contain very low concentrations of leachable metals. They are therefore generally suitable for use in construction [tm 102, DFIU Zn 1999]. The slag output is between 10 and 70% of the weight of the metal produced dependant on the raw materials used.

Slags from the battery processing plants account for 13 to 25% of the weight of lead produced. They may be suitable for construction uses depending on the leachability of the metals they contain. The leachability is influenced by the fluxes used and the operating conditions [tm 102, DFIU Zn 1999]. The use of sodium based fluxes (Na_2CO_3) to fix sulphur in the slag causes an increase in the quantity of leachable metals. These slags and drosses from battery recovery

processes can contain Sb. This is normally recovered but storage in damp conditions can cause the emission of stibine.

A number of standard leachability tests are used by Member States and these are specific to the Country in question.

Component	Eluate (according to DEVS4) [mg/l]
Zn	0.02 - 0.1
Pb	0.005 – 0.1
As	0.001 - 0.02
Fe	0.05 - 0.2
Cu	< 0.001 – 0.05
pH	7 – 11

Table 5.24: Eluate values of granulated IS furnace slag
[tm 102, DFIU Zn 1999]

	Eluate (according to DEVS4)
Component	**Waelz slag (mg/l)**
Zn	0.05
Pb	0.02
As	0.008
Cr_{tot}	0.002
Ni	0.005
Fe	0.5
Cu	0.05
F	1
Cl	5
pH	9.9

Table 5.25: Eluate values for acidic Waelz slag
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Component	Eluate (according to DEVS4) (mg/l)
As	0.05
Cd	0.001
Cu	0.005
Pb	0.02 – 0.2
FeO	< 0.05

Table 5.26: Eluate values for slag from QSL process
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Refining step	Solid output	Use/treatment options
Drossing/de-copperising	Copper dross	Further processing to recover copper and lead
Softening (Harris process/oxygen softening)	Harris slags Antimony slag	Hydrometallurgical treatment for metal recovery Pyrometallurgical treatment for metal recovery
De-silvering	Zinc-silver crust	Recovery of noble metals
De-zincing	Zinc metal	Reuse for de-silvering
De-bismuthising	Bismuth crust	Recovery of bismuth
Removal of alkali metals and alkaline-earth metals	Mg-Ca oxide dross	Internal recycling as flux
Finishing	Caustic dross	Internal recycling

Table 5.27: Solid Material from the refining of lead bullion

The drosses and solids, removed during the zinc and lead melting and refining stages, contain metals that are suitable for recovery.

5.2.4.3 Other materials

The battery processing plants also produce polypropylene from the crushed battery cases. The total plastic content accounts for 11 to 20% of the weight of lead produced [tm 102, DFIU Zn 1999]. There are a number of plastics fabricating plants designed specifically for this material and they produce granular polypropylene for the automobile industry. Effective washing of the polypropylene fraction and separation of other plastic components such as ebonite or PVC is essential to produce products within specification.

The following tables show the use or treatment options for the residues produced by several processes.

Production step	Product or residue	Quantity kg/t Zn	Use or treatment option
Leach/electrolysis.			
Roaster/sulphuric acid plant	Sulphuric acid Steam Hg-product Acid sludge	1750 2000 0.3 - 0.8 < 0.5	Sale Energy conversion Sale Controlled disposal or back to roast
Leaching plant	Neutral leach residue Goethite or Jarosite PbAg-concentrate Final residue if Pb/Ag conc. removed	500 - 600 300 - 650 40 - 120 150	To ISF, Waelz kiln or hot acidic leach Controlled disposal Ag recovery Controlled disposal
Purification	Cadmium Cu-cementate	2 - 4 up to 10	Sale Sale
Wastewater treatment	Precipitated. Sludge	10*	Disposal or to Pb-/Zn-smelter
ISF			
Sinter plant/sulphuric acid plant	Acid sludge Hg-product Flue dust Sulphuric acid	0.25 0.15 200 1300	Controlled disposal Depending on composition, sale or to controlled disposal To Cd-plant Sale
Cadmium plant	Cadmium carbonate Thallium sulphide Leach residue	18 0.25 180	Sale Controlled disposal To sinter plant
Imperial Smelting Furnace	ISF slag	600 - 900	Sale or controlled disposal**
Waste water treatment	Precipitated sludge	30	Recycled to sinter plant
New Jersey Distillation			
Liquation	Lead Hard zinc	15*** 25 - 50***	To Pb refining or ISF Return to ISF
As-removal	Dross	< 1 – 5*	Return to ISF
Waste gas treatment	Flue dust	10	Return to sinter plant

Note. *estimated value ** depending on quality and regulations. *** amount may vary with the feed.

Table 5.28: Residues from zinc processes
[tm 120, TU Aachen 1999]

Production step	Product or residue	Quantity kg/t Pb	Use or treatment option
Slag fuming plant			
Slag fuming	Slag Matte Steam	700 2.5 - 25 2500	Water resistant construction material To Cu-smelter Energy conversion
Battery process – short rotary			
Physical treatment of batteries	Na_2SO_4 (CX) Battery paste (MA) Polypropylene Residual plastics	140 500 70 - 80 100 - 130	Sale To primary smelter Sale Disposal or incineration
Smelting	Slag Flue dust	150 - 200 25 - 60	Disposal After treatment back to Pb – smelter
Refining	Dross	60 - 90	To primary smelter
Waste water	Precipitated sludge		Return to smelter
Battery process – blast furnace			
Feed preparation	Spent acid	100	External use or neutralisation
Shaft furnace	FePb Matte Slag Flue dust	< 150 50 500 < 50	Sale to primary PbCu-smelter Road construction Return slag External/internal recycling
Refining	Dross	80	Sale to metal recovery
Primary lead shaft furnace			
Sinter machine H_2SO_4-plant	Flue dust Return sinter H_2SO_4 Calomel Acid sludge	up to 100 up to 3000 600	After Cd-leach return to sinter-machine Return to sinter-machine Sale Sale or to controlled disposal
Cd-plant	CdZn precipitate		Sale
Shaft furnace	Slag Flue dust	500 + 600 return up to 80	 Return to sinter-machine
Waste water treatment	Sludge	3	Partly return to sinter-machine

Table 5.29: Residues from lead processes
[tm 120, TU Aachen 1999]

Production step	Product or residue	Quantity kg/t Pb	Use or treatment option
Kivcet process			
Smelter	Slag Flue dust I Flue dust II Steam	700 110 100 1300	Controlled disposal Return to smelter To zinc-Leach Energy conversion
H_2SO_4-plant	H_2SO_4 Calomel Acid sludge	1100 < 0.10 0.5	Sale Sale Controlled disposal
Water treatment	Sludge		
Kaldo process			
TBRC (Kaldo)	Slag Flue dust Steam	350 160 700	To fuming Return to smelter Energy conversion
H_2SO_4plant	H_2SO_4 Calomel Acid sludge	500	Sale
Water treatment	Sludge		
QSL process			
Smelter	Slag Flue dust Steam	440 60 1300	Road construction Return to smelter After Cd-leach Energy conversion
H_2SO_4 plant	H_2SO_4 Calomel Acid sludge	720 0.02 - 0.05 0.5	Sale Sale Return to smelter
Cd-plant	CdZn-precipitate	1.1	Sale
Water treatment	Sludge		Return to smelter
ISA Smelt/Ausmelt furnace			
Smelter	Prim. Slag Final slag Flue dust Drosses ZnO-dust Steam	600 275 250 125 50	Return to smelter* Return to smelter or to leaching plant Return to smelter* To zinc-smelter Energy conversion
H_2SO_4-plant	H_2SO_4 Acid sludge Hg-precipitate	350 < 1 0.2	Sale Return to smelter Calomel-production
Dust leaching	CdZn-precipitate Lead residue	1.1 40	To zinc-smelter Return to smelter
Water treatment	Sludge	< 5	Return to smelter

Note. * Special campaigns for slag reduction.

Table 5.30: Residues from direct smelting lead processes [tm 120, TU Aachen 1999]

5.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflussen die Art, wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Die Steuerung der Ofenbetriebsparameter und die Vermeidung diffuser Emissionen aus Öfen sowie den Abstech- und Gießprozessen, sind ebenso relevant. Techniken aus anderen Branchen sind ebenfalls anwendbar, insbesondere die, die sich auf die Anwendung einer die Schwefelrückgewinnung beziehen.

Im Einzelfall sind die geeigneten Techniken stark durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe bestimmt. Insbesondere die Sorte und Schwankungen der Konzentrate oder der Sekundärrohstoffe und deren Metallgehalte können entscheidend für die Auswahl des Prozesses sein. Einige Betriebe haben eine zugehörige Rohstoffbezugsquelle, aber die Mehrzahl der Anlagen in Europa kaufen die Konzentrate auf dem freien Markt und müssen sich deshalb eine gewisse Flexibilität zur Verarbeitung verschiedener Rohstoffe bewahren. In diesem Zusammenhang spiegelt der Standard der weltweit industriell eingesetzten Erfassungs- und Reinigungssysteme lokale, regionale oder weiträumige Umweltqualitätsstandards wider. Ein direkter Vergleich der Umweltschutzleistung der Prozesse ist deshalb schwierig. Dennoch ist es möglich, zu beurteilen, wie ein bestimmter Prozess im Vergleich mit geeigneten, modernen Reinigungseinrichtungen abschneidet [tm210, Copper Expert Group 1999].

Die oben beschriebenen Prozesse werden für eine große Bandbreite an Rohstoffen unterschiedlicher Quantität und Zusammensetzung angewendet und repräsentieren die weltweit eingesetzten Prozesse. Die Techniken wurden durch die Firmen der Branche unter Beachtung dieser Schwankungen weiterentwickelt. Die Auswahl eines pyrometallurgischen oder hydrometallurgischenVerfahrens wird durch die eingesetzten Rohstoffe, deren Quantität und Begleitstoffe, den Erzeugnissen sowie den Kosten von Recycling- und Reinigungsvorgängen bestimmt [tm 120 TU Aachen 1999]. Diese Aspekte sind deshalb anlagenspezifisch. Die oben ausgeführten Basisverwertungsprozesse stellen deshalb dann zu berücksichtigende Techniken für Verwertungsprozesse dar, wenn die geeigneten Reinigungsstufen eingesetzt werden. Die zu berücksichtigenden Techniken für Erfassungs- und Abgasreinigungsstufen und anderer Aspekte der Prozessdurchführung und –überwachung werden in Abschnitt 2.6, 2.7 und 2.8 behandelt.

5.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen

Einsatzstoffe sind Konzentrate, Sekundärrohstoffe, Schmelzmittel und Brennstoffe. Weitere wichtige Stoffe sind die Produkte, Schwefelsäure, Schlacken, Schlämme und Prozessrückstände. Wichtige Aspekte sind die Vermeidung des Austritts von Staub und feuchten Materialien, die Erfassung und Behandlung von Staub und Flüssigkeiten sowie die Überwachung der Betriebs- und Einsatzstoffkenngrößen der Umschlag- und Beschickungsprozesse. Die spezifischen Aspekte dieser Gruppe sind:

Die potentiell staubenden Eigenschaften einiger Konzentrate und Schmelzmittel bedeuten, dass in diesen Fällen ggf. geschlossene Lagerungs-, Umschlags- und Behandlungssysteme anzuwenden sind. Staubbildung bei einigen Brechvorgängen führt dazu, dass bei diesem Prozess eine Erfassung und Reinigung der Abgase erforderlich sein kann. Ebenso kann für das

Wasser aus der Schlackegranulation ein Behandlung, z.B. Absetzen oder andere Verfahren, vor dem Ableiten notwendig sein.

Konzentrate werden mit Schmelzmittel gemischt, um eine möglichst konstante Beschickung zu erreichen. Deshalb ist es übliche Praxis die Konzentrate zu beproben und zu analysieren und die individuellen Konzentrate separat zu lagern, um so eine optimale Mischung für den Schmelzprozess einstellen zu können.

Die Herstellung von Einsatzstoffmischungen aus Dosiersilos erfolgt unter Verwendung von Bandwaagen oder anderen Gewichtsabnahmemesssystemen. Die abschließende Mischung und Vergleichmäßigung kann in den Mischern, Pelletierern oder im Förder- und Messsystem stattfinden. Geschlossene oder pneumatische Fördersysteme werden für staubende Materialien eingesetzt. Heissgastrommel- oder Dampfschlangentrockner können eingesetzt werden, falls der Prozess trockene Einsatzstoffe erfordert. Vorausgesetzt der Wärmehaushalt ermöglicht es, verwenden Dampfschlangentrockner die Abwärme aus anderen Prozessstufen. Deshalb hängen die Auswahl von Trockner und zugehöriger Staubabscheider von anlagenspezifischen Bedingungen, wie die gesicherte Dampfversorgung, ab. In dieser Prozessstufe erreichen Gewebe- oder keramische Filter eine bessere Staubabscheidung als Elektrofilter.

Im Prozess erzeugte Säure kann in doppelwandigen Tanks oder Tanks innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen gelagert werden. Die Behandlung von Säureschlämmen der Schwefelsäureanlage und schwachen Säuren aus dem Wäscher hängt von lokalen Betriebs- oder Beseitigungsanforderungen ab, sofern es nicht eine lokale Verwendung für diese Stoffe gibt.

Schlämme und andere metallhaltige Rückstände, die für die Verwertung außerhalb der Anlagen bestimmt sind, sollten in Fässern oder anderen für das Material geeignete Weisen gelagert werden. Während des Prozesses anfallende Schlämme, deren Beseitigung auf dem betriebseigenen Gelände beabsichtigt ist, sollten möglichst von Zink und anderen Metallen freigewaschen und soweit wie möglich entwässert werden. Beseitigungseinrichtungen sollten vollkommen geschlossen und leckagegeprüft sein; sie sind Gegenstand lokaler Überwachung und Vorschriften. Wasser aus den Schlammbeseitigungseinrichtungen kann in den Prozess rückgeführt werden.

Es werden unterschiedliche Sekundärrohstoffe eingesetzt, die im Bereich von Feinstäuben bis zu großen, losen Einzelstücken liegen. Der Metallgehalt schwankt bei jeder Rohstoffsorte ebenso wie der Gehalt an anderen Metallen und Verunreinigungen. Batterien sind ein übliches Ausgangsmaterial für Blei und können Säure enthalten. Bei der Lagerung und dem Umschlag müssen deshalb die Säuregehalte und eventuell gebildete Säurenebel beachtet werden. Nickel-Cadmium-Batterien sind gewöhnlich trocken. Falls andere Batterien verarbeitet werden, kann Elektrolyt auslaufen. Dies ist bei den eingesetzten Lager- und Separationsmethoden zu berücksichtigen. Die Techniken zur Lagerung, zum Umschlag oder zur Vorbehandlung variieren deshalb in Abhängigkeit von der Stoffgröße und dem Ausmaß an Verunreinigungen. Diese Faktoren variieren von Anlage zu Anlage und die in Kapitel 2.4 diskutierten Techniken werden auf einer anlagen- und materialspezifischen Grundlage angewendet. Die dieser Metallgruppe zugehörigen anlagenspezifischen Aspekte sind:

- Die Lagerung der Rohstoffe hängt von der Art der vorstehend beschriebenen Materialien ab. Feine, staubende Materialien werden dicht verpackt oder in geschlossenen Gebäuden gelagert. Sekundärrohstoffe mit wasserlöslichen Inhaltsstoffen werden überdacht gelagert. Nicht staubende, unlösliche Materialien (außer Batterien) können als offene Halden und große Gegenstände individuell im Freien gelagert werden.
- Vorbehandlungsstufen werden häufig zum Sintern eingesetzt oder um Gehäuse oder Beschichtungen zu entfernen und um andere Metalle abzutrennen. Der Einsatz von Anlagen zum Mahlen oder Zerkleinern erfolgt mit guter Stauberfassung und –abscheidung. Der anfallende Feinstaub kann weiter aufbereitet werden, um andere Metalle zu gewinnen. Pneumatisch- oder dichtetrennende Verfahren werden dazu eingesetzt.

- Feinstäube werden so umgeschlagen und gelagert, dass keine Staubemissionen auftreten. Um eine konstante Beschickung des Ofen sicherzustellen, werden sie häufig vermischt und agglomeriert.

Materialien	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Primärrohstoffe				
Kohle oder Koks	Überdachte Lagerboxen, Silos	Abgedeckte Fördereinrichtungen, falls nicht staubend. Pneumatisch		
Flüssigbrennstoff und andere Öle	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitsleitungen oder manuelles System		
Schmelzmittel	Komplett umschlossen (Silo)	Geschlossene Fördereinrichtungen mit Stauberfassung. Pneumatisch	Mischen mit Konzentraten oder anderen Stoffen	
Konzentrate	Komplett umschlossen	Geschlossen mit Stauberfassung. Geschlossene Fördereinrichtung oder pneumatisch	Mischen mittels Fördereinrich-tungen. Trocknen oder Sintern	
Sekundärrohstoffe				
Feinstaub	Komplett umschlossen oder in Fässern	Geschlossene Fördereinrichtung oder pneumatisch		Staub aus dem Elektrolicht-bogenofen
Grobstaub (Rohstoffe oder granulierte Schlacke)	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Stückige Rohstoffe oder Schlacke	Offen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände	Offene oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Batterien - Blei Säure - Ni/Cd	 ÜberdachteLagerung Dichte Fässer oder Behälter	 Mechanisches Beladegerät und Fördereinrichtung. Mechanisches Beladegerät und Fördereinrichtung	 Brechen oder Zufuhr als Ganzes Kunststoffent-fernung und Pyrolyse	Sammeln der Säure. Wieder-verwendung, falls möglich . Abtrennung von Fe und Ni
Produkte and Rückstände				
Säuren: - Abfallsäure Produktsäure	 Säurebeständ. Tanks. Säurebeständ. Tanks		 Einsatz im Prozess oder Neutralisation, Verkauf	
Produkte -Kathoden, Barren und Ofensau - Staub	Überdachte Betonfläche. Fässer oder Säcke	Mechanisches Beladegerät		
Prozessrückstände zur Verwertung	Überdacht oder komplett umschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system Potential von Sb und As zu hydrolysieren
Abfälle zur Entsorgung	Überdachte oder komplett umschlossene Lagerboxen oder dichte Fässer, je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 5.31: Lagerung, Umschlag und Vorbehandlungsmethoden für Blei, Zink und Cadmium

- Sintern dient der Aufbereitung der Konzentrate für einige Schmelzprozesse. Druckschicht- (Aufstrom) und Saugzugsinterverfahren (Abwind) können eingesetzt werden und eine jüngste Weiterentwicklung eines Stahlbandsinterprozesses kann geeignet sein. Die Erfassung der Rauche/Dämpfe und Abgase ist wichtig. Das Druckschichtsintern (Aufstrom) bietet Vorteile beim Erfassen der Rauche/Dämpfe. Die Abgase enthalten Schwefeldioxid. Im weiteren Prozess muss es gereinigt und das Schwefeldioxid verwertet werden. Der Schwefeldioxidgehalt ist gewöhnlich niedrig und schwankt; dies beeinflusst die Auslegung der Schwefelsäureanlage.
- Zinkkonzentrate werden vor der hydrometallurgischen Verarbeitung geröstet. Wirbelschichtröster werden allgemein eingesetzt. Sie benötigen eine gute Austrags- und Erfassungssysteme für das Röstgut. Die Abgase werden in einem integrierten Abgasreinigungssystem und Schwefeldioxidverwertungsprozess behandelt.

5.3.2 Primärbleischmelzprozesse

Die zu berücksichtigenden Bleischmelzprozesse sind [tm 120 TU Aachen 1999]: -

- Für gemischte Blei- und Zinkkonzentrate nach dem Sintern: - der Imperial-Smelting-Furnace, inbegriffen ein Sprühkondensator und eine New Jersey Destillationskolonne zur Zink- und Cadmiumreinigung und -abtrennung. Die Sinterstufen sollten eine gute Abgaserfassung haben.
- Für Bleikonzentrate und einige Sekundärrohstoffe: - der Schachtofen und der Elektroofen nach dem Sintern, Rösten oder Schmelzen der Konzentrate. Für Direktschmelzprozesse der Einsatz des Kaldo-, ISA Smelt/Ausmelt-, QSL- oder Kivcet-Prozesses.
- Für gemischte Kupfer- und Bleikonzentrate: - der Elektroofen nach dem Rösten der Konzentrate in einem Wirbelschichtröster.

Ofentyp	Abgaserfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentare
Schachtofen 110000 t/a Pb	Teilweise abgedichtet	Stabile metallurgische Leistung	Ältere Technologie – benötigt moderne Prozesssteuerung	Doppelglocken-verschluss des Beschickungs-trichters oder Kalt-zugabeverfahren
Imperial Smelting Furnace 100000 t/a Zn 40000 t/a Pb	Vollkommen abgedichtet	Stabile metallurgische Leistung. Verwendung von Gichtgas	Ältere Technologie – benötigt moderne Prozesssteuerung	Doppelglocken-verschluss des Beschickungs-trichters
ISA Smelt/Ausmelt 90000 t/a Pb	Vollkommen oder teilweise abgedichtet	Primär- und Sekundärrohstoffe	Schlackereduk-tionsstufe nicht in Betrieb	Hohe SO_2 –Konz. im Abgas. Unterschiedliche Cu/Pb-Konz.
QSL 90000 t/a Pb	Vollkommen abgedichtet	Primär- und Sekundärrohstoffe. Heutiger Prozess ist zuverlässig	Häufiger Düsenaustausch	Integrierter Prozess mit Energienutzung. Hohe SO_2 –Konz. im Abgas
Kivcet 90000 t/a Pb	Vollkommen abgedichtet	Primär- und Sekundärrohstoffe. Keine Berichte über Prozesszu-verlässigkeit	Hoher Bleigehalt in der Schlacke	Integrierter Prozess mit Energienutzung. Hohe SO_2 –Konz. im Abgas
Kaldo-Ofen 65000 t/a Pb	Komplett eingehaust	Primär- und Sekundärrohstoffe	Teuer	Vermischte Cu/Pb-Einsatzstoffe

Tabelle 5.32: Überblick über Primärbleischmelzöfen

Zu berücksichtigende Abgasreinigungssysteme für Primärschmelzprozesse sind eine Abscheidung von Staub und Metallen, gefolgt von der Verwertung von Schwefeldioxid. Dies wird für gewöhnlich durch Umwandlung zu Schwefelsäure in einem Doppelkontaktverfahren mit 4 oder mehr Horden erreicht. In einigen Fällen werden Cäsium dotierte Katalysatoren eingesetzt. Eine Umwandlung von Teilen des SO_2 in flüssiges SO_2 ist möglich. Das restliche SO_2 wird dann zu Schwefelsäure konvertiert. Einfachkontaktanlagen oder der WSA-Prozess sind zu berücksichtigende Techniken für niedrig konzentrierte Schwefeldioxidabgase.

Die Abgase werden vor der Umwandlung gekühlt (mit Wärme-/Energierückgewinnung) und gereinigt. Kombinationen aus Kühlern und heißen Elektrofiltern oder Wäschern (radial oder mittels Düsen) und Nass-Elektrofiltern werden angewendet. Quecksilberrückgewinnungssysteme entsprechend den in Abschnitt 2.8 beschriebenen Techniken werden eingesetzt.

Stahlband-, Druckschicht- (Aufstrom) oder vollkommen abgedichtete Saugzug- (Abwind) Sinterverfahren sind zu berücksichtigende Techniken. Das Stahlbandsintern hat einige Vorteile für bestimmte Metallgruppen. Damit lässt sich das Abgasvolumen minimieren, diffuse Emissionen reduzieren und Wärme verwerten.

5.3.3 Sekundärbleischmelzanlagen

Die Bandbreite an Sekundärrohstoffen, die schwankenden Metallgehalte und der Grad der Verunreinigungen hat zur Entwicklung einer Reihe von Schmelzanlagen für Sekundärrohstoffe geführt. Der Schachtofen, der ISA Smelt-Ofen, der TBRC, der Elektroofen und der Drehrohrofen werden für eine große Bandbreite von Materialien eingesetzt [tm 120 TU Aachen 1999]. Die oben genannten Öfen sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind.

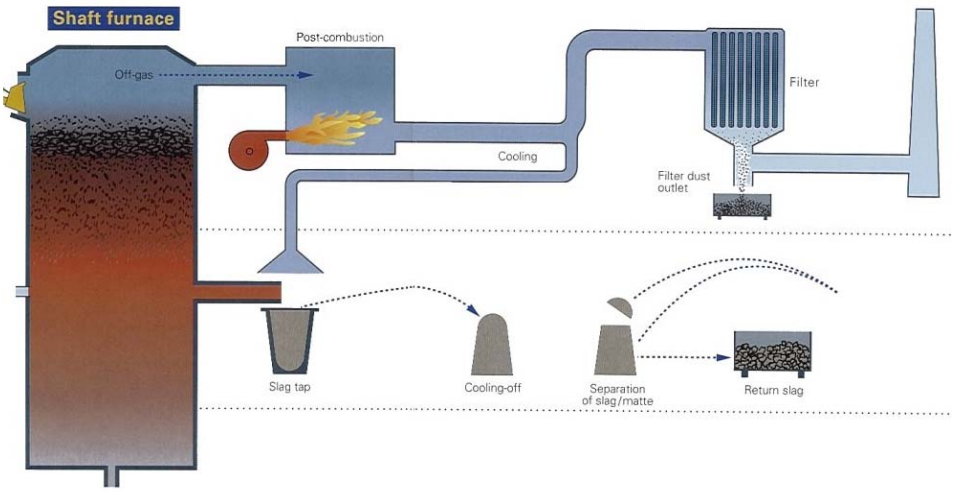
Einige der in Abschnitt 2.6, 2.7 und 2.8 beschriebenen Techniken sind für die Systeme zur Absaugung und Reinigung der Rauche/Dämpfe sowie die Prozesssteuerungssysteme, die bei diesen Öfen eingesetzt werden, geeignet. Derzeit werden diese Techniken nicht routinemäßig in allen Anlagen angewendet. Das Prozesssteuerungssystem einiger Schachtöfen ist für eine Weiterentwicklung als geeignet zu betrachten.

Abgase aus Sekundärschmelzanlagen enthalten entsprechend der Herkunft der Materialien bestimmte Mengen an Schwefeldioxid. Insbesondere kann die Entschwefelung von Batteriepaste notwendig sein, es sei denn, die Paste wird separat in Primärschmelzanlagen eingesetzt oder der Schwefel kann in einem Blei-/Eisenstein oder in der Schlacke unter Verwendung eines sodabasierten Schmelzmittels bzw. eines anderen vergleichbaren Schmelzmittels fixiert werden. Wird der Schwefel nicht fixiert, kann ein Wäschersystem notwendig sein. Die Abgase können bedeutsame Mengen an leicht zu verflüchtigender Metalle wie Antimon und Cadmium etc. enthalten. Die Abgasreinigungsstufen für sekundäre Schmelzanlagen enthalten eine Kühlung (mit Wärme-/Energierückgewinnung), falls notwendig eine Grobpartikelvorabscheidung und Gewebefiltrierung. Schwefeldioxidabscheidung und Nachverbrennung können je nach Zusammensetzung der Ofenabgase erforderlich sein (z.B. VOC und Dioxine). Die gesammelten Stäube werden recycelt, um die Metalle zu verwerten.

Je nach Rohstoff können in einigen Fällen bedeutsame Konzentrationen an organischen Materialien (einschließlich Dioxinen) auftreten. Z.B. hat Staub aus dem Elektrolichtbogenofen einen hohen Dioxingehalt und das Zuführen ganzer Batterien (oder unvollständig getrennter) führt zu einem hohen Eintrag an organischem Kohlenstoff und chloriertem Kunststoff. Eine Nachverbrennung oder Kohlenstoffadsorption und eine hoch wirksame Staubabscheidung können in diesem Fall notwendig sein.

BEISPIEL 5.01 EINSATZ EINES NACHBRENNERS

Beschreibung: - Einsatz eines Nachbrenners, Kühlsystems und Gewebefilters zur Abscheidung von VOC, Metallen und Staub aus dem Ofenabgas. Das dargestellte Beispiel ist Teil eines Systems zur Verwertung von Säurebleibatterien, in dem die Pyrolyseprodukte der Kunststoffe als Brennstoff im Nachbrenner genutzt werden. Das Abgasreinigungssystem enthält einen Nachbrenner zur Zerstörung von VOC.



(Cooling-Kühlung; Cooling-off-Abkühlung; Filter-Filter; Filter dust outlet-Filterstaubaustrag; Post-combustion-Nachverbrennung; Return slag-Rücklaufschlacke; Separation of Slag/matte-Trennung von Schlacke/Stein; Shaft furnace-Schachtofen; Slag tap-Schlackeabstich)

Abbildung 5.10: Verwendetes Nachbrennersystem eines Batterieschmelzofens

Hauptumweltnutzen: - Zerstörung der VOC und Verwertung der Energie der Abgase. Die Abscheidung von Staub und Metallen aus dem Abgas ermöglicht die Rückführung des Staubes in den Ofen.

Betriebsdaten: -

Inhaltsstoff im Abgas (65000 m³/h)	**Gehalt**
Staub [mg/Nm³]	< 1,0
Blei [mg/Nm³]	< 0,5
Cadmium [mg/Nm³]	< 0,05
Gesamtkohlenstoff [mg/Nm³]	< 10
Schwefeldioxid [mg/Nm³]	< 500
Stickstoffoxide (NO_x als NO_2) [mg/Nm³]	< 50
Kohlenmonoxid [mg/Nm³]	< 50
Chlorwasserstoff (HCl) [mg/Nm³]	< 5
Fluorwasserstoff (HF) [mg/Nm³]	< 0,5
PCDD/PCDF (Σ TE, NATO) [ng-TE/Nm³]	< 0,1

Tabelle 5.33: Leistungsdaten einer Nachverbrennung

Das Abgas beträgt bis zu 65000 Nm³/h. Emissionen wie Staub, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid werden kontinuierlich gemessen. Calciumhydroxid kann in den Abgaskanal eingedüst werden, um Schwefeldioxidemissionsspitzen zu verhindern. Der Gewebefilterstaub hat einen Bleigehalt von bis zu 65-Gew.% und kann nach einer Chlorabtrennung in den Schmelzofen als Einsatzmaterial rückgeführt werden. Dazu wird der Filterstaub extern in einem hydrometallurgischen Prozess behandelt um Bleicarbonat zu erzeugen. Das Bleicarbonat wird als Rohstoff in den Schachtofen zurückgeführt.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt: Reduzierte Emissionen, Nutzung organischer Gehalte als Brennstoff. Potentiell negative Effekte durch Verlust des Kunststoffs und Energiekosten für die Neuproduktion.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber Daten für ein ähnliches System sind im Anhang zu Kostenangaben enthalten. Einige Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Für die meisten Öfen mit hoher organischer Beladung.

Referenzanlagen: - Deutschland, Belgien und Schweden.

Referenzliteratur: - [tm 102, DFIU Zn 1999, tm 120, TU Aachen 1999]

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Vor- und Nachteile sekundärer Schmelzöfen für unterschiedliche Materialien.

Ofentyp	Abgas-erfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentare
Drehrohrofen	Geschlossen während des Betriebs. Beschickungs-bereich ist mit Hauben versehen	Robuster, bewährter Ofentyp	Bandbreite of Rohstoffe. Mögliche diffuse Emissionen	Integrierte Beschickung und Abstichzone. Sauerstoffan-reicherung
Ausmelt / ISA Smelt	Integrierte Hauben, Vollkommen abgedichtetes Beschickungs-system	Hohe Schmelzrate. Große Bandbreite an Rohstoffen	In Weiterent-wicklung befindlich	Sauerstoff-anreicherung
Schachtofen	Vollkommen abgedichtet durch Doppelglocke oder Tür	Robuster Prozess. Große Bandbreite an Rohstoffen	Prozesssteuerungssyst eme müssen weiterentwickelt werden	Nachbrenner für organische Stoffe und CO
Elektroofen	Vollkommen geschlossen	Geringes Abgasvolumen	Einige Einsatzstoffbe-schränkungen	Nachbrenner für organische Stoffe und CO
TBRC	Komplett umschlossenes System	Kompakt, hohe Schmelzleistung. Rotation erhöht die Reaktionsrate	Teuer	Sauerstoff-anreicherung
Anmerkung. In allen Fällen müssen die Minderungstechniken auf die Rohstoffe und deren Vorbehandlung abgestimmt sein. Nachverbrennung, Schwefeldioxidabscheidung, Abgaskühlung und Staubabscheidung (Gewebefilter) werden in Abhängigkeit von der angewandten Vorbehandlung in unterschiedlichen Kombinationen eingesetzt.				

Tabelle 5.34: Überblick über Sekundärbleischmelzöfen

Der Vergleich der Batterieverarbeitungstechniken wurde durchgeführt, um die Hauptprozesstypen beurteilen zu können. Es zeigt sich eine Ausgewogenheit zwischen Verfahren mit Rückgewinnung des Polypropylens der Batteriegehäuse und denen die den Kunststoffanteils als Brennstoff für den Prozess nutzen. Der offensichtlichste Kommentar ist, dass der Energiegehalt der Batteriegehäuse mit den Energiekosten zur Herstellung des Kunststoffs und des Formens verglichen werden muss. Dennoch gibt es lokale Aspekte wie das Bestehen eines lokalen Absatzmarktes für PE und andere Kunststoffe und die mögliche lokale Verwertung von Säure und Wärme sowie weiträumige Faktoren, wie die möglichen Wirkungen von Schwefeldioxid. Diese Aspekte müssen anlagenspezifisch beurteilt werden.

Andere Aspekte die anlagenspezifisch bestimmt werden müssen, sind die Entschwefelung der Batteriepaste, die Möglichkeit zur Fixierung des Schwefels in dem Pb/Fe-Stein oder in der

Schlacke und mögliche Einrichtungen zum Schmelzen der Batteriepaste in anderen Anlagen. Helle Schlacke, die bei Verwendung sodastämmiger Schmelzmittel entsteht, kann zur lokalen Beseitigung ungeeignet sein. Andere Schmelzmittel zur Vermeidung löslicher Inhaltsstoffe und Fixierung des Schwefels in der Schlacke sind verfügbar, detaillierte Informationen hierzu sind zur Zeit der Berichterstattung nicht verfügbar.

5.3.4 Schlackebehandlung

Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke und Schlackereduktionsstufen, die bereits als verfügbare Techniken diskutiert wurden, sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Für den Prozess geeignete Techniken aus Abschnitt 2.8 sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken.

5.3.5 Bleiraffination

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Der spezifische Gehalt an anderen Metallen bestimmt letztlich die Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken sollen ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden, insbesondere die Temperaturüberwachung der Kessel und die Erfassung und Reinigung der Rauche/Dämpfe. Raffinationskessel werden als nicht geeignet zum Schmelzen von Bleischrott betrachtet, sofern dieser mit organischen Stoffen belastet ist.

5.3.6 Primärzink

Die New Jersey Destillationskolonne ist - in Verbindung mit dem ISF für gemischte Blei- und Zink-Konzentrate - eine zu berücksichtigende Technik für die pyrometallurgische Produktion von Primärzink.

Ofentyp	Abgas-erfassung	Vorteile	Nachteile	Kommentare
Zink elektrolytische Erzeugung. 105000 – 235000 t Zn/a	Vollkommen abgedichteter Röstofen	Erprobte Leistungsfähigkeit	Eisenausfällung	
Imperial Smelting Furnace 100000 t Zn/a 40000 t Pb/a	Vollkommen abgedichtet	Stabile metallurgische Leistung		LCV-Gas-Verwendung
New Jersey Destillations-kolonne 20000 bis 100000 t Zn/a	Vollkommen abgedichtet	Integrierter Prozess mit ISF zur Zinkerzeugung. Erprobte Leistungsfähigkeit	Verstopfungs-probleme	Prozessüber-wachung und Erschüt-terungsdetektion ist notwendig

Tabelle 5.35: Überblick über Primärzinkschmelzöfen

Der hydrometallurgische Prozess ist sehr wichtig für die Erzeugung von Zink. Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. [tm 120 TU Aachen 1999]. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Wie bereits berichtet, basiert der Goethit-Prozess auf einem niedrigen Eisengehalt des zur Reinigung eingesetzten Rösterzes (oder ZnO), während der Jarosit-Prozess eine gute Zinkgewinnung auch bei hohen

Eisengehalten erlaubt (bis zu 10%) [tm 139, Finland Zn 1999). In beiden Fällen ist ein effektives Waschen des Eisenniederschlags notwendig. Auch die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

Da der hydrometallurgische Prozess eine Laugung und elektrolytische Stufen einschließt, ist eine geeignete Beseitigung des gelaugten Materials und des Abstoßelektrolytes zu berücksichtigen. Die Verbindung zwischen Reaktoren und Filtern mit geeigneten Wäschern oder Brüdenabscheidern sollte beachtet werden, um die Emission von Aerosolen zu verhindern. Die in Abschnitt 2.9 diskutierten Techniken zur Vermeidung von Emissionen ins Wasser, z.B. Behälterablaufsystemen, sind relevant. Techniken, die Jarosit oder Goethit-Rückstände zu inertisieren, sollten nach Möglichkeit angewendet werden.

5.3.6.1 Chemisches Raffinieren

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden, z.B. die Abscheidung von Arsin und Stibin mittels Wäsche der Gase aus der chemischen Behandlungsstufe, mit einem Oxidierungsreagenz wie Kaliumpermanganat.

5.3.6.2 Elektrolytische Extraktion

Elektrolytische Raffinationsprozesse, die optimierte Zellendimensionen (Abstände, Zellengröße etc.) und Aluminiumkathodenbleche verwenden, sind zu berücksichtigende Techniken. Mechanisiertes (und automatisches) Sammeln und Strippen sowie noch ausgefeiltere Kurzfristdetektion sind in Abhängigkeit des Umfangs der Maßnahme ebenso zu berücksichtigen.
Bei elektrolytischen Raffinationsprozessen bilden sich an der Anode Gase und möglicherweise Säurenebel. Diese Nebel sind zu erfassen und abzuscheiden, eine Rückgewinnung und Brüdenabscheidung wird angewendet. Die gesammelten Brüden werden in den Prozess rückgeführt. Ein Waschen der erfassten Abgase verhindert die Wiederverwendung der Brüden und erhöht den Abwasseranfall.
Die Zellen können abgedeckt werden, damit sich weniger Nebel bildet. Schichten aus organischen Stoffen oder Kunststoffkügelchen können verwendet werden.

BEISPIEL 5.02 ERFASSUNG UND BEHANDLUNG VON ELEKTROLYT-NEBEL

Beschreibung: - Erfassung des Zellengases oder der Zellenraumabluft, damit Säurenebel abgeschieden werden können.

Hauptumweltnutzen: - Abscheidung von Säurenebel, der ansonsten in die Umgebung abgegeben würde. Verbesserung der Arbeitsplatzbedingungen.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar, subjektiver Vergleich mit nicht modifizierten Anlagen zeigt eine deutliche Verbesserung in- und außerhalb der Anlage.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt, durch Rückgewinnung der Säure zur Rückführung in den Prozess. Energiekosten der Ventilatoren.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht ermittelt, wird aber in einigen Anlagen wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit:- In allen elektrolytischen Erzeugungsprozessen.

Referenzanlagen: - Spanien.

Referenzliteratur:- [tm 106, Farrell 1998]

Es sollte eine Kühlung des Elektrolyten und falls möglich eine Wärmenutzung erfolgen. Eine Brüdenabscheidung der Kühlluft sollte durchgeführt werden.
Die Prozesse zur Steuerung, Nebelerfassung und Säuregasabscheidung sind für neue und bestehende Anlagen anwendbar.
Kapselung der Ablaufsysteme der Zellräume, Verwertung des Abstoßelektrolytes sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken.

5.3.7 Sekundärzink

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

5.3.7.1 Wälzrohrofen und Öfen zum Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind.

BEISPIEL 5.03 WASCHEN VON WÄLZ OXIDEN

Beschreibung: - Wälzoxide können in einem zweistufigen Prozess, unter Verwendung von Natriumcarbonat in der ersten und Wasser in der zweiten Stufe, zur Entfernung von Chloriden, Fluoriden, Natrium, Kalium und Schwefel, gelaugt werden. Das gereinigte Endprodukt wird getrocknet und kann als Beschickungsmaterial für den Zinkelektrolyse-Prozess verwendet werden.

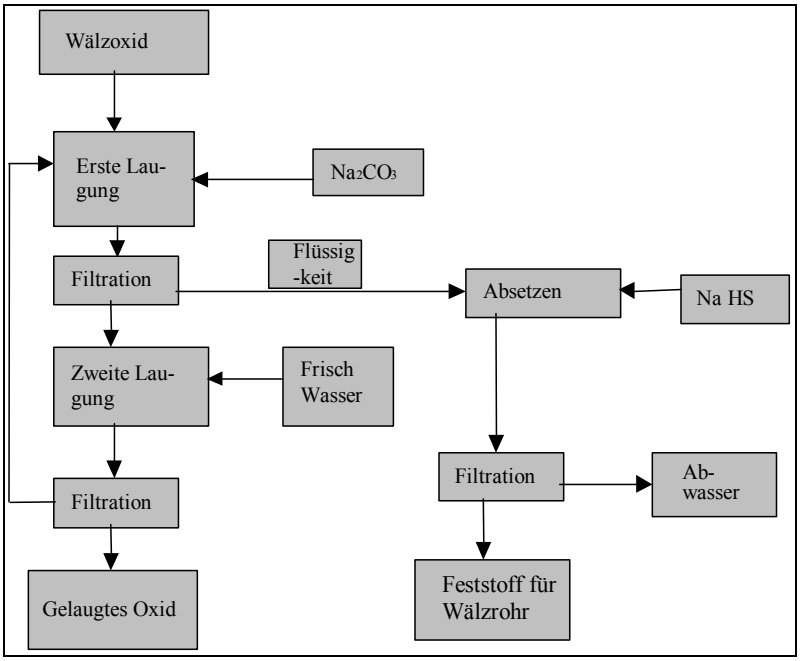


Abbildung 5.11: Fließschema des Wälzoxid-Waschkreislaufs

Hauptumweltnutzen: - Insgesamt positiv: Fixierung von Begleitstoffen in der Ofenschlacke oder im Abwasserbehandlungsschlamm. Energiekosten des Prozesses.

Betriebsdaten:

Inhaltsstoff	Ungewaschenes Wälzoxid	Gewaschenes Wälzoxid
Zn %	55 – 60	60 – 68
Pb %	7 – 10	8 – 11
S %	0,5 – 1	< 0,15
F %	0,2 – 0,5	< 0,15
Cl %	4 – 8	< 0,15
K_2O %	1 – 3	< 0,15

Tabelle 5.36: Wascheffekt

Inhaltsstoff	Abwasser nach Behandlung mit NaHS
Zn mg/l	0,1 – 0,2
Pb mg/l	0,05 – 0,15
Cd mg/l	0,01 – 0,15

Tabelle 5.37: Abwasser aus dem Waschprozess

Medienübergreifende Effekte: - Positiv durch Vereinfachung der Verwendung des Wälzoxids in einer Laugungs-/Elektrolyse-Stufe.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht ermittelt, wird aber der Prozess wird angewendet und ist wirtschaftlich zumutbar.

Anwendbarkeit: - Bei den meisten Wälzrohröfen.

Referenzanlagen: - Spanien, Deutschland.

Referenzliteratur: - [tm 95, Borja Garcia-Egocheaga 1998]

Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten in Verbindung mit diesen Prozessen, insbesondere der Technik zur Vermeidung der Bildung und Zerstörung von Dioxinen, berücksichtigt werden.

Die Prozesse und Techniken zur Laugung von Wälzoxiden sind für eine Anwendung in neuen und bestehenden Anlagen geeignet.

5.3.8 Cadmium und sonstige Metalle

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl und falls notwendig, wird eine Thalliumabtrennung durchgeführt. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden. VOC und Geruchsstoffe können während Lösemittelextraktionsprozessen, bei der Erzeugung von Ga, Ge etc., auftreten.

5.3.9 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung

Die in Abschnitt 2.7 und 2.8 dieses Dokuments beschriebenen Abscheider für SO_2, VOC, Dioxine und Staub sind für die bei der Erzeugung der Metalle dieser Gruppe relevanten Prozessstufen zu berücksichtigende Techniken. Die Verwendung von sekundären Hauben ist eine zu berücksichtigende Technik. Bei der Auslegung des Haubensystems ist der Zugang für die Beschickung und für andere Ofenvorgänge sowie die Art, wie sich der Ursprung der

Prozessgase während des Prozesses verändert, zu beachten. Dies kann durch den Einsatz eines intelligenten Steuerungssystems zur gezielten, automatischen Erfassung der Rauche/Dämpfe, erreicht werden. Dabei werden die Rauche/Dämpfe direkt an der an der Quelle erfasst. Dadurch entfällt der hohe Energiebedarf kontinuierlicher Absaugungen.

Die Verwendung von Hauben beim Abstechen und Gießen ist ebenfalls eine zu berücksichtigende Technik. Die Rauche/Dämpfe beim Abstechen bestehen hauptsächlich aus Oxiden der im Schmelzprozess verarbeiteten Metalle. Bei der Auslegung des Haubensystems ist der Zugang für die Beschickung und für andere Ofenvorgänge sowie die Art, wie sich der Ursprung der Prozessgase während des Prozesses verändert, zu beachten. Ein Beispiel für ein gemeinsames Haubensystem für das Beschicken und Abstechen, ist unten dargestellt.

BEISPIEL 5.04 ERFASSUNG VON RAUCHEN/DÄMPFEN

Beschreibung: - Gemeinsames Absaugungsystem des Beschickungs- und Abstechbereiches eines Drehrohrofens.

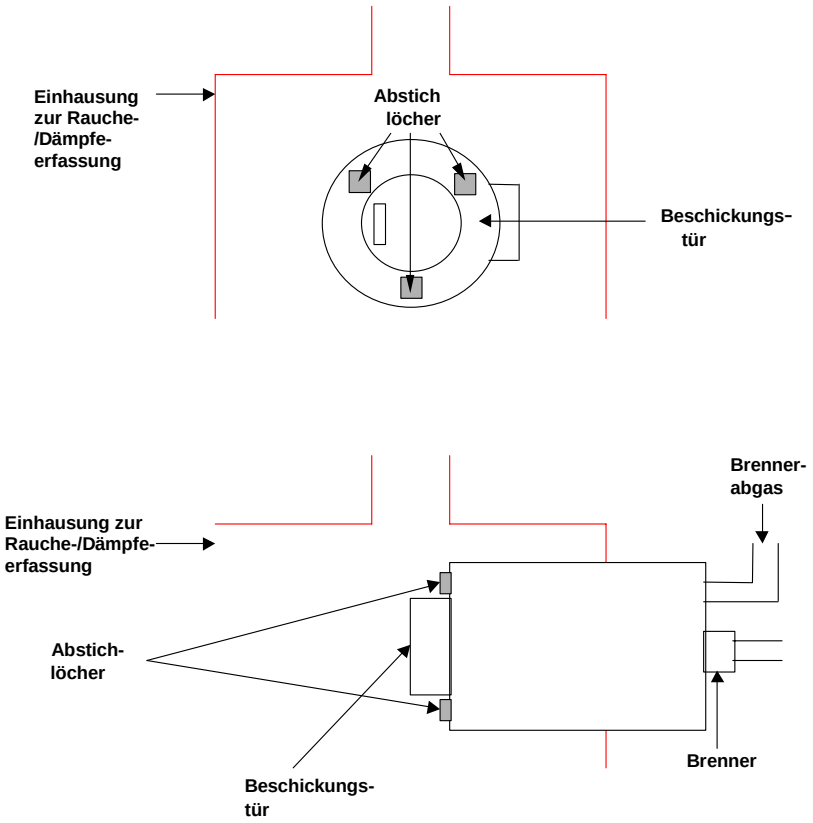


Abbildung 5.12: Gemeinsames Rauche-/Dämpfeerfassungssystem

Ofenausmauerungsverschleiß kann dazu führen, dass nicht das gesamte Metall durch die Abstichlöcher an der Türseite abgestochen werden kann.

Hauptumweltnutzen: - Einfache Erfassung der Rauche/Dämpfe an einem Punkt.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt: Gute Erfassungseffizienz mit reduziertem Stromverbrauch.

Wirtschaftlichkeit: - Niedrige Kosten für den Umbau. Einige Beispiele werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Alle Drehrohröfen.

Referenzanlagen: - Frankreich, GB, Deutschland

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell, 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Es gibt auftretende anlagenspezifische Aspekte, von denen einige in diesem Kapitel bereits diskutiert wurden. Die Prozesstechnologien in diesem Kapitel, kombiniert mit einer geeigneten Abgasreinigung, sind geeignet, die Anforderungen an einen stringenten Umweltschutz sicherzustellen.

Eingesetzte Reagenzien	Bestandteil im Abgas	Behandlungsmethode
Lösemittel, VOC, (für In, Ga etc.)	VOC	Kondensation. Aktivkohle, Biofilter
Chlorgas, HCl (für In, Ga etc.)	Cl_2	Erfassung. Alkalische Wäschersysteme
Salpetersäure (für In, Ga etc.)	NO_x	Oxidieren und absorbieren in Wäschersystem, Recycling
Ammoniak (für In, Ga etc)	NH_3	Verwertung, Wäschersystem
Antimon oder Arsenoxid	Stibin oder Arsenwasserstoff	Oxidieren und absorbieren in Wäschersystem

Tabelle 5.38: Chemische Behandlungsmethoden für gasförmige Stoffe im Abgas

5.3.10 Schwefelsäureanlagen

Das während des Schmelzens und Konvertierens erzeugte Schwefeldioxid kann einen gefährdenden Einfluss auf die Umwelt haben und wird aus dem Abgas entweder in einer Schwefelsäureanlage oder durch Verwertung als Schwefeldioxid entfernt. Die unterschiedlichen Verfahren zur Schwefeldioxidabscheidung sind in Abschnitt 2.8 dieses Dokuments beschrieben. Die Auswahl des Verfahrens hängt davon ab, ob es für flüssiges Schwefeldioxid lokale Abnehmer gibt, üblicherweise findet eine Umwandlung zu Schwefelsäure statt [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Es gibt Faktoren, die die Erzeugung von Schwefelsäure beeinflussen und einige sind für diese Branche spezifisch. Alle Techniken sind im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen.

Eine Sauerstoffanreicherung in Direktschmelzanlagen bewirkt einen höheren Schwefeldioxidgehalt in den Schmelzofenabgasen. Obwohl das Gas anschließend für die Konversion auf 14% SO_2 verdünnt wird, führt die die Abgasvolumenreduzierung zu bedeutsamen Einsparungen durch kleinere Abgaskanäle, Gebläse und Abgasreinigungseinrichtungen. Ein anderer Faktor der bei Reichgasen auftritt, ist die Möglichkeit der Nutzung überschüssiger Wärme im Abgas insbesondere hinter der Katalysatorstufe, wo stark exotherme Verhältnisse herrschen. Die anschließende Verdünnung des Abgases dient auch dem Zweck ausreichend Sauerstoff für den katalytischen Prozess sicherzustellen.

Der andere Faktor, der den Schwefeldioxidgehalt bestimmt, ist der wechselnde Gehalt der Gase einiger Sinteranlagen. Diese Schwankung des SO_2-Gehalts bedeutet, dass dies bei der Auslegung der Anlage bereits beim Wäscher und den Wärmetauscherstufen sowie der Auswahl des Katalysators beachtet werden muss. Wie oben berichtet, ist die Auswahl an Katalysatoren heutzutage größer und cäsiumoxiddotierte Katalysatoren führen wahrscheinlich zu weiteren Leistungsverbesserungen. Bei niedrig konzentrierten Abgasen muss den Gasen eventuell

Wärme zugeführt werden, um eine geeignete Temperatur in den Katalysatorhorden sicherzustellen.

Die Leistung metallurgischer Säureanlagen ist abhängig von der Leistung der Abgasreinigungsstufe. Wenn das Reinigungssystem Verunreinigungen nicht effektiv aus dem Rohgas abscheidet, verschlechtert sich die Leistung der Kontaktanlage zunehmend. Auch wenn die Auslegung nasser Abgasreinigungssysteme stark variiert, erfüllen sie üblicherweise die folgenden Anforderungen und weisen folgende Kennzeichen auf:

- Feste Verunreinigungen müssen abgeschieden werden, die Gasqualität muss letztlich < 1 mg Feststoff/Nm^3 (optisch sauber) erreichen.
- Schwefeltrioxid sollte bis auf eine Eingangskonzentration von 15 bis 25 mg/Nm^3 gesenkt werden.
- Fluoride und Chloride sollten entfernt werden, um Schäden an den folgenden Anlagenteilen wie Mauerwerk des Abgaskamins und am Katalysator zu verhindern.
- Die Abgase werden bis zu einer für den Wasserhaushalt der Säureanlage notwendigen Temperatur abgekühlt. Die Temperatur hängt von der SO_2-Konzentration des Gases und der Konzentration der produzierten Säure ab. Ein Gas mit einem SO_2-Gehalt von 4 bis 6% erfordert eine Abkühlung auf unter 30 °C während ein Gas mit einem SO_2-Gehalt von über deutlich über 10% Gastemperaturen von 35 - 40 °C toleriert, wenn 98.5%ige Säure hergestellt wird.

Die Umwandlungsrate für Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid ist bei diesen Prozessen bekannt und liegt üblicherweise im Bereich zwischen 98,5 und 99,8%. Dennoch gibt es einige Faktoren die die Umwandlungsrate beeinflussen und die im Einzelfall berücksichtigt werden müssen. Diese Faktoren sind:

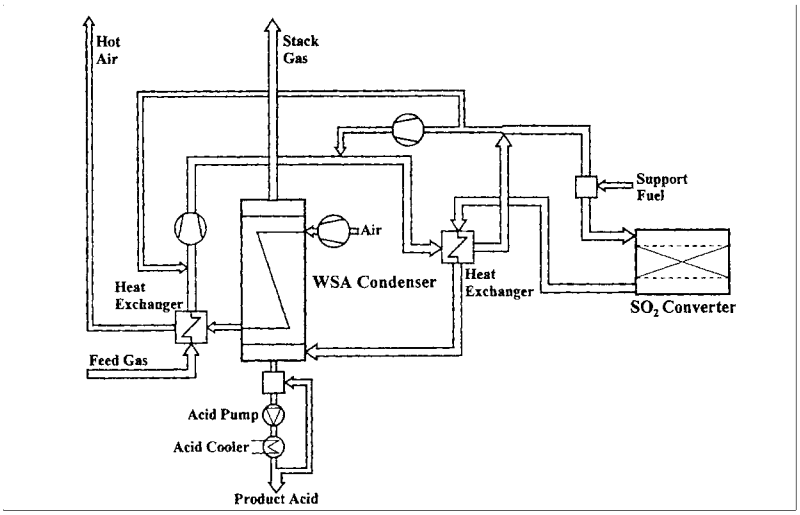
- Eingangsgasreinheit, um die Gefahr der Katalysatorvergiftung zu reduzieren.
- Eingangsgaskonzentration und Konsistenz. Höher konzentrierte Reichgase und gleichbleibende SO_2-Konzentrationen können höhere Umwandlungswirkungsgrade ermöglichen. Teilweise ist dies durch die konstante Kühlung zwischen den Horden möglich, die im Falle von geringen Konzentrationsschwankungen, erreicht werden kann.
- Auswahl des Katalysators. Vorausgesetzt, dass andere Faktoren kontrolliert werden, um eine Vergiftung des Katalysators zu verhindern, kann mit cäsiumdotierten Katalysatoren die Umwandlungsrate gesteigert werden. Übliches Auswechseln des Katalysators während Wartungsarbeiten kann Verbesserungen bezüglich des Katalysators ermöglichen. Für eine vollständige Abscheidung müssen begleitende Verbesserungen in anderen Bereichen erfolgen.
- Passende/r Eingangsgastemperatur, Sauerstoffgehalt und Wasserhaushalt (siehe oben).
- Effektive Regulierung der Gaskonditionen, insbesondere der Temperatur zwischen den Katalysatorhorden.

Aus diesen Gründen können Umwandlungsraten mit der Zeit schwanken und gleichbleibende Werte können irreführend sein. Dennoch illustrieren die folgenden Beispiele die Leistung, die mit gut ausgelegten Anlagen unter verschiedenen Eingangsgasbedingungen erreichbar ist.

BEISPIEL 5.05 NASS-ABGAS-SCHWEFELSÄURE (WSA)-PROZESS FÜR ABGASE MIT NIEDRIGEM SO_2- GEHALT

Beschreibung: - Der Prozess ist besonders gut für die Produktion von Schwefelsäure aus Abgasen mit niedrigem SO_2-Gehalt geeignet. In dem Prozess wird bis zu 99,3% des SO_2 katalytisch zu SO_3 umgewandelt. Dieses reagiert mit im Gas enthaltenem Wasser zu gasförmiger Schwefelsäure. Die Säure kondensiert in dem WSA-Kondensator. Aufgrund der Ausnutzung der Wärme und der geringen Auswirkungen auf die Wasserbilanz, ist keine Verbrennung zusätzlichen Schwefels notwendig. Der beim WSA-Verfahren eingesetzte

Katalysator ist ein kalium- und natriumdotierter Vanadiumkatalysator in 10 und 20 mm extrudierten Ringen.



(Acid Cooler-Säurekühler; Acid Pump-Säurepumpe; Air-Luft; Feed Gas-Beschickungsgas; Heat Exchanger-Wärmetauscher; Hot Air-Erwärmte Luft; Product Acid-Produktsäure; SO_2-Konverter-SO_2-Umwandlung; Support Fuel-Stützbrennstoff; WSA Condenser-WSA Kondensator)

Abbildung 5.13: Fliesschema des WSA-Verfahrens

Betriebsdaten: - Typische Leistungsdaten einer WSA-Anlage ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

	Bleirösten
Abgasstrom Nm^3/h	100000
$T_{Eingang}$ ºC	30 – 35
$T_{Ausgang}$ ºC	105
H_2O Eingang, Vol.-%	5,5
O_2 Eingang, Vol.-%	14,2
SO_2-Gehalt, Vol.-%	2,0 – 3,5
Umwandlung %	99
SO_3 im Reingas mg/Nm^3	< 28
H_2SO_4 Produkt, Gew.-%	> 97,5
Produkttemperatur ºC	21
Säureproduktion, MTPD	~290
Energieverbrauch (Elektrizität u. Brennstoff) kWh/t	200 - 300 (bei 2,7% SO_2)
Kühlwasserverbrauch Gcal/h/Tonne Säure	0,25 (ΔT = 5 ºC)

Tabelle 5.39: Leistung des WSA-Verfahrens

Medienübergreifende Effekte: - Der WSA-Prozess erzeugt keine Abfallprodukte oder Abwasser und benötigt keine Sorptionsmittel oder andere Chemikalien.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber einige Anlagen arbeiten wirtschaftlich zumutbar.

Anwendbarkeit: - Der WSA-Prozess ist bei neuen und bestehenden Anlagen, insbesondere für Molybdän- und Bleiröstanlagen mit SO_2-Gehalten kleiner als 5-6%, anwendbar.

Referenzanlagen: - Frankreich

Referenzliteratur: - [tm/165, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996],[tm/166, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm/167, Bendixen, Haldor Topsøe, 1997], [tm/ SADACI 1999]

BEISPIEL 5.06 SCHWEFELSÄUREANLAGE, BETRIEBEN UNTER SCHWANKENDEN ABGASBEDINGUNGEN

Beschreibung: - Abgasreinigungs- und Waschstufe. Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage, 4 Horden. Schwache Säure zur Neutralisation ~ 12 – 15 m³/h mit 5% H_2SO_4.

Hauptumweltnutzen: - Hohe Umwandlungsrate für Schwefeldioxid. Mehr als 99,6% werden mit neueren Anlagen erreicht.

Betriebsdaten:

Auslassparameter (Messwerte):		
Abgasvolumen:	34200	Nm³/h
SO_x	685	mg/Nm³
SO_3	28	mg/Nm³
NO_x (als NO_2)	114	mg/Nm³
Cl^- (als HCl)	1,1	mg/Nm³
F^- (als HF)	Nicht messbar	
Durchschnittliche Konzentration: -		
Cd	0,02	mg/Nm³
Hg	Nicht messbar	
Tl	Nicht messbar	
As	< 0,05	mg/Nm³
Se	Nicht messbar	
Sb	Nicht messbar	
Pb	0,17	mg/Nm³
Cu	0,25	mg/Nm³
PCDD/PCDF	Nicht messbar	

Tabelle 5.40: Leistung des Schwefelsäureprozesses

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt: Wesentliche Reduzierung der Emissionen an Schwefeldioxid durch Umwandlung zu Schwefelsäure, Nutzung der Abgaswärme und der Wärme aus der Umwandlungsreaktion.

Wirtschaftlichkeit: - Einige Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben. Siehe auch Anhang I zu Kosten.

Anwendbarkeit: - Abgase aus dem Röst- und Schmelzofen. Diese Einrichtungen können auch auf die meisten bestehenden Anlagen angewendet werden.

Referenzanlagen: - Deutschland

Referenzliteratur: - [tm 102, DFIU Zn 1999]

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei Einsatz hoch konzentrierter Abgase in einer Schwefelsäureanlage, ist die Rest-SO_2-Konzentration im Abgas. Die meisten europäischen Anlagen arbeiten mit Umwandlungsraten in der Bandbreite von 99,5 bis 99,8%. Diese Prozentangabe schließt die Startphase und Stilllegungsvorgänge sowie außerplanmäßige Vorgänge aus.

5.3.11 Prozesskontrolle

Die Grundsätze der Prozesskontrolle, wie die in Abschnitt 2.6 diskutierten, sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Einige der Öfen und Prozesse erfahren eine Verbesserung durch die Übertragung vieler dieser Techniken. Besondere Sorgfalt ist bei der Messung der Temperaturen und der Überwachung der Öfen und Kessel zum Einschmelzen der Metalle dieser Gruppe angebracht, damit die Bildung von Rauchen/Dämpfen vermieden oder minimiert wird.

Die Prozesse und Techniken zur Überwachung der Öfen und der Einschmelztemperaturen sind für neue und bestehende Anlagen geeignet.

5.3.12 Abwasser

Dies ist eine anlagenspezifische Angelegenheit. Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe abzuscheiden. In einigen Fällen wird ein 2-stufiges Reinigungsverfahren mit Hydroxidstufe gefolgt von einer Sulfidstufe, um Blei und Cadmium abzuscheiden, eingesetzt [tm 171, Steil & Hahre 1999]. Die Techniken in Abschnitt 2.9 sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser, einschließlich des Regenwassers, im Prozess verwendet oder recycelt.

5.3.13 Prozessrückstände

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

5.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche. Für die Erzeugung von Blei und Zink sind dies Staub, Metalldämpfe, VOC (einschließlich Dioxine), Geruchsstoffe, SO_2, andere saure Gase, Abwasser, Rückstände wie Schlamm, Filterstaub und Schlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann

beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die besten verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den für die einzelne Anlage verfügbaren Rohstoffen ab. Die bedeutendsten Faktoren sind die Zusammensetzung, das Auftreten anderer metallischer Inhaltsstoffe, die Korngrößenverteilung (einschließlich des Staubbildungspotentials) und das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen Stoffen. Möglicherweise sind primäre Rohstoffe aus einzelnen oder mehreren Quellen verfügbar, Sekundärrohstoffe unterschiedlicher Qualität oder eine Kombination aus primären und Sekundärrohstoffen.

Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs- und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und zur Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab. Z.B. vermeiden einige Prozesse den Transport in Gießtiegeln und können deshalb leichter dicht gekapselt ausgeführt werden. Andere Prozesse erleichtern vielleicht das Recycling von Materialien und reduzieren so den Umwelteinfluss durch Vermeidung der Ablagerung.

Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und der Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozess zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe und den notwendigen Durchsatz der Anlage beeinflusst wird; die Aspekte sind somit anlagenspezifisch. Es gibt Vorteile für einige primäre Prozesse die auch den Einsatz sekundärer Rohstoffe erlauben.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen:

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen? –z.B. sind in primären Schmelzanlagen einige Prozesse für „einfache" Konzentrate geeignet und andere zum Schmelzen komplexer Einsatzstoffe.
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle (z.B. Cu, Sb, Bi) beeinflussen die Prozessauswahl.

- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.
- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs- und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?
- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte, z.B solche, die sich auf die Sicherheit beziehen?

Zur Zeit der Berichterstellung können einige Prozess- und Reinigungskombinationen mit den höchsten Umweltstandards betrieben werden und die BVT-Anforderungen erfüllen. Die Prozesse unterscheiden sich im erreichbaren Durchsatz und den Einsatzstoffen, so dass einige Kombinationen aufgenommen werden. Alle diese Prozesse maximieren die Wiederverwertung von Rückständen und minimieren Emissionen ins Wasser. Die Wirtschaftlichkeit der Prozesse ist unterschiedlich. Um wirtschaftlich zu sein, müssen einige bei hohen Durchsätzen betrieben werden, während andere keine hohen Durchsätze ermöglichen.

Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden in Kapitel 2 und in diesem Kapitel unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.

Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden.

5.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die besten verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar.

5.4.2 Prozessauswahl

Es ist nicht möglich, zu schließen, dass ein einziger Produktionsprozess auf diese Metallgruppe angewendet werden kann. Die Techniken der folgenden Prozessstufen sind für die verfügbaren Rohstoffe als BVT anzusehen.

5.4.2.1 Primärbleischmelzverfahren

Unter Berücksichtigung der Methodik, sind die folgenden Techniken zur Erzeugung von Blei, bei Einsatz einer geeigneten Erfassung und Reinigung der Abgase, als BVT anzusehen.

Die Anwendung einer guten Abgaserfassung- und -reinigung und Energierückgewinnung bei diesen Prozessen bietet Vorteile hinsichtlich der Energieeffizienz, den Kosten, des Durchsatzes und erleichtert die Nachrüstung.

Abgase aus dem Sinter-, Röst- und Direktschmelz-Prozess sollten behandelt werden, um Staub und gasförmige Metalle abzuscheiden, Wärme oder Energie zu nutzen. Schwefeldioxid sollte gewonnen oder zu Schwefelsäure umgewandelt werden, je nachdem ob lokaler Markt für Schwefeldioxid existiert.

Angewandte Technik	Rohstoffe	Kommentare
Kaldo-Prozess TBRC (Komplett umschlossen)	Pb-Konzentrate und Sekundärrohstoffe (fast alle Sorten).	Trockenes Beschickungsgut, unterschiedlicher Schwefeldioxidkonz. In Betrieb in komplexen Anlagen mit anderen Cu-Schmelzanlagen
ISF und New Jersey Destillation	Zn/Pb Konzentrate	Gesintertes Beschickungsgut. Umschlossene Sinterstufe notwendig
QSL	Pb-Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Feuchtes Beschickungsgut in Form von Pellets
Kivcet-Ofen	Cu/Pb-Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Trockenes Beschickungsgut
Kaldo-Ofen	Pb-Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Feuchtes Beschickungsgut in Form von Pellets
ISA Smelt-Ofen	Pb-Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Feuchtes Beschickungsgut in Form von Pellets
Schachtofen	Komplexe bleihaltige Primär- und Sekundärrohstoffe	Leistungsfähige Prozesssteuerungs-, Abgaserfassungs- und –reinigungsysteme sind notwendig. Umschlossene Sinterstufe notwendig oder Kombination mit anderem Ofen

Tabelle 5.41: Als BVT zu berücksichtigende Primärbleischmelzprozesse

5.4.2.2 Sekundärbleischmelzverfahren

Zur Erzeugung von Blei aus Sekundärrohstoffen müssen die Unterschiede der Einsatzstoffe und im Einzelfall berücksichtigt werden. Dies beeinflusst die Kombination der Öfen und die damit verbundenen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungssysteme. Die als BVT anzusehenden Prozesse sind der Schachtofen (mit guter Prozessteuerung), der ISA Smelt/Ausmelt-Ofen, der Elektroofen und der Drehrohrofen.

Der Tauchelektrodenschmelzofen wird für gemischte Kupfer- und Bleirohstoffe eingesetzt. Er bildet eine dicht gekapselte Einheit und ist deshalb bereits umweltfreundlicher als die anderen Öfen, vorausgesetzt, dass das Abgasabsaugsystem entsprechend ausgelegt und dimensioniert ist. Zum jetzigen Zeitpunkt werden auch Elektroöfen für sekundäre schwefelhaltige Einsatzstoffe eingesetzt und sind dabei mit einer Schwefelsäureanlage verbunden. Es wird angegeben, dass das entstehende Abgasvolumen niedriger als bei anderen Öfen ist und die Abgasreinigungsanlagen deshalb kleiner sein können.

Angewandte Technik	Rohstoffe	Kommentare
Komplett abgedichteter Tauchelektrodenschmelzofen	Cu / Pb-Materialien	Komplett abgedichtete Öfen, geringeres Abgasvolumen
ISA Smelt	Sekundärrohstoffe (fast alle Sorten)	Schlackebehandlungsstufe muss noch demonstriert werden
Drehrohrofen	Fast alle Sekundärrohstoffe	Chargenprozess, dadurch kann eine Flexibilität für unterschiedliche Materialien erreicht werden
Schachtofen	Ganze Batterien	Hohe Energieeffizienz. Erfordert eine aufwändige, leistungsfähige Steuerung und Nachverbrennung und Überwachung der Emissionen
Schmelztiegel und -kessel	Nur sauberes Blei und sauberer Schrott	Temperaturüberwachung der Kessel ist erforderlich

Tabelle 5.42: Als BVT zu berücksichtigende Sekundärbleischmelzprozesse

5.4.2.3 Verfahren zum Raffinieren von Blei

Die als BVT anzusehenden Raffinierstufen sind die als angewandte Techniken aufgelisteten Techniken; die Kombination der Raffinierstufen hängt von den in den Bleibarren enthaltenen Metallen ab.

Kupferabscheidung und Abtrennung als sulfischer Schlicker (Dross). Arsen, Antimon und Zinn werden durch Oxidation mit einer Mischung von Natriumnitrat und Natriumhydroxid abgeschieden, gefolgt von einem mechanischen Abschöpfen zu Entfernung des oxidischen Schlickers. Luft/Sauerstoff kann auch eingesetzt werden. Entsilbern erfolgt mittels Parkes-Prozess und Zinkabscheidung durch Vakuum-Destillation. Eine Abscheidung von Wismuth erfolgt durch Behandlung mit einer Mischung aus Calcium und Magnesium im Kroll-Betterton-Prozess.

Die Prozesse sollten mit wirksamen primären, und falls notwendig sekundären, Erfassungssystemen für Rauche/Dämpfe eingesetzt werden. Die Temperaturüberwachung der Raffinierkessel ist sehr wichtig, um Bleirauche/-dämpfe zu vermeiden. Mit indirekter Beheizung ist dies effektiver möglich.

5.4.2.4 Primärzink

Die Röst- und Schwefelverwertungssysteme und die hydrometallurgischen Prozesse, die bereits als verfügbare Techniken beschriebenen wurden, sind als BVT anzusehen. Die für den Betreiber verfügbaren, spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die abschließende Prozessauswahl, insbesondere aber den Weg, auf dem Eisen niedergeschlagen wird. Die geeigneten Techniken zur Messung und Abscheidung von Arsin und Stibin sollten auch in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

5.4.2.4.1 Elektrolytreinigung

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind als BVT anzusehen. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Besondere Sorgfalt sollte der Ermittlung des Emissionspotentials von Arsin und Stibin aus der elektrolytischen Reinigungsstufe beigemessen werden. Dabei erfolgt die Abscheidung von Arsin und Stibin mittels Wäsche der Gase aus der chemischen Behandlungsstufe, mit einem Oxidierungsmittel wie Kaliumpermanganat.

5.4.2.5 Sekundärzink

Die bereits als zu berücksichtigende Techniken diskutierten Prozesse, sind alle als BVT anzusehen, vorausgesetzt, es werden eine gute Prozesskontrolle und geeignete Abgaserfassungs- und reinigungssysteme eingesetzt. Die Prozesse schließen ein:

- Physikalische Trennung, Einschmelz- und andere Hochtemperaturbehandlungstechniken gefolgt von der Abscheidung von Chloriden.
- Der Einsatz von Wälzdrehrohren, Zyklon- oder Konverteröfen, um die Temperaturen zur Verflüchtigung der Metalle zu steigern, um dann Oxide zu bilden, die durch eine Filtrationsstufe aus dem Abgas abgeschieden werden.

Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden, insbesondere die Überwachung der Ofentemperatur sowie die Erfassung der Rauche/Dämpfe und Abgasreinigungssysteme.

5.4.2.6 Cadmium und sonstige Metalle

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind als BVT anzusehen. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. In Kapitel 2 diskutierte, geeignete Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden, insbesondere Umschlags-, Lagerungs-, Vorbehandlungs- sowie Erfassungs- und Reinigungssysteme für Rauche/Dämpfe. Da diese Metalle und ihre Verbindungen besonders toxisch sind, muss die Auswahl des Prozesses, der Überwachungs- und Reinigungssysteme besonders sorgfältig durchgeführt werden.

5.4.2.7 Sonstige Prozessstufen

5.4.2.7.1 Elektrolytische Extraktion

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind als BVT anzusehen. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. In Kapitel 2 diskutierte geeignete Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden, insbesondere die Vermeidung und die Erfassung und Rückgewinnung der Zellenraumnebel.

Prozessstufe	Technik	Kommentare
Elektrolytische Erzeugung	Dauerkathode, Reduzierung der Nebelbildung an der Zelle	Erfassung der Nebel und Wiedereinsatz der Säure in den Prozess
Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke und Wälzrohr	Berichte über geeignete Methoden zur Herstellung eines direkt einsetzbaren Produkts	Nutzung der Energie. Zerstörung von Dioxinen
Batterieaufbrechen	2-stufiger Prozess um eine gestufte Trennung zu ermöglichen und um die Kontamination der Kunststofffraktion zu minimieren	Erfassung und Wiederverwendung der Batteriesäure. Erfassung der Nebel

Tabelle 5.43: Zusammenfassung der als BVT zu berücksichtigenden sonstigen Prozessstufen

5.4.2.8 Abgaserfassung und -reinigung

Die eingesetzten Rauche-/Dämpferfassungssysteme können Ofen-Abdichtsysteme (Kapselung) benutzen und so ausgelegt sein, dass ein geeigneter Ofenunterdruck aufrecht erhalten bleibt, um Austritte und diffuse Emissionen zu verhindern. Systeme mit permanenter Abdichtung des Ofens oder Haubeneinsatz können angewendet werden. Beispiele sind die Zuführung von Stoffen durch die Hauben hindurch, mittels Düsen und Lanzen und der Einsatz robuster Drehschieber am Beschickungssystem. Ein intelligentes Rauche-/Dämpfeerfassungssystem mit gezielter Absaugung an der Quelle für die Dauer der Rauche-/Dämpfeentwicklung, verbraucht weniger Energie.

Beste Verfügbare Techniken für Abgas- und Rauche-/Dämpfebehandlungssysteme sind solche, die eine Kühlung und möglichst eine Wärmenutzung vor dem Gewebefilter aufweisen, es sei denn, sie werden als Teil der Erzeugung von Schwefelsäure eingesetzt. Dies wird unten behandelt. Gewebefilter aus modernen hochleistungsfähigen Materialien in einem gut konstruierten und gewarteten Apparat sind verfügbar. Sie enthalten Detektionssysteme, zur Filterrisserkennung und on-line-Abreinigungssysteme.

Das Schwefelrückgewinnungssystem und die damit verbundenen Staub- und Metallrückgewinnungsstufen sind in Abschnitt 2.8 dieses Dokumentes beschriebenen. Die Erzeugung von Schwefelsäure ist das am besten geeignetste Verfahren, es sei denn, es besteht eine lokale Nachfrage für Schwefeldioxid. Das Abgasreinigungssystem vor der

Schwefelsäureanlage besteht aus einer Kombination von trockenen Elektrofiltern, Nass-Abscheidern, einer Quecksilberabscheidung und Nass-Elektrofiltern. Die Aspekte, die den Prozess in diesem Abschnitt betreffen, sind weiter oben in dem Abschnitt „Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind“ beschrieben.

Schlackegranulationssysteme erfordern wegen der hohen Dampffracht einen Venturi-Wäscher oder einen nassen Elektrofilter. Die ISF-Prozessabgase müssen vor der Verwendung als Brennstoff zur Abkühlung außerdem in einem Nass-Abscheider behandelt werden.

Prozessstufe	Inhaltsstoff im Abgas	Abgasreinigungsmethode
Rohstoffe Vorbehandlung (Mechanische Entfernung von Schichten/Strippen) (Abbrennen)	Staub und Metalle Organische Stoffe*	Geeignete Vorbehandlung Abgaserfassung und Gewebefilter Prozessdurchführung, Nachverbrennung, Kohleinjektion und geeignete Abgaskühlung
Primärröst- und -schmelzprozess. Sintern	Staub, Metalle und Schwefeldioxid. Hg	Prozessdurchführung, Abgaserfassung, Abgasreinigung (trockene und Nass Elektrofilter etc.), -kühlung und Schwefelsäureanlage
ISF	CO, verflüchtigte Metalle	Nasse Wäsche (zur Abkühlung) vor der Nutzung als LCV-Gas
Schlackegranulation	Dampf, Staub, H_2S, SO_2,	Nass-Elektrofilter, Wäscher
Sekundärschmelzprozess	Staub und Metalle Organische Stoffe * Schwefeldioxid**	Prozessdurchführung und Abgaserfassung, -kühlung und –reinigung durch Gewebefilter Prozessdurchführung, Nachverbrennung Kohleinjektion und geeignete Abgaskühlung. Falls erforderlich Abgaswäsche
Chemische Raffination	Nebel und Metalle (As, Sb)	Prozessdurchführung und Abgaserfassung mit oxidierender Wäsche
Lösemittelextraktion	VOC und Geruchsstoffe	Einhausung, Kondensator. Kohle- oder Biofilter, falls erforderlich
Elektrolytische Erzeugung/Gewinnung	Säurenebel	Abgaserfassung und Wäscher/Brüdenabscheider
Thermische Raffination	Staub und Metalle Schwefeldioxid**	Prozessdurchführung. Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter. Falls erforderlich Abgaswäsche
Schmelzen, Legieren, Gießen und Stauberzeugung	Staub und Metalle Organische Stoffe *	Prozessdurchführung. Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter. Prozessdurchführung, Nachverbrennung, Kohleinjektion und geeignete Abgaskühlung
Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke und Wälzrohr	Staub und Metalle Organische Stoffe *	Prozessdurchführung. Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter oder nasser Elektrofilter wenn nass gequencht wird. Prozessdurchführung, Nachverbrennung, Kohleinjektion oder Kohleinjektion und geeignete Abgaskühlung.
Anmerkung. * Organische Stoffe einschließlich VOC, angegeben als Gesamtkohlenstoff (ohne CO), und Dioxine und CO, der genaue Gehalt hängt von den eingesetzten Rohstoffen ab. ** Schwefeldioxid kann vorhanden sein, sofern schwefelhaltige Rohstoffe (z.B. Batteriepaste) oder Brennstoffe eingesetzt werden und Schwefel nicht in der Schlacke oder dem Stein gebunden wird.		

Tabelle 5.44: Zusammenfassung der Abgasreinigungsmethoden für Inhaltsstoffe im Abgas

Rauche-/Dämpfeerfassungssysteme entsprechen den in Abschnitt 2.7 ausgeführten besten technischen Anwendungen. Die als BVT zu berücksichtigenden Abgasreinigungsprozesse für die Inhaltsstoffe, die wahrscheinlich im Abgas enthalten sind, werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Es gibt möglicherweise Unterschiede bei den Einsatzstoffen, die die Bandbreite der Inhaltsstoffe oder den physikalischen Zustand einiger Inhaltsstoffe beeinflussen,

wie die Größe und physikalische Eigenschaften der erzeugten Stäube. Dies sollte anlagenspezifisch beurteilt werden.

5.4.2.9 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT

Emissionen in die Luft umfassen die gefassten/behandelten Emissionen aus den verschiedenen Prozessen und die diffusen oder nicht gefassten Emissionen dieser Quellen. Moderne, korrekt betriebende Abgasreinigungssysteme erzielen eine wirksame Abscheidung der Schadstoffe. Derzeitige Informationen deuten darauf hin, dass die diffusen Emissionen den höchsten Beitrag zu den Gesamtemissionen in die Luft ausmachen.

Für alle Prozesse beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Dem Umschlag und der Lagerung von Materialien, der Trocknung, dem Pelletieren, dem Sintern und Rösten und den Schmelzstufen.
- Dem Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke und Wälzrohrprozessen.
- Der chemischen und thermischen Raffinierung und den elektrolytischen Erzeugungsstufen.
- Einschmelz-, Legier-, Destillier-, Gießstufen etc.

Diffuse Emissionen können sehr bedeutsam sein. Eine Voraussage lässt sich aus der Prozessgaserfassungseffizienz und durch eine umweltschutzbezogene Überwachung ableiten. (siehe Abschnitt 2.7).

Die folgenden Tabellen fassen die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionen für gefasste Emissionen zusammen.

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Niedrige SO_2-Konz. im Abgas (~ 1 – 4%)	> 99,1	Einfachkontakt-Schwefelsäureanlage oder WSA, (Reingas-SO_2 Gehalt hängt von der Konzentration im Rohgas ab)	Für niedrig konzentrierte SO_2- Abgase. Kombiniert mit trockenen oder halbtrockenen Abscheidern um die SO_2-Emissionen zu senken und um Gips zu erzeugen, sofern ein Absatzmarkt vorhanden ist
Hohe SO_2- im Abgas (Reichgas) (> 5%)	> 99,7% Umsatzgrad	Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage (Reingas-SO_2 Gehalt hängt von der Konzentration im Rohgas ab). Ein Brüdenabscheider kann für letzte SO_3-Abscheidung angebracht sein.	Sehr niedrige Werte werden für andere luftgetragene Schadstoffe durch die intensive Abgasbehandlung (Nass-Abscheider, Nass-Elektrofilter und ggf. Quecksilberabscheidung) vor der Kontaktanlage erreicht, um die H_2SO_4 - Produktqualität sicherzustellen
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 5.45: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus Primärschmelzanlagen, beim Rösten und Sintern in der Blei- und Zinkbranche

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Säurenebel	< 50 mg/Nm³	Brüdenabscheider Nasser alkalischer Abscheider	Ein Brüdenabscheider erlaubt die Wiederverwendung abgeschiedener Säure
Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff	< 0,5 mg/Nm³	Oxidationswäscher	
VOC oder Lösemittel als C	< 5 mg/Nm^3	Einhausung, Kondensator, Kohle- oder Biofilter	
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 5.46: Emissionen in die Luft aus der chemischen Raffination, der elektrolytischen Erzeugung und der Lösemittelextraktion

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter (Temperaturüberwachung der Schmelztiegel und –kessel ist erforderlich, um die Verflüchtigung der Metalle zu verhindern)	Hoch leistungsfähige Gewebefilter erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x arme Brenner Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreicherung zur Senkung des Energieverbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
Gesamt-kohlenstoff angegeben als C (wenn vorhanden)	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Nachbrenner. Optimierte Verbrennung	
Dioxine (wenn vorhanden)	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Hoch effiziente Staubabscheidersysteme (z.B. Gewebefilter), Nachbrenner anschließendes Quenchen. Andere Techniken sind verfügbar (z.B. Adsorption an Aktivkohle, Oxidationskatalysatoren)	
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 5.47: Emissionen in die Luft aus dem Schmelzen sauberer Materialien, dem Legieren und der Zinkstaubproduktion

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter, Nass-Elektrofilter. (Ein Nass-Elektrofilter kann für Abgase aus der Schlackegranulation oder der nassen Quenche eingesetzt werden)	Hoch leistungsfähige Gewebefilter erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
SO_2	< 50 - 200 mg/Nm³	Nasse alkalische Abscheider. Halbtrockene alkalische Wäscher und Gewebefilter	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x arme Brenner Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreicherung zur Senkung des Energie-verbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
CO und flüchtige Metalle	Nicht emittiert	Nass-Abscheider	Zur Kühlung und Reinigung der ISF-Abgase vor der Nutzung als Brennstoff
Gesamt-kohlenstoff angegeben als C	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Nachbrenner. Optimierte Verbrennung	Vorbehandlung von Sekundärrohstoffen zur Entfernung von organischen Beschichtungen, falls notwendig
Dioxine	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Hoch effiziente Staubabscheidersysteme (z.B. Gewebefilter), Nachbrenner anschließendes Quenchen. Andere Techniken sind verfügbar (z.B. Adsorption an Aktivkohle, Kohle/Kalkinjektion)	

Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen.
Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar.
Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt. Bei der SO_2- oder Gesamtkohlenstoffabscheidung können die Schwankungen der Rohgaskonzentration während der Chargenprozesse die Leistung des Abgasreinigungssystems beeinflussen.

Tabelle 5.48: Emissionen in die Luft aus der Materialvorbehandlung, dem Sekundärschmelzprozess, der thermischen Raffination, dem Schmelzprozess, dem Verflüchtigen von Stoffen aus der Schlacke und Wälzrohrprozess

Der Metallgehalt des Staubes ist bei den einzelnen Prozessen sehr unterschiedlich. Außerdem können bei ähnlichen Öfen bedeutende Unterschiede im Metallgehalt auftreten. Ursache sind die unterschiedlichen Rohstoffe. Es ist deshalb nicht zielführend, spezifische erreichbare Konzentrationen im Detail für alle emittierten Metalle in die Luft in diesem Dokument anzugeben.

Einige Metallverbindungen sind toxisch und können durch die Prozesse emittiert werden. Sie müssen gemindert werden, um spezifische lokale, regionale oder weiträumig geltende Luftqualitätsanforderungen zu erfüllen. Fest steht, dass niedrige Schwermetallkonzentrationen mit dem Einsatz hoch wirksamer, moderner Abgasreinigungssysteme wie z.B. Membrangewebefilter verbunden sind. Dies setzt voraus, dass eine geeignete Betriebstemperatur vorliegt und die Eigenschaften des Abgases und des Staubes bei der Auslegung berücksichtigt wurden. Dieses Thema ist anlagenspezifisch. Die folgende Tabelle enthält einige Angaben über den Einfluss auf den Metallgehalt in Stäuben, wie sie lokal auftreten

Inhaltsstoff	Zink FB Röstanlage	Zink Raffination	ISF Prozess	Blei Direkt-schmelz-prozess	Sekundär-Bleiprozesse	Blei Raffination
Pb%	0,2 – 2	0,15 – 0,86	10 – 15	30 – 50	20 – 55	14 – 83
Zn%	50 – 60	52 – 76	20 – 50	3 – 5	0,01 - 10	3 – 28
Sb%	n.a	n.v	n.v	–	0,1 - 40	n.v
Cd%	0,2	0,02 – 0,7	0,5	3 – 5	0,01 – 10	n.v
As%	0,004	0,01 – 0,1	n.v	5 - 10	0,01 - 3	n.v
n.v – bedeutet nicht verfügbar						

Tabelle 5.49: Metallgehalte einiger Stäube aus verschiedenen Blei- und Zinkerzeugungsprozessen [tm 25, DFIU 1996]

5.4.3 Abwasser

Dies ist ein anlagenspezifisches Thema, über bestehende Behandlungssysteme auf hohem Leistungsniveau wird berichtet. Der Einsatz sulfidischer oder kombinierter hydroxidischer/sulfidischer Fällungen ist für die Metalle dieser Branche besonders relevant [tm 171, Steil/Hahre 1999]. Das gesamte Abwasser wird behandelt, um Metalle, Feststoffe und Öle/Teere abzuscheiden. Absorbierte saure Gase (z.B. Schwefeldioxid, HCl) sollten nach Möglichkeit wiederverwendet oder falls notwendig neutralisiert werden. Die in Abschnitt 2.9 angegebenen Techniken, sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und behandelte Abwasser einschließlich des Regenwassers im Prozess verwendet oder recycelt.

Für die primäre und sekundäre Erzeugung von Metallen dieser Gruppe resultieren die Gesamtemissionen ins Wasser aus:

- Dem Schlackebehandlungs- oder -granulationssystem
- Dem Abgasbehandlungssystem
- Dem Laugungs- und chemischen Reinigungssystem
- Dem elektrolytischen Erzeugungs-/Gewinnungsprozess
- Dem Abwasserbehandlungssystem
- Der Oberflächenwassererfassung und -ableitung

Die folgende Tabelle zeigt die zugehörigen Emissionen ins Wasser nach der Abwasserbehandlung. Die angegebenen Daten können nicht auf alle Anlagen übertragen werden.

	Hauptinhaltsstoffe[mg/l]				
	Pb	**As**	**Hg**	**Cd**	**Zn**
Prozessabwasser	<0,1	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2
Anmerkung: Die damit verbundenen Emissionen ins Wasser basieren auf einer qualifizierten Zufallstichprobe oder über einer 24-Stunden-Mischprobe. Der Umfang der Abwasserbehandlung hängt von der Quelle und den im Abwasser enthaltenen Metallen ab.					

Tabelle 5.50: Zusammenfassung zugehöriger Emissionen ins Wasser für einige Prozesse

5.4.4 Prozessrückstände

Verwertung oder Recycling von Schlacken, Schlämmen und Filterstäuben sind als Teil des Prozesses zu betrachten. Die eingesetzte Eisenniederschlagsmethode (Goethit oder Jarosit) hängt von lokalen Bedingungen und der Zusammensetzung der Konzentrate ab. Ein effektives Waschen und Reinigen auslaugbarer Metalle als Sulfide sollte vor der Beseitigung durchgeführt werden. Die Löslichkeit der Rückstände sollte durch Standard-Laugungstests kontrolliert werden. Für eine Deponierung sollten die Anforderungen der Deponie-Richtlinie erfüllt werden.

Die Produktionsprozesse in der Branche wurden durch die Industrie weiterentwickelt, um die Wiederverwendung für die meisten Prozessrückstände aus den Produktionseinheiten zu maximieren oder um Rückstände mit angereicherten Begleitelementen zu erzeugen, so dass eine Verwertung in anderen Nichteisenmetallerzeugungsprozessen möglich ist. Ein Überblick über die möglichen Endnutzungen der Rückstände wurde bereits in diesem Kapitel angegeben und einige Quantitäten wurden zusätzlich beispielhaft für spezielle Anlagen angegeben.

Die erhaltene Menge an Rückständen und Nebenprodukten hängt stark von den Rohstoffen, insbesondere dem Eisengehalt der primären Einsatzstoffe, dem Gehalt anderer Nichteisenmetalle in primären und sekundären Rohstoffen und den vorhandenen sonstigen Inhaltsstoffen, wie organischen Stoffen, ab. Abfall und Abfallmenge sind deshalb sehr anlagen- und materialspezifisch und hängen von den bereits diskutierten Aspekten ab. Es ist nicht möglich, eine realistische, typische Tabelle zu erstellen, in der die mit der Anwendung von BVT verbundenen Mengen angegeben werden, ohne im Detail auf die Rohstoffspezifikationen einzugehen. Die Grundsätze von BVT schließen das Vermeiden von Abfall und die Minimierung und Wiederverwenden von Rückständen ein, wo immer dies zweckmäßig ist. Die Bildung von Arsin und Stibin durch Reaktion einiger Rückstände mit Wasser oder Wasserdampf sollte berücksichtigt werden.

Die Industrie praktiziert die Techniken sehr effektiv. Die Verwertungs- und Behandlungsmöglichkeiten für einige Rückstände aus der Erzeugung von Blei und Zink sind in Tabelle 5.28 bis 5.30 angegeben.

5.4.5 Mit den Techniken verbundene Kosten

Angaben über Kosten wurden für eine Vielzahl von Prozessvarianten und Reinigungssystemen zusammengestellt. Die Kostenangabe ist sehr anlagenspezifisch und hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dennoch lassen die angegebenen Bereiche einen gewissen Vergleich zu. Die Daten sind in Anhang I dieses Dokuments dargestellt, damit die Kosten von Prozessen und Reinigungssystemen der gesamten Nichteisenmetallindustrie verglichen werden können.

5.5 Emerging Technologies

- Zinc concentrates from some newer mines and from proposed developments, provide both opportunities and challenges to the conventional smelters. These fine ground concentrates are often characterised by low iron, elevated silica, high manganese and levels of elements such as germanium, which may cause concern. Ne w processing technology needed to cope with these changes includes: - de-watering and materials handling of ultra-fine concentrate, novel transport systems, siliceous leach circuits, manganese removal cells and front-end smelting [tm 101, NL Zn 1998]. These concentrates are not be available to all producers and the new technology required to treat them may produce other residues that are difficult to deal with.

- Environmental regulations for the disposal of the solid residues can form an incentive to change to the treatment of the iron residue by chemical fixation of the iron residue in the form of a cement (e.g. Jarofix) or other material such as the reaction of Goethite with iron slags (Gravelite). Both processes increase the amount of material produced and will only be effective if the materials are acceptable for civil engineering uses.

- Leaching processes based on chloride for zinc and lead recovery are reported as being at the demonstration stage [tm 206, TGI 1999].

- The thermal treatment of jarosite and goethite has been demonstrated using the Ausmelt and Outokumpu processes [tm 41, Ausmelt 1997; tm 101, NL Zn 1998]. Zinc and other volatile metals are fumed off and recovered, the slag produced could be suitable for construction processes. The processes have not been shown to be economically viable as a general residue treatment method.

- The processing of Jarosite and sewage sludge in an autoclave at 260 °C has been reported [tm 214, Vaartjes 1999]. Limited data is available and viability is not reported. The cellulose in the sewage sludge is the source of energy and the product is a molten material. Zinc, lead and silver are reported to be concentrated and sold and the stony product used for construction.

- The smelting of Jarosite and Goethite has also been demonstrated, but has not been proven to be economic.

- The injection of fine material via the tuyeres of a blast furnace has been successfully used and reduces the handling of dusty material and the energy involved in returning the fines to a sinter plant.

- Control parameters such as temperature are used for melting furnaces and kettles and reduce the amount of zinc and lead that can be fumed from a process.

- Furnace control systems from other sectors may be available for the blast furnace and ISF.

- The EZINEX process is based ammonia/ammonium chloride leaching followed by cementation and electrolysis. It was developed for the direct treatment of EAF dusts and one plant is operational. It may be used for richer secondary zinc feed [tm 120, TU Aachen 1999].

- The BSN process was commissioned in November 1998 and treats pelletised EAF dust by drying, and clinkering followed by the reduction, volatilisation and re-oxidation to produce ZnO. The process claims to produce no waste [tm 120, TU Aachen 1999].

- The Outokumpu Flash Smelting Furnace has been used on a demonstration basis for the production of lead by direct smelting. The use of Waelz kilns for this purpose has also been reported. The literature contains many other potential examples that have not yet been developed beyond the pilot scale.

6 PROCESSES TO PRODUCE PRECIOUS METALS

6.1 Applied Processes and Techniques

Precious metals can be conveniently placed into 3 groups; silver, gold and platinum group metals (PGM's). The most significant sources are precious metal ores, by-products obtained from the processing of other non-ferrous metals (in particular anode slimes from copper production, leach residues and crude metal from zinc and lead production) and recycled material. Many raw materials are subject to the Hazardous Waste Directive and this has an impact on the transport, handling and notification systems. Production processes are common for primary and secondary raw materials and they are therefore described together.

A variety of processes have been developed which exploit the chemical properties of these metals. Although they are relatively inert, their reactivity varies and the various oxidation states of the metal in their compounds allows a variety of separation techniques to be used [tm 5 & 19 HMIP PM 1993]. For example the tetroxides of ruthenium and osmium are volatile and can be separated easily by distillation. Many of the processes use very reactive reagents or produce toxic products, these factors are taken into account by the use of containment, fail safe systems and sealed drainage areas. This is further driven by the high value of the metals.

Many of the process are commercially confidential and outline descriptions only, are available. The processes are usually carried in various combinations to recover the precious metals that are present in a particular feedstock. The other feature of the industry is that generally, the precious metals are recovered on a toll basis, which can be independent of the metal value. Much of the processing is therefore designed to accurately sample and assay the material as well as recover it. Sampling is carried out after the material has been processed physically or from side streams during normal processing. There are over 200 types of raw materials available to the industry and they are normally characterised into five homogenisation types.

Homogenisation category	Type of raw material	Comment
Original	Catalysts, Prepared Sweeps, Solutions.	Direct to process
Sweeps	Mineral + metal, non-fusible carbon catalysts.	Incineration, roasting and pre-enrichment
Scrap	Fusible material.	
Material to be shredded	Film, electronic scrap.	
Materials for dissolution	Material that is dissolved in acid, CN, NaOH etc.	

Table 6.1: Homogenisation categories for sampling

The raw material characterisation is based on the most suitable entrance point into the processing flow sheet (fig 6.1) and is independent of the precious metals that the material contains. The raw materials are usually sampled according to this characterisation and it is reported that most companies use this scheme. The samples are subject to treatment to dissolve the precious metal content or produce a form capable of analysis. Some times this involves all or part of the actual recovery process and so abatement systems are used during the sampling process.

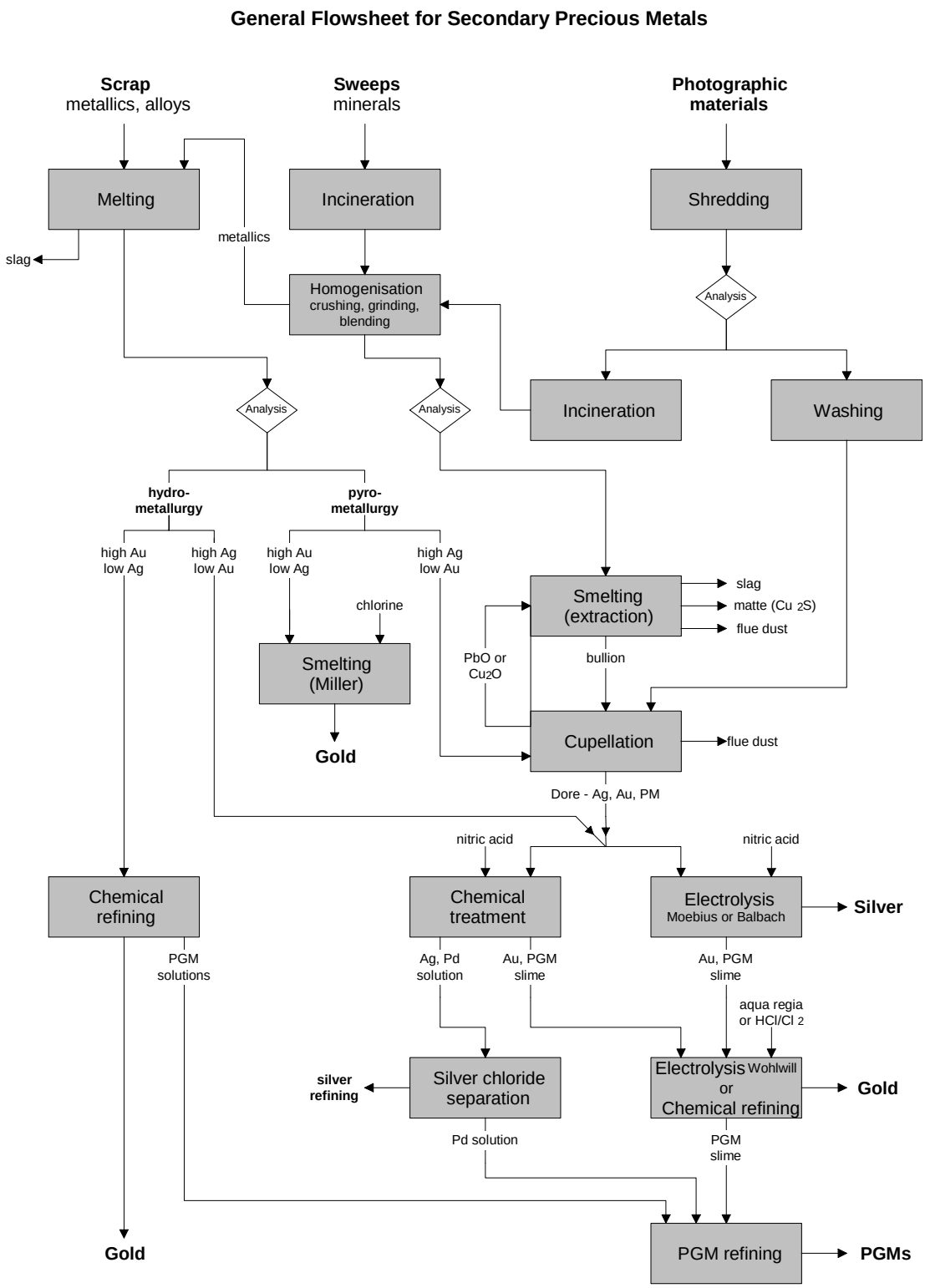


Figure 6.1: General flow-sheet for precious metal recovery

There is also a need to process these materials rapidly and this is reflected in the intentional over capacity of production in this sector. The extensive sampling and analysis also allows the optimum choice of process combinations to be made.

Anode slimes from electrolytic copper refining are a significant source of precious metals and they are treated to remove and recover the precious metals together with other metals such as selenium and tellurium. The process details depend on the proportion of metals that are present.

Pyro-metallurgical or hydro-metallurgical routes are used and solvent extraction stages are also incorporated in some cases. The following figure gives a general example.

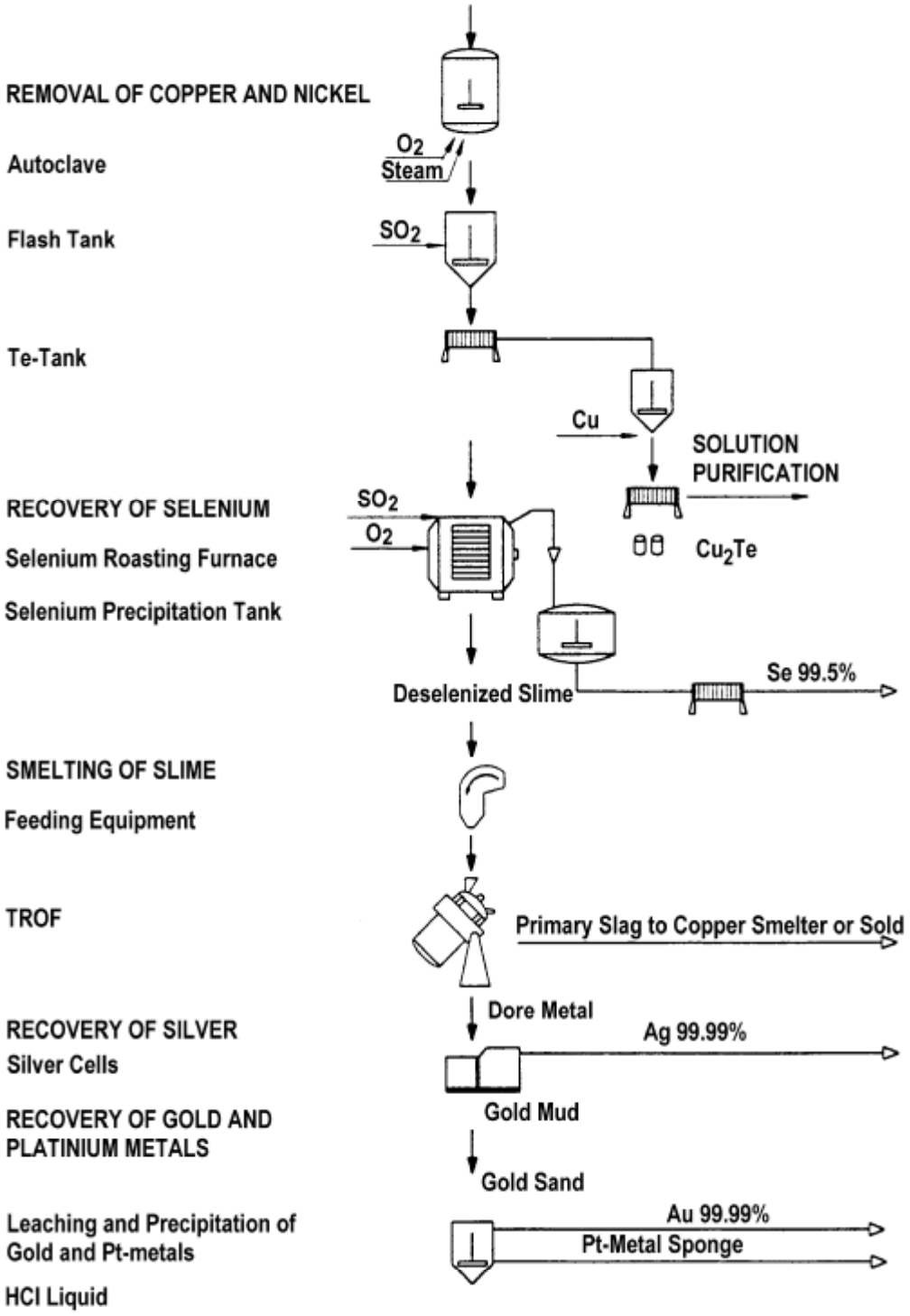


Figure 6.2: Example flow-sheet for anode slime treatment

6.1.1 Silver

The principal sources of silver are scrap (e.g. jewellery, coins and other alloys) concentrates, anode (or tank house) slimes, photographic films, papers and sludges, and ashes, sweeps, sludges and other residues [tm 5 & 19, HMIP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998].

6.1.1.1 Photographic materials

Photographic film, papers and sludges are incinerated on a batch basis in single hearth furnaces, or on a continuous basis in rotary kilns, to produce a silver-rich ash. Smaller recyclers use box furnaces. The calorific value of the feed is such that fuel is only required during start-up. A fired afterburner, located in a separate chamber, is used to combust the partially burned products in the waste gas as well as filter and caustic scrubber systems. The ash is recovered and treated with other silver bearing material, the gases are filtered and the dust that is collected is also treated to recover silver.

A chemical stripping process in which the silver salts are leached from the emulsion layer is also used. This process treats waste photographic film with a thiosulphate solution that can also contain enzymes. The silver is recovered from the leach liquor by electro-winning and the depleted electrolyte is recycled to the leaching stage. The plastic backing of the photographic film can be recovered in theory but the feed material usually includes quantities of paper such as envelopes and this can inhibit recovery and results in a waste stream [tm 5, HMIP PM 1993].

Silver is recovered from waste solutions from the photographic and other industries by chemical precipitation as sulphide to form a powder which is dried, melted and refined. Alternatively silver thiosulphate solutions are electrolysed at 2 volts to produce silver sulphide, which is insoluble (in practice 5 - 10 ppm Ag in solution is achieved).

6.1.1.2 Ashes, sweeps etc

Ashes, sweeps, printed circuit boards, agglomerated fines, sludges and other materials containing copper and precious metals are blended and smelted in electric, blast, rotary, reverberatory furnaces or top blown rotary converters (TBRC). Lead or copper is used as a collector for the silver and other precious metals; electric power, coke, gas or oil are used as fuel and to generate a reducing atmosphere. In some cases selected plastic waste can be used as a fuel and appropriate after-burning is used to prevent the emission of organic compounds such as VOC and dioxin. Fluxes are added to collect the non-metallic components of the feed materials, which are removed as a slag. Periodically the furnace is run with a slag charge to recover any precious metals in the slag before it is granulated or cast prior to disposal, treatment for depletion or use.

The silver and other precious metals produced in the smelting furnace are collected into molten lead or copper. The lead alloy is transferred to a cupellation furnace where the lead is oxidised to litharge (lead oxide) using air or oxygen. The copper alloy is treated in a similar manner to produce copper oxide [tm 105, PM Expert Group 1998].

These precious metal bearing materials may also be treated in base metal smelters. The metals are then recovered from the lead, Cu or Ni process.

6.1.1.3 Recovery from base metal production

The electrolytic refining of copper anodes produces slimes whose composition is dependent on the feed materials and processes used in the copper smelter. Anode slimes generally contain significant quantities of silver, gold and PGMs and they are sold for their precious metals values [tm 47 to 52, Outokumpu 1997] or recovered at the site of the smelter [tm 92 Copper Expert Group 1999].

Treatment processes vary according to the composition of the slimes and an example is shown above in figure 6.2. The stages can include removal of copper and nickel (and a major portion of tellurium) by acid leaching (atmospheric or under pressure using O_2), roasting to remove selenium unless it has been removed by volatilisation during smelting. Smelting is the carried out with silica and sodium carbonate fluxes to produce Dore metal in reverberatory, electric, TBRC or BBOC furnaces. Dore (silver or gold) is metal that has been concentrated to a form containing more than 60% of the metal [tm 105, PM Expert Group 1998]. Hydro-metallurgy and solvent extraction stages are also used for the recovery of precious metals from anode slimes for example the Kennecott and Phelps Dodge processes.

In the hydrometallurgical production of zinc, the precious metals, if present, in the concentrate are enriched in the Pb/Ag leach residue, which can be processed further in a lead smelter. During lead smelting and refining the precious metals are concentrated in a Pb-Zn-Ag alloy.

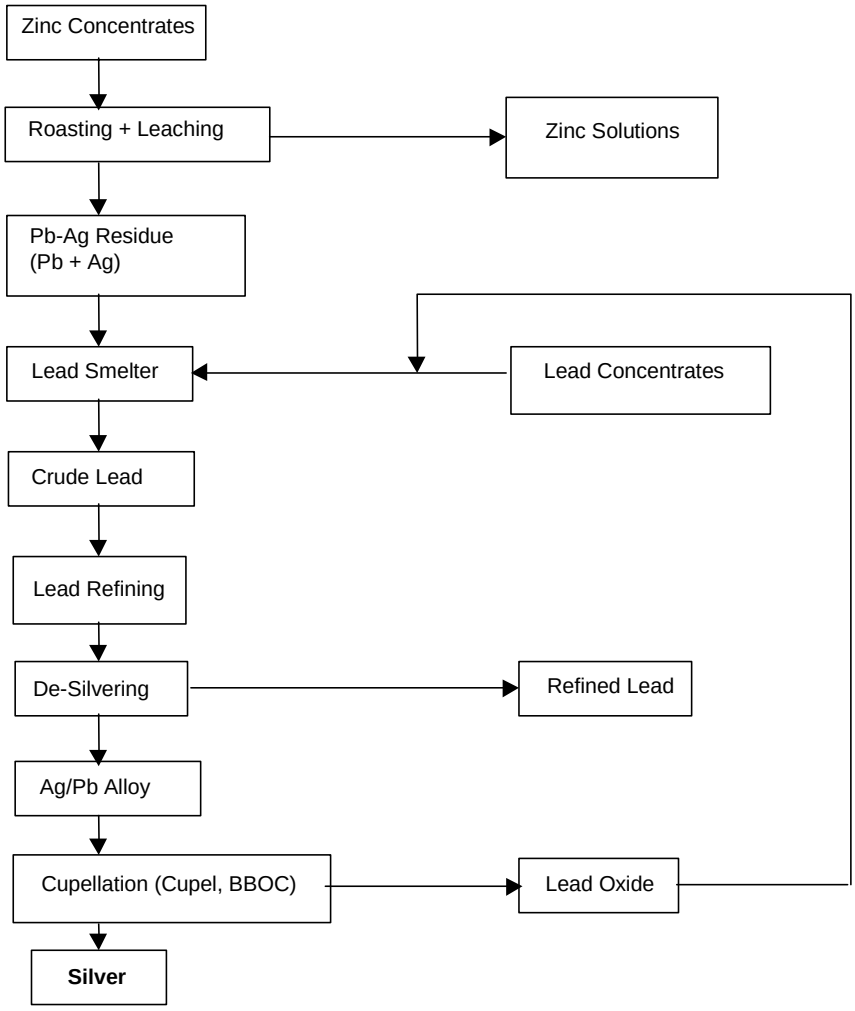


Figure 6.3: Recovery of silver from zinc and lead production

Further treatment can include the removal of the bulk of the lead and zinc by liquation and vacuum distillation and finally cupellation in a reverberatory furnace, TBRC, TROF, cupel or a

bottom blown oxygen cupel (BBOC). Lead is oxidised to litharge (lead oxide) using air and oxygen. Some installations that operate copper and lead refineries combine the precious metal enriched phases from the lead and copper lines during the cupellation stage.

In the refining of nickel, the precious metals are recovered from the copper by-product. In the refining of zinc in a zinc-lead shaft furnace the precious metals may be recovered from the lead product. Gold and PGMs are also recovered from these materials, processes vary according to the amount of desired metals and other associated metals e.g. selenium.

6.1.1.4 Refining

The anodes are refined in Moebius or Balbach-Thum electrolytic cells using titanium or stainless steel cathodes in an acidified silver nitrate electrolyte. A direct current applied between the electrodes causes silver ions dissolved from the anode to migrate and deposit as crystals of silver on the cathodes. The crystals are continuously scraped off the cathodes, removed from the cells, filtered and washed. The slimes from the electrolytic cells are treated for their gold and platinum group metals content.

The silver crystals may be melted in a crucible furnace and batch cast into market ingots or grains for rolling down. They can be continuously cast into market bars for rolling down to sheet and strip. Silver is also cast into billet for extrusion into rod for subsequent drawing into wire.

Silver produced by smelting, and high-grade silver residues from manufacturing processes can be refined by dissolution in nitric acid. The resulting solution is purified either by re-crystallisation as silver nitrate suitable for use in the photographic industry or by electrolysis to fine silver for melting and casting into bullion bars.

6.1.2 Gold

The principal sources of gold are impure gold from mining operations, industrial, jewellery, sweeps and dental scrap. Gold is recovered along with silver from the anode slimes from copper electro-refining and other materials using processes described above. Scrap materials may contain significant proportions of zinc, copper and tin.

6.1.2.1 The Miller process

The Miller process can be used to pre-treat the material. In this process the feed materials are melted in an indirectly heated crucible or electric induction furnace while chlorine gas is injected into the melt. At the operating temperature of about 1000ºC, gold is the only metal present that does not react to form a stable molten or volatile chloride. Molten silver chloride rises to the surface of the melt. A borax flux is used to assist collection and skimming of the metal chlorides. Zinc in the feed is converted to zinc chloride which, together with volatile metal chlorides, is exhausted to a gas scrubbing system [tm 5, HMIP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998].

The Miller process is operated to produce either 98% gold, which is cast into anodes for electro-refining, or 99.5% gold that is cast into bullion bar.

6.1.2.2 Electro-refining

Gold anodes are refined in Wohlwill cells containing gold foil or titanium cathodes. The electrolyte used is an acidic gold chloride solution maintained at about 70 °C. A d.c. electric

current applied between the electrodes causes gold ions dissolved from the anodes to migrate and deposit on the cathodes yielding a product containing 99.99% gold.

6.1.2.3 Other processes

Gold is also recovered and refined by dissolving the feed materials in aqua regia or in hydrochloric acid/chlorine. This is followed by the precipitation of high purity gold suitable for melting and casting. Where the feed material contains significant quantities of metallic impurities, a solvent extraction step may be introduced before the gold precipitation stage. Solvent extraction processes and precipitation are also used to recover gold from liquors arising during the production of platinum.

Gold is also removed from solid and liquid cyanide solutions such as plating baths. Solutions of sodium or potassium cyanide can be used to remove gold from surface coated material such as electronic contacts or plated materials. Gold is recovered from the cyanide solutions by electrolysis. Cyanides react with acids to form HCN and therefore careful segregation of these materials is practised. Oxidising agents such as hydrogen peroxide or sodium hypochlorite as well as high temperature hydrolysis are used to destroy cyanides.

6.1.3 Platinum Group Metals

PGMs comprise platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium and osmium. The principal raw materials are concentrates produced from ores, mattes and slimes from nickel and copper operations. Secondary materials such as spent chemical and auto exhaust catalysts, electronic and electrical component scrap are also significant sources. PGMs can be present in the anode slimes described above and are separated from the gold and silver by a variety of hydrometallurgical processes. Low-grade feedstock may be crushed and blended while metallic feed materials are generally melted to provide a homogeneous product for sampling.

The main stages in the recovery of PGMs are [tm 5 & 19, HMIP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998]:

- Pre-treatment of the feedstock, sampling and assay;
- Dissolution, separation and purification of the PGMs e.g. by precipitation, liquid/liquid extraction or distillation of tetroxides;
- Recovery of platinum, palladium, rhodium and iridium by reduction (hydrogen), liquid/liquid extraction or electrolytic processes;
- Refining of PGMs for example by hydro-metallurgical techniques such as the use of ammonium-chloro compounds to produce pure metal sponge by pyrolysis.

Specific processes have been developed for carbon based catalysts, using incineration prior to the dissolution stage. Powder based catalysts and sludges are treated in batches, often in box section furnaces. Direct flame heating is applied to dry and then ignite the catalyst that is allowed to burn naturally. The air ingress to the furnace is controlled to modify the combustion conditions and an afterburner is used.

Reforming or hydrogenation catalysts can be treated by dissolution of the ceramic base in sodium hydroxide or sulphuric acid. Prior to leaching, the excess carbon and hydrocarbons are burnt off. PGMs from automotive catalysts can be collected separately in Cu or Ni in plasma, electric or converter furnaces [tm 105, PM Expert Group 1998]. Small operators use open trays to burn off catalysts by self-ignition or roasting, these processes can be dangerous and fume collection and after burning can be used to treat the fume and gases.

PGM refining is complex and individual process stages may have to be repeated to achieve the required purity. The number and order of the stages also depends on the contaminants to be removed and the specific mix of PGMs to be separated from any one batch of feedstock. The processing of secondary materials such as spent chemical and auto catalysts, electrical and electronic scrap in base metal smelters or specific equipment finally produces PGM rich residues or precipitates.

6.2 Present Emission and Consumption Levels

Precious metal refineries are complex networks of main and subsidiary processes. The raw materials used vary greatly in quality and quantity and therefore the equipment used has a variety of capacities and uses. Multi-purpose reactors and furnaces are used extensively and processing steps are often repeated. It is therefore not possible to identify single process steps and their contribution to emissions and consumption.

Some general principles apply to the emissions and consumption of this sector: -

- On average a 10-fold quantity of material has to be treated to isolate precious metals. The concentrations vary from < 1% to nearly pure metal.
- High-energy techniques are used e.g. electric furnaces. Energy recovery is practised if appropriate.
- Residues containing base metals are sold for recovery.
- Many chemical treatments involve the use of cyanide, chlorine, hydrochloric acid and nitric acid. These reagents are reused within the processes but eventually require oxidation or neutralisation with caustic soda and lime. Sludges from wastewater treatment are closely monitored for metals and are recovered if possible.
- A variety of organic solvents are used for liquid-liquid extraction.
- A variety of oxidising and reducing agents are used.
- Acid gases such as chlorine or nitrogen oxides are recovered for reuse.
- Gas volumes vary greatly between cycles. The small scale of the processes usually allows for good containment. Local exhaust ventilation is used.

6.2.1 Material loops in the precious metal recycling industry

One of the characteristics of the PM industry is the need to keep solution volumes small to diminish the losses of precious metals or their compounds. Consequently there are several closed cycles in operation to reclaim materials and these are shown below.

6.2.1.1 The non-metallic cycles

Hydrochloric acid and nitric acid are mainly used for dissolution of metals. Sulphuric acid is used to a lesser extent as part of scrubber solutions for ammonia absorption and electrolyte in silver powder baths. Other materials are used as reagents or are present in the feed materials.

a) The hydrochloric acid loop

For processes involving dissolution, hydrochloric acid, HCl, is used in combination with excess chlorine. By using evaporation and collection in water, an azeotropic acid (in concentrations about 20% w/w) is obtained. This is used in different parts of the refinery.

b) The nitric acid loop

Silver and palladium are often dissolved in nitric acid, HNO_3. A significant quantity of nitrogen oxide off-gases (NO and NO_2) can be captured with oxygen or hydrogen peroxide in special scrubber cascades. The long residence time needed to oxidise small quantities of NO and the reduction of gas absorption by exothermic reactions can produce problems. Therefore cooling and combined scrubbers are necessary to reach the limit values and avoid brown fumes from the stack. The resulting nitric acid from the first scrubber usually has concentrations about 45% by weight and can be reused in several processes.

c) The chlorine loop

Chlorine is used in wet processes to dissolve metals and in dry chlorination steps at elevated temperatures to refine them. In both cases closed systems are used, e.g. using U-tubes with water to produce hypochlorite solutions. Hypochlorite is also used as an oxidising agent in scrubber solutions for various refining processes.

d) The ammonium chloride loop

Ammonia and ammonium chloride are used in the recovery of PGMs. The relatively small solubility of ammonium chloride, NH_4Cl, in evaporated solutions at room temperature makes it possible to reuse crystalline precipitates of this salt.

e) The alumina loop

Heterogeneous catalysts based on alumina, Al_2O_3, are treated in the PM refineries in large quantities for example the reforming catalysts from the oil refining industry. The catalysts are dissolved in caustic soda above 200 °C under pressure and the resulting aluminate solution is sold after separation of the PM as a precipitation aid in water treatment. Alternatively it can be returned to the alumina industry via the BAYER process (dissolution of bauxite). Similar external cycles are possible with aluminium sulphate solutions, which result when the catalysts are dissolved in sulphuric acid.

6.2.1.2 The non-PM-loops

PM-refineries process a lot of materials containing copper, lead, tin, tungsten, rhenium, cadmium, mercury and other special metals. For the separation of all these metals special processes are established which produce concentrates for external non-PM metallurgical plants.

a) Copper

The use of copper as the carrier material for precious metals is becoming more important and copper oxides remain after smelting processes. In hydro-metallurgical stages copper can be precipitated by caustic soda, NaOH, and/or lime, CaO. Copper residues can be recovered in a copper refinery or converted to the sulphate and electro-won if the volume justifies it.

For removing traces of copper, especially in the presence of chelates like ammonia, precipitation with sulphides or harmless mercapto compounds (e.g. TMT 15, a 15% solution of tri-mercapto-triazine) is necessary.

b) Lead

Lead cycles have been known since the middle ages in the refining of silver. The process is still used in the sweep extraction. Liquid lead is a good solvent for the PM, especially in an excess of silver. The PM-enriched lead is oxidised in furnaces or converters by oxygen, producing a nearly quantitative separation of lead and other non-PMs. The resulting oxides are reduced by

carbon e.g. in a blast furnace and lead is produced and is used again in the process. Excess lead is sold to lead refineries.

c) Tin

Tin is separated as the metal in solution or as a hydroxide precipitate.

d) Tungsten and other metals

For some metals coming from galvanic processes the base metals such as nickel alloys, tungsten, molybdenum can be recycled by cyanide stripping.

e) Rhenium

For rhenium, ionic exchangers are used. After purification and precipitation as ammonium salt, NH_4ReO_4, it is one of the products of PM-refineries.

f) Cadmium

The cadmium concentration of special alloys, e.g. solders and brazes has decreased over the last years. Cadmium is enriched in flue dusts of special campaigns and sent to external metallurgical plants.

g) Mercury

Mercury may form part of some special materials in small concentrations, e.g. dental amalgam, powders or slimes, residues from battery plants, special Polaroid films. For this kind of material, high temperature distillation, perhaps combined with low vacuum, is the first step of recovery. Average concentrations of the distilled scraps and sweeps are less than 0.1% w/w of mercury concentration limits.

These loops and the separation of non-PM compounds contribute to the avoidance of contamination and optimisation of profitability.

6.2.2 Emissions to air

The main emissions to air from precious metal production are:

- sulphur dioxide (SO_2) and other acid gases (HCl);
- oxides of nitrogen (NO_x) and other nitrogen compounds;
- metals and their compounds;
- dust;
- chlorine;
- ammonia and ammonium chloride;
- VOCs and dioxins.

The relevance of the substances emitted from the major sources is given in the following table.

Component	Incineration or smelting	Leaching and purification	Electrolysis	Solvent Extraction	Distillation
Sulphur dioxide and HCl	••	•	•		
VOC	•	•••		•••	•••
Dioxins	••				
Chlorine		•••	••		
Nitrogen oxides	••	••			
Dust and metals	•••*	•	•	•	•
Note. ••• More significant……• less significant Fugitive or non-captured emissions are also relevant from these sources.					

Table 6.2: Significance of potential emissions to air from precious metals production

The sources of emissions from the process are: -

- incineration;
- other pre-treatment;
- smelting and melting furnaces;
- leaching and purification;
- solvent extraction;
- electrolysis;
- final recovery or transformation stage;

Production (tonnes)	Dust kilograms per tonne of metal	Nitrogen Oxides kilograms per tonne of metal	Sulphur Dioxide kilograms per tonne of metal
2155	58	154	232
1200	4.5	68	3.1
2500	2	7	9
1110	18		
102	127	21	

Table 6.3: Emissions to air from a range of large processes

6.2.2.1 Dust and metals

These can generally be emitted from incinerators, furnaces and cupels as fugitive or collected and abated emissions. Furnace sealing and secondary collection from launders is an important factor in preventing fugitive emissions, some electric furnaces use hollow electrodes for material additions to allow improved furnace sealing. Ash from incinerators is usually quenched and the maintenance of the water seal is an important factor in reducing fugitive emissions. Batch incinerators using open trays or boxes present dust and ash containment problems. Collected emissions are usually treated in ceramic or fabric filters, EPs or wet scrubbers [tm 164, Bobeth 1999].

6.2.2.2 Sulphur dioxide

These gases are formed from the combustion of sulphur contained in the raw material or the fuel or are produced from acid digestion stages. Control of the feed stock can be used to minimise emissions and wet or semi-dry scrubbers are used when the concentrations justify it. Electrode mists and gases can be produced during electro-winning. Gases can be collected and reused and mists can be removed de-misters and returned to the process.

6.2.2.3 Chlorine and HCl

These gases can be formed during a number of digestion, electrolytic and purification processes. Chlorine is used extensively in the Miller process and in the dissolution stages using hydrochloric acid/chlorine mixtures. Chlorine is recovered for reuse wherever possible e.g. using sealed electrolytic cells for gold and PMs. Scrubbers are used to remove residual amounts of chlorine and HCl.

The presence of chlorine in wastewater can lead to the formation of organic chlorine compounds if solvents etc are also present in a mixed wastewater.

6.2.2.4 Nitrogen oxides

This is produced to a certain extent during combustion processes and in significant amounts during acid digestion using nitric acid. High concentrations of nitrogen oxides are treated in scrubbers so that nitric acid can be recovered, various oxidising agents are used to promote conversion and recovery as nitric acid.

Residual nitrogen oxides from furnace off-gases can be removed by catalytic means such as selective or non-selective catalysis if very high NO_x concentrations occur continuously [tm 164, Bobeth 1999].

The choice of abatement techniques essentially depends on the variation of the NO_x concentration.

6.2.2.5 VOC and dioxins

VOCs can be emitted from solvent extraction processes. The small scale of the processes usually allows sealing or enclosure of reactors, good collection and recovery using condensers. Collected solvents are reused.

The organic carbon compounds that can be emitted from smelting stages may include dioxins resulting from the poor combustion of oil and plastic in the feed material and from de-novo synthesis if the gases are not cooled rapidly enough. Scrap treatment to remove organic contamination can be practised but more usually afterburners are used to treat the gases produced followed by rapid cooling. In cases where it is not possible to treat the gases from the furnaces in an afterburner they can be oxidised by adding oxygen above the melting zone. It is also possible to identify organic contamination of secondary raw materials so that the most appropriate furnace and abatement combination can be used to prevent the emissions of smoke and fume and the associated dioxins. Organic compounds, including dioxins can be decomposed by catalytic oxidation, often in joint reactors.

	Incineration processes	Pyro-metallurgical processes	Hydro-metallurgical processes
Production range	200 – 1000 kg/d	150 – 1200 t/a	20 – 600 t/a
Dust mg/Nm^3	2 – 10	4 – 10	
Nitrogen Oxides mg/Nm^3	50 – 150	~200	1 – 370
Sulphur Dioxide mg/Nm^3	1 – 25	10 – 100	0.1 – 35
CO mg/Nm^3	10 - 50	80 - 100	
Chloride mg/Nm^3	2 - 5	< 30	0.4 - 5
Cl_2 mg/Nm^3		< 5	2 - 5
Fluoride mg/Nm^3	0.03 - 1.5	2 - 4	
TOC mg/Nm^3	2 - 5	2 - 20	
Dioxins ng ITE/Nm^3	< 0.1	< 0.1	
HCN mg/Nm^3			0.01 - 2
NH_3 mg/Nm^3			0.2 - 4

Table 6.4: Emissions to air from a range of small processes [tm 164, Bobeth 1999]

6.2.3 Emissions to water

Pyrometallurgical and hydro-metallurgical processes use significant quantities of cooling water. Liquors from leaching cycles are normally recirculated in sealed systems. Other sources of process water are shown in the table below. Suspended solids, metal compounds and oils can be emitted to water from these sources.

All wastewater is treated to remove dissolved metals and solids. Precipitation of metal ions as hydroxides or sulphides is used, a two stage precipitation can also be used. Ion exchange is suitable for low concentrations and amounts of metal ions. In a number of installations cooling water and treated wastewater including rainwater is reused or recycled within the processes.

Special techniques have been developed for precious metal processes to detoxify nitrite (reduction) and cyanide (hydrolysis) in the wastewater [tm 164, Bobeth 1999].

Emission Source	Suspended Solids	Metal Compounds	Oil
Surface Drainage	•••	••	•••
Cooling Water for direct cooling.	•••	•••	•
Cooling Water for indirect cooling.	•	•	
Quenching Water	•••	••	
Leaching (if not closed circuit)	•••	•••	•
Electro-winning (if not closed circuit)		•••	
Scrubbing Systems	•••	•••	
Note. ••• More significant……• less significant			

Table 6.5: Significance of potential emissions to water from precious metals production

Production t/a	Effluent [m³/hr]	Main components [mg/l]					
		Ag	Pb	Hg	Cu	Ni	COD
2155	10	0.1	0.5	0.05	0.3	0.5	400
1200	2		< 1	< 0.05	< 2	< 5	
2500	100	0.02	< 0.05	< 0.05	< 0.3	< 0.02	250
1110			3.9 kg/a	0.05 kg/a	194 kg/a	24 kg/a	
102			1260 kg/a		2750 kg/a	1640 kg/a	

Table 6.6: Emissions to water from 5 large processes

Other potential emissions to water may include ammonium, chloride and cyanide ions depending on the individual process stages. No data has been submitted to quantify these components.

6.2.4 Process residues and wastes

The production of metals is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are listed below. Most production residues are recycled within the process or sent to other specialists to recover any precious metals. Residues containing other metals e.g. Cu, are sold to other producers for recovery. Final residues generally comprise hydroxide filter cakes.

Annual waste for disposal tonnes	Waste characterisation
1000	Iron hydroxide, 60% water, (Cat 1 Industrial Waste).
1000	Effluent filter cake
350	Effluent filter cake

Table 6.7: Example of waste quantities

6.2.5 Energy use

Residual energy from incineration processes can be used in various ways depending on the specific site circumstances. Electricity can be produced if more than 0.5 MW/h can be produced.

6.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflussen die Art, wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden. Techniken aus anderen Branchen sind ebenso anwendbar, besonders die, die sich auf das Erfassen-, Wiederverwenden und die Wäsche von organischen Lösemitteln, Stickstoffoxiden und Chlorgas beziehen.

Die Verwendung von Hauben beim Abstechen und Gießen ist eine zu berücksichtigende Technik. Rauche/Dämpfe beim Abstechen bestehen hauptsächlich aus Oxiden der im Schmelzprozess verarbeiteten Metalle. Bei der Auslegung des Haubensystems ist der Zugang für die Beschickung und für andere Ofenvorgänge sowie die Art, wie sich der Ursprung der Prozessgase während des Prozesses verändert, zu beachten.

Die oben beschriebenen Prozesse werden für eine große Bandbreite an Rohstoffen unterschiedlicher Quantität und Zusammensetzung angewendet und repräsentieren die weltweit eingesetzten Prozesse. Die Techniken wurden durch die Firmen der Branche unter Beachtung dieser Schwankungen weiterentwickelt. Die Auswahl eines pyrometallurgischen oder hydrometallurgischenVerfahrens wird durch die eingesetzten Rohstoffe, deren Quantität und Begleitstoffe, den Erzeugnissen sowie den Kosten von Recycling- und Reinigungsvorgängen bestimmt. Diese Aspekte sind deshalb anlagenspezifisch. Die oben ausgeführten Basisverwertungsprozesse stellen deshalb zu berücksichtigende Techniken für Verwertungsprozesse dar.

6.3.1 Umschlag von Rohstoffen

Die Lagerung der Rohstoffe hängt von der Art der oben beschriebenen Materialien ab. Feine, staubende Materialien werden dicht verpackt oder in geschlossenen Gebäuden gelagert. Sekundärrohstoffe mit wasserlöslichen Inhaltsstoffen werden überdacht gelagert. Nicht staubende, unlösliche Materialien (außer Batterien) können als offene Halden und große Gegenstände individuell im Freien gelagert werden. Reaktive oder leicht entzündliche Materialien werden separat gelagert und Stoffe die untereinander reagieren können ausgesondert.

Materialien	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Kohle oder Koks	Offen mit versiegelten Oberflächen und Abwassersammlung, Überdachte Lagerboxen, Silos	Abgedeckte Fördereinrich-tungen, falls nicht staubend. Pneumatisch		
Flüssigbrennstoff und andere Öle	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitslei-tungen oder manuelles System		
Schmelzmittel	Komplett umschlossen, Silo, falls staubend	Geschlossene Fördereinrichtung mit Stauberfassung. Pneumatisch	Mischen mit Konzentraten oder anderen Stoffen	
Konzentrate	Komplett umschlossen. Fässer, Behälter, Säcke, falls staubend	Geschlossen mit Stauberfassung. Geschlossene Fördereinrichtung oder pneumatisch	Mischen mittels Fördereinrich-tungen. Trocken und Sintern	
Platinen	Überdachte Lagerboxen, Kisten	Je nach Material	Zerkleinern und Dichtetrennung. Verbrennung	Kunststoffgehalt kann einen Wärmebeitrag leisten
Feinstaub	Komplett umschlossen, falls staubend	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatisch.	Mischen, Agglomeration (Pelletieren)	
Grobstaub (Roh-stoffe oder granu-lierte Schlacke)	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Rösten zur Entfernung von VOC	Ölerfassung, falls notwendig
Film, Katalysatorkrätze	Fässer, Big Bags, Ballen	Je nach Material	Verbrennung, Rösten	
Gewalzte Materialien	Fässer, Kisten	Je nach Material	Strippen mit CN oder Salpetersäure	
Stückige Rohstoffe oder Schlacke	Offen	Je nach Material		Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände	Offene oder überdachte Lagerboxen	Je nach Material	Zerkleinern und Mahlen	Ölerfassung, falls notwendig
Reaktive Stoffe	Getrennte Lagerung	Je nach Material	Brechen oder Zufuhr als Ganzes	Sammeln der Säure
Säuren: - Abfallsäure Zurückgewonnene Säure	Säurebeständige Tanks. Säurebeständige Tanks		Verkauf oder Neutralisation. Verkauf	
Produkte – Kathoden, Knüppel und Barren. Rund-stäbe und Draht	Offene Betonfläche oder überdachte Lagerung			
Prozessrückstände zur Verwertung	Überdacht oder komplett umschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung	Überdachte oder komplett umschlossene Lagerboxen, Big Bags oder dichte Fässer, je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 6.8: Umschlag und Vorbehandlung von Materialien/Rohstoffen

6.3.2 Metallerzeugungsprozesse

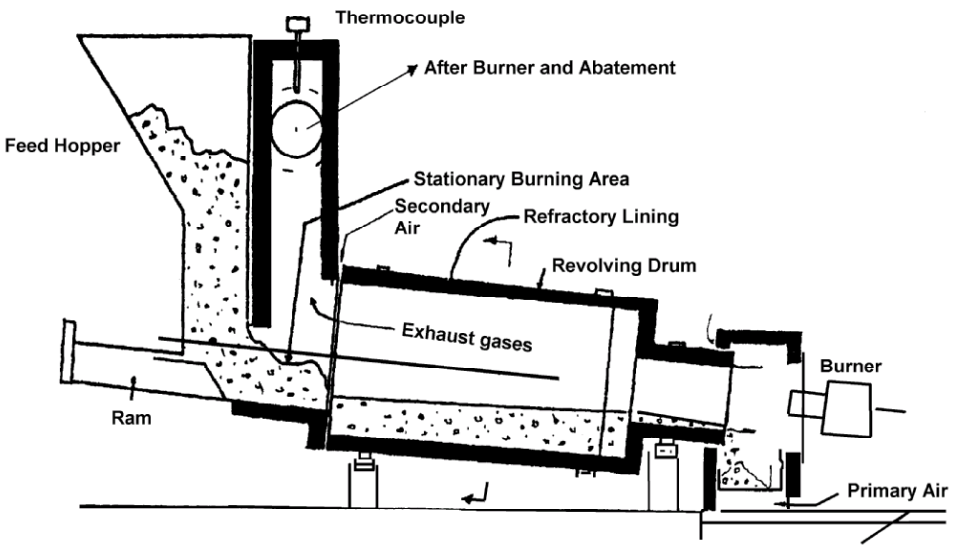
Wie bereits angegeben, gibt es viele mögliche Prozesse und Prozesskombinationen die zur Gewinnung von Edelmetallen eingesetzt werden. Die genaue Kombination hängt von den Rohstoffen und dem Grundgefüge ab, welches die Metalle enthält. Die folgende Tabelle zeigt die typischen Prozessstufen, mögliche Probleme und die Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT für diese Prozesse zu berücksichtigen sind.

Prozess	Mögliche Probleme	Zu berücksichtigende Techniken	Kommentar
Verbrennung	Staub, VOC, Dioxine, SO_2, NO_x	Prozesskontrolle, Nachbrenner und Gewebefilter	Drehrohr, es sei denn sehr kleiner Maßstab
Brechen, Mischen oder Trocknen	Staub	Einhausung, Abgaserfassung und Gewebefilter	
Pelletieren	Staub	Einhausung, Abgaserfassung und Gewebefilter	
Schmelzen und Selenabscheidung/ Verflüchtigung	Staub, Metalle, VOC, NO_x und SO_2	Einhausung, Abgaserfassung und Staubabscheidung. Wäscher	Wäscher oder Nass-Elektrofilter zur Selen-Rückgewinnung
Treibverfahren	Bleioxide	Einhausung, Abgaserfassung und Gewebefilter	Einsatz der Kupfer Verfahrensweise
Säurezersetzung	saure Gase Verbrauchte Säure	Einhausung, Abgaserfassung und -verwertung/Wasch-system	Siehe auch Tabelle 6.11
Raffinieren	saure Gase, Verbrauchte Säure NH_3	Einhausung, Abgaserfassung und Gewebefilter	Siehe auch Tabelle 6.11
Oxidation oder Reduktion	Chemische Inhaltsstoffe Verbrauchte Chemikalien	Einhausung, Abgaserfassung und -wäsche/Behandlung	Siehe auch Tabelle 6.11
Schmelzen, Legieren und Gießen	Staub und Metalle	Einhausung, Abgaserfassung und Gewebefilter	
Lösemittelextraktion	VOC	Einhausung, Abgaserfassung und -verwertung/-absorption	Siehe auch Tabelle 6.11
Auflösung	HCl, Cl_2, NO_x	Einhausung, Abgaserfassung und verwertung/Wasch-system	Siehe auch Tabelle 6.11
Destillation		Einhausung, Abgaserfassung und -verwertung/Wasch-system	Siehe auch Tabelle 6.11

Tabelle 6.9: Zu berücksichtigende Techniken für die Metallerzeugungsstufen

BEISPIEL 6.01 VERBRENNUNG VON PHOTOGRAPHISCHEM MATERIAL

Beschreibung: - Einsatz eines Drehrohres mit guter Prozesskontrolle, Abgaserfassung und -behandlung. Eine Rotations- und Prozesssteuerung ermöglicht eine gute Durchmischung von Material und Luft.



(After Burner and Abatement – Nachverbrennung und Abgasreinigung; Burner – Brenner; Exhaust gases – Abgase; Feed Hopper – Beschickungstrichter; Primary Air – Primärluft; Refractory Lining – Feuerfeste Ausmauerung; Ram – Schiebevorrichtung; Revolving Drum – Drehtrommel; Sekundary Air – Sekundärluft; Stationary Burning Area – Stationärer Brennbereich; Thermocouple – Temperaturfühler)

Abbildung 6.4: Verbrennungsanlage für photographisches Filmmaterial

Hauptumweltnutzen: - Einfache Erfassung der Rauche/Dämpfe, Nachverbrennung und Abgasbehandlung verglichen mit statischen oder Kammerverbrennungsöfen.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Positive Effekte:- Guter Erfassungswirkungsgrad mit reduziertem elektrischem Energieverbrauch, nutzt den Brennwert des Filmmaterials im Vergleich zu ähnlichen Systemen.

Wirtschaftlichkeit: - Kapitalkosten geschätzt auf £450000 für eine 500 kg/h-Anlage (Daten von 1988).

Anwendbarkeit: - Verbrennung von photographischem Material.

Referenzanlagen: - GB

Referenzliteratur: - [tm 005, HMIP 1993]; [tm 106, Farrell, 1998]

Ofen	Verwendete Prozesse	Vorteile	Nachteile
Schachtofen	Schmelzen	Bewährt	Weiterentwicklung der Prozesssteuerung erforderlich. Düseninjektion feiner Stoffe ist möglich
Drehrohrofen	Schmelzen	Hohe Schmelzrate mit Sauerstoff. Rotation bewirkt gute Durchmischung	Chargenprozess
Elektroofen (widerstandbeheizt, Induktionsofen, Elektrolichtbogen)	Schmelzen	Niedriges Abgasvolumen. Reduzierende Bedingungen. Beschickung durch die Elektrode hindurch	Energiekosten
ISA Smelt	Schmelzen	Bandbreite verschiedener Materialien. Verwertung mit anderen Metallen, z.B. Cu	Mindestgröße
Herdofen	Schmelzen und Treibverfahren	Bewährt. Prozesse werden kombiniert	Chargenprozess
Top blown Drehrohrofen oder Kippbarer rotierender Oxy-Fuel (TROF)- Ofen	Schmelzen oder Treibverfahren	Kompakt, einfach komplett umschließbar (einhausbar). Prozesse werden kombiniert	Kann sehr teuer sein. Chargenprozess
Gasrezirkulationsröster	Selenrösten, Schmelzen	Verbesserter Wärmetransport	
Bottom-Blown-Oxygen-Cupel (Treibofen)	Treibverfahren	Niedriger Brennstoffverbrauch. Hohe Verwertungs- und Durchsatzrate. Aufsteigende Gase werden durch Schichten aus Bleimonoxid (Bleiglätte) gewaschen	Chargenprozess
Treibofen	Treibverfahren		Hängt stark von der Rauche-/Dämpfeerfassung ab

Tabelle 6.10: Verhüttungs- und Treiböfen

6.3.3 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung

Die in Abschnitt 2.7 dieses Dokuments diskutierten Techniken sind zu berücksichtigende Techniken für die verschiedenen Prozessstufen zur Erzeugung von Edelmetallen etc. Die Verwendung von sekundären Hauben für Gießrinnen, Formen und Beschickungstüren ist eine zu berücksichtigende Technik. Die Prozesse finden üblicherweise in kleineren Betriebsmaßstäben statt. Deshalb sind die Techniken wie das Kapseln und Einhausen von Reaktoren relativ einfach und billig durchführbar.

BEISPIEL 6.02 ERFASSUNG VON RAUCHEN/DÄMPFEN

Beschreibung: - Gemeinsames Absaugungsystem des Beschickungs- und Abstechbereiches eines Drehrohrofens.

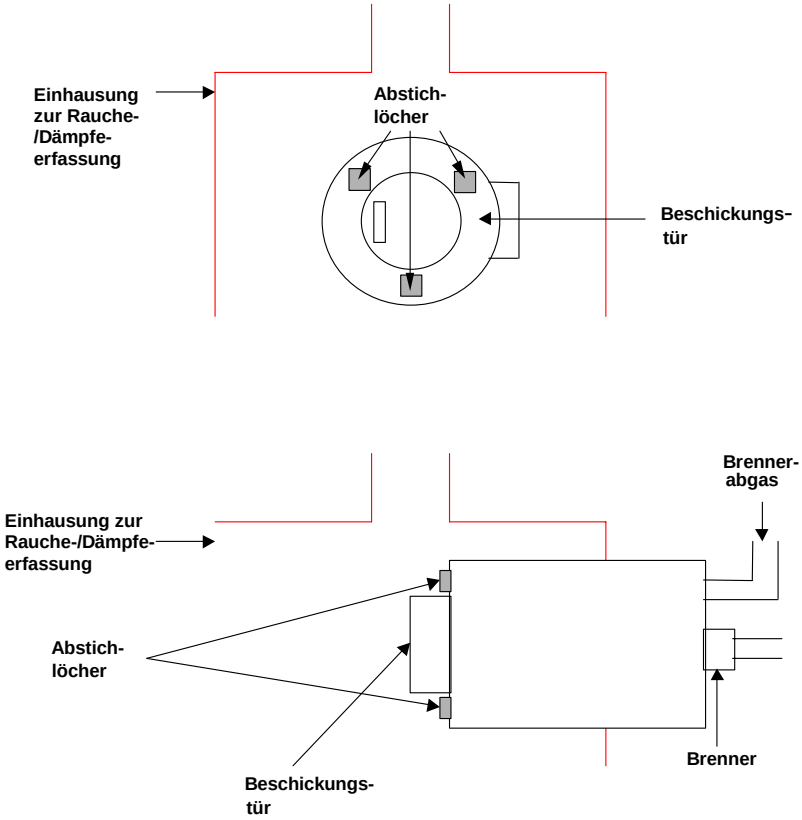


Abbildung 6.5: Gemeinsames Rauche-/Dämpfeerfassungssystem

Ofenausmauerungsverschleiß kann dazu führen, dass nicht das gesamte Metall durch die Abstichlöcher an der Türseite abgestochen werden kann.

Hauptumweltnutzen: - Einfache Erfassung der Rauche/Dämpfe an einem Punkt.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt- Im Verglich mit ähnlichen Systemen, guter Erfassungswirkungsgrad mit reduziertem Stromverbrauch,.

Wirtschaftlichkeit: - Niedrige Kosten für den Umbau. Einige Beispiele werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Bei allen Drehrohröfen.

Referenzanlagen: - Frankreich, GB

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell, 1998]

Es treten anlagenspezifische Aspekte auf, von denen einige in diesem Kapitel bereits diskutiert wurden. Die Prozesstechnologien in diesem Kapitel, kombiniert mit einer geeigneten Abgasreinigung, sind geeignet, die Anforderungen an einen stringenten Umweltschutz sicherzustellen. Techniken zur Abscheidung von bestimmten Inhaltsstoffen aus Abgasen werden unten angegeben.

Eingesetzte Reagenzien	Inhaltsstoff im Abgas	Behandlungsmethode
Lösemittel, VOC	VOC, Geruchsstoffe	Einhausung, Kondensation. Aktivkohle, Biofilter
Schwefelsäure (und Schwefel im Brennstoff oder Rohstoff)	Schwefeldioxid	Nasses oder halbtrockenes Abscheidersystem
Königswasser	NOCl, NO_x	Alkalisches Wäschersystem
Chlorgas, HCl	Cl_2	Alkalisches Wäschersystem
Salpetersäure	NO_x	Oxidieren und Absorbieren, Recyceln, Wäschersystem
Na oder KCN	HCN	Oxidieren mit Wasserstoffperoxid oder Hypochlorit
Ammoniak	NH_3	Verwertung, Wäschersystem
Ammoniumchlorid	Aerosol	Verwertung durch Sublimation, Wäschersystem
Hydrazin	N_2H_4 (möglicherweise karzinogen)	Wäscher oder Aktivkohle
Natriumboran (Natriumborwasserstoff)	Wasserstoff (Explosions-gefahr)	Falls möglich, keine Verarbeitung von Metallen der Platin-Gruppe (insbesondere Os, Ru)
Ameisensäure	Formaldehyd	Alkalisches Wäschersystem
Natriumchlorat/HCl	Cl_2 -Oxide (Explosions-gefahr)	Überwachung des Prozessendpunktes
Hypochlorit ist in bestimmten Regionen nicht zugelassen.		

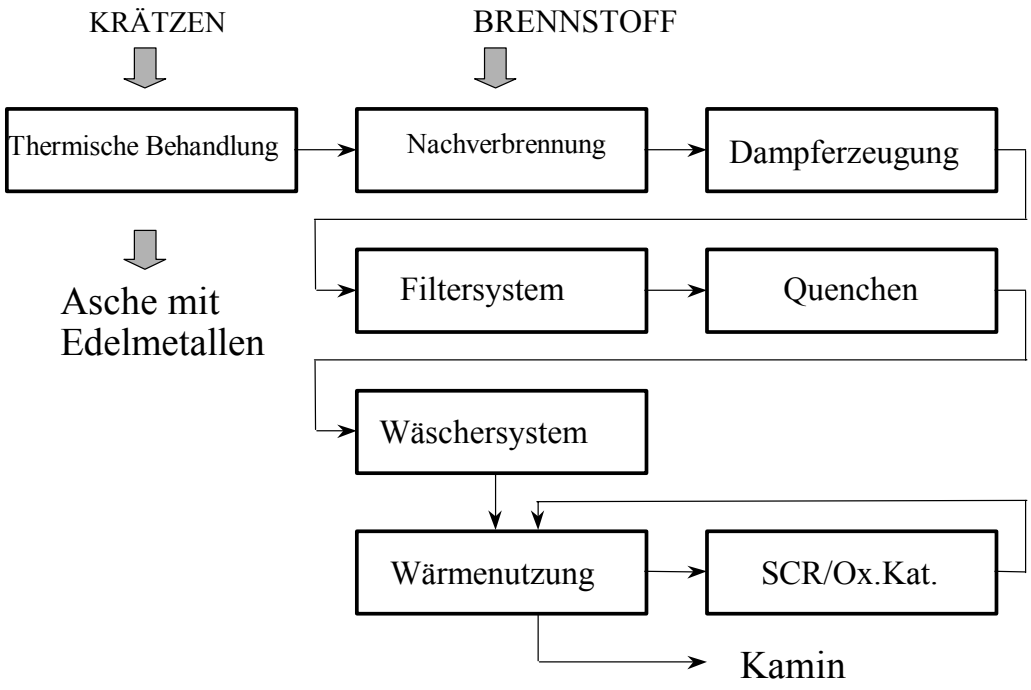
Tabelle 6.11: Chemische Behandlungsmethoden für bestimmte gasförmige Inhaltsstoffe

Außerdem werden Öfen zum Einschmelzen in dieser Industrie eingesetzt. Elektroöfen (Induktion, Lichtbogen, Widerstandsbeheizt) und Gas/Ölbefeuerte Öfen werden eingesetzt. Induktionsöfen vermeiden die Erzeugung von Verbrennungsabgasen und lassen damit verbunden kleinere Abgasreinigungsanlagen zu.

Bei einigen Erzeugungsprozessen sind hydrometallurgische Prozesse sehr wichtig. Da der hydrometallurgische Prozess eine Laugung und elektrolytische Stufen einschließt, müssen entstehende Gase wie HCl zurückgewonnen oder behandelt werden. Eine geeignete Entsorgung von gelaugten Materialien und verbrauchtem Elektrolyt muss ebenfalls durchgeführt werden. Die in Abschnitt 2.9 diskutierten Techniken zur Vermeidung von Emissionen ins Wasser, z.B. durch Einhausung von Drainagesystemen, sind ebenso relevant wie Techniken zur Rückgewinnung von VOC und Nutzung umweltfreundlicherer Lösemittel.

BEISPIEL 6.03 EINSATZ EINER SCR UND SNCR-STUFE

Beschreibung: - Einsatz einer SCR oder SNCR-Stufe bei Edelmetallprozessen.



Hauptumweltnutzen: - NO_x Abscheidung.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Nutzung von Reagenzien und Energie.

Wirtschaftlichkeit: - In einer Anlage wirtschaftlich zumutbar betrieben.

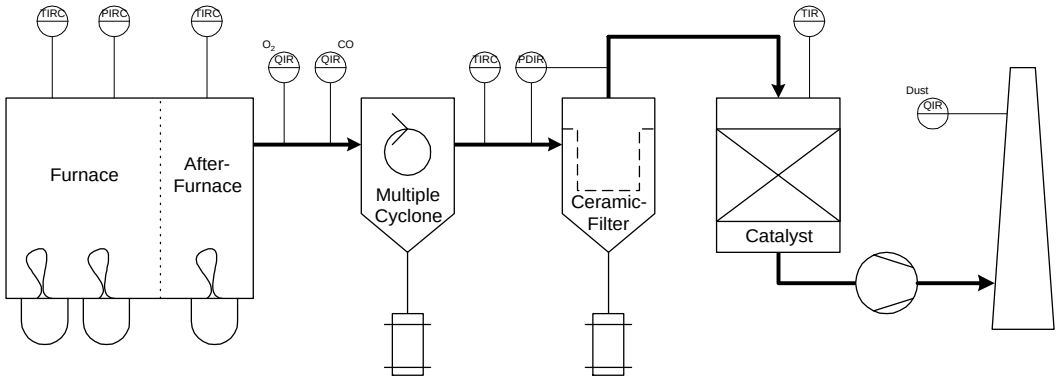
Anwendbarkeit: - Nicht berichtet.

Referenzanlagen: - Deutschland

Referenzliteratur: - [Deutsche Antwort zum 2. Entwurf]

BEISPIEL 6.04 KATALYTISCHE ZERSTÖRUNG VON DIOXINEN

Beschreibung: - Einsatz eines katalytischen Reaktors zur Zerstörung von Dioxinen.



Waste air stream: 800 m³/h

Ceramic-Filter

Pure-gas:	< 10 mg(Dust)/m³
Filter-Area:	24 m²
Drop of pressure:	15 hPa
Temperature:	max. 400 °C

Catalyst

Dioxine/Furane:	< 0,1 ng/m³
Volume:	170 l
Max. flow through:	1500 m³/h
Length of stay:	> 0,25 s

(After Furnace – Nachbrennofenbereich (Sekundärbrennraum); Catalyst – Katalysator; Ceramic-Filter – keramischer Filter; Drop of pressure – Druckverlust; Filter-Area – Filterfläche; Furnace – Ofen; Length of stay – Verweilzeit; Max. flow through – max. Abgasvolumenstrom; Mutiple Cyclone – Multizyklon ; Temperature – Temperatur; Volume – Volumen; Waste air stream – Abgasstrom)

Hauptumweltnutzen: - Dioxinabscheidung

Betriebsdaten: - < 0,01 ng/Nm^3 erreicht

Medienübergreifende Effekte: - Energieverwertung

Wirtschaftlichkeit: - In einer Anlage wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Nicht berichtet

Referenzanlagen: - Deutschland

Referenzliteratur: - [Deutsche Antwort zum 2. Entwurf]

6.3.4 Prozesskontrolle

Die Grundsätze der Prozesskontrolle, wie die in Abschnitt 2.6 diskutierten, sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Einige der Öfen und Prozesse erfahren eine Verbesserung durch die Übertragung vieler dieser Techniken

BEISPIEL 6.05 PROZESSSTEUERUNG DES MILLER-OFENS

Beschreibung: - Im Miller-Prozess wird Gold bei Temperaturen um 1000 °C eingeschmolzen. Dabei wird Chlorgas in die Schmelze geblasen. Es entstehen Chlorverbindungen aus den metallischen Begleitstoffen. Diese bilden eine Schlacke oder werden verflüchtigt. Die anfängliche Chloraufnahme ist sehr hoch; überschüssiges Chlor kann leicht emittiert werden. Eine manuelle Steuerung der Chlorzugabe ist sehr schwierig. Die Bildung der meisten

Metallchloride ist exotherm. Deshalb kann mittels kontinuierlicher Temperaturmessung der Bedarf der Chlorzugabe gesteuert werden.
Hauptumweltnutzen: - Verhindern von Chlorgasemissionen.

Betriebsdaten: - Chlorgasemissionen in die Luft nach Venturiwäscher und nassem Elektrofilter werden als < 1 ppm angegeben.

Medienübergreifende Effekte: - Positiv – Vermeidung eines zu hohen Chlorgasverbrauchs.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht ermittelt, aber die Kosten sind gering, wirtschaftlich zumutbarer Betrieb gesichert.

Anwendbarkeit: - Bei allen Miller-Prozessen.

Referenzanlagen: - GB

Referenzliteratur: - [tm 005, HMIP 1993]

6.3.5 Abwasser

Dies ist eine anlagenspezifische Angelegenheit. Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe abzuscheiden; cyanidhaltige Abfälle und Flüssigkeiten müssen ebenfalls behandelt werden. Wasserversorgungs- und Abwasserleitungen können getrennt werden. Die Techniken in Abschnitt 2.9 und 6.2.3 sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser, einschließlich des Regenwassers, im Prozess verwendet oder recycelt.

6.3.6 Allgemeine Techniken

- Kennzeichnung der Rohstoffe vor der Annahme, damit unerwartete Begleitstoffe und Verunreinigungen identifiziert und Schwierigkeiten bei Umschlag, Lagerung und Verarbeitung berücksichtigt werden können oder, sofern möglich, das Material ggf. zu einem anderen Verarbeitungsprozess transportiert werden kann.
- Beproben und Analysieren der Rohstoffe so früh wie möglich, damit kommerzielle Aspekte überprüft und die Verarbeitungsmöglichkeiten für jeden Rohstoff festgelegt werden können.
- Rohstoffumschlagssysteme zur Minimierung von Leckageverlusten für Flüssigkeiten und Staubemissionen. Während des Transportierens und für die Lagerung sollte eine robuste Verpackungsform verwendet werden.
- Rohstofflagerung in geschlossen Gebäuden, falls notwendig mit separater Lagerung von reaktiven Stoffen.
- Vorbehandlungsstufen für photographisches Filmmaterial und Papier mittels Drehrohrofen und Nachbrenner zusammen mit einem nassen Aschekühlsystem, das einem hohen technischen Standard entspricht. Ggf. muss HCl aus dem Abgas durch Wäsche entfernt werden und eine Staubabscheidung eingesetzt werden. Für den Fall, dass die Rohstoffe geringe Mengen an Papier enthalten, ist eine Laugung auf der Basis von Natriumthiosulfat und Enzymen notwendig.
- Katalysatoren und geringere Mengen an Materialien, die Metalle der Platin-Gruppe enthalten (PGM), sollen in Kammerverbrennungsöfen vorbehandelt werden. Falls erforderlich mit Nachverbrennung und Gewebefiltern, Wäschern etc., diese sollen fachmännisch ausgelegt und konstruiert sein, einem hohen Standard entsprechen, damit Leckagen verhindert werden. Wärmerückgewinnung durch Energieerzeugung oder Wärmetausch, sollte falls möglich, durchgeführt werden.

- Vorbehandlung kleiner Materialmengen in abgedichteten Kammerverbrennungsöfen unter Verwendung fachmännisch ausgelegter Erfassungs- und –reinigungseinrichtungen einschließlich Nachbrenner, falls erforderlich.
- Wo möglich Einsatz von Techniken wie Calcinieren oder Laugen/Auflösen um Katalysatorstützmaterial zurückzugewinnen. Das Material kann als feinzerkleinertes Material, Aluminiumsalze, inerte Schlacke oder Katalysatorstützmaterial zurückgewonnen werden.
- Einsatz erprobter Edelmetallrückgewinnungs- und Raffinierprozesse in Verbindung mit erprobten, effizienten Abgasreinigungssystemen, die für den Betreiber verfügbar sind und mit denen sich die in Abschnitt 2.8 dieses Dokuments angegebenen Umweltstandards erreichen lassen. Bevorzugter Einsatz von Kupfer gegenüber Blei im Schmelzkreislauf.
- Lösemittelextraktionssysteme unter Verwendung ungiftiger Lösemittel, so weit wie möglich. Einsatz von Einhausungen und VOC-Rückgewinnungs- und Reinigungssystemen.
- Betriebsüberwachung des Ofens zur Optimierung des Bedingungen. Schlüsselparameter sind die Temperaturen an verschiedenen Punkten im Ofen und das Abgasführungssystem, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen sowie der Systemdruck. Diese sollten eingesetzt werden, um die Materialbeschickungsmenge so weit wie möglich zu steuern.
- Prozesskontrolle von chemischen und hydrometallurgischen Stufen und Abgasreinigungsanlagen mittels geeigneter Methoden, um die Betriebsbedingungen im optimalen Bereich zu halten und ggf. Alarm auszulösen, falls die Bedingungen außerhalb einer akzeptablen Bandbreite liegen.
- Erfassung und Verwendung von sauren Gasen wie HCl, HNO_3 und Cl_2. Die Behandlung von CN in Abgasströmen.
- Fachmännische Auslegung der Erfassungs- und Abgasreinigungssysteme für Staub, Säuregas, CN, VOC und Metallrauche/-dämpfe. Betrieb dieser Systeme zur Vermeidung und Verminderung der Emissionen in die Umwelt. Erreichbare Emissionswerte werden unten angegeben.
- Wo möglich, Einsatz umschlossener Drainagesysteme. Das Abwasser soll entsprechend der Inhaltsstoffe behandelt und vor dem Ableiten analysiert werden. Wäscherflüssigkeiten sollten ebenfalls behandelt und vor dem Ableiten analysiert werden.
- Abfallmaterialien sollten vor dem Transport zu anderen Anlagen genau analysiert, damit geeignete Beseitigungs- oder Verwertungswege angewendet werden.
- Anlagenbetreiber sollten geschult und über die genauen Betriebsprozesse und Kontrollparameter in Kenntnis gesetzt werden.
- Anwendung einer guten Wartungspraxis der Prozessanlage, des Abgasreinigungssystems und anderer verbundener Prozesse. Ein Prüfsystem sollte für diese Systeme eingerichtet werden.

6.3.7 Energieverbrauch

Unter der Voraussetzung, dass die anlagenspezifischen Bedingungen es wirtschaftlich ermöglichen, sind die Nutzung der Energie oder die Erzeugung von Elektrizität zu berücksichtigende Techniken.

6.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche. dies sind für die Gewinnung von Edelmetallen VOC, Staub, Rauche/Dämpfe, Dioxine, Geruchsstoffe, NO_x, andere saure Gase wie Chlorgas und SO_2, Abwasser, Rückstände wie Schlamm, Filterstaub und Schlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können

in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die Besten Verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den für die einzelne Anlage verfügbaren Rohstoffen ab. Die bedeutendsten Faktoren sind die Zusammensetzung, das Auftreten anderer metallischer Inhaltsstoffe, die Korngrößenverteilung (einschließlich des Staubbildungspotentials) und das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen Stoffen. Möglicherweise sind primäre Rohstoffe aus einzelnen oder mehreren Quellen verfügbar, Sekundärrohstoffe unterschiedlicher Qualität oder eine Kombination aus primären und Sekundärrohstoffen.

Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs- und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab. Z.B. vermeiden einige Prozesse den Transport in Gießtiegeln und können deshalb leichter dicht gekapselt ausgeführt werden. Andere Prozesse erleichtern vielleicht das Recycling von Materialien und reduzieren so den Umwelteinfluss durch Vermeidung der Ablagerung.

Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und der Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozess zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe und den notwendigen Durchsatz der Anlage beeinflusst wird; die Aspekte sind somit anlagenspezifisch. Es gibt Vorteile für einige primäre Prozesse die auch den Einsatz sekundärer Rohstoffe erlauben.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen: -

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen?
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle (z.B. Cu, Pb, Zn) beeinflussen die Prozessauswahl.

- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.
- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?
- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte wie Sicherheit, die auf den Prozess zu beziehen sind?

Zur Zeit der Berichterstellung können einige Prozess- und Reinigungskombinationen mit den höchsten Umweltstandards betrieben werden und die BVT-Anforderungen erfüllen. Die Prozesse unterscheiden sich im erreichbaren Durchsatz und den Einsatzstoffen, so dass einige Kombinationen aufgenommen werden. Alle diese Prozesse maximieren die Wiederverwertung von Rückständen und minimieren Emissionen ins Wasser. Die Wirtschaftlichkeit der Prozesse ist unterschiedlich. Um wirtschaftlich zu sein, müssen einige bei hohen Durchsätzen betrieben werden, während andere keine hohen Durchsätze ermöglichen.
Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden in Kapitel 2 und in diesem Kapitel unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.

Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden. Die Beispiele im Abschnitt über Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, enthalten die Konzentrationen, die mit vorhandenen Prozessen verbunden sind [tm 137 Cu Expert Group 1998].

6.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar.

6.4.2 Prozessauswahl

Es ist nicht möglich, zu schließen, dass ein einziger Produktionsprozess auf diese Metallgruppe angewendet werden kann. Die Techniken der folgenden Prozessstufen sind für die verfügbaren Rohstoffe als BVT anzusehen. Die zur Zeit angewendeten pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Prozesse bilden die Grundlage der BVT. Zusätzlich sollten die oben und

in Kapitel 2 beschriebenen allgemeinen Faktoren, die Techniken zur Erfassung der Rauche/Dämpfe und Abgasreinigung in Verbindung damit verwendet werden.

Die Anwendung der „Kupferverfahrensweise“ zum Erschmelzen von Edelmetallen weist geringere Emissionen in alle Umweltmedien auf als die „Bleiverfahrensweise“ und sollte deshalb angewendet werden, falls die Kombination aus Rohstoffen, Einrichtungen und Produkte dies zulassen.

6.4.2.1 Vorbehandlungsprozesse

Die Vorbehandlungsprozesse sind bereits in diesem Kapitel beschrieben worden. Sie sind geeignet, die angelieferten Materialien zu behandeln und zu beproben. Es existiert eine große Bandbreite an Prozessen für die vielen eingesetzten Materialien und deshalb ist die Auswahl eines einzelnen Vorbehandlungsprozesses nicht möglich. Grundlegend für BVT bei der Vorbehandlung ist deshalb die Art und Weise, wie Materialien umgeschlagen und gefördert werden, wie Prozesse eingehaust und überwacht sind sowie der Einsatz einer robusten und wirksamen Abgasreinigung für die eingesetzten Materialien und Reagenzien.
Diese Aspekte werden in Abschnitt 2.3 bis 2.10 diskutiert. Chemische Behandlungsmethoden für einige Reaktionsprodukte werden in Tabelle 6.11 gezeigt.

6.4.2.2 Pyrometallurgische Stufen

Angewandte Technik	Rohstoffe	Kommentare
Miller-Ofen	Goldlegierungen	Induktionsofen oder gas/ölbefeuert. Temperaturüberwachung oder Chlorgasmessung. Effektive Erfassungssysteme
Treiböfen BBOC (Bottom Blown Oxygen Converter)	Silberlegierungen (mit Cu, Pb)	Sauerstoffzugabe über Lanzen in Flammofen, Herdofen oder BBOC führt zu geringerem Energieverbrauch und höheren Verwertungsraten
TBRC und TROF	Gemischte Konzentrate, Schlämme und Sekundärrohstoffe	Mit Kupfer-/Blei Materialien. Geschlossener Ofen
Schachtofen	Kätzen, Aschen und Konzentrate	Erfordert moderne Steuerung, Nachbrenner und effiziente Minderungstechnik. Abscheidung saurer Gase kann erforderlich sein
Gasrezirkulationsröster	Anodenschlämme	Selenabscheidung und –verwertung
Drehrohrofen	Aschen und Konzentrate	Verwendung von Sauerstoff-Brennstoff (oxy-fuel). Effektive Rauche/Dämpfeerfassung während des ganzen Prozesses
Elektroofen	Aschen und Konzentrate	Abgedichteter Ofen. Beschickung durch die Elektrode hindurch. Niedrige Abgasvolumen sind möglich
ISA Smelt-Ofen	Gemischte Konzentrate und Sekundärrohstoffe	Mit Kupfer-/Blei Materialien

Tabelle 6.12: Verfügbare Öfen für Edelmetalle

6.4.2.3 Hydrometallurgische Stufen

Im Wesentlichen lassen sich mit den in diesem Kapitel diskutierten Prozesstechnologien, kombiniert mit geeigneten Abgasreinigungssystemen, die Anforderungen an einen stringenten Umweltschutz erfüllen. Als Beispiel ist die Erfassung des an der Anode während der

elektrolytischen Erzeugung, Laugung und Raffination gebildeten Chlorgases angegeben. Andere Techniken schließen die Fassung von Lösemitteldämpfen mittels geschlossener Lösemittelextraktionsreaktoren und die Erfassung und Wiederverwendung von Lösemitteln und anderer Stoffe ein. Der Einsatz der in 6.2 beschriebenen Erfassungskreisläufe ist besonders relevant, ebenso die chemischen Behandlungsmethoden für Reaktionsprodukte, wie sie in Tabelle 6.11 gezeigt werden. Die Bedeutung der Inhaltsstoffe von VOC hängt von den verwendeten Lösemitteln ab. dies kann nur im Einzelfall bestimmt werden.

6.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die eingesetzten Rauche-/Dämpferfassungssysteme können Ofen-Abdichtsysteme (Kapselung) benutzen und können so ausgelegt sein, dass ein geeigneter Ofenunterdruck aufrecht erhalten bleibt, um Austritte und diffuse Emissionen zu verhindern. Systeme mit permanenter Abdichtung des Ofens oder Haubeneinsatz sollten angewendet werden. Beispiele sind die Zuführung von Stoffen durch die Elektroden hindurch, mittels Düsen und Lanzen und der Einsatz robuster Drehschieber am Beschickungssystem. Eine sekundäre Erfassung der Rauche/Dämpfe ist teuer und verbraucht viel Energie, ist aber in bei bestimmten Öfen notwendig. Es sollte dann ein intelligentes System verwendet werden, dass die Möglichkeit bietet, die Rauche/Dämpfe gezielt an der Quelle, und zwar für die gesamte Zeit der Entstehung, abzusaugen.

Prozessstufe	Inhaltsstoff im Abgas	Abgasreinigungsmethode
Rohstoffe Umschlag	Staub und Metalle	Geeignete Lagerung. Stauberfassung und Gewebefilter, falls erforderlich
Rohstoffe Vorbehandlung	Staub und Metalle	Geeignete Vorbehandlung Abgaserfassung und Gewebefilter
Krätze- und Filmverbrennung	Organische Stoffe *	Prozessdurchführung, Nachverbrennung, geeignete Abgaskühlung und Gewebefilter
Rösten und Schmelzen (Verhütten)	Staub und Metalle Kohlenmonoxid und organische Stoffe *. Schwefeldioxid	Prozessdurchführung, Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter. Nachbrenner, Kohleinjektion Wäsche, falls erforderlich
Selenrösten	Staub und Metalle Schwefeldioxid	Prozessdurchführung, Abgaserfassung, -Kühlung und Staubabscheidung. Wäsche und nasser Elektrofilter
Auflösen und chemische Raffination	Nebel, metallische und saure Gase Sonstige Gase	Prozessdurchführung und Abgaserfassung mit oxidierender Wäsche. Siehe Tabelle 6.11
Destillation	Chlorgas, Bromgas und Tetroxide	Geschlossener Bereich Absorber/Kondensator und Wäscher
Lösemittelextraktion	VOC und Geruchsstoffe	Einhausung, Kondensator. Kohle- oder Biofilter, falls erforderlich
Elektrolytische Erzeugung/Gewinnung	Säurenebel	Abgaserfassung und Wäsche/Brüdenabscheider
Thermische Raffination (Miller-Verfahren)	Staub und Metalle Chlorgas	Prozessdurchführung. Abgaserfassung, Wäsche und nasser Elektrofilter
Schmelzen, Legieren und Gießen	Staub und Metalle Organische Stoffe *	Prozessdurchführung. Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter. Prozessdurchführung, Nachverbrennung, Geeignete Abgaskühlung
Schlackebehandlung und Abtreiben von Metallen	Staub und Metalle	Prozessdurchführung. Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter
Anmerkung. * Organische Stoffe können VOC, angegeben als Gesamtkohlenstoff (ohne CO), und Dioxine enthalten.		

Tabelle 6.13: Als Beste Verfügbare Techniken zu berücksichtigende Abgasreinigungsanwendungen

Beste Verfügbare Techniken für Abgas- und Rauche-/Dämpfebehandlungssysteme sind solche, die eine Kühlung und möglichst eine Wärmenutzung, vor einem Gewebefilter, aufweisen. Gewebefilter aus modernen hochleistungsfähigen Materialien in einem gut konstruierten und gewarteten Apparat sind verfügbar. Sie enthalten Detektionssysteme, zur Filterrisserkennung und on-line-Abreinigungssysteme. Eine Abgasbehandlung der Schmelz- oder Verbrennungsstufe sollte eine Schwefeldioxidabscheidungsstufe einschließen und/oder eine Nachverbrennung, falls dies als notwendig erachtet wird, um lokale, regionale oder weiträumige Luftqualitätsprobleme zu verhindern oder falls Dioxine im Abgas sind.

Das Rückgewinnungssystem für Lösemittel und saure Gase und die damit verbundenen Staub- und Metallrückgewinnungsstufen sind in Abschnitt 2.8 dieses Dokumentes beschriebenen. Rauche-/Dämpfeerfassungssysteme entsprechen den bereits in diesem Kapitel und in Abschnitt 2.7 ausgeführten besten technischen Anwendungen. Die Verwendung oder das Recycling von Säuren, Schlacken, Schlämmen und Filterstäuben sind als Teil der Prozesse zu berücksichtigen.

Andere Abgasreinigungssysteme sind für übrige Teile des Prozesses als anwendbar zu berücksichtigen und ein Überblick wird in der vorstehenden Tabelle gezeigt.

6.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT

Emissionen in die Luft umfassen die gefassten/behandelten Emissionen aus den verschiedenen Quellen und die diffusen oder nicht gefassten Emissionen dieser Quellen. Moderne, korrekt betriebende Abgasreinigungssysteme erzielen eine wirksame Abscheidung der Schadstoffe. Derzeitige Informationen deuten darauf hin, dass die diffusen Emissionen den höchsten Beitrag zu den Gesamtemissionen in die Luft ausmachen.

Für alle Prozesse beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Dem Umschlag und der Lagerung von Materialien, der Trocknung, dem Pelletieren, dem Sintern und Rösten und den Schmelzstufen.
- Den Prozessen zur Verflüchtigung von Metallen/Stoffen, auch aus der Schlacke.
- Der chemischen und thermischen Raffinierung und den elektrolytischen Erzeugungsstufen.
- Einschmelz-, Legier-, Gießstufen etc.

Diffuse Emissionen können sehr bedeutsam sein. Eine Voraussage lässt sich aus der Prozessgaserfassungseffizienz und durch eine umweltschutzbezogene Überwachung ableiten. (siehe Abschnitt 2.7). Sie können in Gramm pro Jahr oder Gramm pro Tonne Metallprodukt angegeben werden. Gefasste Emissionen können ebenfalls in diesen Einheiten angegeben werden. Wichtiger ist hier aber die Angabe als Konzentration.

Für die meisten in die Luft emittierten Parameter, gelten die in Abschnitt 2.8 für die unterschiedlichen Abgasreinigungstypen angegebenen Daten (z.B. die erreichbare Staubemissionskonzentration als Bandbreite für einen Gewebefilter), andere Faktoren, wie Metallkonzentrationswerte, lassen sich daraus ableiten. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die gefassten und diffusen Emissionen in die Luft.

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Niedrige SO_2-Konz. im Abgas (~ 1 – 4%)	> 99,1	Einfachkontakt-Schwefelsäureanlage oder WSA, (Reingas-SO_2 Gehalt hängt von der Konzentration im Rohgas ab)	Für niedrig konzentrierte SO_2- Abgase. Kombiniert mit trockenen oder halbtrockenen Abscheidern um die SO_2-Emissionen zu senken und um Gips zu erzeugen, sofern ein Absatzmarkt vorhanden ist
Hohe SO_2- im Abgas (Reichgas) (> 5%)	> 99,7% Umsatzgrad	Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage (Reingas-SO_2 Gehalt hängt von der Konzentration im Rohgas ab). Ein Brüdenabscheider kann für letzte SO_3-Abscheidung angebracht sein.	Sehr niedrige Werte werden für andere luftgetragene Schadstoffe durch die intensive Abgasbehandlung (Nass-Abscheider, Nass-Elektrofilter und ggf. Quecksilberabscheidung) vor der Kontaktanlage erreicht, um die H_2SO_4 -Produktqualität sicherzustellen
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 6.14: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus komplexen metallurgischen Prozessen, die zur Gewinnung von Edelmetallen in Verbindung mit der Erzeugung von Kupfer und Blei eingesetzt werden

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Säurenebel saure Gase SO_2 Ammoniak	< 50 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³ < 50 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³	Brüdenabscheider Nasser alkalischer/oxidierender Wäscher Nasser alkalischer Abscheider Saurer Wäscher	Ein Brüdenabscheider erlaubt die Wiederverwendung der abgeschiedenen Säure
Chlor, Brom, Tetroxide	< 2,0 mg/Nm³	Oxidationswäscher	
NO_x	< 100 mg/Nm^3	Oxidationswäscher	Gewinnung von Salpetersäure, anschließend Abscheidung von Verunreinigungen. Die Werte sind bei Verwendung von Königswasser nicht erreichbar
VOC oder Lösemittel als C	< 5 - 15 mg/Nm^3	Einhausung, Kondensator, Kohle- oder Biofilter	
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 6.15: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft bei der chemischen Extraktion und Raffination, elektrolytischen Erzeugung und Lösemittelextraktion zur Edelmetallgewinnung

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter Keramische Filter	Hoch leistungsfähige Gewebefilter erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
Chloride, Fluoride und saure Gase	SO_2 < 100 mg/Nm^3 Chloride < 5 mg/Nm^3 Fluoride < 1 mg/Nm^3	Nasse oder halbtrockene alkalische Abscheider	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x arme Brenner, SCR oder SNCR Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreicherung zur Senkung des Energieverbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
Gesamt-kohlenstoff angegeben als C	< 5 - 15 mg/Nm^3	Nachbrenner. Optimierte Verbrennung	Vorbehandlung von Sekundärrohstoffen zur Entfernung von organischen Beschichtungen, falls notwendig
Dioxine	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Hoch effiziente Staubabscheidersysteme (z.B. Gewebefilter), Nachbrenner anschließendes Quenchen. Andere Techniken sind verfügbar (z.B. Adsorption an Aktivkohle, Oxidationskatalysator)	Die Behandlung eines gereinigten, entstaubten Abgases ist notwendig, um niedrige Werte zu erreichen

Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen.
Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar.
Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt. Bei der SO_2- oder Gesamtkohlenstoffabscheidung können die Schwankungen der Rohgaskonzentration während der Chargenprozesse die Leistung des Abgasreinigungssystems beeinflussen.

Tabelle 6.16: Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT bei der Materialvorbehandlung (einschließlich Verbrennung), dem Rösten, Abtreiben, Schmelzen (Verhütten), thermischen Raffinieren und Schmelzen zur Edelmetallgewinnung

Die Metallemissionen hängen stark von der Zusammensetzung des im Prozess erzeugten Staubes ab. Die Zusammensetzung schwankt sehr stark und ist bestimmt durch a) die Quelle aus bei der der Staub entsteht und b) durch den verarbeiteten Rohstoff. Zum Beispiel ist der Staub aus einem Schmelzofen gänzlich anders als ein Staub aus einer Verbrennung. Der Metallgehalt des Staubes ist bei den einzelnen Prozessen sehr unterschiedlich. Außerdem können bei ähnlichen Öfen bedeutende Unterschiede durch die unterschiedlichen Rohstoffe auftreten. Es ist deshalb nicht zielführend, spezifische erreichbare Konzentrationen im Detail für alle emittierten Metalle in die Luft in diesem Dokument anzugeben. Dieses Thema ist anlagenspezifisch.

Einige Metallverbindungen sind toxisch und können durch die Prozesse emittiert werden. Sie müssen gemindert werden, um spezifische lokale, regionale oder weiträumig geltende Luftqualitätsanforderungen zu erfüllen. Fest steht, dass niedrige Schwermetallkonzentrationen mit dem Einsatz hoch wirksamer, moderner Abgasreinigungssysteme wie z.B. Membrangewebefilter verbunden sind. Dies setzt voraus, dass eine geeignete Betriebstemperatur vorliegt und die Eigenschaften des Abgases und des Staubes bei der Auslegung berücksichtigt wurden.

6.4.4 Abwasser

Dies ist ein anlagenspezifisches Thema. Das gesamte Abwasser wird behandelt um Feststoffe, Metalle, Öle/Teere und absorbierte Inhaltsstoffe abzuscheiden und erforderlichenfalls neutralisiert.

Für die primäre und sekundäre Erzeugung resultieren die Gesamtemissionen ins Wasser aus:

- Der Aschebehandlung oder dem Quenchsystem.
- Dem elektrolytischen Erzeugungs-/Gewinnungsprozess, Laugungs- und Auflösungsabschnitt.
- Dem Abwasserbehandlungssystem.

Die folgende Tabelle fasst die Konzentrationswerte zusammen, die mit geeigneten Abwasserbehandlungsmethoden, z.B. Niederschlagsfällung von Metallionen als Sulfid, erreicht werden können.

Hauptinhaltsstoffe [mg/l]				
Ag	**Pb**	**Hg**	**Cu**	**Ni**
0,02	0,05	0,01	0,3	0,03
Anmerkung: - Die mit BVT verbundenen Bandbreiten sind Tages- oder Stundenmittelwerte, abhängig von der Messmethode.				

Tabelle 6.17: Mit BVT verbundene Emissionen ins Wasser

6.4.5 Prozessrückstände

Die Verwendung oder das Recycling von Schlacken und Rückständen ist als Teil des Prozesses zu berücksichtigen. Die Produktionsprozesse in der Branche wurden durch die Industrie weiterentwickelt, um die Wiederverwendung für die meisten Prozessrückstände aus den Produktionseinheiten zu maximieren oder um Rückstände so zu erzeugen, dass eine Verwertung im Prozess oder in anderen Nichteisenmetallerzeugungsprozessen möglich ist.

Abfall und Abfallmenge sind deshalb sehr anlagen- und materialspezifisch und hängen von den bereits diskutierten Aspekten ab. Es ist deshalb nicht möglich, eine realistische, typische Tabelle zu erstellen, in der die mit der Anwendung von BVT verbundenen Mengen angegeben werden, ohne sich mit den spezifischen Merkmalen der Rohstoffe zu beschäftigen. Die Grundsätze von BVT schließen ein Vermeiden von Abfall, eine Minimierung und ein Verwerten von Rückständen, wo immer durchführbar, ein.

6.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten

Angaben über Kosten wurden für eine Vielzahl von Prozessvarianten und Reinigungssystemen zusammengestellt. Die Kostenangabe ist sehr anlagenspezifisch und hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dennoch lassen die angegebenen Bereiche einen gewissen Vergleich zu. Die Daten

sind in Anhang I dieses Dokuments dargestellt, damit die Kosten von Prozessen und Reinigungssystemen der gesamten Nichteisenmetallindustrie verglichen werden können.

6.5 Emerging Technologies

- The 'J' process is not operated in Europe but can operate with a lower inventory of gold compared with other gold refining processes. It uses a re-generable iodine solution to dissolve impure gold (< 99.5%). The gold is reduced by potassium hydroxide, separated, washed and dried to a powder containing 99.995% gold. Liquor from the reduction stage is fed to an electrolytic cell where soluble impurities and any unreduced gold iodide are deposited on the cathode and removed for recovery in a precious metals circuit. The solution is then transferred to an electrolytic diaphragm cell fitted with inert electrodes. Iodine solution produced in the anode compartment and KOH solution produced in the cathode compartment are recycled [tm 5, HMIP PM 1993].

- The copper route for smelting silver containing secondary raw material prevents the emission of lead compounds to air. This has been demonstrated at one installation in UK and is the route used inherently in the copper refineries.

- A process has been designed to treat a pyrite concentrate that contains microscopic gold particles (< 1 µm) to produce a gold dore, a lead/silver concentrate and a zinc concentrate [tm 216, Gryllia 1999]. The ore treatment and metallurgical flow-sheets are shown below.

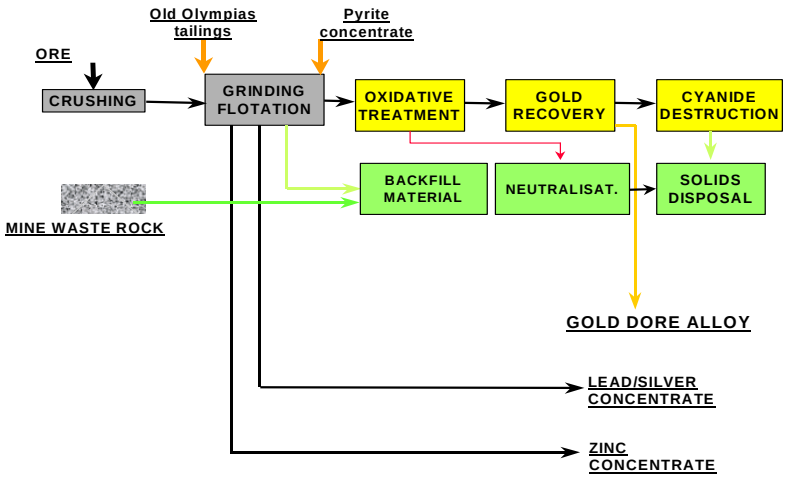


Figure 6.6: Ore treatment flow-sheet

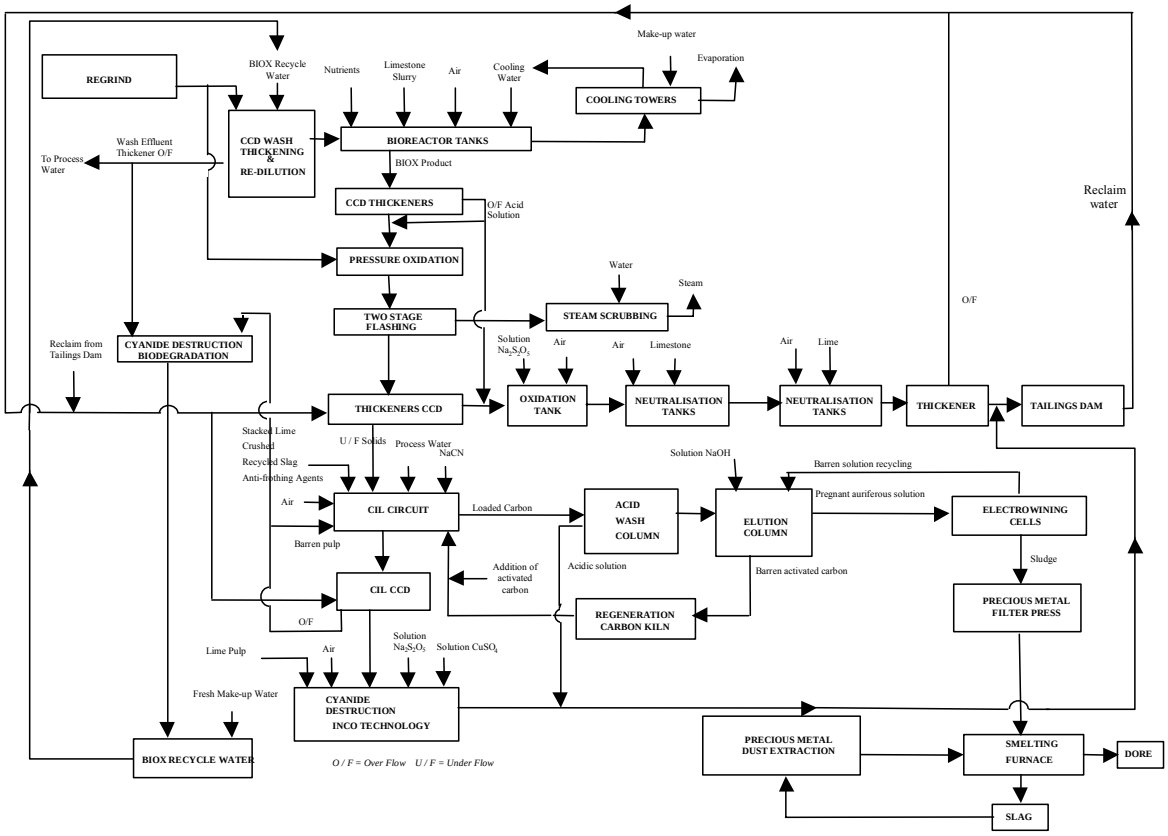


Figure 6.7: Metallurgical process flow-sheet

7 PROCESSES TO PRODUCE MERCURY

7.1 Applied Processes and Techniques

The market for mercury has declined in recent years and this has had a significant affect on the sector. Primary production from ore is now run on a campaign basis over a few months per year. Production from the mercury content of other non-ferrous processes cannot be turned down in this manner and producers of copper, lead and zinc who produce mercury from the scrubber systems prior to sulphuric acid plants can produce calomel from the Boliden-Norzink process, which can be stored or disposed. Secondary mercury production from the treatment of dental amalgam and lamps is now generally performed as a de-mercurising service to produce mercury free feed stock for precious metal recovery or disposal.

7.1.1 Primary production

7.1.1.1 Production from Cinnabar

There is only one producer of mercury from Cinnabar ore in Europe but the process is similar to other worldwide producers. The main difference is the higher mercury content of the European Ore, which means that the ore does not have to be concentrated [tm 70, Mercury Expert Group 1998; tm 71, Mercury Congress 1974].

Rock containing cinnabar (HgS) is crushed in 2 stages to – 25 mm, an extraction system and bag filters are used to treat dust from the crushers and conveyors. The crushed rock is heated to 750 °C in Herreschoff furnaces, which have 8 hearths and use propane fuel [tm 206, TGI 1999]. Cinnabar is oxidised and mercury and sulphur dioxide is driven off in the gas stream. Mercury is condensed in a system comprising 32 water-cooled steel condensers and is collected. Gases are discharged via a stack after passing through a water scrubber, which absorbs some sulphur dioxide. The roasted rock is discharged from the bottom of the furnace and cooled in air, the rock is mercury free and is sold for road building.

The condensed mercury is washed with caustic soda and sodium sulphide and the material pressed in a filter. Mercury is then distilled to give 99.9% purity. The residues from distillation contain 5% mercury and are pelletised with cement and returned to the furnace for recovery [tm 206, TGI 1999].

Cooling water and scrubber water is re-circulated. There is a bleed from the system, which is neutralised with caustic soda and treated with sodium sulphide to precipitate mercury sulphide. The effluent passes through a carbon filter before discharging to the river [tm 70, Mercury Expert Group 1998].

7.1.1.2 Production from the ores and concentrates of other metals

The other significant source of primary mercury is the mercury recovered during the production of other non-ferrous metals. It has been reported that the mercury content ranges from 0.02 to 0.8 kg per tonne of metal (Cu, Zn or Pb) [tm 120, TU Aachen 1999]. These processes remove mercury from the roaster or smelter gas streams prior to the production of sulphuric acid and are described in section 2.8 and in the sections for the production of these metals [tm 26, PARCOM 1996]. It should noted that any mercury that is not captured by the removal stage will be found in the sulphuric acid that is produced, most processes achieve < 0.1 ppm of mercury in sulphuric acid. Mercury is normally recovered from the residues produced from the various scrubbing processes [tm 120, TU Aachen 1999].

7.1.2 Secondary production.

In addition several companies operate mercury recovery systems using dental amalgam and silver oxide batteries as the raw material [tm 16, HMIP Mercury 1993]. These are usually delivered in drums to a reception cupboard that has fume extraction. Batteries and pastes are loaded into suitable receptacles to fit the furnace retort. The temperature of the retort is raised to 700 °C by indirect heating and a vacuum of ~100-mm mercury is applied driving off the mercury from the complex substrate. Heating cycles are up to 18 hours. Gases pass through a steel condenser, a sealed cooling system is used. Mercury is condensed into sealed pots and transferred periodically to storage.

The vacuum can be produced by a variety of means for example a water ejector and a water ring pump can be used which allows wet feed material to be used. Vacuum pumps discharge to a scrubber system to remove mercury.

7.2 Present Emission and Consumption Levels

Emission and consumption data for other non-ferrous metal processes that also produce mercury is given in the relevant chapters on copper and zinc/lead. These processes generally produce mercury or calomel in the range 0.02 to 0.8 kg of mercury per tonne of metal produced depending on the mercury content of the concentrate [tm 120, TU Aachen 1999].

7.2.1 Primary mercury

There are potential emissions of mercury and it's compounds, sulphur dioxide and particulate matter to air and water. The roasted rock and effluent treatment sludges comprise the solid wastes.

Season	Hg to air mg/Nm^3	Hg kg per tonne of Hg produced	Sulphur Dioxide mg/Nm^3
Winter	10 - 15	5 - 10	
Summer	15 - 20	10 - 20	
Note: The seasonal difference is due to the temperature variation at the condensers. No SO_2 data available.			

Table 7.1: Emissions to air from primary production

Year	Hg to water ppb.	Volume m^3
1993	4	31000
1994	28	11000
1995	66	32500
1996	83	29000
1997	67	45500

Table 7.2: Emissions to water from primary production

7.2.2 Secondary mercury

Year	Hg to air mg/Nm^3	Hg kg per tonne of Hg produced	Sulphur Dioxide mg/Nm^3
1997	7	0.002	

Table 7.3: Emissions to air from secondary production

Year	Hg to water ppb.	Volume m^3
1997	0.3 g/tonne	

Table 7.4: Emissions to water from secondary production

7.2.3 Process residues

The production of metals is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are listed below.

Roasted rock that is free of mercury is used for construction purpose. It represents more than 90% of the quantity of raw material.

Sludges from the wastewater treatment process for both primary and secondary production contain mercury sulphide or calomel. For primary production this material is pelletised and returned to the furnace to recover the mercury. For secondary purposes this is not always possible and small quantities are disposed.

7.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflussen die Art, wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Die oben beschriebenen Prozesse sind in ihrer Bandbreite beschränkt und repräsentieren die weltweit angewendete Technologie. Sie bilden deshalb die Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Es gibt einige Techniken, die in anderen Nicht-eisenmetallprozessen zur Reduzierung der Quecksilberemissionen eingesetzt werden. Diese Techniken sind ebenfalls für die Erzeugung von Quecksilber aus primären und sekundären Rohstoffen anwendbar. Die zu berücksichtigenden Techniken, die in Kapitel 2 „Übliche Prozesse“ beschrieben sind, gelten auch für den Umschlag und die Vorbehandlung von Rohstoffen und Prozesskontroll- und Reinigungssysteme. Der Rangfolge Vermeidung vor Einhausung vor Erfassung/Reinigung, sollte so weit wie möglich gefolgt werden.

Bei der Erzeugung von Quecksilber aus Sekundärrohstoffen, z.B. Batterien, erlaubt der kleine Maßstab der Prozesse, die Einrichtungen vollständig einzuhausen und die Abgase zu kondensieren und zu Waschen.

7.3.1 Emissionen in die Luft

Quecksilber ist bei Temperaturen dampfförmig, wie sie in den meisten Reinigungsprozessen auftreten. Deshalb werden andere Techniken angewendet, um es abzuscheiden [tm 26, PARCOM 1996]. Die folgenden Techniken sind in Abschnitt 2.8 beschrieben und werden für Spurenkonzentrationen von Quecksilber in Kupfer-, Zink- und Bleischmelzabgasen als Teil des Abgasreinigungssystems einer Schwefelsäureanlage eingesetzt. Es wird berichtet, dass Quecksilber in Kondensatorabgasen der Erzeugung von Quecksilber aus Zinnober in Form feiner Partikel vorliegt und sich durch einige Verfahren nicht effizient abscheiden lässt. Diese Angaben müssen noch bestätigt und die beste Abscheidemethode für diesen Prozess bestimmt werden. Auch Schwefeldioxid wird während der Oxidation von Zinnober freigesetzt; die in Abschnitt 2.8 ausgeführten Prozesse zur Abscheidung niedriger Konzentrationen können ggf. angewendet werden.

Boliden/Norzink-Prozess: Dieser Prozess basiert auf einem Nass-Abscheider. Ausgenutzt wird die Reaktion zwischen Quecksilber(II)chlorid und Quecksilberdämpfen zur Bildung von Quecksilber(I)chlorid (Kalomel), welches aus der Flüssigkeit ausfällt. Quecksilber(II)chlorid kann aus dem Kalomel in einer Chlorierungsstufe regeneriert und Quecksilber kann durch Elektrolyse zurückgewonnen werden. Dieser Prozess gilt als der mit den niedrigsten Kapital- und Investitionskosten [tm 139, Finland Zn 1999]. Quecksilber(II)chlorid ist eine sehr toxische Quecksilberverbindung. Deshalb muss der Prozess mit großer Sorgfalt durchgeführt werden.

Natiumthiocyanat-Prozess: Ein Nass-Abscheide-Verfahren zur Ausfällung von Quecksilbersulfid. Natiumthiocyanat wird regeneriert.

Outokumpu-Prozess: Abgase werden mit 90%iger Schwefelsäure in einer Füllkörperkolonne gewaschen und Quecksilbersulfid erzeugt, welches ausgefällt und zur Rückgewinnung abgeschieden wird. Durch diesen Prozess wird auch Selen abgeschieden.

Systeme auf der Grundlage der Reaktion zwischen Quecksilber und Selen sind anzutreffen, aber Selen ist ebenfalls toxisch und große Sorgfalt ist bei der Beseitigung von Materialien erforderlich. Der Outokumpu-Prozess scheidet mit einem Schwefelsäurewäscher beides ab, Quecksilber und Selen [tm 46, Outokumpu 1984]. Beide Metalle können aus dem gebildeten Niederschlag zurückgewonnen werden. Der Natrium-Thiosulfat-Wäscher ist ebenfalls sehr effizient. Er verwendet einen Reaktor/Wäscher vergleichbar mit dem Boliden Norzink-Prozess.

Der Boliden Norzink-Prozess ist die am meisten verbreitete Technik zur Abscheidung von Quecksilber aus Emissionen in die Luft. Die Erzeugung von Kalomel aus Quecksilber(II)chlorid verläuft unmittelbar. Einige Prozesse stoppen an dieser Stufe und reichern Kalomel an. Dies erfolgt wegen des sinkenden Quecksilberpreises, was eine Quecksilberrückgewinnung hemmt. Die im Prozess erreichbaren Emissionskonzentrationen liegen in der Bandbreite von 0,05 bis 0,1 mg/Nm^3 Quecksilber in der Luft.

Aktivkohlefilter. Ein Adsorptionsfilter unter Verwendung von Aktivkohle wird eingesetzt, um Quecksilberdämpfe aus dem Abgasstrom abzuscheiden.

Der Aktivkohlefilter wird in einer Reihe von Industrien eingesetzt, um Quecksilberemissionen zu reduzieren. Der Durchbruch von Quecksilber durch den Filter ist nicht leicht vorherzusagen. Als Konsequenz werden Doppelfilter eingesetzt, wobei der zweite Filter für den Durchbruch vorgesehen ist. Wenn der erste Filter erschöpft ist, wird er mit frischer Aktivkohle befüllt und der zweite Filter wird zur ersten Filterstufe. Kohle kann im Herreschoff-Ofen regeneriert und das Quecksilber zurückgewonnen werden. Aktivkohlefilter können Quecksilberkonzentrationen von 0,002 bis 0,007 mg/m^3 erreichen, vorausgesetzt eine Doppelfilteranordnung wird eingesetzt.

Über die Anwendung von luftgekühlten Kondensatoren wird berichtet, dass Verbesserungen durch eine Absenkung der Betriebstemperatur erreichbar seien. Es liegen zur Zeit keine Daten über erzielte Reinigungsleistungen vor.

BEISPIEL 7.01 BOLIDEN-NORZINK-PROZESS

Beschreibung: - Das Abgas wird in einem Schüttschichtturm mit einer $HgCl_2$ -haltigen Lösung gewaschen. Dieses reagiert mit dem metallischen Quecksilber im Abgas und Kalomel fällt als Hg_2Cl_2 aus:

$$HgCl_2 + Hg \Rightarrow Hg_2Cl_2$$

Das Kalomel wird aus der Kreislaufwaschflüssigkeit ausgeschleust und teilweise mit Chlorgas zu $HgCl_2$ regeneriert, welches in die Waschstufe zurückgeführt wird. Der Quecksilberproduktaustrag wird entweder zur Quecksilbererzeugung eingesetzt oder gelagert. In dem Norzink-Porzess wird ein Teil des Fällungsproduktes (Kalomel) zur Erzeugung metallischen Quecksilbers und Chlorgases elektrolytisch verarbeitet. Chlorgas reagiert mit dem restlichen Kalomel zu dem Reagenz $HgCl_2$, welches wieder im Wäscher eingesetzt werden kann.

Ein alternativer Prozess verwendet Natriumthiocyanat als Waschmedium. Quecksilber fällt dabei als Sulfid aus. Das Quecksilber kann daraus in primären Quecksilberröstofen zurückgewonnen werden.

Hauptumweltnutzen: - Abscheidung des Quecksilbers aus Abgasen und Rückgewinnung des Quecksilbers.

Betriebsdaten: - Für eine Anlage mit einer Quecksilber-Eingangskonzentration von 400 ppm, Schwefelsäure wird erzeugt mit ~ 0,1 mg/l (ppm) Quecksilber in der Säure. Dies korrespondiert mit ca. 0,02 mg/Nm^3 im Beschickungsgas der Säureanlage.

Medienübergreifende Effekte: - Energiekosten zum Betrieb des Wäschers.

Wirtschaftlichkeit: - Einige veröffentlichte Daten zu Kosten zeigen, dass der Boliden-Norzink Prozess (und wahrscheinlich auch der Bolchem-Prozess) Investitionskosten von 200.000 $US für ca. 200.000 t/a Säure (1972) aufweisen. Die veröffentlichten Betriebskosten betragen 0,25 Euro/ Tonne beim Boliden-Norzink-Prozess (1985).

Anwendbarkeit: - Für die meisten Quecksilberabscheidungssysteme, abhängig von den eingesetzten Reagenzien.

Referenzanlagen: - Deutschland, Finnland, Schweden

Referenzliteratur: - [tm 139 Finland Zn 1999]

7.3.2 Abwasser

Abwasser fällt im Wäscher- und Vakuumsystem und aus dem Abfall (z.B. Sandfilter) und Oberflächenablauf an. Quecksilber wird generell aus wässrigen Abwässern durch Ausfällung als Quecksilbersulfid entfernt. Dabei wird Natriumsulfid als Reagenz verwendet und der pH-Wert des Abwassers eingestellt. Quecksilbersulfid ist unlöslich und fällt aus. Aktivkohle wird auch zur Abscheidung letzter Spuren an Quecksilber aus dem Abwasser eingesetzt. Emissionskonzentrationen im Abwasser von 0,05 mg/l sind sicher zu erreichen, vorausgesetzt, dass Feststoffe effizient abgeschieden wurden. Dafür werden in einigen Fällen Sandfilter eingesetzt. Schlämme und verbrauchte Kohle werden bei der Primärquecksilbererzeugung in den Ofen rückgeführt [tm 70, Mercury Expert Group 1998].

Ein weiterer Hauptabwasserstrom entsteht bei der Abscheidung von Quecksilber aus einigen Röstofenabgasen. Die Quecksilberabscheidung umfasst einen Gas-Flüssigkeits-Kontaktbehälter mit einer Lösung aus Quecksilberchlorid ($HgCl_2$). Dieses Quecksilberchlorid reagiert mit dem metallischen Quecksilber im Abgas und bildet einen festen Hg_2Cl_2-Niederschlag (Kalomel). Der dünnflüssige Niederschlagsschlamm wird mittels einer Filterpresse entwässert und als Hg_2Cl_2 zur Quecksilbergewinnung verkauft oder als besonderer Abfall beseitigt.

Vor der Weiterleitung an eine abschließende Abwasserbehandlungsanlage, werden die Prozessabwässer noch innerhalb der Anlage vorbehandelt. Dazu erfolgt eine Quecksilberabscheidung durch die Reaktion mit Zinkstaub oder eine Fällung als HgS. Quecksilbersulfid kann im Primärprozess zurückgewonnen werden.

7.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche. Das sind für die Erzeugung von Quecksilber Quecksilberdämpfe, Staub, Rauche/Dämpfe, Geruchsstoffe, SO_2, andere saure Gase, Abwasser, Rückstände wie z.B. Schlamm, Filterstaub und Schlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann

beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die Besten Verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den für die einzelne Anlage verfügbaren Rohstoffen ab. Die bedeutendsten Faktoren sind die Zusammensetzung, das Auftreten anderer metallischer Inhaltsstoffe, die Korngrößenverteilung (einschließlich des Staubbildungspotentials) und das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen Stoffen.

Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab. Z.B. vermeiden einige Prozesse den Transport in Gießtiegeln und können deshalb leichter dicht gekapselt ausgeführt werden. Andere Prozesse erleichtern vielleicht den Einsatz von niedrig konzentrierten Materialien und reduzieren so den Umwelteinfluss durch Vermeidung der Ablagerung.

Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und der Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozess zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe und den notwendigen Durchsatz der Anlage beeinflusst wird; die Aspekte sind somit anlagenspezifisch.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen: -

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen?
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle beeinflussen die Prozessauswahl.
- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.
- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?

- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte wie Sicherheit, die auf den Prozess zu beziehen sind?

Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden in Kapitel 2 und in diesem Kapitel unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.

Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden. Die Beispiele im Abschnitt über Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, enthalten die Konzentrationen, die mit vorhandenen Prozessen verbunden sind [tm 137 Cu Expert Group 1998].

Die angewendeten pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Prozesse bilden die Basis von BVT. Damit zusammen, sollen die in Kapitel 2 beschriebenen Faktoren verwendet werden.

7.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen/Produkten

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar. Zusätzlich muss wegen des Dampfdruckes des Quecksilbers die Lagerung der Produkte in dichten und isoliert aufbewahrten Transportbehältern als BVT angesehen werden.

7.4.2 Prozessauswahl

Für die Erzeugung von Primärquecksilber aus Zinnober ist der Einsatz eines Herreschoff-Ofen als BVT anzusehen. Für andere Erzeugungswege, entweder aus Abgasbehandlungssystemen anderer Nichteisenmetalle oder aus Sekundärrohstoffen, ist es nicht möglich, einen einzigen Erzeugungsprozess als BVT hervorzuheben.

7.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die eingesetzten Abgas- oder Rauche/Dämpfeerfassungssysteme können Ofen-Abdichtsysteme ausnutzen und so ausgeführt sein, dass ein geeigneter Ofenunterdruck aufrecht erhalten bleibt, damit Leckagen und diffuse Emissionen verhindert werden.

Beste Verfügbare Techniken für Abgas- und Rauche-/Dämpfebehandlungssysteme sind die, die in Abschnitt 2.17 beschriebenen BVT zur Abscheidung von Quecksilber. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Dokuments ist die Leistungsfähigkeit von Wäschern für feine Quecksilberpartikel unsicher. Es wird beschlossen, dass weitere Untersuchungen der Techniken bei dieser Anwendung notwendig sind, bevor sie als BVT bestätigt werden und damit verbundene Emissionskonzentrationen angegeben werden können. Für stauberzeugende Prozessstufen ist der Gewebefilter als BVT anzusehen. Gewebefilter aus modernen, hochleistungsfähigen Materialien in einem gut konstruierten und gewarteten Apparat, sind verfügbar. Sie enthalten Detektionssysteme zur Filterrisserkennung und on-line-Abreinigungssysteme.

Die Schwefelrückgewinnungssysteme und die damit verbundenen Staub- und Metallrückgewinnungsstufen sind die in Abschnitt 2.8 dieses Dokumentes beschrieben.

Rauche-/Dämpfeerfassungssysteme entsprechen den bereits in diesem Kapitel und in Abschnitt 2.7 ausgeführten besten technischen Anwendungen. Die folgende Tabelle fasst die als BVT zu berücksichtigenden möglichen Abgasreinigungsprozesse für die Inhaltsstoffe zusammen, die wahrscheinlich im Abgas enthalten sind. Es gibt möglicherweise Unterschiede bei den Einsatzstoffen, die die Bandbreite der Inhaltsstoffe oder den physikalischen Zustand einiger Inhaltsstoffe beeinflussen, wie die Größe und physikalische Eigenschaften der erzeugten Stäube. Dies sollte anlagenspezifisch beurteilt werden.

Prozessstufe	Abgasreinigungsmethode	Inhaltsstoff im Abgas
Erzfeinzerkleinerung und Förderung	Stauberfassung und Gewebefilter	Staub
Umschlag sekundärer Einsatzstoffe	Komplett umschlossener Umschlag, Wäsche der Entlüftungsabgase	Staub, Hg-Rauche/Dämpfe. Umschlag Hg-freien und getrockneter Stoffe
Primäres oder sekundäres Rösten	Quecksilberkondensator und Quecksilberwäschersystem*. Abscheidung von Schwefeldioxid	Staub, SO_2, Hg-Rauche/Dämpfe oder -Nebel. Abhängig von der Abgaserfassung aus Öfen und Kondensatoren
Produktumschlag	Komplett umschlossene Befüllstation, Wäsche der Entlüftungsabgase	Hg-Rauche/Dämpfe. Abhängig von der Abgaserfassung aus Öfen und Gießrinnen
Anmerkung * Es liegen Berichte vor, wonach Quecksilber aus den Kondensatorabgasen bei der Gewinnung von Zinnober in Form feiner Partikel vorliegen und sich durch einige Prozesse nicht wirksam abscheiden lassen. Es wird festgestellt, dass weiterer Forschungsbedarf besteht, damit verlässliche Daten berücksichtigt werden können.		

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der Abgasreinigungsmethoden für Inhaltsstoffe im Abgas

7.4.3.1 Emissionen in die Luft verbunden mit der Anwendung von BVT

Mit den oben angeführten Techniken lassen sich die Emissionen in die Umwelt vermeiden, wenn sie in einer geeigneten Kombination eingesetzt werden. Für alle Prozesse beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Dem Umschlag und der Lagerung von Materialien, der Trocknung, dem Pelletieren, dem Sintern und Rösten und den Schmelzstufen.
- Den Raffinier-, Destillations- und Verpackungsstufen.

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Ein nasser Elektrofilter kann für Gase aus der Schlackegranulation geeignet sein
SO_2	50 - 200 mg/Nm^3	Nasser oder halbtrockener Abscheider und Gewebefilter	Rohgaskonzentration und –temperatur können während eines Prozesses stark schwanken und letztlich die SO_2-Konzentration beeinflussen
Quecksilber	Ist noch festzulegen	Ist festzulegen	Untersuchungen sind notwendig, um die wirksamste Technik festzulegen, falls partikuläres Quecksilber als feiner Nebel vorhanden ist
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 7.6: Emissionen in die Luft aus dem Zerkleinern und Mahlen der Erze, dem Rösten, Destillieren und verbundenen Prozessen der Primärerzeugung von Quecksilber

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Quecksilber	0,02 mg/Nm³	Quecksilberwäscher (Boliden, Thiosulphat etc.)	
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 7.7: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus der Sekundärerzeugung und der Erzeugung aus Basismetallen in der Quecksilberbranche

Die Techniken, die in der Lage sind feine Quecksilberpartikel aus dem Abgasstrom eines Kondensatorsystems abzuscheiden, müssen weiter untersucht werden. Darüber ist zu berichten.

Diffuse Emissionen können sehr bedeutsam sein. Eine Voraussage lässt sich aus der Prozessgaserfassungseffizienz und durch eine umweltschutzbezogene Überwachung ableiten. (siehe Abschnitt 2.7).

7.4.4 Abwasser

Die Emissionen ins Wasser stammen aus dem Ablauf der Wäscher- und Kühlsysteme.

Abwasser wird mit Natriumhydroxid neutralisiert und mit Natiumsulfid behandelt um Quecksilbersulfid auszufällen. Das Abwasser durchläuft vor der Abgabe einen Aktivkohlefilter [tm 70, Mercury Expert Group 1998]. Die erreichten Emissionskonzentrationen sind < 50 ppb Quecksilber.

7.4.5 Prozessrückstände

Geröstetes quecksilberfreies Gestein wird für Bauzwecke verwendet. Andere Rohstoffe, die zum Zwecke der Abscheidung von Quecksilber geröstet wurden, z.B. Batterien, werden in Edelmetallgewinnungsprozessen eingesetzt.

Schlämme aus dem Abwasserbehandlungsprozess der Primär- und Sekundärerzeugung, enthalten Quecksilbersulfid oder Kalomel. Bei der Primärerzeugung wird das Material pelletiert und in den Ofen rückgeführt, um Quecksilber rückzugewinnen. Bei der Sekundärerzeugung ist dies nicht immer möglich und geringe Mengen werden beseitigt.

7.5 Emerging Technologies

A process integrated with primary mercury production is being developed to recover mercury that is removed from processes that are substituting other materials for mercury. This development will include the abatement of fine mercury particles and this technique will be available for primary mercury production. Details are not available at the time of writing.

8 REFRACTORY METALS

Refractory metals are high melting point metals that are characterised as well by other special physical and chemical properties, such as high density, inertness, corrosion and acid resistance etc. Zirconium has even the ability to capture slow neutrons, which gives this metal an important role by building nuclear power reactors. Refractory metals are produced both as metal ingot (buttons) by using electron beam furnaces and as metal powder that serves as raw material for powder metallurgical treatments like pressing and sintering.

8.1 Applied Processes and Techniques

The following sections will define the applied processes and technologies for the production of the most common and most important refractory metals. The production of ferro-alloys, which normally contain the same metals, will be discussed in detail in the next chapter of this document.

8.1.1 Chromium

Besides the use of chromium as an alloying element in the steel industry chromium metal is also widely used in other industrial sectors. In the chemical industry for instance chromium is needed in large quantities to manufacture pigments that are used to produce paints and inks. Another considerable amount of chromium is consumed as an electroplated protective coating, because chromium is corrosion resistant to a variety of corrosive materials at room temperature.

Chromium metal can either be made from chromite ore and concentrates by carbo- and metallo-thermic reductions or by electrolysis from chromic acid. In order to get chromic acid the chromite ore is roasted with sodium carbonate followed by a leaching process with sulphuric acid to produce sodium chromate that can further be transformed to chromic acid.

8.1.1.1 Production of chromium metal by metallo-thermic reduction

The thermic process uses carbon, silicon or aluminium as a reducing agent. The charge is automatically weighed and loaded into a bin at a computerised weighing station. The station utilises various abatement techniques to prevent airborne emissions. Once the charge is complete, the bin is taken to an enclosed room to mix the contents. To minimise dust in the workplace, a negative pressure is maintained by the ventilation fan within the blender room, which feeds through a filter unit to atmosphere. The bin is finally located on an automatic feed platform at the firing station

The firing pot is prepared by ramming refractory sand around a central former. Sand is fed from a storage hopper via a "sand slinger" and mixed with water. The pot is then vibrated in order to compact the sand. The feed hopper is fitted with an integral dust extraction and filter unit.

After ramming the firing pot, the inner surface is coated with a weak binder solution and dried under a gas fired hood before being transferred to the firing station. Combustion fumes from the drying hood are fed via a stack to atmosphere using natural convection.

The firing pot is located inside a firing chamber, which has a travelling fume hood, and integral feed chute above it. The raw material mix is automatically fed at a controlled rate into the firing pot, where the exothermic reaction takes place. Fume generated by the reaction

is ducted to the main bag filter plant. After the evolution of fume has subsided, a reduced volume of extraction is provided to the firing chamber.

When the metal has solidified following the reaction, the firing pot is removed and transferred by crane to a cooling conveyor. This is partially enclosed by a hood and is ventilated by a number of extraction fans, which discharge to atmosphere outside the building. Disposable fibreglass filter panels protect the fan inlets.

On removal from the cooling conveyor (by crane), the firing pot is placed on a stripping bogie for transferral to a stripping booth. Inside the closed booth, the pot casing is hoisted off the solidified metal/slag. Debris from the pot lining falls into a hopper and is transferred to a vibratory sieve. Cartridge filter extraction units control emissions during these operations.

The stripped metal/slag and firing pot casing are retrieved by means of the stripping bogie. The firing pot casing is removed and returned to the pot preparation station for reuse. The slag is separated from the Chromium metal 'button' and sent to a despatch storage area. The button is lifted by crane from the stripping bogie and transferred to a bosh tank where water is used to reduce button temperature to below 100 ºC. Extraction of the steam generated by boshing is by means of a fan and ductwork which discharges to atmosphere outside the building.

After cooling the metal button is transferred to other departments on site for cleaning, breaking, crushing and grinding to achieve the desired product size. Packaging of the material is carried out in accordance with customer requirements and may utilise FIBC's, drums and plastic bags. A process flow-sheet of the thermic chromium process is presented in the following figure.

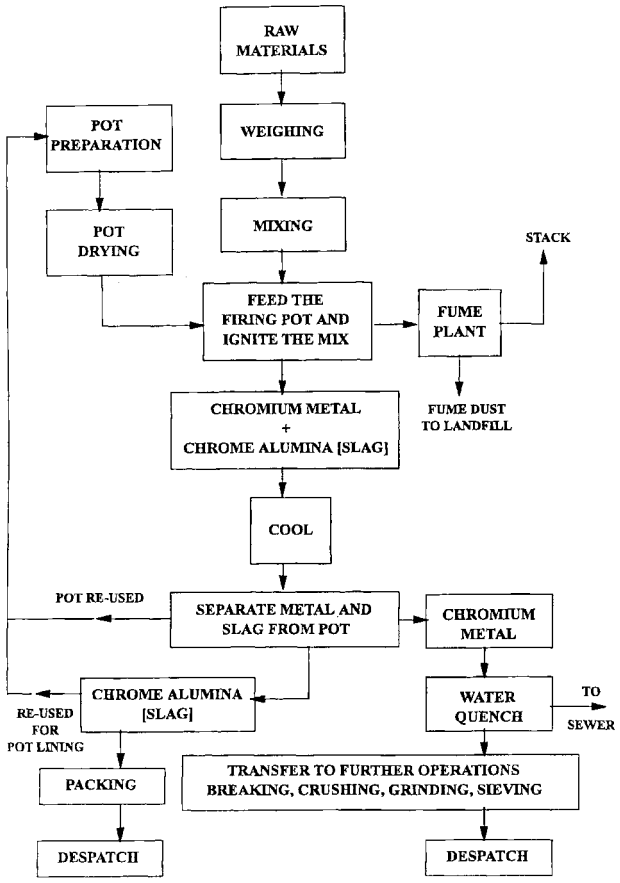


Figure 8.1: Production of chromium metal by the metallo-thermic process

The silico-thermic reduction is not sufficiently exothermic to be self-sustaining and must therefore be performed in an electric arc furnace. If the carbo-thermic process is used, the chromium oxide will be reduced by carbon in an electric arc furnace. The chromium metal produced by this process contains high amounts of carbon.

8.1.1.2 Production of chromium metal by electrolysis

In the electrolytic process normally high carbon ferrochrome is used as the feed material which is then converted into chromium alum by dissolution with sulphuric acid at temperatures at about 200 ºC. After several process steps using crystallisation filtration ageing, a second filtration and a clarifying operation the alum becomes the electrolyte for a diaphragm cell. The process is very sensitive, however to a number of parameters, the most important being pH, catholyte temperatures, catholyte recirculation and density, current density and cathode preparation [tm 8 HMIP 1993]. The following table presents a schematic process flow-sheet of the electrolytic process using ferro-chrome as a raw material.

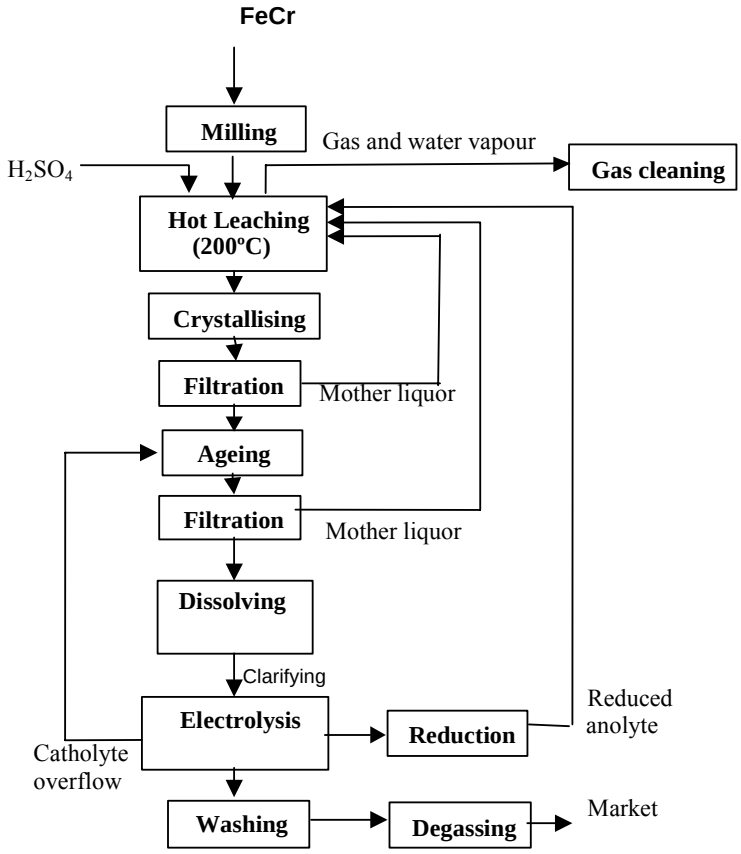


Figure 8.2: Production of chromium metal by electrolysis

The additional de-gassing stage is necessary because the carbon content of the electrolytic chromium is sometimes too high for further industrial applications. The cooled chromium metal is fragmented with a breaker prior to crushing and drumming. The generated slag can be reused as refractory lining or sold as abrasive or refractory material.

8.1.2 Manganese

Manganese metal is mainly used in the iron, steel and aluminium industry. In aluminium production for instance manganese is used as an alloying element improving the product hardness. For the production of pure manganese metal several processes are known [tm 107 Ullmanns 1996]:

- Electrolysis of aqueous manganese salts
- Electrothermal decomposition of manganese ores
- Silico-thermic reduction of manganese ores or slag
- Alumino-thermic reduction of manganese ores or slag
- Distillation of ferro-manganese
- Electrolysis of fused salts

From the above listed processes the first two are the most important ones. The other processes are not economically significant.

8.1.2.1 Electrolysis of aqueous manganese salts

The production of manganese metal by the electrolysis of aqueous manganese salts requires at first a milling of the manganese ore. Milling increases the active surface and ensures sufficient reactivity in both the reduction and the subsequent leaching steps. After milling the manganese ore is fed to a rotary kiln where the reduction and calcination takes place. These process is carried out at about 850 - 1000 ºC in a reducing atmosphere. As a reducing agent, several carbon sources can be used e.g. anthracite, coal, charcoal and hydrocarbon oil or natural gas. The calcined ore needs to be cooled below 100 ºC to avoid a further re-oxidation.

The subsequent leaching process is carried out with recycled electrolyte, mainly sulphuric acid. After leaching and filtration the iron content is removed from the solution by oxidative precipitation and the nickel and cobalt are removed by sulphide precipitation. The purified electrolyte is then treated with SO_2 in order to ensure plating of γ-Mn during electrolysis. Electrolysis is carried out in diaphragm cells [tm 8 HMIP 1993]. The cathode is normally made of stainless steel or titanium. For the anode lead-calcium or lead-silver alloy can be used. After an appropriate reaction time the cathodes are removed from the electrolysis bath. The manganese that is deposited on the cathode starter-sheet is stripped off mechanically and then washed and dried. The metal is crushed to produce metal flakes or powder or granulated, depending on the end use.

8.1.2.2 Electrothermal decomposition of manganese ores

The electrothermal process is the second important process to produce manganese metal in an industrial scale. The electrothermal process takes place as a multistage process. In the first stage manganese ore is smelted with only a small amount of reductant in order to reduce mostly the iron oxide. This produces a low-grade ferro-manganese and a slag that is rich in Mn-oxide. The slag is then smelted in the second stage with silicon to produce silico-manganese. The molten silico-manganese can be treated with liquid slag from the fist stage to obtain relatively pure manganese metal. For the last step a ladle or shaking ladle can be used. The manganese metal produced by the electrothermal process contains up to 98% of Mn.

8.1.3 Tungsten

Tungsten is the refractory metal with the highest melting point, which is due to the extremely high bonding energy. This consequently leads to other extended properties, such as a very low vapour pressure, compressibility and thermal expansion.

Tungsten is used for a variety of different industrial applications. According to the amount of metal required, tungsten is mainly used to produce hardmetal and metal carbide powder that can further be treated by powder metallurgical methods to produce hardmetal tools. Tungsten is also consumed in considerable amounts as an alloying element in the steel industry. Another major field is the use of tungsten as an alloying element with other non-ferrous metals and as tungsten compounds in the chemical industry.

The high melting point of tungsten precludes the use of smelting techniques. Beneficiated ores and concentrates are therefore processed by hydrometallurgy using acid or alkaline digestion to produce an intermediate, chemically refined salt. This is then calcined to oxide and reduced to metal powder. Powder metallurgy techniques, in particular compacting and sintering are then employed, following by a range of fabrication processes including extrusion, forging and rolling. Carburisation of metal powder to form tungsten carbide may be further cemented with cobalt to form hardmetal [tm 8 HMIP 1993]. Due to the available raw materials, tungsten can either be made from primary or secondary materials. A typical tungsten flow-sheet is presented in the next figure.

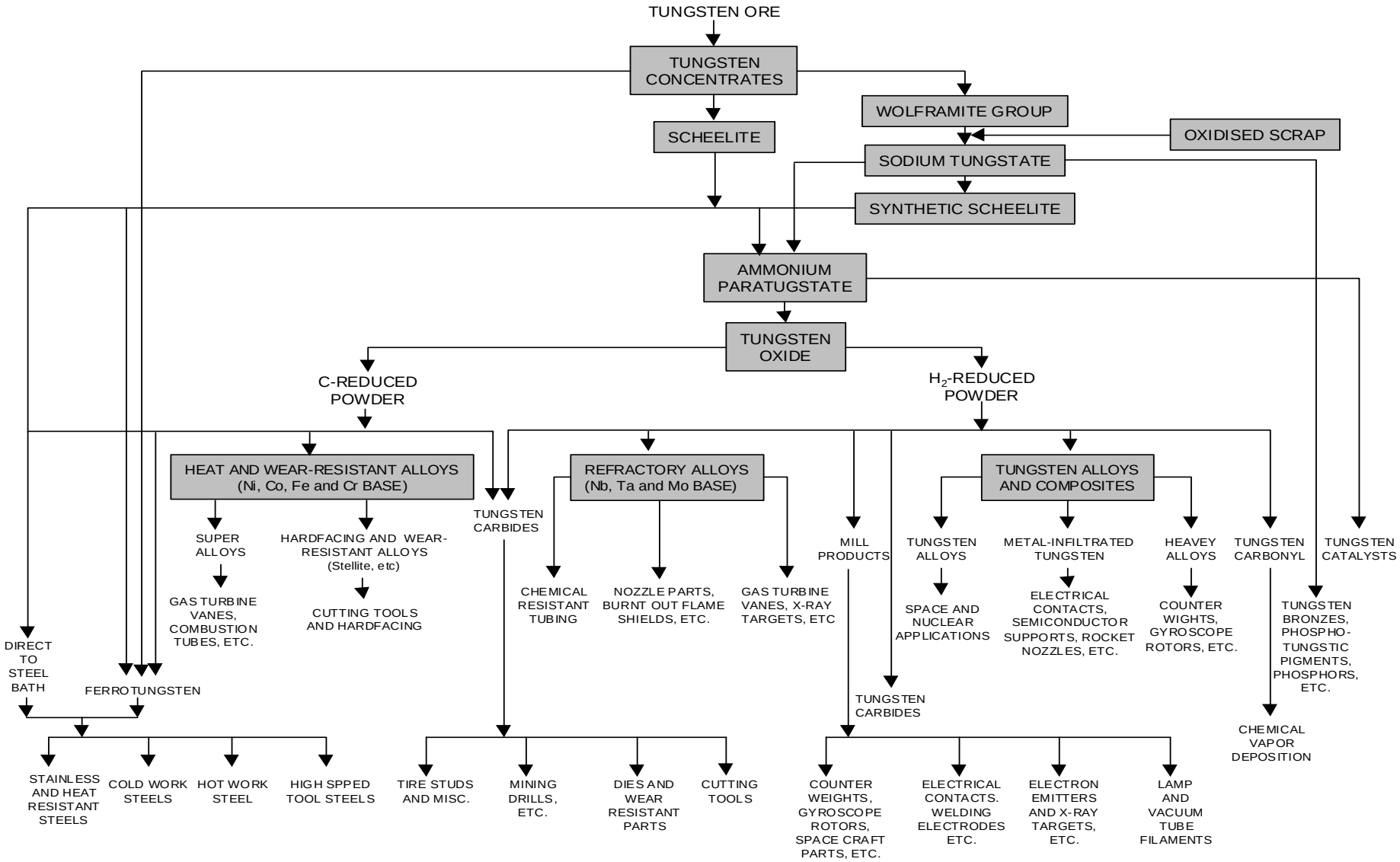


Figure 8.3: Tungsten flow-sheet
[tm 008, HMIP 1993]

8.1.3.1 Production of tungsten metal powder from primary raw material

The first step for the production of tungsten, which is normally carried out directly at the mining site, is crushing and milling of the raw material in order to liberate the tungsten mineral from the gangue material. The next stage is the production of ammonium paratungstate (APT) by hydrometallurgical methods.

The Scheelite and Wolframite concentrates that are mostly used are dissolved by pressure leaching to produce a sodium-tungsten solution. The leaching process dissolves also other elements such as silicates, thiomolybdate as well as elements like As, Sb, Bi, Pb and Co that need to be removed from the solution by purification. Thiomolybdate can further be used for molybdenum production. The purified sodium tungstate solution is then converted into ammonium tungstate solution. The conversion of the sodium tungstate solution can be carried out either by a solvent extraction or an ion exchange process. In the subsequent crystallisation step, the water and ammonia are distilled. At the same time as the distillation takes place the pH-value decreases and the APT crystallises out of the solution. The solid APT is then calcined commonly in a rotary kiln in order to obtain tungsten oxides.

The two oxidic forms utilised for tungsten powder production are yellow and blue oxides (WO_3 and W_4O_{11}). Yellow oxide is produced by heating APT in air at temperatures above 250 ºC. Blue oxide can be produced if the calcining step is carried out with exclusion of air at temperatures from 400 to 800 ºC. The production of blue oxide is usually preferred, because a smaller amount of reducing agent is then required in the subsequent reduction stage.

The reduction of tungsten oxides (blue or yellow tungsten oxide) to tungsten metal powder is today normally carried out by hydrogen reduction. For the reduction either a rotary furnace or a pusher furnace is used, in the latter case the powder passes through the furnace in boats. Today also modern automated band furnaces are used for the production of tungsten powder. Hydrogen passes counter-currently to the oxides through the furnace, water vapour is formed in the reduction process in the furnace. The hydrogen is partly recirculated. Possible occurring dust is recovered by e.g. bag filter, wet scrubber or similar equipment The important process parameters are the furnace temperature, the amount of oxides charged to the furnace per unit time, the rate of hydrogen circulation and the depth and the porosity of the bed or boat. The process of producing tungsten metal powder is presented in the next figure.

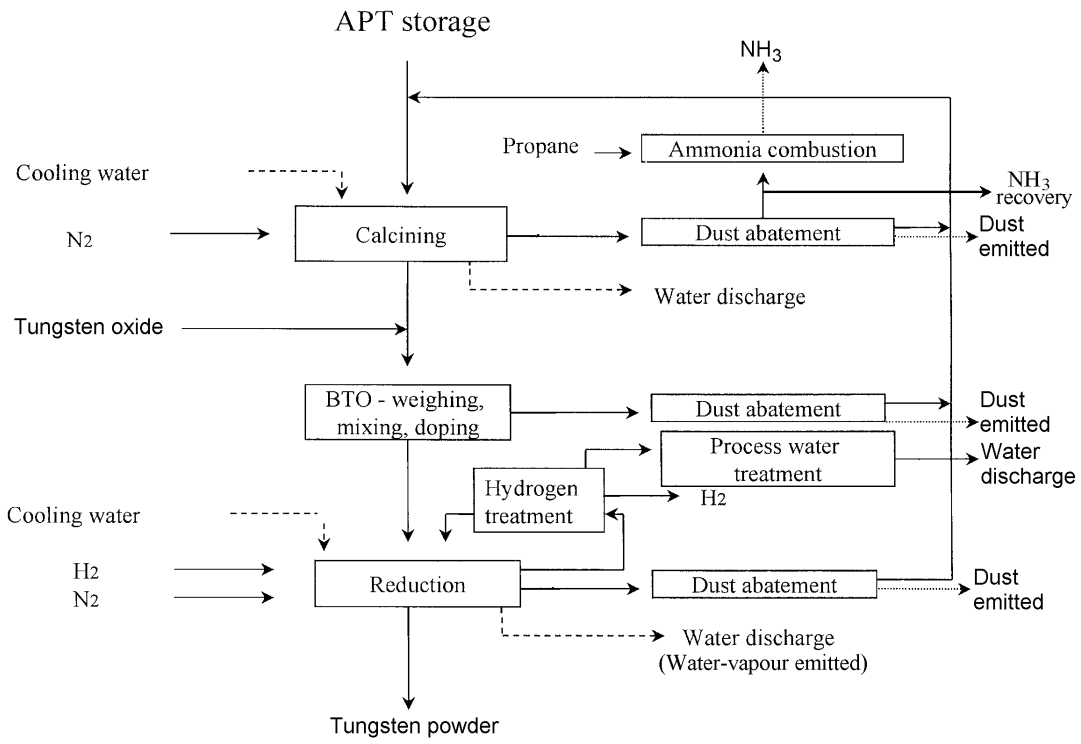


Figure 8.4: Production of tungsten metal powder
[tm 182, ITIA 1999]

Most of the tungsten powder is converted to tungsten carbide. The tungsten powder is mixed with black carbon in a ratio giving the monocarbide after the reaction. Pusher or batch furnaces can be used for the carburisation.

- **Pusher furnace:** The mixture of W and C is charged into graphite boats or crucibles and passes through the furnace continuously. Hydrogen is used as a protective atmosphere and passes through the furnace counter-currently and is flared off after exit using a propane flare as ignition control. The furnaces are electrically heated and operate in the temperature range of 1100 – 2000 ºC.
- **Batch furnace:** The mixture of W and C is loaded into paper cylinders or other suitable container and densified by tapping. The material is heated by induction in a water-cooled coil with hydrogen as protective atmosphere. Hydrogen is flared off when leaving the furnace. The process takes place at a temperature range of 1800 – 2000 ºC.

The process of carburisation tungsten metal powder is shown in the following flowsheet.

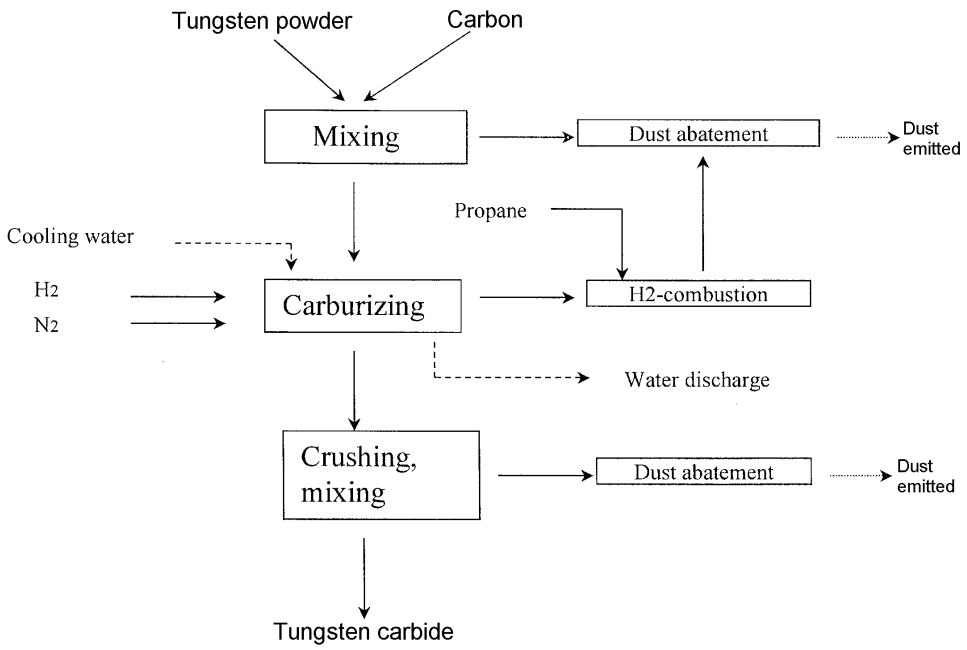


Figure 8.5: Production of tungsten carbide
[tm 182, ITIA 1999]

8.1.3.2 Processing of tungsten secondary raw material

The increasing availability of tungsten scrap from various sources led to the development of different processes for processing tungsten secondary raw material (tungsten hardmetal scrap). The three major processes for the recycling of tungsten scrap (tungsten carbide that contains some cobalt as a binder) are the Goldsteam process, the Zinc process and the Leach-Milling process [tm 8 HMIP 1993].

In the **Goldsteam process** the fragmented carbide is carried in a stream of air at high velocity and collides with a stationary target. The impact at below ambient temperatures creates adiabatic cooling and breaks the embrittled carbides. The products are air classified and the fines collected, the oversize being recirculated. The process is limited in its application with hardmetal as very high cobalt levels render the material ductile, although this may be mitigated by preheating and rapid quenching of the hardmetal.

In the **Zinc process** the scrap is contacted with molten zinc, which forms an amalgam with the cobalt and effectively breaks up the cemented carbide. After full penetration of the scrap, the zinc is removed by vacuum distillation, leaving the hardmetal as a spongy material, which can easily crushed. After crushing, milling and sieving the powder can be used as a raw material in the manufacture of graded, ready to press powder. The limitations of the process are on the size of the pieces to be retreated and the need for double zinc distillation. The zinc process is operated batchwise, with the scrap and zinc placed in a reactor or in graphite crucibles. After around 12 hours at 900 ºC the pressure is reduced and the zinc distilled, requiring typically a further 15 hours.

In the **Leach-Milling process** the pieces of scrap are leached with batches of mineral acid in a lined mill. The cobalt dissolution reaction is slow and the recovered carbide has undesirable high oxygen content. Further processing to recover the cobalt is necessary, and the process now finds little usage in modern plants.

Contaminated cemented carbide scrap, turnings, grindings and powder scrap are oxidised and chemically processed to APT in a way similar to that used for the processing of tungsten ores. If present , cobalt tantalum and niobium are recovered in separate processing lines.

8.1.4 Vanadium

Vanadium is consumed in general as an alloying component for the production of the iron-vanadium alloy called ferrovanadium. The development of vanadium technology started at the beginning of the fifties effectively and was essentially related to ferrovanadium and to certain vanadium compounds. Another major and important metallurgical application was developed in the 50s. Vanadium became the vital constituent of the multi-component titanium alloys for aerospace applications. The major potential and applications of alloys can be found in nuclear reactors and superconductors. The use of vanadium in the chemical industry is based on the properties of vanadium, especially its changing of oxidation states in vanadium salts. Thus the most important behaviour of vanadium compounds in the chemical industry can be used in catalysts of key processes, such as the production of Sulphuric acid, EPDM, Adipinic- (Nylon), Maleinic- or Phthalic acid. Furthermore vanadium oxides, as the active component in DeNOx-catalysts, has been used for the reduction of nitrogen-oxides in the emission control of power plants (incineration facilities). New developments of vanadium salts are concentrated in the production of alternative yellow and orange pigments to replace ecologically critical chromium pigments.

8.1.4.1 Production of vanadium metal from primary raw material

The majority of vanadium metal used today is produced from vanadium slag, which is obtained from a pre-reducing process of titanomagnetite ore in an electric arc furnace. The electric arc furnace produces pig iron that is oxidised further in an oxygen blown converter in order to transfer the vanadium into the slag. The vanadium containing slag is then used as the worlds major raw material source to produce vanadium oxide, which can further be transformed by reduction to vanadium metal, especially vanadium containing alloys.

In the first step of the process the vanadium slag is ground and liberated from the iron granulates. After grinding, commonly alkali metal salts are blended and fed to a multiple hearth furnace or rotary kiln where roasting, a disintegration of the slag under oxidising conditions, takes place at about 700 – 850 °C. Thus, both the oxidation of vanadium to V(V) and the formation of a water-soluble salt, can be achieved. Afterwards, the roasted vanadium slag is leached to form high concentrated vanadium containing liquid phase. The separation and purification of the vanadium from the liquid phase can be usually done by precipitation of an ammonium-containing vanadate by controlling pH-value and temperature. The achieved precipitate is filtered, dried and can be alternatively transformed in several process steps to high purity vanadium oxides, such as vanadium pentoxide, vanadium tetroxide or vanadium trioxide as function of temperature and reduction/oxidation conditions.

In order to gain vanadium metal, the vanadium oxides can either be treated by carbo- or metallo-thermic reduction. The carbo-thermic reduction forms vanadium metal with high oxygen and carbon contents, which is the reason for the rare use of this process. The more common method is the metallo-thermic process using calcium or aluminium as the reducing agent. By using calcium as a reductant the reaction takes place in a closed pressure furnace that is lined with pure magnesium oxide. The alumino-thermic process of exclusively vanadium pentoxide is a self-sustaining process without additional requirements of energy. The process is carried out in temperature resistant equipment where a mixture of high purity vanadium pentoxide is reduced by aluminium powder.

Melting in an electron beam furnace allows both the direct purification of the vanadium metal and the use of reduced vanadium oxides by the alumino-thermic process.

8.1.4.2 Processing of vanadium secondary raw material

Vanadium is present in a variety of natural materials such as vanadium containing crude oil or bauxite that is used for the alumina production. If these sources are used for energy generation or as raw material in technical processes, vanadium is sometimes transferred to the residues e.g. boiler ashes or by products e.g. salts from the alumina production. During the last twenty years several different processing technologies had been developed in order to gain purified vanadium oxides from these secondary raw material sources. The recovery of vanadium from scrap is sometimes related to the recovery of other refractory metals, for instance by using spent catalysts either vanadium or molybdenum can be recovered.

Residues like vanadium containing oil or spent catalysts can be digested with sulphuric acid and further transformed by an extraction step into an acid solution of vanadyl sulphate. In the subsequent process step the solution is treated by oxidation and precipitation, which produces a precipitate that is called red cake, a vanadium polyvanadate. The red cake can then be calcined to form an alkali containing vanadium pentoxide.

Another method for processing vanadium-containing residues presents a combination of a pyrometallurgical and hydrometallurgical method. The vanadium content of the residues is oxidised at elevated temperatures to produce a water leachable alkali metal vanadate. After the leaching step the vanadium is precipitated and calcined in order to generate vanadium pentoxide.

In the production of alumina, which is described in detail in Chapter 4 of this document, a salt is generated as a residue or by-product. If the alumina production is based on bauxite that contains high levels of vanadium, the salt can further be used to obtain vanadium pentoxide. In comparison to the other vanadium pentoxide production using vanadium slag as raw material this process causes a wastewater problem because the salt contains also arsenic that it transported into the leach liquor and further to the wastewater.

The vanadium pentoxide produced either from primary or secondary raw material can be reduced by a variety of different metallurgical processes to produce metallic vanadium. The following flow-sheet demonstrate the different production routs of vanadium pentoxide and the subsequent processes to produce vanadium metal.

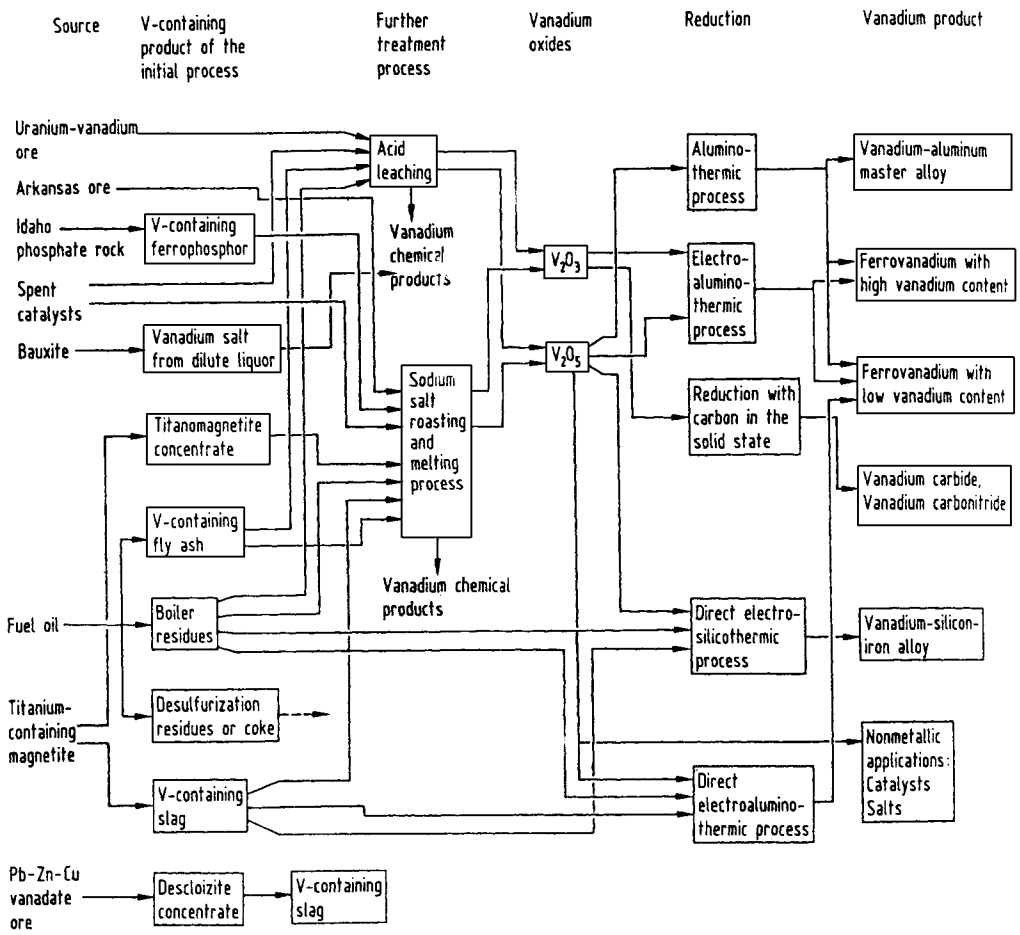


Figure 8.6: Production of vanadium pentoxide and vanadium metal [tm 008, HMIP 1993]

8.1.5 Molybdenum

Molybdenum in its pure stage is a lustrous grey metal that can be used for a wide range of industrial applications. The use of molybdenum starts with its demand as an alloying element in the steel production combines the use of molybdenum compounds in the chemical industry and ends with a product used by lubricant manufacturers.

Molybdenum can even be obtained from primary ore sources or from secondary ores that means molybdenum is also produced as a by-product by copper mining. The molybdenum-containing mineral is first ground and floated in order to separate the molybdenite from the host rock. The molybdenite ore is then roasted to remove the sulphur and change the sulphide to oxide. Besides the use of technical grade molybdenum trioxide (MoO_3) in the production of ferro-alloys, it is also the starting compound for all other molybdenum containing products such as ammonium dimolybdate, sodium molybdate and molybdenum metal [tm 107, Ullmanns 1996]. The conversion of concentrated molybdenite ore (molybdenum sulphide) into technical grade molybdenum trioxide for the metallurgical or chemical industry is performed by calcination and roasting. The process of molybdenite roasting is described in detail under the production of ferro-alloys in Chapter 9 of this document.

8.1.5.1 Production of molybdenum metal powder

Molybdenum metal powder can be produced in a two-stage process by reducing molybdenum trioxide (MoO_3) with hydrogen. Besides molybdenum trioxide compounds like ammonium hexamolybdate and ammonium dimolybdate may also be used for the powder production. In the first step of the process MoO_3 is reduced at about 600 ºC in an exothermic process to molybdenum dioxide (MoO_2). The second reduction stage, in which the metal powder is produced, takes place at ca. 1050 ºC. The process can carried out either in a pusher furnace, a walking beam furnace or a rotary kiln where the hydrogen is led in an countercurrent flow. Pressing and sintering in order to get compact molybdenum metal can then be used to process the powder. Melting of molybdenum in a vacuum arc furnace or an electron beam furnace is another way to produce compact molybdenum metal.

8.1.5.2 Processing of molybdenum secondary raw material

Molybdenum is used in large scale as a catalyst in the petrochemical industry. Spent catalysts are therefore a valuable source of secondary raw material, which can be used for molybdenum recovery. The recovery of molybdenum and the recovery of the vanadium content can follow the following process steps. [tm 107 Ullmanns 1996].

- Initial heat in air at 600 ºC to remove the residual sulphur, carbon and hydrocarbons and to oxidise the metals to soluble molybdate and vanadate.
- A leaching step resulting in preferential solubilisation of molybdate and vanadate, leaving the nickel-cobalt- alumina as a solid.
- Separation of the molybdenum and vanadium.
- Treatment of the Ni-Co-alumina residue to recover the nickel and cobalt content.

8.1.6 Titanium

Titanium is consumed by the industry mostly as titanium dioxide (TiO_2) that is used as pigments in the paint, plastic and paper industry, and as titanium metal. Titanium metal even as a pure metal or alloys is used in applications where the relatively high cost of the metal is justified by its outstanding characteristics. Due to the high strength-to-weight ratio of its alloys and their corrosion resistance, titanium is important and widely used for high performance aircraft engines and airframes.

There are commonly two applied processes established for the production of titanium metal. The Kroll-process, where titanium-tetrachloride (TTC) is reduced with molten magnesium to produce pure titanium metal as well as titanium sponge. The Hunter-process uses molten sodium for the reduction of TTC. Due to the reactivity of molten titanium the production of titanium ingots is then carried out in special vacuum furnaces

Titanium-tetrachloride can be manufactured from titanium oxide containing ore and from titanium rich slag that is generated by the metallurgical treatment of ilmenite ore. The chlorination is today exclusively carried out by a fluidised–bed process. The choice of a fluidised bed reactor is due to its higher reaction rate and the improved heat-transfer and therefore the higher achievable reaction temperatures. After the chlorination a subsequent separation and purification process is normally necessary in order to obtain a titanium-tetrachloride of a purity of about 99.9%.

8.1.6.1 Production of titanium metal sponge

As already mentioned above the production of titanium metal sponge can be carried out either by the Kroll- or the Hunter-process. In the Kroll-process, pure titanium–tetrachloride (TTC a colourless, fuming liquid) is reduced by reaction with molten magnesium under an inert gas atmosphere. The reaction takes place in a reaction vessel that is constructed of stainless or carbon steel, sometimes with titanium coated interior. A typical rector for the production of titanium sponge is shown in the next figure.

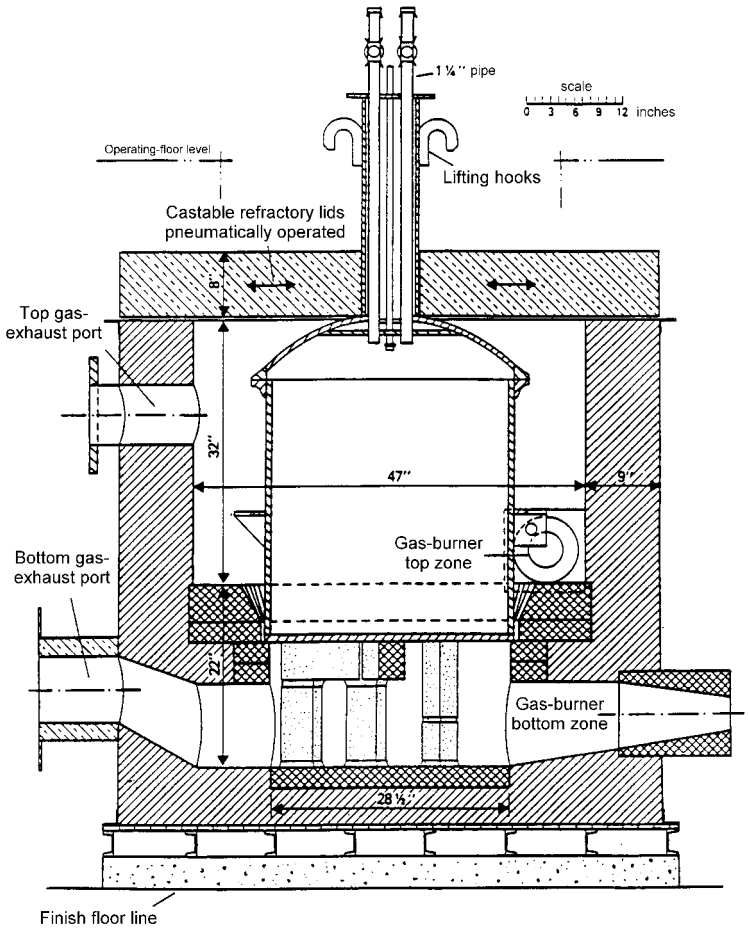


Figure 8.7: Reaction vessel of the titanium production using the Kroll process [tm 008, HMIP 1993]

The rector is first charged with oxide free magnesium and argon gas. When the magnesium is molten by using external heating, TTC is carefully charged to the reactor. Due to the exothermic nature of the reaction, the process can be operated and controlled by the rate of adding TTC to the reactor. The temperature range goes from 850 to 950 ºC, where the lower temperatures gives longer reaction times but purer titanium sponge. The process produces titanium metal sponge intimately mixed with magnesium chloride and other impurities such as unreacted magnesium, TTC and some sub chlorides of titanium. These impurities can be removed by using the following techniques [tm 008 HMIP 1993].

- Acid leaching with dilutes nitric or hydrochloric acid
- Purging the reaction vessel and its contents with argon at 1000 ºC, thus the volatilising and removing the impurities.
- Vacuum distillation at a pressure of 0.2 mm mercury and a temperature of about 960 - 1020 ºC for 30 – 60 hours.

The Hunter-process, in which TTC is reduced with metallic sodium has lost its importance and is now mostly replaced by the Kroll-process.

The titanium sponge can be melted in order to obtain titanium ingots by using the consumable electrode vacuum arc melting process.

8.1.6.2 Processing of titanium secondary raw material and titanium sponge

The growing titanium production has consequently increased also the availability of titanium secondary raw material. The melting operation to produce titanium ingots by reusing titanium secondary raw material but as well melting titanium sponge is conducted in vacuum in specially designed furnaces. Batches of titanium scrap and titanium sponge are mixed and pressed in order to form blocks. The blocks are welded together to produce a consumable electrode. The electrode is then installed in the furnace chamber in a manner, where a cooled copper crucible, which collects the molten titanium, encloses the bottom end of the electrode. An arc is struck between the lower end of the electrode and the bottom of the crucible and the electrode is moved downwards as it is consumed.

Untreated titanium scrap can also be used directly as an additive to steel, nickel, copper, aluminium or other metals, and for the production of ferro-titanium.

8.1.7 Tantalum

Tantalum metal plays an important role in the production of electronic components, chemical equipment and the aerospace technology e.g. manufacture of electronic capacitors or heat shields for rocket boosters. Tantalum is also used in the fabrication of corrosion resistant process equipment like heat exchangers for acid liquids, columns, diaphragms etc.

8.1.7.1 Production of metallic tantalum from primary raw material

The production of metallic tantalum can be based on both, tantalum-containing minerals or tantalum rich slag that arises from smelting of tin concentrates. The recovery of tantalum from tin slag has increase in resent years and present today about 30% (worldwide) of the total tantalum production. The production of tantalum and niobium oxides from tin slag is presented in the next figure.

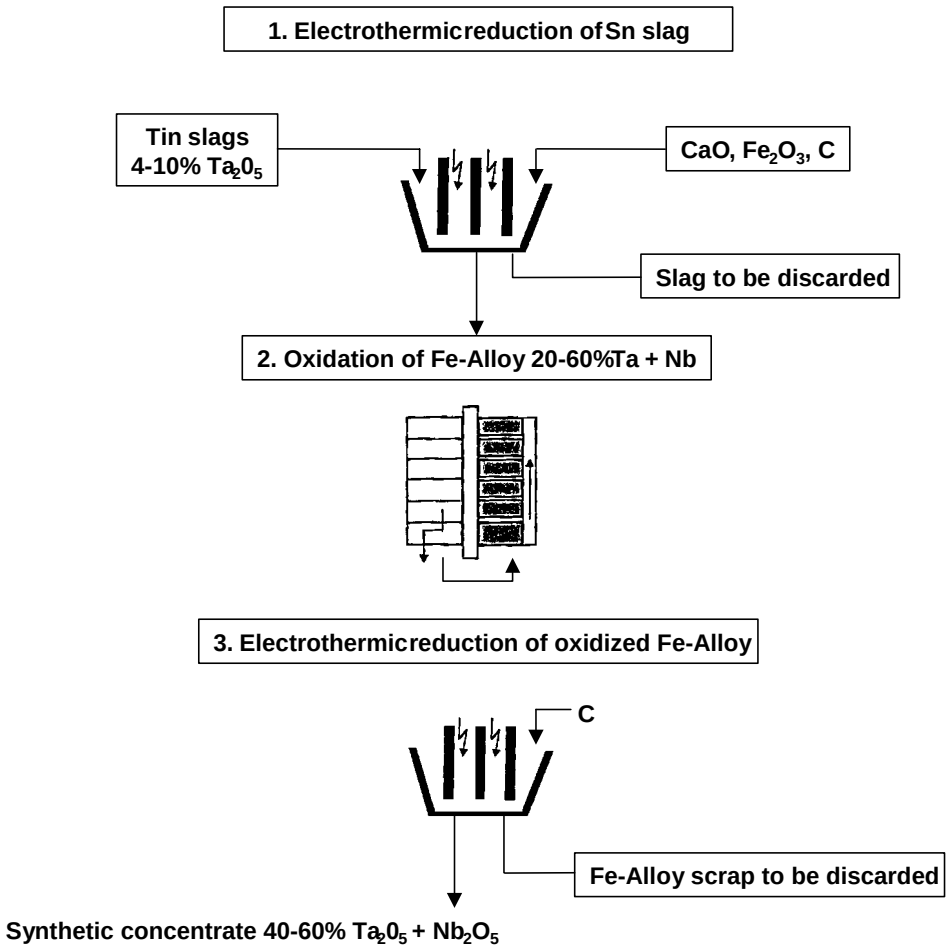


Figure 8.8: The production of tantalum and niobium oxides from tin slag

The tantalum-containing mineral is first crushed and treated by flotation and subsequent leaching and concentrated by flotation or other benefaction processes. The concentrate is digested in hydrofluoric acid. Ta and Nb subsequently is extracted by organic solvents in order to obtain potassium heptafluorotantalate as an intermediate product. The potassium heptafluorotantalate is then reduced by sodium to tantalum powder. To produce a pure metal powder normally two processes can be used. The first process is carried out by de-oxidation of the tantalum powder with magnesium or a vacuum thermal treatment under protective gas. The second process takes place by melting the powder in an electron beam furnace (EBM). Due to the high melting point of tantalum, most of the impurities presented in the powder are volatilised and captured by the furnace off-gas. The purified powder can then further be used for the production of semi-finished products or the fabrication of tantalum capacitors. The tantalum process is summarised in the next figure.

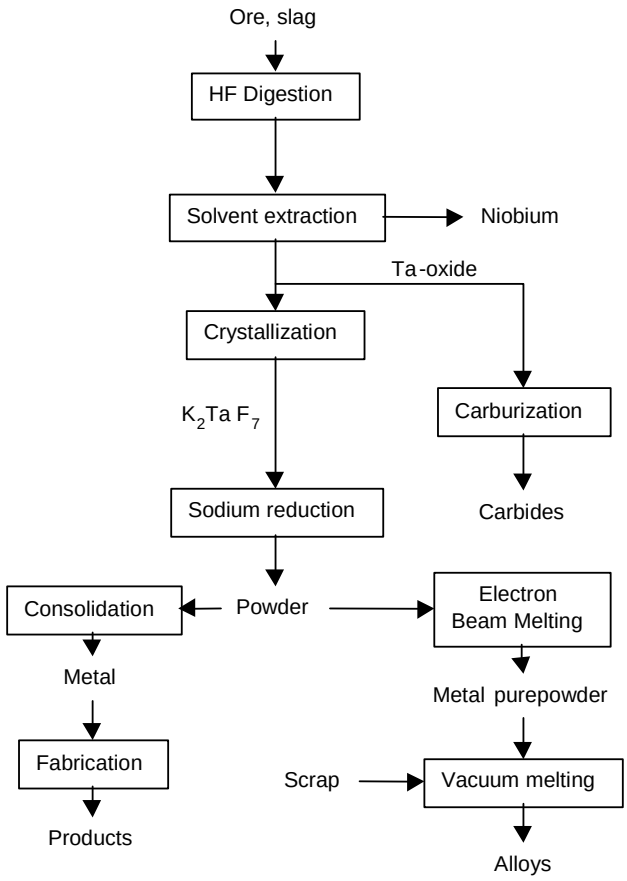


Figure 8.9: Production of pure tantalum metal powder

8.1.7.2 Processing of tantalum secondary raw material

The secondary raw materials used to produce tantalum are scrap consisting of unoxidised tantalum and oxidised tantalum related with other oxidised metals. The unoxidised tantalum scrap e.g. sintered parts, can be re-melted in an electron beam furnace or treated by de-hydrogenation in an vacuum furnace in order to re-produce tantalum powder. The second type of scrap represents the oxidised tantalum, for instance oxidised tantalum anodes coated with manganese dioxide or with conductive silver [tm 107 Ullmanns 1996]. This scrap can be treated with nitric or hydrochloric acid and results in a residue containing of oxidise tantalum. Alternatively the scrap that contains manganese dioxide can be melted directly by reducing the oxides in argon-hydrogen plasma to tantalum metal.

8.1.8 Niobium

Niobium is a refractory metal that is closely related to tantalum, and offers therefore nearly the same corrosion resistance as tantalum but a melting temperature, which is close to the melting point of molybdenum. Niobium is used as tubing in nuclear reactors because of its resistance to neutron bombardment. Niobium is as well used for rocket nozzles and jet engines because of the extended strength and oxidation resistance at the low weight of niobium.

8.1.8.1 Production of niobium from primary raw material

In primary raw material like columbite and tantalite niobium always occurs together with tantalum and other elements. In order to separate both metals the production of niobium needs the same separation process as it is used by the production of tantalum. After a series of different unit operations the pre-treatment process end up with niobium pentoxide as an intermediate product. Niobium pentoxide can be used in the chemical industry or further be reduced to niobium metal powder and niobium carbide. The processing of niobium and tantalum compounds is shown in the following figure.

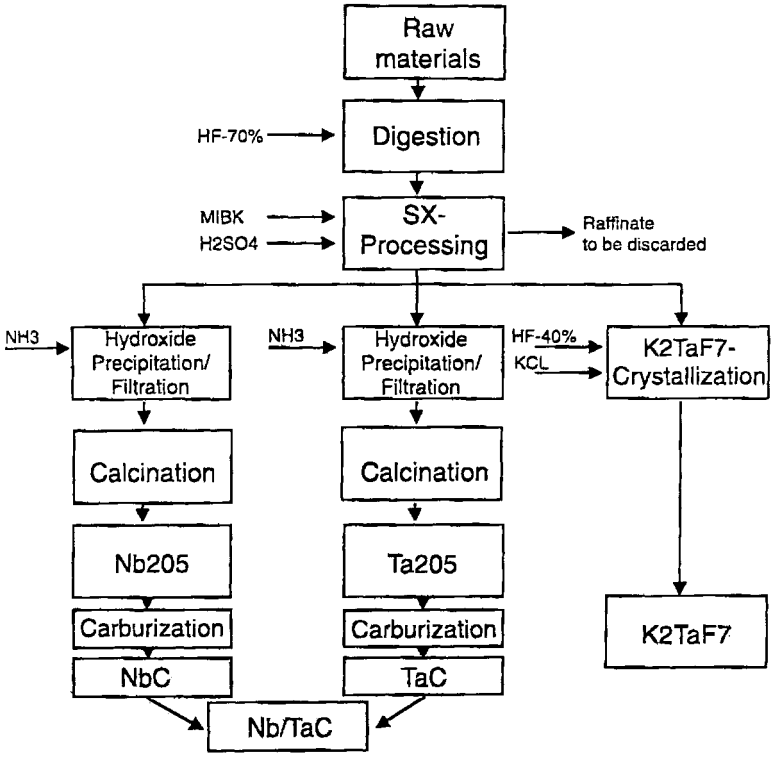


Figure 8.10: Processing of niobium and tantalum compounds

The production of niobium metal can be carried out by carbo-thermic or metallo-thermic reduction of niobium pentoxide, whereas the most important process is the reduction of niobium pentoxide with aluminium. The alumino-thermic process today produces almost 90% of niobium metal. The process is carried out under vacuum in an electric arc furnace and produces a low-oxygen and carbon free niobium metal.

For the carbo-thermic reduction, niobium pentoxide is mixed with carbon, pelletised and reduced in a vacuum furnace. The process that takes place at about 1950 ºC and produces a niobium metal with a high carbon and oxygen content that needs a further refining step.

The refining step is necessary in order to remove the impurities, which are carried into the process by the raw material or introduced during the process. The refining takes place at high temperatures using an electric arc or electron beam furnace. Due to the high melting point of niobium most of the impurities are removed from the melt by vaporisation. To obtain a sufficient refining result the crude niobium needs a second refining cycle. The refining and electron beam melting process generates a highly purified niobium metal that can be used for high-frequency superconductors.

8.1.9 Rhenium

Rhenium, the refractory metal with the third highest melting point has only recently being exploited for a commercial use. Less than one quarter of the consumption of rhenium is in the form of alloys in which rhenium is a very small but important constituent. The biggest application is in platinum-rhenium catalysts used to produce lead free patrol. Other uses include thermocouples, reforming catalysts and a variety of electrical applications.

Rhenium metal is exclusively produced as a by-product from the molybdenite roasting process, where rhenium is volatilised and exits with the roaster off-gas. The rhenium can then be recovered from the off-gas steam be high-energy scrubbers.

8.1.9.1 Rhenium recovery by molybdenite roasting

The roasting process of molybdenite ore generates large amounts of dust and sulphur dioxide and also vaporised rhenium in the form of rhenium heptoxide (Re_2O_7). The rhenium escapes with the roaster off-gas because of its high vapour pressure. Rhenium heptoxide and selenium oxide present in the off-gas can be removed from the waste gas stream be using a wet scrubbing operation. The recovery of rhenium from the flue gases in the roasting of molybdenite is shown schematically in the next figure [tm 107 Ullmanns 1996].

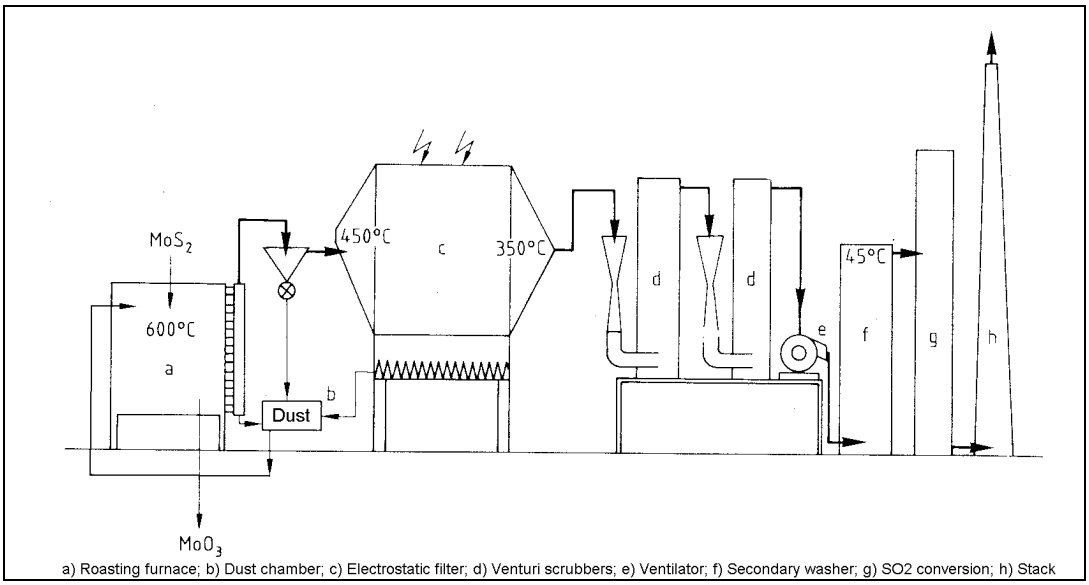


Figure 8.11: The recovery of rhenium from the flue gases in the roasting of molybdenite

Because of the ability of rhenium heptoxide to dissolve in water it is transferred easily into the scrubbing liquor. The scrubbing water is recirculated to the scrubber in order to get a higher rhenium concentration. The concentrated scrubbing liquor that contains about 0.2 to 1.5 g/l of rhenium can then be treated by chemical precipitation or preferable by the use of ion exchangers in order to obtain rhenium metal.

8.1.9.2 Production of rhenium metal

After removal of the rhenium content from the roaster off-gas it can be recovered from the scrubbing liqueur by precipitation as its sparingly soluble sulphide or the use of ion exchangers. Further treatment with strong mineral acids leads to the intermediate product ammonium per-rhenate. Ammonium per-rhenate can then be reduced with hydrogen in order

to obtain rhenium metal powder. The reduction process occurs as a two-stage process. In the first stage that takes place at about 300 – 350 ºC rhenium dioxide will be produced. The second stage reduces the rhenium dioxide at 800 ºC to rhenium metal that can be obtained from the process at pure metal powder. The metal powder can then further be compressed and sintered in order to get pellets or large workpieces.

8.1.10 Zirconium and Hafnium

The sister metals zirconium and hafnium both have an important role in the nuclear industry because of there excellent metallurgical and corrosion resistant properties in the extreme environment of the nuclear core while having exactly the opposite effect on thermal neutrons. Besides this zirconium is also used in the chemical industry as well as Zircon bricks are needed as furnace linings.

The production of zirconium and hafnium metal starts with mixing together zircon concentrates and carbon. The mixture can then be chlorinated in a fluidised bed reactor. The zirconium-chloride can be removed from the reactor off-gas by condensation that is controlled by the temperature. Dissolution in a low melting fused salt eutectic followed by vaporisation of a zirconium-hafnium-chloride. Separation of zirconium and hafnium is carried out by solvent extraction where zirconium or hafnium can selectively be extracted depending on the extractant that is used. Metal production uses the Kroll-process, where the zirconium/hafnium tetra-chloride is sublimed and reduced with magnesium and magnesium-chloride. The product of this process step can then be treated by vacuum arc refining to the final metal.

8.2 Present Emission and Consumption Levels

The manufacturing of refractory metals normally takes place at high temperatures. The environmental impact on air, water and land can be classified as follows.

- Consumption of raw material and energy
  - Raw material and energy consumption

- Emissions to air
  - Dust and fume emissions from smelting, hardmetal and carbide production
  - Other emissions to air are ammonia (NH_3), acid fume (HCl), hydrogen fluoride (HF), VOCs and heavy metals.
  - Emissions of noise and vibrations

- Solid residues, wastes and by-products
  - Dust, fume and sludge
  - Slag

- Wastewater emissions
  - Overflow water from wet scrubbing systems
  - Wastewater from slag and metal granulation
  - Blow down from cooling water cycles

8.2.1 Consumption of raw material and energy

The available data of the consumption of raw material and energy for the production of refractory metals are presented in terms of specific input factors based on a tonne of produced product in the following tables.

	Cr	W
Ore and concentrates kg/t	Chrome oxide	n.a.
Energy consumption kWh/t	139	1000 - 1500 (APT-production) 3500 - 12000 (Carbide production) 1500 - 2500 (Zinc process)
Gas m^3/t	6	n.a.
Water m^3/t	2 (N 1)	n.a.
Aluminium powder kg/t	n.a.	n.r.
Calcium powder kg/t	n.r.	n.r
Others kg/t	n.a.	n.a.
Notes: (N 1) The presented figure on water consumption can only give an indication. n.a = data not available n.r = not relevant in this production process		

Table 8.1: Consumption data for the production of refractory metals as specific input factors

The next table presents some information on process data for smelting refractory metals in an electron beam furnace. In electron beam furnaces electron guns produce high-energy electrons, which impact their energy to the furnace charge to affect its melting.

Electron beam furnaces are used to melt and/or refine refractory metals such as vanadium, niobium and tantalum, metals such as molybdenum and tungsten as well as reactive metals like zirconium and hafnium [tm 107, Ullmanns, 1996].

Metal	Crucible capacity [t]	Furnace power [MW]	Throughput [t/h]	Energy consumption [kWh/t]
Niobium	0.5 - 2	< 1.2	0.02 - 0.4	6000 - 15000
Tantalum	0.5 - 2	< 1.2	0.02 - 0.4	6000 - 15000
Molybdenum			0.02 - 0.1	< 5000
Tungsten			0.02 - 0.1	< 5000
Titanium			0.2 - 1	1000

Table 8.2: Process data for smelting refractory metals in an electron beam furnace [tm 107, Ullmanns 1996]

8.2.2 Emissions

8.2.2.1 Emissions to air

According to the raw material that is needed and the unit operations used, e. g. crushing, drying, smelting firing, metal and slag separation, calcining, hydrogen reduction, carburisation and product handling one of the most important sources of environmental input are dust and fume emissions. The dust emissions either as stack or fugitive emissions are important because harmful metal compounds, such as manganese and cobalt may be part of the dust.

Unloading and storage of raw material can generate dust when the material is feed from packaging containment's such as drums, plastic bags or Flexible Intermediate Bulk Containers (FIBC) into bins.

The dust and fume that is generated by smelting or melting for instance chromium or titanium metal or from the production of hardmetal powder, is collected by hoods and transferred to an abatement system and de-dusted (e g. by a fabric filter or a wet scrubber). Stack emissions are normally monitored continuously or periodically and reported by on-site staff or off-site consultants to the competent authorities. Fugitive losses can also be measured as shown in Chapter 2, which gives an overview of common techniques used by producing non-ferrous metals.

Heavy metals are carried into the process as trace elements in the primary or secondary raw material. The metals with boiling points below the process temperature will escape as gases in the form of metal vapour, which partly condenses and oxidises to form part of the dust and fume from the firing chamber. The metal vapour and off-gases generated by melting or refining of refractory metals in an electron beam furnace are collected by a vacuum system and then condensed by intensive cooling.

Another environmental impact of the production of refractory metals such as tantalum, zirconium and hafnium are the radioactive levels of some raw materials. Also the toxicology of some refractory metals for instance chromium, manganese and vanadium should be taken into account. This is as well the case if cobalt takes part of the hardmetal powder, where then the occurrence of "hardmetal disease" has been found [tm 008, HMIP, 1993].

8.2.2.2 Emission to Water

For the production of refractory metals the emissions to water are very dependent on the process and the abatement system as well as the type of wastewater treatment used. There exist a variety of different water collection and wastewater treatment systems. Some plants use a central wastewater treatment plant in which water from different production processes as well as surface run-off water will be cleaned together. Other facilities are using a separate treatment system for rainwater and special treatment processes for the different process wastewater streams. The main water pollutants are suspended solids and metal compounds. The wastewater is treated in order to remove dissolved metals and solids and is recycled or reused as much as possible in the process. The possible wastewater streams are:

- Surface run-off and drainage water
- Waste water from wet scrubbers
- Waste water from slag and metal granulation
- Cooling water

The contaminated water is normally led to a thickener or a settling pond to settle out the suspended solids. Precipitation steps are often used to remove metal compounds from the water. The particles mostly consist of very fine particles, it may therefore be necessary to add flocculent to assist settling in thickeners. After the treatment in a thickener or a settling pond the suspended solids are usually below 20 mg/litre, which allows reuse in scrubbers, as cooling water or as process water for other purposes.

8.2.2.3 By-products, process residues and wastes

The production of refractory metals is related to the generation of a number of by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are filter dusts, sludge from wet scrubbers, slag form the smelting process, used furnace linings and packaging material like drums or big-bags. These residues are partly sold as by-products, recycled to the process or in cases of wastes without economic utility transported to a deposit or a landfill.

8.2.2.4 Summary of emissions by producing refractory metals

Taking into account the different processes used in the production of refractory metals, the following table will give an overview about the environmental input in terms of emission to air, water and land. The table will as well make a distinction between the use of primary and secondary raw material

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Chromium			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	From raw material storage handling and preparation cleaned by a bag filter	5 - 10	• Effluent from the water quench tank (bosh tank)	• Dust collected in the abatement system • The Chrome Alumina slag is sold as a raw material for use mainly in the -steel refractory industry or, as stated previously, re-used to line the firing pots. • Slag recovered from the boshing tanks, debris from the stripping booth and that from stripping used reaction pots is disposed to a licensed landfill	
	Dust	From the firing chamber cleaned by a bag filter	< 5			
	Dust	Fugitive emissions from smelting and metal and slag separation	n.a.			
	Cr	The amount of chromium and its compounds as part of the total dust emissions is reported as be less then	< 2.			
Secondary raw material						• Chromium metal scarp is commonly used directly in steelworks or for the production of ferro-chrome
Manganese			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	From raw material storage handling and preparation cleaned by a bag filter	< 10	• No information are available for the generation of wastewater	• Electrolyte purification waste • Waste electrolyte • No information are available for the generation of other residues	
	Mn	Manganese fume Manganese tetroxide and manganese organic compounds	n.a.			
Secondary raw material						• No information available for the production of secondary manganese

Table 8.3: Emissions by producing chromium and manganese metal

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Tungsten			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	Raw material storage and handling (charging boats)	< 10	• Cooling water systems are designed as closed loops and are not in contact with the processed material • Wastewater resulting from scrubbing is checked for W and NH_4 contents and if necessary, treated to reduce these.	• Dust that is collected in the abatement system is recycled to the production process. • Residues from crystallisation and drying of APT	• The dust emissions are normally well below the reported ELV (20 mg/Nm^3) because W-powder is a valuable material. • The only available measured dust emission concentrations that has been reported are exclusively in the range of 1 - 3 mg/Nm^3 • This data are due for the production of tungsten metal powder and tungsten carbide. • Ammoniac is a very odour intensive substance, which may easily results in odour problems.
	Dust	Calcining	1 - 6			
	Dust	Hydrogen reduction	< 5			
	Dust	Powdering	< 10			
	Dust	Product handling	< 10			
	Dust	Fugitive emissions from furnace loading and unloading. Carry over of fine particles	n.a.			
	NH_3	Fugitive ammoniac decomposition fumes from calcination	< 60.			
	H_2	Possible fire risk from hydrogen fumes				
Secondary raw material	Dust	Same as for primary production	< 10	• Cooling water systems are designed as closed loops and are not in contact with the processed material • Wastewater resulting from washing is treated in a special wastewater treatment facility	• Dust that is collected in the abatement system is recycled to the production process	• Cobalt is normally added to the hardmetal powder. This can cause “hardmetal disease” therefore the emission concentration of Co is less than 1 mg/Nm^3.
	Zn	Zinc fume from the distillation process	n.a.			
	Co	Cobalt fume from the distillation process (C0 is part of the hardmetal scrap)	< 1			

Table 8.4: Emissions by producing tungsten metal and tungsten metal powder

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Vanadium			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	From raw material preparation like grinding	< 10	• No information are available for the generation of wastewater	• Dust collected in the abatement system • leach tailings • No information are available for the generation of other residues	• Calcium powder that is used as a reductant should be stored very carefully because of the high risk of fire hazards.
	Dust	From mixing with alkali metal salts for the roasting process	< 3			
	Ca	Calcium fines may be emitted be using calcium powder as a reductant	n.a.			
	Al	Aluminium fines may be emitted be using aluminium powder as a reductant	n.a.			
Secondary raw material	Different emissions of process chemicals are possible, but dependent on the used raw material and the process. Data are not available			No information are available for the generation of wastewater	Vanadium decomposition sludge No information are available for the generation of residues	
Molybdenum			mg/Nm^3			•
Primary raw material	Dust	From raw material storage handling and preparation cleaned by a bag filter	< 10	• No information are available for the generation of wastewater	• No information are available for the generation of residues	• According to inter-national classification, Molybdenum trioxide (MoO_3) is classified as harmful (XN)
	Dust	Fugitive emissions from loading and unloading, carry over of fine particles	n.a.			
	Mo	Fumes	n.a.			
	H_2	Possible fire risk from hydrogen fumes				
Secondary raw material	Different emissions of process chemicals are possible, but dependent on the used raw material and the process. Data are not available			• No information are available for the generation of wastewater	• No information are available for the generation of residues	

Table 8.5: Emissions by producing vanadium and molybdenum metal

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Titanium			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust		< 10	• Liquid effluents are generated by using wet scrubbing systems. These effluents may contain Hydrochloric acid, TTC and sodium hydroxide. • Liquid effluents arise from the use of cooling water on a once –through basis or as blowdown from closed circuit cooling water systems serving reactor vessels and crucibles in melting furnaces. • Scarp detergent wash water • Acid leachate and rinse water • Sponge wash water • Titanium chloride purification effluent	• Dust collected in the abatement system. • The dust contains titanium, titanium dioxide and sodium oxide. • Some melting furnace crucibles are cooled with liquid sodium-potassium alloys (NaK) and small quantities of oxidised material of this source are generated in form of sludge. The sludge is reacted with water and the resulting liquid is discharged to the effluent treatment plant.	• Particulate titanium consists of relatively coarse particles, which settle quickly and represent a fire hazard. • Frequent cleaning ensures that accumulation do not occur and the dust can normally sold as a by-product. • TTC (Titanium-Tetrachloride)
	Dust	Dust, containing titanium fines, salt and possibly small quantities of sodium are produced during the crushing of the melt removed from the reaction vessel.				
	Dust	Fugitive emissions	n.a.			
	Acid fume	Hydrochloric, hydrofluoric and nitric fumes	n.a.			
	TiOCl	TTC vapour hydrolyses in contact with moist air producing a fog containing titanium dioxide, titanium oxychloride (TiOCl) and Hydrochloric acid				
	TTC	The argon gas used to provide an inert atmosphere in the reactor vessel picks up traces of TTC and sodium				
	TiO_2 NaO	Fumes from cleaning the reactor lids contain titanium dioxide and sodium oxide				
	Cl		< 5.			
Secondary raw material	Emissions that are comparable to the above mentioned air emissions			Similar effluents than for the primary production	Same residues than for the primary production	

Table 8.6: Emissions by producing titanium metal

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Tantalum			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	Raw material storage and handling (charging boats)	< 10	• Cooling water systems for the electron beam furnace are designed as closed loops and are not in contact with the processed material • No information are available for the generation of other wastewater sources	• Dust that is collected in the abatement system is recycled to the production process. • No information are available for the generation of other residues	• This data are due for the production of tantalum metal powder and tantalum carbide. • Tantalum in non-toxic and bioinert. Allergic reactions are unknown [tm 108, Ullmanns, 1996] • Ammoniac is a very odour intensive substance, which may easily results in odour problems. • Some tantalum raw materials may have high levels of radioactivity. • HF (Hydrogen fluoride) is highly toxic and can easily be absorbed by a skin-contact.
	Dust	calcining	< 5			
	Dust	Hydrogen reduction	< 5			
	Dust	Carburisation	< 5			
	Dust	Powdering	< 10			
	Dust	Product handling (fine powder)	< 10			
	Dust	Fugitive emissions from furnace loading and unloading. Carry over of fine particles	n.a.			
	NH_3	Stack and/or fugitive ammoniac decomposition fumes from calcination	< 60.			
	HF	Hydrogen-fluoride	< 1			
	H_2	Possible fire risk from hydrogen fumes				
Secondary raw material	Dust	Same as for primary production		• Cooling water systems for the electron beam furnace are designed as closed loops and are not in contact with the processed material • Tantalum alloy leach and rinse • Tantalum sludge leach and rinse • Tantalum powder acid wash and rinse • Capacitor leach and rinse	• Dust that is collected in the abatement system is recycled to the production process • No information are available for the generation of other residues	• HF (Hydrogen fluoride) is highly toxic and can easily be absorbed by a skin-contact. • Storage and handling of HF should take this into account • Cobalt is normally added to the hardmetal powder. This can cause "hardmetal disease" therefore the emission concentration of Co is less than 1 mg/Nm^3.
	H_2	Possible fire risk from hydrogen fumes				
	NH_3	Stack and/or fugitive ammoniac decomposition fumes from calcination	< 60.			
	HF	Hydrogen-fluoride	< 1			
	Trace metals like Co, MnO, Ni and Ag can be presented in tantalum scrap and may be emitted		Ni < 1 Co < 1			

Table 8.7: Emissions by producing tantalum metal

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Niobium			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	From all sources cleaned by a bag filter	< 10	• No information are available for the generation of wastewater	• Dust collected in the abatement system • Slag from the reduction in the vacuum furnace • It is known that pyrochlore, which is a significant raw material source may contain high radioactive levels and the thermal smelting process is thus potentially environmentally polluting with respect to disposal of slag. • No information are available for the generation of other residues	• Niobium and its compounds have very low toxicity • HF (Hydrogen fluoride) is highly toxic and can easily be absorbed by a skin-contact. • Storage and handling of HF should take this into account levels.
	Dust	From handling fine powders	< 5			
	Dust	From the production of Niobium carbides	< 5			
	Dust	Fugitive emissions	n.a.			
	VOC	From solvent extraction	n.a.			
	HF	Hydrogen-fluoride emissions	< 1			
	HCl		< 5			
	Al	Aluminium fines may be emitted by handling aluminium powder that is used as a reductant				
	Other emissions are dependent on the used raw material and the process. Additional data are not available					
Secondary raw material	Dust	From all sources cleaned by a bag filter	< 10	No information are available for the generation of wastewater	No information are available for the generation of residues	• HF (Hydrogen fluoride) is highly toxic and can easily be absorbed by a skin-contact. • Storage and handling of HF should take this into account
	HF	Hydrogen-fluoride emissions from digestion	< 1			
	Other emissions are dependent on the used raw material and the process. Data are not available					

Table 8.8: Emissions by producing niobium metal

Refractory Metal	Emission to air			Emission to water	Generation, recycling and reuse of process residues	Remarks
Rhenium			mg/Nm^3			
Primary raw material	Dust	From all sources cleaned by a bag filter	< 10	• Production wastewater • No information are available for the generation of wastewater	• Dust collected in the abatement system • Sludge as a residue from the removal of rhenium from scrubbing liquor • Refining residues • Sludge treatment solids • Rhenium raffinate	• Rhenium and its compounds have very low toxicity levels.
	Dust	From handling fine powders	< 5			
	Dust	Fugitive emissions	n.a.			
	Other emissions are dependent on the used raw material and the process. Additional data are not available					
Secondary raw material	Emissions are dependent on the used raw material and the process. Data are not available			No information are available for the generation of wastewater	No information are available for the generation of residues	
Zirconium and Hafnium			mg/Nm^3			•
Primary raw material	Dust	From all sources cleaned by a bag filter	< 10	• No information are available for the generation of wastewater	• Zr and Hf are also associated with radioactive metals (uranium, polonium and thorium) which can be present in residues • Acid leachate from zirconium metal and alloy production. • Leaching rinse water from zirconium metal and alloy production. • Waste acid	• Zirconium processing has significant environmental risk associated with its residual radioactivity from radioactive metals (uranium, polonium and thorium) being presented in the heavy sand that is used as raw material. Radiation levels are not published.
	Dust	Fugitive emissions	n.a.			
	F	Fluoride emissions	n.a.			
	Radioactivity from Zircon		n.a.			
	The chlorination process for parting zircon concentrate and volatilisation of zirconium tetrachloride requires strict containment procedures. Other emissions are dependent on the used raw material and the process. Additional data are not available					
Secondary raw material	Emissions are dependent on the used raw material and the process. Data are not available			• No information are available for the generation of wastewater	• No information are available for the generation of residues	

Table 8.9: Emissions by producing rhenium, zirconium and hafnium metal

8.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflusst die Art, wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Aufgrund der Tatsache, dass in Europa nur sehr wenige Firmen Refraktärmetalle erzeugen und viele Prozesse kommerziell vertraulich behandelt werden - mit Ausnahme von Chrommetallen - können nur grob umrissene Beschreibungen, die sich direkt mit Umweltschutzangelegenheiten beschäftigen, dargestellt werden.

BEISPIEL 8.01 PROZESS ZUR ALUMINOTHERMISCHEN PRODUKTION VON CHROMMETALL

Beschreibung: - Die folgende Beschreibung zeigt Details einer neuen, in GB installierten, Anlage zur Produktion von aluminothermischem Chrommetall. Die Anlage wurde errichtet, um eine bestehende Chrommetallanlage zu ersetzen, die mehr als 40 Jahre in Betrieb war. Diese Anlage wurde 1997 stillgelegt.

1. Rohstoffe Lagerung: - Rohstoffe wie Chrom(III)oxid und Aluminiumpulver sowie verschiedene Oxididations- und Konditioniermittel werden am Ende des Gebäudes in einem abgetrennten Bereich gelagert, um eine übergreifende Verschmutzung zu vermeiden. Die Oxidationsmittel werden in einer sicheren Verbindung gelagert, um Brände zu verhindern.

2. Wiegevorgänge: - Chrom(III)oxid wird in flexiblen Schüttgutzwischenbehältern an die Entladestationen angeliefert , die sich über Wiegetrichtern auf Kraftmessdosen montiert auf Flurniveau befinden. Schraubenfördereinrichtungen fördern die Rohstoffe in die Wiegetrichter. Die Entladestationen sind mit Patronenfiltern verbunden, die sich außerhalb des Gebäudes befinden. Die Entladestationen für Aluminiumpulver sind nicht mit Patronenfiltern verbunden. Sie sind wegen der mit diesem Material verbundenen Explosionsgefahr mit antistatischen Luftsäcken ausgerüstet.

Kleinere Zugaben erfolgen mittels halbhoch über Flurhöhe befindlichen Sack-/Fasskippstationen. Jede einzelne Station hat ihre eigene integrierte Staubabsaugeinrichtung. Vakuumunterstützte Hebeeinrichtungen erlauben dem Betreiber die Behälter auf einer komfortablen Arbeitshöhe zu entleeren. Die durch das Staubabsaugsystem erfassten Stoffe werden von Zeit zu Zeit vom Filtermedium geschüttelt und in einem darunter befindlichen integrierten Lagertrichter gesammelt.

Der Wiegebehälter für jede Charge sitzt auf einem elektrisch betriebenen Fahrgestell, welches sich auf Schienen bewegt, die sich einer Grube neben den Entladestellen befinden. Die verschiedenen Rohstoffe werden automatisch in den Wiegebehälter gefüllt. Dieser Prozess und die Position des Behälters auf den Schienen sind computergesteuert.

3. Mischvorgang: - Der Wiegebehälter wird zu einem separierten, geschlossenen Raum befördert, wo die Inhalte in einem rotierenden Mischer gemischt werden. Die Entlüftung dieses Raumes erfolgt mittels Querstromlüfter in die Atmosphäre. Einwegglasfaserfilterplatten schützen den Lüftereinlass.

4. Feuerungskesselvorbereitung: - Die Feuerungskesselbasis wird aus granuliertem Feuerfestmaterial an einem Stand in komfortabler Arbeitshöhe vorbereitet. Der Kessel ist auf der Basis gesichert und wird zu einer Vibrationsdrehscheibe befördert, die sich in einer

angrenzenden Grube befindet. Feuerfestmaterial wird mit einer Schraubenfördereinrichtung aus einem Lagerbunker rund um eine zentrale Schablone in den Feuerungskessel gefördert, die sich langsam dreht. Das Ofenausmauerungsmaterial wird durch die Vibrationsdrehscheibe verdichtet.

Der Lagerbunker für das Feuerfestmaterial ist mit einer integrierten Staubabsaugung und Filtereinheiten ausgestattet.

Die festgestampfte Ofenausmauerung wird mit einem Bindemittellösung besprüht und wird in einer von mehreren Gasfeuerungseinrichtungen getrocknet. Die Emissionen werden aus dem Arbeitsbereich über das Dach durch natürliche Konvektion abgeführt.

5. Brennvorgang: - Der Feuerungskessel befindet sich in einer von mehreren Brennkammern unterhalb des Flurniveaus. Verfahrbare Hauben zur Erfassung der Rauche/Dämpfe werden vorwärts bewegt, um den Feuerungskessel abzudecken und eine Verbindung mit der Hauptentlüftung herzustellen.

Die Wiegebehälter befinden sich auf einer automatischen Vibrationsbeschickungsplattform. Die Beschickungsrate für das Material in den Feuerungskessel ist computergesteuert. Sobald die Mischung gezündet ist und die Reaktion beginnt, werden die erzeugten Rauche/Dämpfe zur Hauptgewebefilteranlage entlüftet. Die Filteranlage befindet sich außerhalb des Hauptgebäudes in einem angrenzenden Anbau der Brennkammern.

Wenn die Bildung von Reaktions-Rauchen/Dämpfen nachlässt, wird ein reduziertes Absaugvolumen für jede Kammer, die einen abgekühlten Kessel enthält, bereitgestellt. Motorbetriebene Luftschieber trennen die Lüftung von der Brennkammer, wenn sie leer ist.

6. Feuerkesselabkühlung: - Wenn das Metall erstarrt ist, wird der Feuerungskessel entfernt und mittels eines Krans zu einer langen, sich langsam bewegenden, Abkühlfördereinrichtung überführt. Letztere ist durch eine Haube teilweise umschlossen und wird durch eine Reihe von Absauggebläsen in die Atmosphäre entlüftet. Einwegglasfaserfilterplatten schützen die Lüftereinlässe.

7. Pfannenbär-Aushebevorgang: - Der abgekühlte Feuerungskessel wird mit einem Auslegerkran auf ein Fahrgestell zum anschließenden Transport in eine Aushebekammer gestellt. Innerhalb der verschlossenen Kammer wird die Kesselummantelung automatisch von der Basis abgehoben. Das Fahrgestell wird gedreht und ein Kratzer entfernt das Feuerfestmaterial. Eine Patronenfilteranlage dient der Staubabsaugung aus der Aushebekammer.

Der Schutt des Feuerfestmaterials fällt in einem Sammeltrichter und wird zu einem Vibrationssieb befördert. Das gesiebte Feuerfestmaterial wird in Gießtiegeln gesammelt und recycelt. Eine Filtereinrichtung dient der Staubabsaugung der Siebe und der Emissionen.

8. Quench-Vorgänge: - Der Chrompfannenbär und die Schlacke werden aus der Aushebekammer entfernt. Die Schlacke wird vom metallischen Pfannenbär abgetrennt, gekühlt und an den Versandbereich abgegeben. Der Chrompfannenbär wird zu einem Kühltank für eine letzte Wasserkühlung befördert. Der bei diesem Abkühlvorgang auftretende Wasserdampf wird mittels Gebläsen abgesaugt und in die Atmosphäre abgegeben.

Der abgekühlte Chrompfannenbär wird an andere Bereiche zur Reinigung, zum Brechen, Feinzerkleinern, Verpacken und Versenden abgegeben.

Hauptumweltnutzen:
Hauptfilteranlage: - Der Brennvorgang kann wegen des Verriegelungssystems an den verfahrbaren Hauben und dem Fördersystem zu Beschickung des Brennraum, nur in einer Kammer zu gleichen Zeit stattfinden.

Während des Brennvorgangs werden für eine kurze Zeit große Mengen Rauche/Dämpfe erzeugt. Die Absaugung findet dabei mit maximalem Volumen statt. Während dieses Vorgangs steht nur ein kleineres Absaugvolumen für die übrigen Kammern zur Verfügung

[eine oder mehrere können einen Kessel zur Abkühlung enthalten, wobei nur wenig Rauche/Dämpfe emittieren].

Sobald keine Brennvorgänge stattfinden, wird die Anlage zur Behandlung der Rauche/Dämpfe automatisch auf eine niedrige Absaugrate umgeschaltet, um den Energieverbrauch der Filtereinrichtung zu minimieren. Der Filter umfasst 4 Kammern mit je 132 Filtertaschen pro Abschnitt. Der Abreinigungszyklus ist vollautomatisiert. Die Kammern werden kurz vom Reinigungsbetrieb abgekoppelt und mittels pulsierendem Gegenstrom gereinigt.

Ein Mess- und Aufzeichnungssystem ist an der Anlage zur Behandlung der Rauche/Dämpfe zur kontinuierlichen Messung der Partikelemissionen installiert. Dies schließt die Anbringung einer Messsonde im Abgaskanal und einer kombinierten Steuereinheit/ mikroprozessorgesteuerten Messwerterfassung ein. Die Emissionen durch den Abgaskanal werden kontinuierlich gemessen und jede Abweichung über ein vorgegebenes Niveau löst einen Alarm aus. Die Konzentrationswerte für Gesamtstaub liegen für die Anlage zur Behandlung der Rauche/Dämpfe unter 5 mg/Nm^3.

Emissionen in die Luft:- Gesamtstaubemissionskonzentrationen unter 5 mg/Nm^3, wobei der Anteil an Chrom und seiner Verbindungen kleiner als 1 - 2 mg/Nm^3 ist.

Emissionen ins Wasser[Abwasserkanal]: - Die einzigen flüssigen Emissionen stammen aus den Behältern für das Quench-Wasser.

Abfälle und Abfallablagerung an Land: - Stäube aus der Behandlung der Rauche/Dämpfe aus dem Prozess werden auf einer zugelassenen Deponie abgelagert.
Die erzeugte Staubmenge hängt von der erzeugten Menge an Chrommetall ab.

Betriebsdaten: - Die Anlage hat die folgenden Verbräuche:

- Elektrizität -139 kWh/Tonne Cr-Metall
- Gas -6 m^3/Tonne [Brennwert des Gases ist 39,2 MJ/Nm^3]
- Wasser -2 m^3/Tonne Cr-Metall

Medienübergreifende Effekte: - Der Prozess wird derart betrieben, dass der Hauptteil der Emissionen in die Luft erfolgt und weniger in die anderen beiden Umweltmedien.

Generell bilden für die meisten Anwendungen der Metallindustrie Gewebefilteranlagen den Standard zur Abscheidung im Abgas enthaltener Emissionen dar. Eine Gewebefilteranlage [z.B. ein trockenes System] wurde für diese Anwendung ausgewählt, da sie eine gute Abscheidung ermöglicht und die geringsten Auswirkungen auf die Umwelt hat.

Nass-Abscheidersysteme wurden erwogen, dann aber verworfen. Nass-Abscheider, wie z.B. der Venturiwäscher, würden Schlamm erzeugen, dessen Entsorgung schwieriger und teuer wäre und der einen bedeutenden Anteil an Wasser enthielte. Außerdem wäre die Abgasfahne des Schornsteins sehr wasserhaltig und nicht so gut dispergiert.

Wirtschaftlichkeit: - Die Gesamtkosten des Projektes betrugen ungefähr 4,35 Mill. Euro einschließlich der folgenden Positionen:

Wiegestation	0,72 Mill. €
Brennkammern/Einrichtungen zur Beschickung	0,29 Mill. €
Abkühlfördereinrichtung/Aushebekammer	0,36 Mill. €
Feuerungskesselvorbereitung	0,24 Mill. €
Hauptfilteranlage (Rauche-/Dämpfebehandlung)	0,65 Mill. €
Gebäude und Fundamente	1,88 Mill. €

Anwendbarkeit: - Die oben dargestellte Technik ist als Ganzes anwendbar für neue Anlagen. Es kann aber teilweise auch für bestehende Anlagen angewendet werden.

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

8.3.1 Lagerung und Umschlag von Einsatzstoffen

Die Rohstoffe zur Erzeugung von Refraktärmetallen sind hauptsächlich Metalloxide, Reduktionsmittel wie Aluminium- oder Calciumpulver, Wasserstoff und Additive. Die Haupteinwirkungen auf die Umwelt bei der Lagerung und dem Umschlag dieser Materialien resultieren aus diffusen Emissionen und in einigen Fällen, je nach erzeugtem Metall und verwendetem Prozess, eine Verschmutzung des Oberflächenwassers und des Bodens aufgrund von Auswaschungen durch Regenwasser. Einige Prozesse basieren in großem Umfang auf der Rückgewinnung von Refraktärmetallen aus Schrott. In diesen Fällen muss der Schrott überwacht werden, um die Verarbeitung radioaktiver oder auf andere Art verschmutzter Metalle zu verhindern. Hohe Radioaktivitätswerte spielen auch eine bedeutende Rolle bei der Verarbeitung einiger Rohstoffe, wie z.B. Zirconium.

Um eine Verschmutzung des Bodens zu verhindern, werden die Rohstoffe bevorzugt in geschlossenen Behältern auf befestigtem Untergrund in Räumen gelagert. Um die Materialien möglichst sauber zu behalten, kann die Lagerfläche in verschiedene Lagerboxen unterteilt werden. Trockene, feinkörnige Materialien sollten in geschlossenen Silos, Bunkern und Trichtern gelagert werden, um diffuse Emissionen in die Umwelt und den Arbeitsplatzbereich zu vermeiden.

Geschlossene Fördereinrichtungen und Transportsysteme werden für den Umschlag staubender, feiner Materialien wie Metallpulver eingesetzt. Absaugungs- und Filtereinrichtungen an staubenden Anlieferungsstellen angewendet. Die staubbeladene Luft aus Silos, geschlossenen Fördereinrichtungen und Befüllsystemen wird mittels Gewebefilter gereinigt. Bei Letzteren kann durch Messung des Druckverlustes der Abreinigungsvorgang gesteuert werden. Die gesammelten Stäube werden normalerweise zurück in die Lagerung gegeben, da die Rohstoffe zur Erzeugung von Refraktärmetallen (Hartmetallen) wertvolle Mineralien darstellen.

Metallschrott, Rücklaufmaterial und Metallspäne zur Erzeugung von sekundärem Titanmetall muss manchmal von Öl und Schneidflüssigkeit befreit werden. Dies kann durch Trocknung in Drehrohröfen erfolgen. Abluftkanäle führen die ölbeladenen Gase aus dem Trockner in einen Zyklon, um Staub und sonstige Austräge abzuscheiden. Die Abgase gelangen dann in einen Nachbrenner mit gasbefeuertem Brenner. Die Verbrennungsgase/Rauche/Dämpfe werden entweder in den Trockner zurückgeführt oder in einen zweiten Zyklon geleitet. Nach dem Zyklon wird ein Sorptionsmittel (Natriumbicarbonat) zur Neutralisation des Gases zugegeben. Zuletzt passiert das Abgas eine keramischen Filtereinheit bevor es über einen Kamin in die Atmosphäre abgegeben wird. Ein detailliertes Beispiel dieser Technologie wird in diesem Dokument in dem Teil über Ferrolegierungen vorgestellt.

Flusssäure wird in einigen Prozessen eingesetzt, um Refraktärmetalle wie Ta und Nb zu produzieren. Der Umschlag von HF erfordert im Hinblick auf die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz Sicherheitsmaßnahmen, da HF bekanntermaßen sehr aggressiv und sehr toxisch ist. Eine wesentliche Maßnahme für die Gesundheit und Sicherheit der Arbeiter ist zum Beispiel die ständige Verfügbarkeit von Calciumdigluconat-Lösung zur ersten Hilfe im Fall von Hautkontakt mit HF.

8.3.2 Schmelz-, Feuerungs-, Wasserstoffreduktionsprozesse und Karburierungsverfahren

Bei der Erzeugung von Refraktärmetallen, Hartmetallpulvern und Carbiden, ist die Reduktion der Metalloxide eine der wichtigsten Stufen. In Abhängigkeit vom Reduktionsmittel, sind unterschiedliche Schmelz-, bzw. Reduktionssysteme (wie Reaktionskammer oder Stoßöfen unter Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel) zu berücksichtigende Techniken. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über diese Öfen.

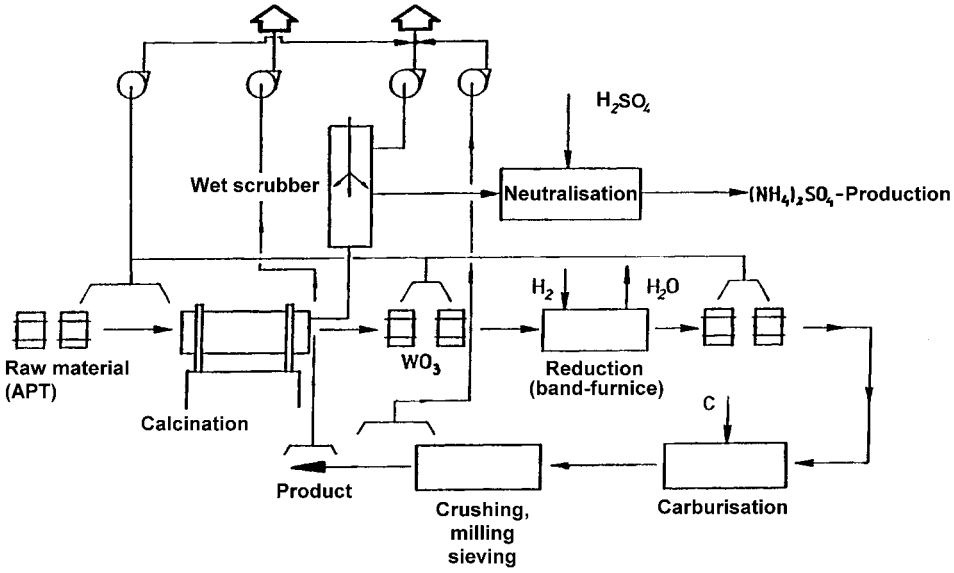
Feuerungs-, Schmelz- oder Reduktionssystem	Erzeugtes Metall	Abgaserfassung und –reinigung	Vorteile	Nachteile
Elektrolicht-bogenofen			• Wiedereinschmelzen sekundärer Metalle	
Brennkessel (Schmelztiegel)	Cr	Bewegliche geschlossene Hauben verbunden mit einem Taschenfilter	•	
Stoßofen	Ta-, W-Pulver Ta, W-Hartmetallen	Taschenfilter Nass-Abscheider	• Herstellung von Refraktärmetallpulver • Herstellung von Refraktärhartmetallen durch Aufkohlen • Quasi kontinuierliche Produktion	• Der Rohstoff muss in kleine Behälter, sogenannte “Boote” gefüllt werden
Bandofen	Ta-, W- Pulver Ta, W-Hartmetallen	Taschenfilter Nass-Abscheider	• Kein Be- und Entladen von „Booten“ • Kontinuierliche Produktion • Vollautomatisiert	
Drehrohrofen	W- Pulver	Taschenfilter Nass-Abscheider	• Herstellung von Wolframmetallpulver	
Chargenofen oder Kammerofen	Ta- und W-Hartmetallen	Taschenfilter Nass-Abscheider	• Herstellung von Refraktärhartmetallen durch Aufkohlen	• Der Rohstoff muss in Behälter gefüllt werden
Elektronenstrahlofen	Schmelzen von Nb, Ta, Mo, W und Ti	Vakuumextraktion, Kondensator und Wäschersystem	• Hohe Energiedichte • Sehr hohe Temperatur • Wassergekühlte inerte Tiegel • Kontrollierte Atmosphäre • Niedriges Abgasvolumen	• Hoher spezifischer Energieverbrauch • Niedrige Schmelzrate
	Raffinieren von V, Nb, Ta, Hf und Zr	Vakuumextraktion, Kondensator und Wäschersystem	• Abtrennen von C, O, N, H und diversen anderen Verunreinigungen	

Tabelle 8.10: Zusammenfassung der Vorteile und Nachteile eingesetzter Schmelzsysteme bei der Erzeugung von Refraktärmetallen

BEISPIEL 8.02 PRODUKTION VON WOLFRAMMETALLPULVER UND WOLFRAMCARBID

Dieser Abschnitt zeigt eine gutes praktisches Beispiel zur Erzeugung von Wolframmetallpulver und Wolframcarbid. Die gleiche Technik ist anwendbar zur Erzeugung von Tantalmetall und anderen Refraktärmetallpulvern.

Beschreibung: - Die Anlage erzeugt Wolframmetallpulver. Ammoniumparawolframat (Ammoniumparatungstate (APT)) wird als Rohstoff eingesetzt und zu gelbem und blauem Oxid calciniert (WO_3 oder $W_{20}O_{58}$). Anschließend wird das gelbe und blaue Oxid mit Wasserstoff als Reduktionsmittel zu Wolframmetallpulver reduziert. Die Reduktion findet in einem modernen Bandofen statt. Der Ofen ist mit einem geschlossenen System ausgerüstet, wodurch sich überschüssiger Wasserstoff direkt recyceln lässt. Ein Kondensator dient zur Abscheidung des Wasser- und Staubübertrags. Der Staub (Hartmetallpulver) wird recycelt. Das Wolframpulver kann danach durch Karburierung in Wolframcarbid überführt werden.



(Cacination-Calcinierung; Carburisation-Karburierung; Crushing, milling, sieving-Brechen, Mahlen, Sieben; Neutralisation-Neutralisation; $(NH_4)_2SO_4$-Production-$(NH_4)_2SO_4$-Produktion; Product-Produkt; Raw material(APT)-Rohstoff (ATP); Reduction (band-furnice)-Reduktion (Bandofen); Wet scubber-Nass-Abscheider; WO_3-Wolframoxid)

Abbildung 8.12: Erzeugung von Wolframpulver und Wolframcarbid (-hartmetall)

Hauptumweltnutzen: - Zwei Gewebefilter reinigen die abgesaugte Luft, die durch geeignete Hauben und die Prozessausrüstung erfasst werden. Der durch die Filter abgeschiedene Staub besteht nahezu aus 100% Wolframpulver und wird in den Produktionsprozess zurückgeführt.

Prozessstufe	Staub nach Abgasreinigung mg/Nm^3
Rohstoffumschlag	< 4
Calzinieren, Rösten	< 4
Reduktionsofen (Bandofen)	< 2
Pulverisieren, Feinstmahlung	< 4
Produktumschlag	< 4

Tabelle 8.11 Staubemissionen nach der Abgasreinigung

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar

Medienübergreifende Effekte: - Eine geringe Menge Wäschflüssigkeit aus dem Nass-Abscheider muss neutralisiert und behandelt werden. Keine anderen wesentlichen medienübergreifenden Effekte.

Wirtschaftlichkeit:- Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Bei allen neuen und bestehenden Produktionsprozessen für Hartmetall und Carbidmetall.

Referenzliteratur: - [tm181, UBA Wien 1999]

8.3.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die in Kapitel 2 dieses Dokumentes behandelten Techniken zur Erfassung und Behandlung von Rauchen/Dämpfen sind zu berücksichtigende Techniken für die Erzeugung von Refraktärmetallen. Gewebefilter und Nass-Abscheider werden üblicherweise zur Entstaubung der Prozessabgase eingesetzt.

Es existieren eine Reihe an unterschiedlichen Gewebefilterausführungen mit verschiedenen Filtermaterialien. Bei der Erzeugung von Refraktärmetallen erreichen prinzipiell alle sehr niedrige Emissionswerte; für Staub liegen die Konzentrationen unter 5 mg/Nm^3. Der Einsatz moderner Filtrationstechniken wie des Membranfilters (Oberflächenfilter) bewirkt zusätzlich eine verlängerte Standzeit des Gewebes, eine höhere Temperaturgrenze (bis 260 ºC) und relativ niedrige Wartungskosten in Verbindung mit sehr niedrigen Staubemissionen. Wegen der niedrigen Abgasvolumina bei der Herstellung von Hartmetallpulvern und Metallcarbid, können mit modernen Filtermaterialien für Staub Emissionskonzentrationen in der Bandbreite von 1 bis 4 mg/Nm^3 erreicht werden. Niedrige Staubemissionen sind sowohl wirtschaftlich wie auch aus Umweltsicht interessant, weil Hartmetallpulver und Carbide wertvolle Produkte sind. In erster Linie sind niedrige Staubemissionen an Hartmetall, insbesondere beim Recycling von cobalthaltigem Wolframschrott, wichtig, um den Arbeitsbereich zu schützen um die Gefahr von Gesundheitsschädigungen zu minimieren.

Gewebefilter sind in der metallurgischen Industrie häufig Druckfilter mit Gebläsen auf der Rohgasseite. Neuere Entwicklungen führen zu einem geschlossenen Saugfilter mit Saugzuggebläsen auf der Reingasseite. Die Vorteile sind eine behutsamere Reinigung mit längerer Gewebestandzeit, niedrigere Betriebs- und Wartungskosten sowie ein definierter Abgasvolumen, durch den geschlossenen Filter [tm 144, Elkem, 1998].

Haubensysteme werden eingesetzt, um Prozessabgase zu erfassen. Insbesondere Rauche/Dämpfe aus dem Schmelzen der Metalle und Staub aus den Bereichen der Hartmetallpulver- und Carbid-Erzeugung. Haubensysteme sind deshalb zu berücksichtigende Techniken, verbunden mit dem Ziel, diffuse Emissionen zu minimieren. Bei der Auslegung der Haubensysteme müssen der Zugang für die Beschickung und für andere Vorgänge am Ofen sowie die Art, wie sich die Quelle der Prozessgase während des Prozessablaufs verändert, beachtet werden.

8.3.4 Prozesskontrolle

Die Grundsätze einer Prozesskontrolle und eines –managements, wie in Kapitel 2 beschriebenen, sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar.

8.3.5 Abwasser

Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe abzuscheiden. Die Techniken in Kapitel 2 sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen

wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser, einschließlich des Regenwassers, im Prozess verwendet oder recycelt.

Eine Abwasserbehandlung ist bei Prozessen mit Nass-Abscheidern und bei Granulationsprozessen erforderlich, um Schwebstoffe zu entfernen, bevor das Wasser rezirkuliert wird. Um zulässige Werte für schädliche Inhaltsstoffe zu erreichen, ist es in einigen Fällen notwendig, den Ablass aus dem Waschwasserkreislauf zu reinigen. Dies geschieht mittels Sandfilter, Kohlefilter oder durch Zufügen geeigneter Chemikalien zur Fällung schädlicher Verbindungen.

8.3.6 Prozessrückstände

Die bereits in dem Abschnitt über vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte für verschiedene Refraktärmetalle diskutierten Prozess- und Recyclingwege sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die wesentlichen Möglichkeiten die Auswirkung auf die Umwelt bei der Abgabe von Rückständen als Abfall zu reduzieren, sind prozessintegrierte Maßnahmen, die zu einer geringeren Rückstandsmenge führen. Wenn die Menge der Rückstände durch primäre Maßnahmen minimiert wird, sollte die verbleibende Menge soweit wie möglich recycelt oder verwendet werden. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

8.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche. Für die Erzeugung von Refraktärmetallen, Hartmetallpulvern und Metallcarbiden sind dies Staub und Rauche/Dämpfe, feste Hartmetalle und Metallverbindungen, Abwasser, Rückstände wie Filterstaub, Schlamm und Schlacke. Prozesschemikalien wie Flusssäure (HF), die zur Erzeugung von Tantal und Niobium eingesetzt wird, sind hoch toxisch. Dies muss bei Umschlag und Lagerung dieser Stoffe beachtet werden;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung

einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

8.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar. Zusätzlich sind die folgenden Techniken zur Lagerung und zum Umschlag von Materialien als BVT für diese Branche anzusehen.

- Kennzeichnung der Rohstoffe vor der Annahme, damit Schwierigkeiten bei Umschlag, Lagerung und Verarbeitung berücksichtigt werden können.
- Reines Titantetrachlorid (TTC) muss aus Tankzügen oder Tankwagen unter Einsatz von Argon entladen und unter einer Argonschicht gelagert werden. Die Lagertanks müssen über eine Kühlfalle in einen Argongasbehälter entlüftet werden, um TTC aus dem Entlüftungssystem zurückzugewinnen.
- Säuredämpfe aus der Entlüftung der Lagertanks sollten vor der Freisetzung in die Atmosphäre behandelt werden.
- Beproben und Analysieren der Rohstoffe, damit die Verarbeitungsmöglichkeiten für jeden Rohstoff festgelegt und radioaktive Rohstoffe erkannt werden können.
- Flusssäure wird in einigen Prozessen eingesetzt, um Refraktärmetalle wie Ta und Nb zu produzieren. Der Umschlag von HF erfordert im Hinblick auf die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz Sicherheitsmaßnahmen, da HF bekanntermaßen sehr aggressiv und sehr toxisch ist. Eine wesentliche Maßnahme für die Gesundheit und Sicherheit der Arbeiter ist zum Beispiel die ständige Verfügbarkeit von Calciumdigluconat-Lösung zur ersten Hilfe im Fall von Hautkontakt mit HF.

8.4.2 Prozessauswahl

8.4.2.1 Schmelz-, Feuerungs-, Wasserstoffreduktionsprozesse und Karburierungsverfahren

Entsprechend den verschiedenen erzeugten Refraktärmetallen und den Auswirkungen der Prozesse auf die Umwelt, welche in starkem Maße durch die eingesetzten Schmelz-, Reduktions- und Karburierungsverfahren beeinflusst werden, können die folgenden Produktionsprozesse als BVT für die Branche angesehen werden.

Die berücksichtigten Öfen sind allgemein anwendbar in neuen und bestehenden Anlagen. Für die Erzeugung von Hartmetallpulver aus sekundären Rohstoffen und Hartmetallschrott ist der Zinkprozess wirtschaftlich interessant und hat aus Umweltsicht ein sehr geringes Risikopotential.

Ofentyp	Erzeugte Metalle	Abgaserfassung und -reinigung	Anmerkungen
Reaktions-kammer (Brenn-kessel)	Cr, erzeugt durch metallo-thermische Reduktion	Bewegliche geschlossene Hauben verbunden mit einem Taschenfilter	• Nutzung der Abwärme wird nicht praktiziert, weil die metallothermische Reduktion als Chargenprozess stattfindet und eine kurze Reaktionsdauer hat
Stoßofen	Ta-, W-Pulver Ta, W-Hartmetalle	Taschenfilter Nass-Abscheider	• Der Reduktionsofen für Metalloxide ist mit einem geschlossenen System ausgerüstet, damit austretender Wasserstoff direkt recycelt werden kann. Ein Kondensator wird verwendet, um Staub- und Wasserübertrag abzuscheiden. Der Staub (Metall- oder Hartmetallpulver) wird wiederverwendet • Jeder Ofen muss mit Stickstoff gespült werden • Die Beschickungseinrichtung muss vollkommen abgedichtet sein, damit der Rohreingang dicht ist. • “Boote” werden über Siebe in Fässer entleert
Bandofen	Ta-, W- Pulver Ta, W-Hartmetalle	Taschenfilter, Nass-Abscheider	• Der Reduktionsofen für Metalloxide ist mit einem geschlossenen System ausgerüstet, damit austretender Wasserstoff direkt recycelt werden kann. Ein Kondensator wird verwendet, um Staub- und Wasserübertrag abzuscheiden. Der Staub (Hartmetallpulver) wird wiederverwendet • Ofen muss mit Stickstoff gespült werden
Drehrohr-ofen	W- Pulver	Taschenfilter, Nass-Abscheider	• Das Drehrohr muss vollkommen geschlossen sein, um den Austritt von Rauchen/Dämpfen und Stäuben zu verhindern • Beim Herstellen von Wolframpulver im Drehrohrofen wird die Befüllung in einem geschlossenen Raum durchgeführt und das Pulver mit Stickstoff gespült. Das Pulver wird danach in Rührtrommeln gefüllt, welche unter Stickstoff gehalten werden.
Kammer-ofen (Chargen-ofen)	Ta- and W-Hartmetalle	Taschenfilter, Nass-Abscheider	• Das Extraktionssystem muss in der Lage sein, variierende Abgasvolumenströme zu behandeln
Elektro-vakuum-ofen	Schmelzen sekundärer Refraktär-metalle aus Schrott, z.B. Titan	Taschenfilter, Nass-Abscheider	• Energierückgewinnung unter Umständen aus dem Kühlwasserkreislauf möglich
Elektronen -strahlofen	Schmelzen von Nb, Ta, Mo, W und Ti	Vakuumextraktion, Kondensator und Wäschersystem	• Hoher Energieverbrauch • Energierückgewinnung unter Umständen aus dem Kühlwasserkreislauf möglich • Zr und Hf sind auch verbunden mit radioaktiven Metallen (Uran, Polonium und Thorium), welche in den Rückständen auftreten können
	Raffinieren von V, Nb, Ta, Zr und Hf	Vakuumextraktion, Kondensator und Wäschersystem	

Tabelle 8.12: Als BVT zu berücksichtigende Ofentypen für die Erzeugung von Refraktärmetallen

8.4.2.2 Prozesskontrolle

Die in den verschiedenen Abschnitten von Kapitel 2 dargestellten Techniken beschreiben Möglichkeiten zur Steuerung der Prozesse durch computergestützte Systeme und sind Teil von BVT für diese Branche. Als die wichtigsten Techniken werden angesehen:

- Kontrolle des Ofenbetriebs zur Optimierung der Betriebsbedingungen. Schlüsselparameter sind Druck und Temperatur an unterschiedlichen Punkten im Ofen und das Abgasführungssystem, Wasserstoff und Sauerstoffkonzentrationen, Verweilzeit sowie der Systemdruck.
- Überwachung des Prozesses mittels geeigneter Methoden, um die Betriebsbedingungen auf optimalem Niveau zu halten und um Alarm auszulösen, falls die Betriebsbedingungen außerhalb einer zulässigen Bandbreite liegen.
- Anlagenbetreiber sollten geschult und über die genauen Betriebsprozesse und Kontrollparameter in Kenntnis gesetzt werden.
- Anwendung einer guten Wartungspraxis der Prozessanlage, des Abgasreinigungssystems und anderer verbundener Prozesse. Ein Prüfsystem sollte für diese Systeme eingerichtet werden.

8.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Abgaserfassung und –reinigung sind Teil der BVT für diese Branche. Entsprechend den dargestellten zu berücksichtigenden Techniken zur Erfassung und Reinigung von Rauchen/Dämpfen und Abgasen, ist als BVT für die Branche folgendes anzusehen:

- Ein Absaugsystem zur Erfassung von Rauchen/Dämpfen und Stäuben aus Calzinier-, Schmelz-, Reduktions- und Karburierungsöfen.
- Gewebefilter sind BVT zur Reinigung der Abgase aus den Reaktionskammern und den Umschlagstufen für Rohstoffe und Produkte aus der Erzeugung von Chrommetall, wobei eine Reststaubkonzentration von unter 5 mg/Nm^3 erreicht wird. Der Anteil an Chrom und seinen Verbindungen ist kleiner als 1 - 2 mg/Nm^3.
- Gewebefilter sind BVT zur Reinigung der Abgase aus dem Calzinier-, Reduktions- und Karburierungsöfen und den Rohstoff- und Produktumschlagstufen, wobei die damit verbundene Bandbreite der Reingaskonzentrationen für Metall- und Carbidpulver kleiner als 1 - 5 mg/Nm^3 ist.
- Die Emissionen an metallischen Verbindungen von Nickel, Vanadium, Chrom, Mangnesium etc. sind Teil des Gesamtstaubes und der Rauche/Dämpfe und müssen entsprechend ihrer Schädlichkeit wesentlich niedriger als die auftretenden Staubkonzentrationen sein. Einige Sekundärrohstoffe sind oder enthalten ebenfalls toxische Metalle und Metallverbindungen, die durch den Prozess emittiert werden können und deshalb reduziert werden müssen. Die damit verbundene Emissionskonzentration für Nickel- und Cobaltverbindungen liegt zum Beispiel unter 1 mg/Nm^3.
- Bei der Herstellung von Metallpulver und Metallcarbiden kann das Abgassystem als geschlossenes System ausgelegt werden, wobei Staub dann nur bei periodischen Entnahmevorgängen aus dem Erfassungssystem austreten kann.
- Wenn Nass-Abscheider zur Reinigung der Abgase aus der Metallpulverproduktion eingesetzt werden, wird die abgeschiedene Pulvermenge durch Dekantieren vom Wasser getrennt, getrocknet und recycelt. Wegen der zusätzlichen Energie und des zu behandelnden Abwassers, sind trockene Systeme zu bevorzugen.
- Ammoniakemissionen aus dem Calzinierofen können durch Nass-Abscheider und eine anschließende Neutralisation mit H_2SO_4 reduziert werden. Ammoniak kann auch für die ATP-Produktion zurückgewonnen werden.
- Ammoniakgase aus der APT-Calzinierung in gekapselten Reaktoren können nur durch Schäden an der Kapselung austreten. Die Beschickungs- und Erhitzungssysteme sind dann abzustellen und die Kapselung wieder herzustellen. Ammoniakgase können durch

unentdeckte Schäden am Erhitzungssystem mit der Entlüftung in die Atmosphäre entweichen. Dies kann durch den Einsatz von Mehrfachbrennern und Brenneralarmsysteme verhindert werden.

- Sehr geruchsintensive Ammoniakemissionen aus der Erzeugung von Tantal können durch Säurewäscher reduziert werden. Damit verbundene Emissionskonzentrationswerte liegen unter 60 mg/Nm^3.
- Flusssäure (HF) ist eine sehr toxische Substanz. Deshalb ist beim Einsatz und Umgang große Sorgfalt notwendig. Durch Anwendung moderner Techniken ist der damit verbundene Emissionskonzentrationswert kleiner als 1 mg/Nm^3.
- Geeignete Haubensysteme in Verbindung mit einem Gewebefilter werden bevorzugt zur Erfassung und Abscheidung von Rauchen/Dämpfen und Stäuben aus dem Rohstoffumschlag, der Feinstmahlung und dem Produktumschlag.

Die folgende Tabelle enthält die Konzentrationswerte für die gefassten Emissionen, die mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken verbunden sind und die Techniken, um diese Werte zu erreichen.

Schadstoff	Emissionen, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	< 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	
Schwer-metalle	Cr und seine Verbindungen 1 - 2 mg/Nm^3 Ni und Co < 1 mg/Nm^3	Gewebefilter	Hoch leistungsfähige Gewebefilter (z.B. Membrangewebefilter) erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
NH_3	< 60 mg/Nm^3	Nass-Abscheider und eine anschließende Neutralisation mit H_2SO_4	Zur Herstellung von Tantal Bei der Herstellung von Wolframpulver und Hartmetall kann NH_3 auch zur Herstellung von APT zurückgewonnen werden
HF	< 1 mg/Nm^3	Nass-Abscheidersystem	Fluorwasserstoff (HF) ist eine sehr toxische chemische Substanz und erordert deshalb Sorgfalt bei Umgang und Verwendung
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 8.13: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionswerte

8.4.4 Abwasser

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Abwasserbehandlung und Nutzung von Abwasser sind Teil der BVT dieser Branche. Entsprechend den dargestellten zu berücksichtigenden Techniken zur Wasserbehandlung, ist als BVT für die Branche folgendes anzusehen:

- Geschlossene Wasserkreisläufe sind für Nass-Abscheider und Kühlsysteme geeignet.

- Der Ablass aus geschlossenen Wasserkreisläufen muss behandelt werden, um Partikel und Metallverbindungen aus dem Wasser zu entfernen.
- Behandeltes Abwasser sollte soweit wie möglich recycelt und wiederverwendet werden.
- Waschflüssigkeiten sollten ebenfalls behandelt und vor der Abgabe analysiert werden.
- Einhausung der Drainagesysteme der Anlage wo möglich und Behandlung der Abwässer entsprechend ihrer Inhaltsstoffe und Analyse vor dem Einleiten.

8.4.5 Prozessrückstände

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zu Minimierung des Abfalls sind Teil der BVT für diese Branche. Entsprechend den Prozessen, die als angewandte Techniken definiert wurden, sind die folgenden Möglichkeiten des Recyclings und Wiederverwendens von Schlacke, Filterstaub und Schlamm als BVT für diese Branche anzusehen:

Refraktärmetalle	Rück-stände	Recycling, Wiederverwendung und Abgabe
Chrom	Staub Schlacke	• Staub kann teilweise wiederverwendet werden • Schlacke kann zu unterschiedlichen Zwecken wiederverwendet werden • Chrom-Aluminium-Schlacke kann als Rohstoff an die Stahl- und Refraktärindustrie verkauft werden
Mangan	Staub	• Staub wird teilweise in den Prozess zurückgeführt
Wolfram	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt
Vanadium	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt
Molybdän	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt
Titan	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt • Einige Schmelzofentiegel werden mit flüssigen Natrium-Kalium-Legierungen (NaK) gekühlt und geringe Mengen oxidierter Stoffe aus dieser Quelle fallen als Schlamm an. Im Kontakt mit Wasser reagiert dieser Schlamm aus und die entstehende Flüssigkeit wird an die Abwasserbehandlungsanlage abgegeben
Tantal	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt
Niobium	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt • Schlacke aus der Reduktion im Vakuumofen • Es ist bekannt, dass Pyrochlor, welcher eine bedeutsame Rohstoffquelle ist, hoch radioaktiv belastet sein kann und der thermische Schmelzprozess deshalb potentiell umweltverschmutzend in Bezug auf die Beseitigung der Schlacke ist
Rhenium	Staub	• Staub wird in den Prozess zurückgeführt • Schlämme, wie der Rückstand aus dem Rückgewinnungsprozess von Rhenium aus der Waschflüssigkeit, die beim Molybdänrösten anfällt. Der Schlamm muss behandelt werden
Zirconium **Hafnium**	Staub Schlacke	• Zr und Hf sind auch verbunden mit radioaktiven Metallen (Uran, Polonium und Thorium), welche in den Rückständen auftreten können. Dies muss bei der Verwertung oder Abgabe dieser Rückstände beachtet werden

Tabelle 8.14: Recycling und Wiederverwendung von Rückständen aus der Erzeugung von Refraktärmetallen

8.5 Emerging Techniques

Due to strategic and environmental considerations the recycling of hardmetal scrap becomes more and more important, therefore a lot of research have been done in recent years in this field. Selective electrolytic dissolution has been researched for the recycling of hardmetal scrap but not detailed information is available to describe the current stage of the developments.

Further information on the development of new processes and furnace improvements are very difficult to get, because process developments and improvements are sometimes carried out directly be the hardmetal producing companies, which will then be covered by commercial confidentiality.

9 FERRO-ALLOYS

Ferro-alloys are mainly used as master alloys in the iron and steel industry, because it is the most economic way to introduce an alloying element in the steel melt. Besides this, special ferro-alloys are also needed for the production of aluminium alloys and as starting material in specific chemical reactions.

As an additive in the steel production ferro-alloys improve the properties especially the tensile strength, wear and corrosion resistance. The effect of improved properties of steel by using ferro-alloys as an alloying element depend more or less on the following influences [tm 107, Ullmanns 1996]:

- a change in the chemical composition of the steel;
- the removal or the tying up of harmful impurities such as oxygen, nitrogen, sulphur or hydrogen;
- a change in the nature of the solidification, for example, upon inoculation.

Depending on the raw material that is used (primary or secondary raw material), the production of ferro-alloys can be carried out as a primary or secondary process. The principal chemistry of both processes can be shown as follows.

Primary Processes:

Oxidic metal ore + iron ore/scrap + reductant → ferro-alloy + reductant oxide + slag

Secondary Processes:

Metal scrap + iron scrap → ferro-alloy

Today, primary ferro-alloys are principally produced either by the carbo-thermic or metallo-thermic reduction of oxidic ores or concentrates. The most important process is the carbo-thermic reduction in which carbon in the form of coke (metallurgical coke), coal or charcoal is normally used as a reducing agent. When a blast furnace is used coke is also needed as an energy source.

The metallo-thermic reduction is mainly carried out with either silicon or aluminium as the reducing agent. The following chemical equations show the basic principles of the carbo and metallo-thermic production routes.

Carbo-thermic reduction: **Metal-oxide + Carbon → Metal + Carbon-monoxide**

Silico-thermic reduction: **Metal-oxide + Silicon ↔ Metal + Silicon-oxide**

Alumino-thermic reduction: **Metal-oxide + Aluminium → Metal + Aluminium-oxide**

9.1 Applied Processes and Techniques

Depending on the production rate, ferro-alloys can be divided into two main categories, bulk alloys and special alloys. Bulk ferro-alloys (ferro-chrome ferro-silicon, ferro-manganese silico-manganese and ferro-nickel) account for about 90% of the total production of ferro-alloys in the European Union.

Compared to bulk ferro-alloys, the production rate of special ferro-alloys is rather small. Special ferro-alloys (ferro-vanadium, ferro-molybdenum, ferro-tungsten ferro-titanium ferro-boron, and ferro-niobium) are mostly used in the iron, steel and cast-iron industry. Besides this some special ferro-alloys are increasingly used also in other industry sectors e.g. aluminium and chemical industries.

9.1.1 Ferro-chrome

Ferro-chrome, along with nickel (ferro-nickel) is the major alloying element in the production of stainless steel. Stainless steel is used in a variety of areas from cutlery to aircraft engine turbine blades.

The chromium content of ferro-chrome normally varies from 45 to 75% together with various amounts of iron, carbon and other alloying elements. The use of ferro-chrome depends widely on the carbon content, ferro-chrome can therefore be classified as follows.

1. **High-carbon ferro-chrome (HC FeCr)** with 4 – 10% C ("*ferro-chrome carburé*")
2. **Medium-carbon ferro-chrome (MC FeCr)** with 0.5 – 4% C ("*ferro-chrome affiné*")
3. **Low-carbon ferro-chrome (LC FeCr)** with 0.01 – 0.5% C ("*ferro-chrome suraffiné"*)

9.1.1.1 Raw materials

The main raw material to produce ferro-chrome is chromite ore, which is an iron oxide and chromium oxide containing mineral. The ratio between Cr and Fe in the chromite ore determines the chromium content of the alloy produced, e.g. a high Cr/Fe ratio is advantageous for the production of a ferroalloy with high chromium content. Chromite ore and concentrates are used in the form of hard lumpy and friable lump types, as well as chromite fines.

Depending on the different production routes and the desired carbon content of the ferro-chrome, carbon or silicon is used as a reducing agent. For the production of HC FeCr, carbon is added to the process as a reductant in form of metallurgical coke, coal or charcoal. Metallurgical coke is the most common reductant. It is important that a coke with a low phosphorous and sulphur content is used because 60 - 90% of the phosphorous and 15 - 35% of the sulphur is transferred into the metal. For the production of LC FeCr ferro-silico-chromium and ferro-silicon are used in a silico-thermic reduction as reducing agents and raw material.

In order to achieve the right metal analysis, a good metal recovery and a satisfactory furnace operation, auxiliary materials such as quartzite, bauxite, corundum, lime and olivine can be added to the burden as fluxing agents.

9.1.1.2 Pre-treatment techniques

Chromite is used as a raw material for the ferro-chrome production in the form of lumpy ore, fines and concentrates. It has to be noted that about 70 - 80% of the world's chromite sources are available as fines (< 10 mm). To convert ore fines and concentrates to furnaceable material, they need first to be agglomerated by briquetting, pelletising/sintering or sintering.

Agglomeration is necessary to achieve good recoveries and also to give a permeable burden, which allows the gas from the reaction zone to escape.

Briquettes are made by pressing or shaping an ore mix with added binder to a suitable shape and size. The briquettes are used in the furnace after hardening of the added binder, but without thermal treatment. This method can be used for materials with a relatively wide grain size range of less than 5mm.

Green pellets are made by rolling fine grained moist ore with an addition of a binder and fine grained coke breeze into balls in a rotary drum or on a disc. These are later sintered in a steel belt or shaft furnace to hard, porous pellets with constant physical and chemical properties. The coke breeze in the pellets with an addition of furnace gas is used as fuel for the sintering.

Sintering is suitable for particle size in the range of 0.1 - 3 mm. Coke breeze is added to the ore mix but no binder. The mix is placed on a grate and the coke breeze ignited. The heat from burning the coke breeze will produce a sinter cake by melting of the gangue minerals in the ore. This cake must later be crushed to lump material of a suitable size.

Where thermal treatment (sintering) is involved, process off-gases must be cleaned in cascade scrubbers or bag filters. For all the agglomeration processes, collected raw material dusts from these processes, or from other raw material handling processes can be recycled.

9.1.1.3 Production of ferro-chrome and silico-chromium

9.1.1.3.1 High-carbon ferro-chrome

High-carbon ferro-chrome (HC FeCr) is produced almost exclusively by direct carbo-thermic reduction of chromite ore in three-phase submerged electric arc furnaces (EAF) with continuous operation. The smelting charge can be pre-heated in a shaft or rotary kiln by using the CO-gas from the smelting process. Pre-reduction in a rotary kiln is also possible. In both cases the specific consumption of electrical energy will be reduced. Closed, semi-closed or open submerged electric arc furnaces including three-phase AC (Alternating Current) operation and single phase DC (Direct Current) plasma furnaces are used. The DC arc furnace includes a single hollow graphite electrode.

The submerged arc furnaces use Søderberg electrodes where the electrode may be formed by hot paste, briquettes, blocks or paste cylinders. The electrode paste is charged on top of the electrode in accordance with its consumption. The material is subject to increased heat as it moves downwards in the electrode column. It melts at about 80 ºC and bakes at 500 ºC. To control the smelting process the furnace operation can be based on resistance or current control, so that the electrodes are lifted and lowered when necessary to keep resistance or current constant. This means certain requirements to the electrode sealing to prevent air leakage into the furnace. As an alternative another practice is commonly used where the electrode moves only during slipping and otherwise stand in place.

During the smelting process the metal oxides are reduced by the coke, with metal carbides as the final product The reduction produces large volumes of CO gas from the reaction zone under the electrode tips. In an open furnace the CO gas is burned at the surface of the furnace. By using a closed, sealed furnace the volume of the off-gas can be reduced by a factor of 50 - 75 and by the factor of 10 - 20 in case of a semi-closed furnace. The investment cost for the off-gas cleaning systems for closed furnaces are much lower than for open furnaces, The cleaned CO-gas can be used as fuel for raw material preheating, coke drying and similar processes, substituting oil or other fossil fuels. Energy can be recovered from semi-closed furnaces in the from of steam or hot water.

Ferro-chrome and the slag are tapped off at regular intervals from tap holes near the bottom of the furnace. Slag and metal are tapped through the same tap hole by using cascade tapping into the same metal vessel. The lower density slag will float at the top and eventually overflow through the ladle spout to the slag-pot or via secondary launder to a slag pit, granulating basin or other slag vessel. Less frequently metal is tapped directly to the casting area. After the slag is skimmed off, the molten metal is cast. Bed casting and layer casting are the most frequently used methods of casting ferro-chrome because of the simplicity and the low costs of these methods. The cooled castings are crushed and screened on the product handling line to produce the commercial lot specified by the customers. If it is possible the molten ferro-chrome can also be transferred directly to an adjacent stainless steel making plant.

The slag can either be granulated with a high pressure water jet or cast outdoors in layers, cooled, crushed and screened. Slag that contains metal is also crushed and the metal content recovered by means of slag-metal separation. Recovered slag-free lump metal can be sold, while slag contaminated metal and fines are generally recycled to the smelting process. Both the granulated and the lumpy slag are reused as building and road construction material.
An example of a High-carbon ferro-chrome production process using a closed submerged electric arc furnace is shown in the following figure.

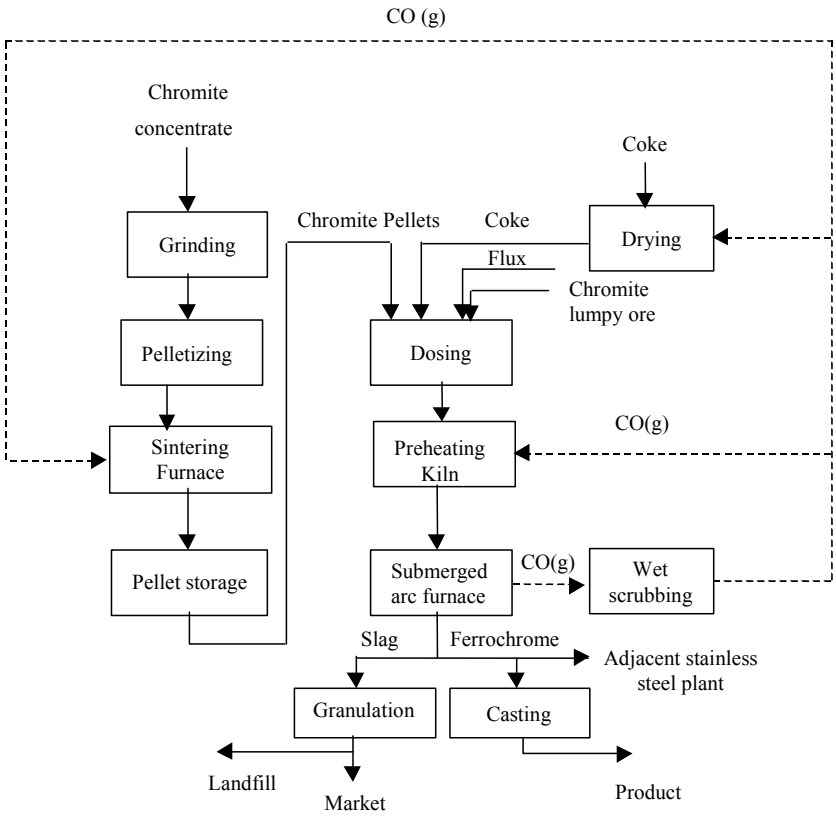


Figure 9.1: High-carbon ferro-chrome production by using a closed furnace

Due to the high availability of chromite fines the DC (Direct Current) arc technology has been developed for smelting of chromite fines without prior agglomeration. The principle is a transferred arc open bath process where the furnace is equipped with a single hollow graphite electrode for the charging of chromite ore fines, reductant fines and fluxes. The chrome ore can efficiently preheated for example in a fluidised-bed system. The use of off-gas energy can decrease the electric energy consumption per unit produced.

9.1.1.3.2 Medium-carbon ferro-chrome

Medium-carbon ferro-chrome (MC FeCr) can be produced by the silico-thermic reduction of chromite ore and concentrates or by the de-carburisation of HC FeCr in an oxygen-blown converter. The Oxygen can be introduced in the molten metal from top of the melt by using water-cooled lances or by injection from the bottom of the converter. The bottom-blowing process has the advantage that a high de-carburisation rate can be achieved together with a high chromium recovery. The high bath temperature in a bottom-blown converter affects the high de-carburisation and chromium recovery rate.

The silico-thermic route is more economic and therefore more important today for producing MC FeCr. The reason may be the small amount of MC FeCr that is needed compared with the high demand of HC FeCr together with the fact that Low-carbon ferro-chrome can be produced by the same process as well.

9.1.1.3.3 Low-carbon ferro-chrome

In order to get the desired low carbon content in the Low-Carbon ferro-chrome a carbo-thermic process can not be used. The most commonly used processes are therefore metallo-thermic reductions known as the Duplex, Perrin or Simplex processes.

At the time of writing the only process used in the European Community to produce LC FeCr is the Duplex process. In this process LC FeCr is produced by the silico-thermic reduction of a lime-chromite slag. The slag-smelting process takes place in a tiltable AC arc furnace with Søderberg electrodes. The furnace is operated at about 1750 ºC. The liquid melt is tapped in regular intervals into a first reaction ladle.. When SiCr, ore and lime is added to the ladle the reacting mixture is converted into LC FeCr and an intermediate slag. During this process the ladle is covered by a smoke hood. About 70% of the intermediate slag is transferred to a second reaction ladle, which is also covered by a fume collection hood. Adding Si, FeSi, sand and boric acid to the mixture produces a final slag and a metal. The metal is recycled back to the first ladle. A fabric filter cleans the off-gas of the furnace and from both reaction ladles. The dust from the bag house is recycled into the smelting furnace. The Perrin process is similar but uses two arc furnaces.

LC FeCr can also be produced by the so-called Simplex process. In the Simplex process HC FeCr is crushed in a ball mill in order to get a ferroalloy powder. After briquetting the HC FeCr-powder together with Cr_2O_3, Fe_2O_3 the mixture can be de-carburised by annealing at about 1350 ºC in a vacuum furnace.

9.1.1.3.4 Silico-chromium

Silico-chromium is also used as an alloying element in the steel industry. It can be produced in the same kind of three phase submerged electric arc furnaces as used for HC FeCr production. The reduction of SiO_2 to Si is combined with the generation of huge amounts of CO gas. The high generation rate of CO makes it important to use a porous burden (e.g. gas coke), a semi-closed or closed furnace with an appropriate energy recovery system.

9.1.2 Ferro-silicon and silicon alloys

Ferro-silicon, silicon metal and silico-calcium (SiCa) are used as additives in different industrial activities. As an alloying element, ferro-silicon increases the strength of steel and is therefore used to melt steel that is needed to produce for instance wire-cords for tyres or ball-bearings. High purity FeSi is used to produce high permeability steel for electric transformers. Silicon metal is important as alloying element in aluminium and for the production of chemicals and

electronic equipment. The major user for silico-calcium is also the steel industry. The above mentioned metals can be classified by their silicon-content as follows.

1. **Ferro-silicon**, silicon content less than 96%
2. **Si-metal** silicon content above 96%
3. **Silico-calcium** silicon content about 60 – 65% and calcium content of 30 – 35%

9.1.2.1 Raw materials

The raw materials that are commonly used for the production of ferro-silicon, silicon metal and silico-calcium are listed in the following table.

Raw material	Ferro-silicon	Si-metal	Silico-calcium
Quartz	■	■	■
Coke	■		■
Petrol coke		■	
Coal	■	■	■
Charcoal	■	■	
Woodchips	■	■	
Limestone			■
Iron-ore/steel scrap	■		
Amorphous carbon		■	
Graphite electrodes		If a combined graphite/ Søderberg-electrode is used	
Søderberg electrode paste	■		■

Table 9.1: Raw material for the production of ferro-silicon, Si-metal and silico-calcium

In order to achieve good process results the selection of the raw material is due to some quality requirements. The thermal strength of the quartzite for example is of special importance, because it is connected to the gas permeability of the charge where too much fine sized material may prevent gas flow. The carbon quality is important for the environmental performance of the process, because the coal and coke contains normally sulphur and some other unwanted elements. If for instance carbon contains mercury or other vaporous elements, they will evaporate in the process and will be transferred as part of the off-gas into the environment.

9.1.2.2 Production of ferro-silicon, silicon metal and silico-calcium

Raw material is normally supplied to or closed to the plant by truck and train. Several ferro-silicon and silicon plants are located near the sea or a river where boats are mainly used for transportation of raw materials and products. The loading and unloading of raw material is done with the use of crane grips, front-end loaders or dumper trucks.

The different raw materials that are used for the Si, FeSi and SiCa-production are preferably stored on hard surfaces in order to prevent contamination. The reductants are normally stored indoors, to avoid the material from humidity caused by rain. Some of the reductants can have self-igniting characteristics. In these cases, appropriate ways of surveying have to be implemented to avoid self-combustion, e.g. charcoal or coal with a high content of volatile matter and woodchips.

Ferro-silicon, silicon metal and silicon-calcium are commonly produced in low-shaft three phase submerged electric arc furnaces. The electric arc furnaces can be of the open or semi-closed type. The furnace normally rotates e.g. once a week, in order to connect the reaction areas around each electrode tip. This homogenises the molten metal in the furnace and saves 5 to10% of electric energy. The rotation gives rise to some difficulties in obtaining good capture efficiency of the fugitive emissions at the tap-hole as the location of the tap-hole will rotate with the furnace. A typical electric arc furnace for the production of ferro-silicon is shown in the following figure.

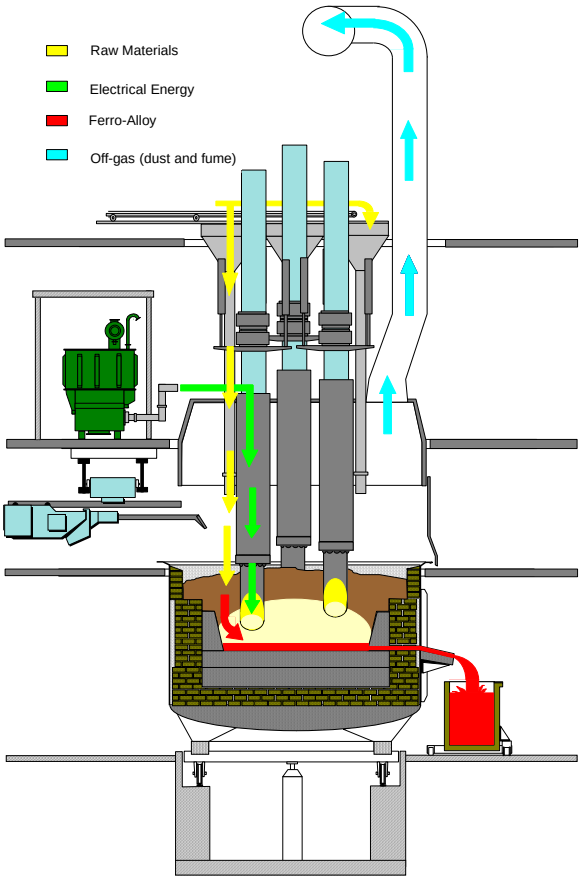


Figure 9.2: Electric arc furnace for the production of Si-metal, ferro-silicon and CaSi

The raw material is fed from storage bins above the furnace, through feeding tubes into the smelting zone around the electrodes. In small furnaces the raw material can also be feed by using of stocking cars.

The smelting of silicon metal and silicon alloys normally takes place in open or semi-closed furnaces. The open furnaces are commonly built up with moveable curtains or gates around the hoods for furnace maintenance and eventually manual feeding. The furnace hood is the upper part of the furnace. The hood has several tasks, first of all it collects the process off-gas and shields the equipment from the process heat. Secondly the hood is the site for electrode arrangements, raw material charging and cooling arrangement for the furnace. For the FeSi and CaSi production the Søderberg-technology is used. For silicon production the electrode is often pre-baked and screwed on top of the previous electrode according to the electrode consumption. In recent years an electrode has been developed utilising a combination of the Søderberg-technology and a graphite core with a stable iron electrode casing. This combined electrode allows the implementation of the Søderberg-technology in the production of silicon metal. The aim is to reduce the iron impurities caused by the electrode casing and reducing the high coasts of pre-baked graphite electrodes. The semi-closed furnace has been introduced to control the suction of air into the furnace top and thereby reducing the total gas stream from the furnace.

This increases the gas temperature and requires an improved temperature control on the off gas side, but at the same time allows for an even higher energy recovery. The process off-gas containing silica fume is cleaned in a bag house using fabric filters.

The liquid metal is tapped off continuously or at regular intervals. The metal is cast from the ladle after the tapping is finished. Transportable tapping vessels can be brought to the tapping position by suitable vehicles or by overhead cranes. The metal can also be directly tapped to the casting area without using transport vessels The silicon alloy is then cast into moulds and crushed by using jaw-, rotary or roll crushers or granulated in water. A process flow diagram for the production of ferro-silicon, silicon metal and calcium silicon is presented in the next figure.

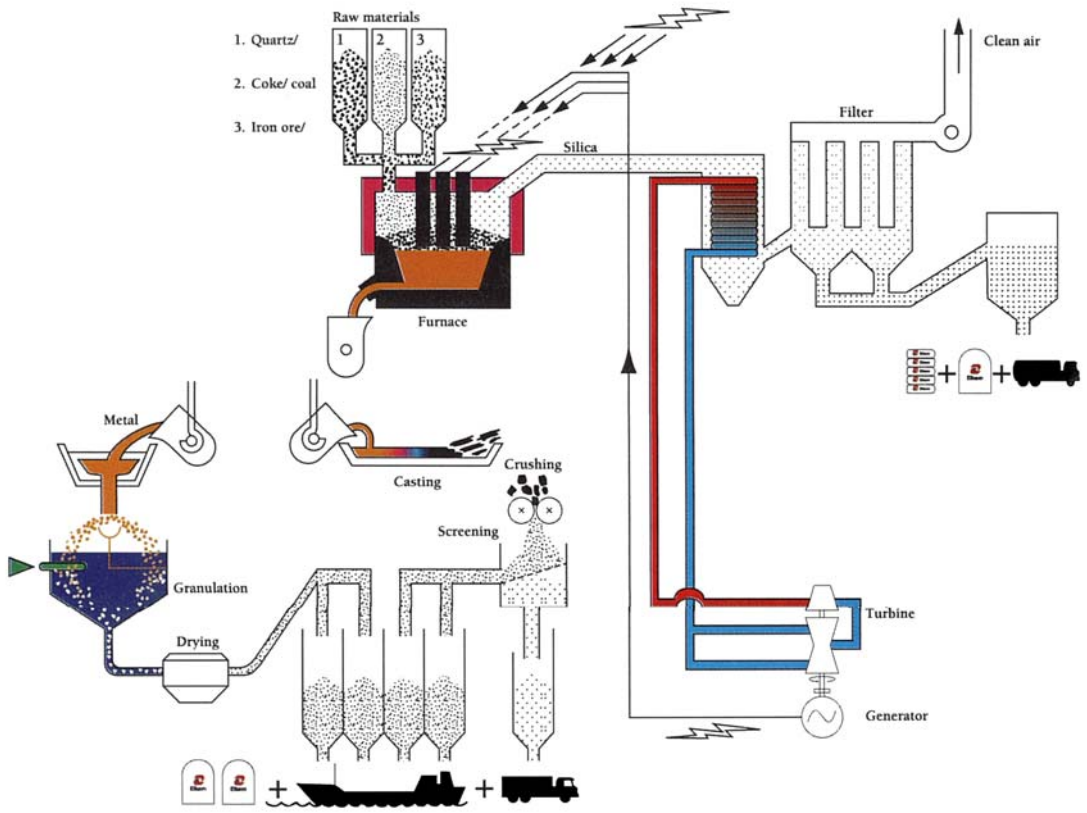


Figure 9.3: Process flow diagram for a modern production of ferro-silicon and silicon metal [tm 152, A. Schei, J.Kr. Tuset, H.Tveit 1998]

It should be noted that the production of silicon metal and ferro silicon is an almost slag free process as nearly all the impurities present in the raw material are transferred to the products, metal or micro-silica. To obtain a higher purity metal a further refining step is needed. The refining takes place by oxidising the impurities in a ladle. Injection of oxygen gas or air is done through immersed lances, porous plugs in the ladle bottom or injectors. Correcting slag can also be added to improve the refining process. The refining stage is covered with a fume collection system e.g. a fume collection hood that is connected with a bag house.

9.1.3 Ferro-manganese and manganese alloys

Ferro-manganese is another bulk ferroalloy of great importance mainly in the steel and stainless steel industry. Initially employed as a deoxidising and de-sulphurising agent, today ferro-manganese is mostly used to improve the hardness and wear resistance of steel. Ferro-manganese and other important manganese alloys can basically be classified as:

1. **High-carbon ferro-manganese** (HC FeMn) with max 7.5% C
2. **Medium-carbon ferro-manganese** (MC FeMn) with max 1.5% C
3. **Low-carbon ferro-manganese** (LC FeMn) with max 0.5% C
4. **Silicomanganese** (SiMn) with max 2.0% C
5. **Low-carbon silico-manganese** (LC SiMn) with max 0.05% C

9.1.3.1 Raw materials

The production of ferro-manganese and silico-manganese is based on a blend of manganese containing ores as primary raw material. In order to obtain good process efficiency the manganese ore and concentrates (with a low iron content) should be of lumpy type or as sintered material. Other raw materials that are required for the smelting process is iron ore and fluxing agents such as limestone and dolomite. Coke is used as a reducing agent and in case of HC FeMn production in a blast furnace also as an energy source. For the production of silico-manganese also rich ferro-manganese slag and quartz are needed.

9.1.3.2 Pre-treatment techniques

To use fine ores in the production of ferro-manganese an agglomeration, pelletising and sintering step is used. Beside ore fines, the burden for sinter incorporates fuels (coke fines, coal fines, gas for ignition) and fluxes like limestone and dolomite as well as recycled fines and dust. Sintering is used in order to get a more suitable size and to reduce the natural ore to an intermediate metallurgical grade raw material. The main advantages of the agglomeration and sinter process are [tm 107, Ullmanns 1996]:

- Fine ore, which has a limited application and value in conventional smelting, is agglomerated and converted to a superior product;
- Reduced gas volumes, and hence fewer furnace eruptions, result when smelting sinter;
- Furnace availability and operating loads are increased.
- Better porosity of the burden with easier penetration and elimination of the gas generated by the reduction reactions.

9.1.3.3 Production of ferro-manganese and silico-manganese

9.1.3.3.1 High-carbon ferro-manganese

High-carbon ferro-manganese (HC FeMn) can be produced by carbo-thermic reduction of lumpy or sintered manganese ore either in a blast furnace or in a three-phase submerged electric arc furnace.

The blast furnaces that are used for smelting HC FeMn are similar of those used for the production of pig iron, higher temperatures are needed for the reduction of manganese oxides. The reduction of higher manganese oxides (MnO_2, Mn_2O_3 and Mn_3O_4) takes place in the upper part of the blast furnace. The reduction process of higher manganese oxides is exothermic and contributes to maintain a relatively high temperature of the top gas. In some cases additional cooling of the furnace top is introduced to limit the temperature. Further reduction of manganese oxides requires temperatures above 1400 ºC and takes place in a limited zone above the tuyeres. This reduction process is endothermic and consequently needs high coke consumption.

As a result, the production of HC FeMn in a blast furnace is related to a high generation rate of CO. The quantity of CO produced is much higher than that necessary to heat the blast in the hot stoves. The excess gas is commonly used to produce electric energy.

The CO containing off-gas has to be de-dusted before it can be used to heat the hot stoves or burned to produce steam of the electricity generation. For the off-gas de-dusting a variety of different techniques are available, e.g. electrostatic precipitators, scrubbers, washing towers or bag filter. In order to prevent the hot stoves from damage of the refractory material and to minimise the dust emissions the de-dusting system is designed to work below 10 mg/Nm^3 of dust. These techniques are described in detail in section 2. The production of HC FeMn in a blast furnace is shown in the next figure.

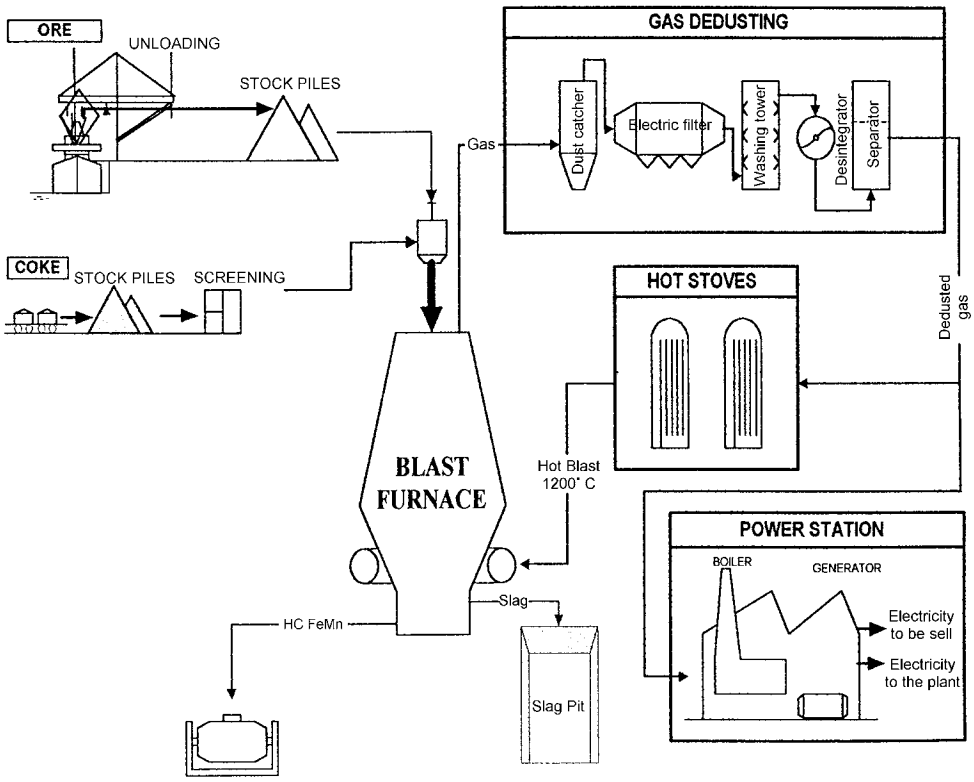


Figure 9.4: Production of HC FeMn in a blast furnace

Because of the high coke consumption in a blast furnace the majority of producers use electric arc furnaces to produce HC FeMn. The advantage of the electric arc furnace is due to the fact that the energy for smelting the burden is supplied by electric current. Carbon in form of coke and coal is only needed as a reducing agent. The consumption of coal or coke is consequently much lower than the amount of coke that is used in a blast furnace.

The commonly used electric arc furnaces are of the closed, semi-closed and open type, which has no or only limited consequences on the furnace itself but affects the gas composition, flow-rate, recovery and de-dusting system. The diameter of the furnace varies from 2 to 20 m. Smaller furnaces which are still under operation have the advantage to be more flexible, because they can switch more easily between different products.

The raw material is fed to the smelting process by gravity from storage bins above the furnace. The feeding tubes are placed around the electrodes in order to ensure an even distribution of raw material to the furnace.

The electric arc furnace for the production of HC FeMn needs to be adapted compared to the furnaces that are normally used to produce ferro-alloys. According to the high vapour pressure of ferro-manganese the smelting process needs a careful temperature control because the charge

should not be overheated. The vapour pressure together with a relatively low resistivity of the ferro-manganese burden results in a low current density of the electrodes. As a consequence the furnace needs to be operated at low voltage which requires a larger diameter of the electrodes for the high current that is need for the process.

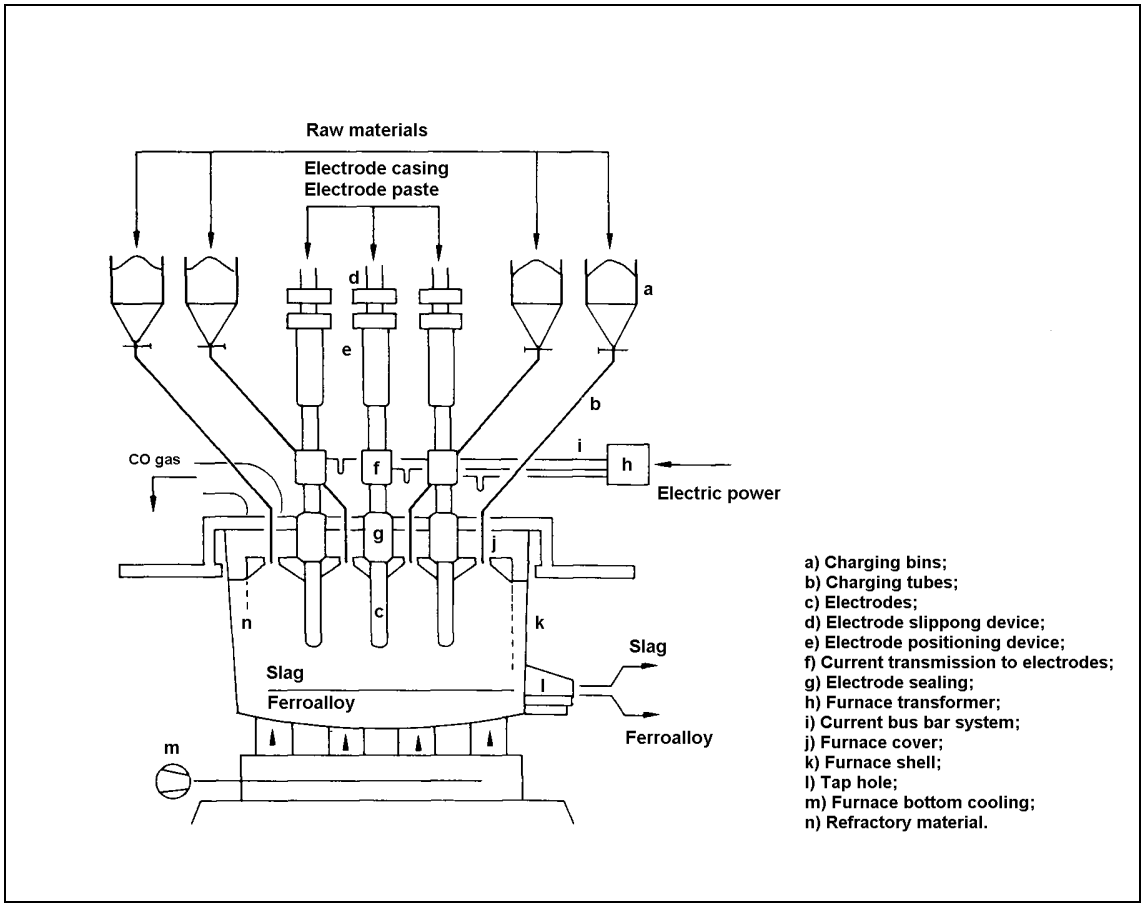


Figure 9.5: Closed electric arc ferro-manganese furnace operating Søderberg electrodes [tm 107, Ullmanns 1996]

Electric arc furnaces for the production of ferro-manganese are operated only with self-baking Søderberg electrodes. Because of the large diameter, the use of pre-backed electrodes is uneconomic compared with the Søderberg electrodes.

The Søderberg electrodes consists of a mild steel or stainless steel casing which is stiffened with internal fines and is filled with a carbonaceous paste, consisting of a solid aggregate, usually calcined anthracite, and a binder of coal tap pitch. The tar becomes plastic when hot and fills the entire volume of the casing. On further heating of the electrode by the current and furnace heat, the paste is baked and becomes solid [tm 107, Ullmanns 1996]. A typical closed electric arc furnace for the production of ferro-manganese operating Søderberg electrodes is shown above.

The molten metal and the slag can be tapped off continuously or in regular intervals. The metal is cast into moulds lined with crushed ferro-manganese. A casting machine can also be used for casting the liquid metal. The solidified metal in then crushed and screened for the specific needs of the customers. Slag is normally obtained as rich slag (with about 30% Mn) and used further for the production of silicomanganese

According to the lower coke consumption of the electric furnace the off-gas contains less CO than the off-gas from the blast furnace. However there are some facilities where the CO rich off-

gas is used to produce electricity. The CO rich gas can also be utilised for other industrial uses, for instance as a raw material for chemical synthesis, which depends on the local conditions.

9.1.3.3.2 Medium-carbon ferro-manganese

For the production of Medium carbon ferro-manganese (MC FeMn) two different routes can be used: - the silico-thermic reduction of manganese ore and: - the de-carburisation of HC FeMn in the oxygen blown converter. The most important process that is used by most of the producers is the refining process of HC FeMn.

For the de-carburisation of HC FeMn, oxygen is blown into the molten metal, which is tapped off from the furnace. The oxygen blown into the melt oxidises part of the manganese and increases the bath temperature from about 1350 to 1550 ºC. With increasing temperatures the carbon present in the HC FeMn also tends to be oxidised and again raises the temperature from 1550 up to 1750 ºC. The oxidisation of carbon consequently reduces the carbon content of the ferro-manganese. For the production of MC FeMn the de-carburisation process ends when a corresponding carbon content of about 1.3% is reached. The high temperature also leads to the vaporisation of ferro-manganese that leaves the process as fume. The fume can be collected by using hoods and sent back to the HC FeMn smelter.

In contrast to the refining process that uses HC FeMn as a raw material, the silico-thermic production needs manganese ore and lime or a high-grade slag and silico-manganese. The reduction itself is performed in a three-phase electric arc furnace, with electrodes made of graphite. At the end of the cycle, the molten alloy and the slag are cast and separated. The slag is recycled after cooling and crushing as raw material to the silico-manganese production plant. The fumes of the furnaces will be de-dusted in a fabric filter. With the silico-thermic reduction the production of MC FeMn containing 1% of C is possible.

The main advantages of the refining process are the lower operating and capital investment coasts. The advantage of the silico-thermic process is to produce Low-carbon ferro-manganese in the same process.

9.1.3.3.3 Low-carbon ferro-manganese

Low-carbon ferro-manganese (LC FeMn), which contains less than 0.75% C is usually produced by a silico-thermic process. The production of LC FeMn by de-carburisation of HC FeMn has recently also performed. As a raw material a rich slag is suitable because of the low level of impurities. Also the presence of already reduced manganese oxides in the rich slag is favourable for the process. The production of LC FeMn takes place in an electric arc furnace very similar to that used for MC FeMn, produced by a silico-thermic process. the slag obtained is used for silico-manganese production as raw material.

9.1.3.3.4 Silico-manganese

Silico-manganese is required as an alloying element in the steel industry as well as a raw material to produce MC and LC FeMn. The production of silico-manganese is based on manganese ore or sinter and quartz as raw material. Instead of manganese ore, a rich ferro-manganese slag like that produced as rich-slag in a HC, MC and LC FeMn production may be used as a manganese source. Silico-manganese is today only produced in submerged electric arc furnaces, which can be of a closed semi-closed or open type. The furnaces are the same or very similar to those used for HC ferro-manganese production and often a furnace is operated with alternate campaigns of each alloy. According to the composition of the feed mix silico-manganese with a silicon content from 15 to 35% can be produced. For a proper furnace

operating and effective silicon reduction it is necessary to penetrate the electrodes deeper in the burden in order to reach the high temperature needed for the process.

9.1.4 Ferro-nickel

9.1.4.1 Raw materials

Ferro-nickel (FeNi) as well as ferro-chrome is the major alloying agent in the production of stainless steel. Laterite ore is the main raw material. Laterite ore is characterised by a relatively low nickel content (1.2 – 3%) and a high moisture content (up to 45%) together with chemically bound water in the form of hydroxide [tm 107, Ullmanns 1996]. Besides laterite ore, coke or coal is the second raw material that is needed in the ferro-nickel production. Coke or coal is used as a reducing agent because the ferro-nickel production takes place by a carbo-thermic process. FeNi can also be produced from secondary raw materials, such as spent catalysts and sludge from the galvanising industry.

9.1.4.2 Production of ferro-nickel from primary raw material

The production of ferro-nickel from primary raw material is carried our exclusively by the rotary kiln-electric furnace process. As mentioned before the raw material carries a significant amount of water, therefore the first step of the process is a drying operation. Drying normally takes place in a directly fired rotary dryer where the moisture content can be reduced from about 45 to 15%. Further drying below 15% should be avoided in order to keep the dust generation in the subsequent calcining and smelting process as low as possible.

The next process step is homogenisation where the different ores are mixed with coal and pelletised dust, which is recycled from the main process. The dry feed mix is then fed to a rotary kiln. The rotary kiln is used to de-hydrate the ore by calcination and to pre-reduce the nickel and iron oxide. The process takes place at about 900 – 1000 ºC. The calcining and pre-reducing process results in a furnace feed which contains about 40% of the nickel as a metal and the iron content in form of iron(II)-oxides.

The hot pre-reduced calcine can be introduced directly to the smelting furnace or by insulated containers. The containers may be used for two reasons, first to conserve the heat and second to add coke or coal required for complete reduction before they are discharged into the electric furnace, where or melting and final reduction occurs [tm 113, M. T. Antony and D. S. Flett 1997].

Ferro-nickel smelting today only takes place in electric arc furnaces. In the electric furnace the reductive smelting operation occurs by the combined action of carbon electrodes and added solid carbonaceous reductant. The slag melting temperature in the ferro-nickel smelting process is strongly dependent on the FeO-content. The operation mode of the furnace therefore changes if the slag melting temperature is above or below the melting temperature of the metal. If the melting temperature of the slag is higher than the melting point of the metal the furnace can easily be operated with a covered bath. In this case the electrode tips are not immersed in the slag and the final reduction of the nickel and iron oxides takes mostly place in the hot charge which covers the slag layer. If the melting temperature of the slag is below the melting temperature of the metal the furnace is more difficult to operate. In order to reach the melting temperature of the metal the electrodes should penetrate deep in to the slag layer. The highest bath temperature will then be around the electrode tips where smelting takes place in the slag-metals interface. These operating conditions result in a high generation rate of CO-gases, which requires an open bath surface around the electrodes.

To reduce a high content of nickel oxides commonly the burden contains an excess proportion of carbon. These also increase the amount of iron that will be reduced and the final carbon

content of the crude ferro-nickel. To reduce the iron and carbon content a further refining step is necessary. To avoid further refining several process improvements had been made. For instance in the "Ugine Ferro-nickel Process" no reductant is added. The electric furnace produces a molten ore, which is reduced to ferro-nickel by using ferro-silicon in a further ladle furnace. In the "Falcondo Ferro-nickel Process" a shaft furnace is used instead of a rotary kiln. In the shaft furnace a briquetted ore is reduced with a reducing gas (low sulphur naphta). The subsequent electric furnace is then only used to melt the metal and to separate it from the slag.

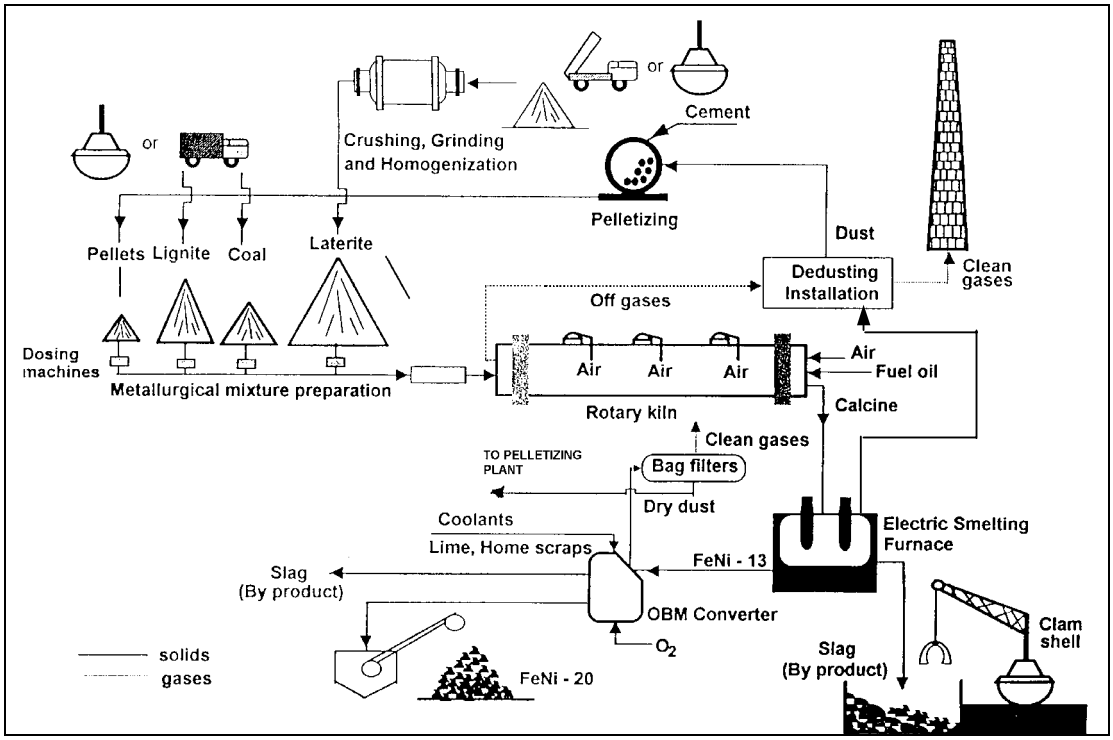


Figure 9.6: Rotary kiln-electric arc furnace process for the ferro-nickel production

Ferro-nickel produced by the conventional process needs further refining. Besides the reduction of iron and carbon the impurities like sulphur, silicon and phosphorus should be removed. For ferro-nickel refining a variety of equipment is available e.g. shaking reaction ladle, induction furnace, electric arc furnace and oxygen blown converters. The purified ferro-nickel is cast into ingots or granulated under water.

The dust containing off-gas from the rotary kiln, the electric arc smelting furnace and the refining step is treated by an appropriate abatement system. The dust content can be pelletised and recycled to the raw material blending station. A flow sheet of a ferro-nickel production is presented in the above figure.

9.1.4.3 Production of ferro-nickel from secondary raw material

FeNi can also be produced from nickel containing residues used as secondary raw material. These residues, mostly spent catalysts from the grease production, are burned in a rotary kiln in order to concentrate the Ni-content as Ni-oxide in the flue dust. The flue dust containing off gas is cleaned in a membrane bag filter, where the collected dust is used as the raw material for the smelting process. The production of FeNi then takes place in a submerged electric arc furnace. The molten alloy is tapped, granulated in water and packed in drums or big-bags for supply.

9.1.5 Ferro-vanadium

The addition of ferro-vanadium to a steel melt increases the tensile strength and the high temperature strength of carbon steel even if small amounts are added. Vanadium alloyed steel is therefore used for high speed cutting tools.
Ferro-vanadium (FeV) can be produced by a carbo-thermic or a metallo-thermic reduction of vanadium oxides assisted by the presence of iron. Because carbon is used in a carbo-thermic reduction the final carbon content of the produced alloy is high. The production of ferro-vanadium by using carbon as a reducing agent is therefore only possible if there are no requirements of a low carbon content. Currently, ferro-vanadium is usually be produced by an alumino-thermic reduction.

When necessary, grinding, sizing and drying can be carried out prior to charging the mix to the smelting process. The alumino-thermic reduction of vanadium oxide is a self-sustaining process that can be carried out in a refractory lined crucible. The reaction vessels used for this process can be of the following type.

- Refractory lined crucible using a non-reusable lining.
- Refractory lined ring placed onto a pit containing sand.
- Electric furnace where additional energy can be supplied either to increase the heat of reaction or to enable slag-refining operations to be carried out. The electric arc furnace is also used, because the FeV-fines generated by FeV crushing can be remelted.

The smelting operation takes place in a batch-process, where the whole charge is transferred to the reaction vessel and ignited. After ignition the combustion time for a common batch size of about 1 t of ferro-vanadium takes only a few minutes. Due to the short reaction time the content of vanadium oxides in the slag and the aluminium content in the metal may not reach equilibrium. The production in an electric furnace has therefore the advantage of keeping the charge in a molten state until the reaction is completely finished. The fumes from the process are exhausted and cleaned by using fabric-filters or wet scrubbers.

Depending upon the process type, the slag and metal can be allowed to cool down in the crucible, or slag and metal can be tapped in ladles or in beds to allow separation of slag and metal and to provoke rapid cooling. Tapping of the crucible requires extraction hoods and extraction rates sufficient to evacuate the fumes and the dust escaping during the tapping. The slag from the alumino-thermic process can be used for further crucible linings or crushed and sized to be used in other industries. The metal block can be air-cooled or water-cooled which facilitates further crushing. All crushing and sieving have dedicated dust extraction units, from which the dust is returned to the production process at the most appropriate point to ensure a continuous recycling of recovered products.

9.1.6 Molybdenite roasting and the production of ferro molybdenum

9.1.6.1 Molybdenite roasting

Technical grade molybdenum trioxide (MoO_3) is the main raw material in the production of ferro-molybdenum as well as the starting compound for a number of other molybdenum containing products such as ammonium dimolybdate, sodium molybdate and molybdenum metal [tm 107, Ullmanns 1996]. Roasting as it is shown schematically below performs the conversion of concentrated molybdenite (molybdenum sulphide ore) into technical grade molybdenum trioxide for the metallurgical or chemical industry.

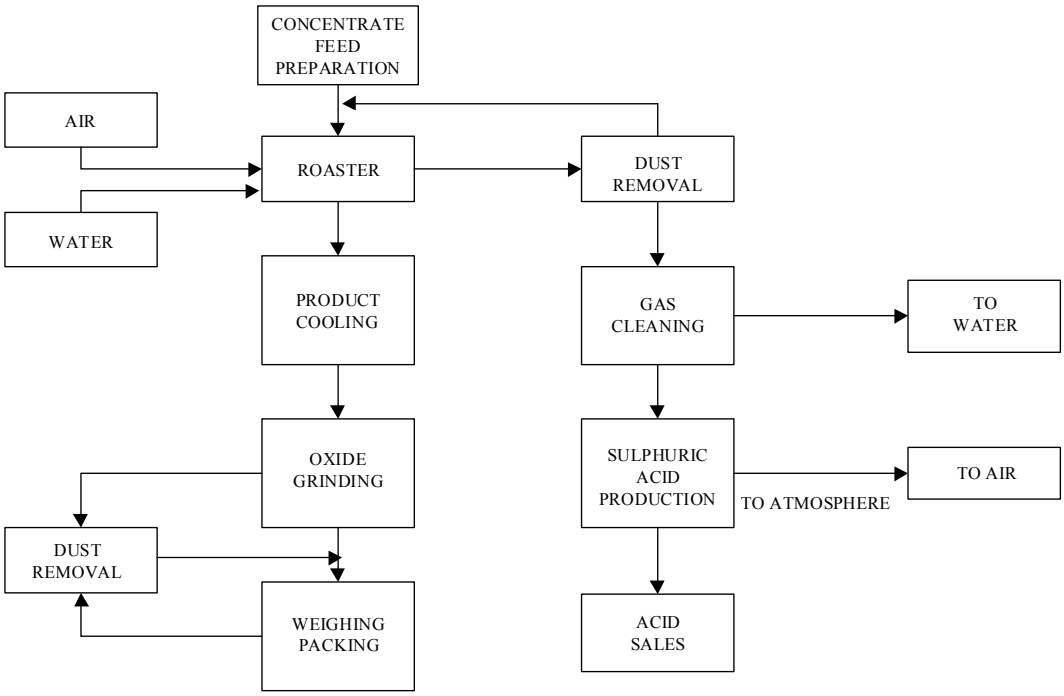


Figure 9.7: Molybdenite roasting flow sheet

The process of roasting molybdenite ore takes place in a multiple heard furnace of the Nichols Herreschoff or Lurgi design. The Nichols Herreschoff type furnace is described in detail in section 2. The multiple hearth furnaces consist of a number of vertically arranged hearts. In the upper part of the furnace additional energy is added in form of natural gas in order to burn off flotation oils and evaporate water.

The roasting process itself is exothermic and doesn't need additional energy unless the heat losses associated with the centre axle column cooling air, radiation from the shell of the roaster and the discharge of hot oxide from the roaster are significant. By means of induced draft fans, the roaster operates at a negative pressure relative to the atmospheric pressure. This serves to control the inflow of ambient air for oxidation and cooling and prevents any emissions of sulphur dioxide to the environment. Airflow, transportation rate and sometimes water spray injection control the reaction rates and temperatures. The molybdenum oxide produced is discharged from the roaster and then cooled, ground to a fine powder, sampled and analysed prior weighing and packing.

The off-gas from the process contains large amounts of sulphur dioxide and dust (up to 15% of the concentrate feed). The dust content can be removed from the gas stream by using high temperature electrostatic precipitators and recycled to the concentrate feed entering the roaster. The sulphur dioxide is normally converted into sulphuric acid in an adjacent sulphuric acid plant. The conversion of sulphur dioxide into sulphuric acid is described in detail in section 2. In addition to the generation of dust and sulphur dioxide rare earth metals such as rhenium and selenium that enter the furnace with the raw material leaves the process as vaporised metal oxides. These elements can be removed from the gas stream by wet scrubbing with a subsequent treatment plant for the scrubbing liquor. Selenium and rhenium are then recovered from the ion exchangers used in the wastewater treatment plant by special companies.

In toll conversion of molybdenum concentrates batches of raw material can have high differences in Mo-content (46% - 58%) and in other components. The roasting of batches with different grades influences the treatment of the off-gases.

9.1.6.2 Production of ferro-molybdenum

Ferro-molybdenum can be produced either by the carbo-thermic or metallo-thermic reduction of molybdenum trioxide. According to practical reasons like the smelting equipment used for the process and the reduced manufacturing costs the metallo-thermic production of ferro-molybdenum is much more important than the carbo-thermic reduction. However the carbo-thermic reduction will briefly be described to provide a complete overview of the ferro-molybdenum production.

9.1.6.2.1 Raw materials

The production of ferro-molybdenum is based on technical grade molybdenum trioxide (MoO_3) as a raw material. Besides the main raw material, molybdenum trioxide, iron oxide or mill-scale iron scrap, steel punchings or turnings are needed to produce ferro-molybdenum. Lime and fluorspar are commonly used as fluxing agents and charcoal, silicon (ferro-silicon) or aluminium, depending on the production route, are needed as a reductant.

9.1.6.2.2 Carbo-thermic production of ferro-molybdenum

For the carbo-thermic reduction an electric arc furnace of the single or three-phase type may be used. Compared with the three-phase electric arc furnace the single-phase system has the advantage of generating a higher energy density within the furnace. This is due to the fact that the furnace is equipped with a bottom carbon electrode. The process takes place as a batch process that normally is started by re-melting of processed slag from a previous smelting operation. The molybdenum trioxide is than added to the process as briquettes. The slag can be tapped off the furnace and the metal stripped off while it is still hot and then cooled with water. The disadvantage of the carbo-thermic process is the fact that the slag contains relatively high amounts of molybdenum. The slag therefore needs to be remelted in a separate process in which a high-carbon intermediate alloy is produced that can be used as a recycling material to start the main process.

9.1.6.2.3 Metallo-thermic production of ferro-molybdenum

As mentioned before, today the metallo-thermic reduction is the most common process that is used for the production of ferro-molybdenum. Due to the higher Gibbs free energy of aluminium compared with silicon, ferro-silicon is the preferred reducing agent in order to assure safe process conditions. However, to obtain the required heat balance for the reaction, it is necessary to use a small amount of aluminium.

The metallo-thermic process requires dry raw material for the process. Mill-scale that arrives wet is stored in a covered bunker prior to screening and drying in order to prevent fugitive losses. Steel scrap that also arrives in bulk is off loaded and packed into containers prior to be stored. Smooth efficient smelting reactions require a blend of suitably sized raw material, this is of particular importance with respect to the oxides and the reducing agents. Fluorspar is sometimes added to improve the slag and metal separation. To get the right sized raw material it is necessary to grind and screen ferro-silicon. All the pre-treatment operations like grinding, screening transferring and blending should be carried out by using dust control measures.

The smelting operation can be done in a number of ways, the most common are [tm, 128 EuroAlliage 1998]:

1. The use of long pits containing sand where refractory lined steel cylinders are placed to form crucibles that contain the metallo-thermic reaction. The reaction itself can be carried out in different ways. The so-called top fired reaction takes place when the whole charge is

placed in the crucible and then ignited from the top. Alternatively only a part of the charge can be placed in the crucible and ignited, the remainder of the charge can then be added as the reaction proceeds (fed reactions).

2. The use of refractory lined crucibles that are placed inside a chamber that can be enclosed. As in the previous description the reaction can then be carried out by placing all of the charge in the crucible and igniting it, or by adding only a part of the charge, initiating the reaction and then progressively adding the rest of the charge as the reaction proceeds.

The dust and fumes generated by the process must be extracted, recovered and recycled in order to assure overall molybdenum yield of 97 – 99%. The collected dust and fume is exhausted to a reverse air jet cleaning bag-house. The filter bags may be manufactured from special fabrics sometimes applied with additional coating to withstand high temperatures. The bag-house dust can then be fed directly back to the main smelting process. Good housekeeping is also necessary to recycle all splashings, floor sweepings etc. in order to get an efficient overall molybdenum yield.

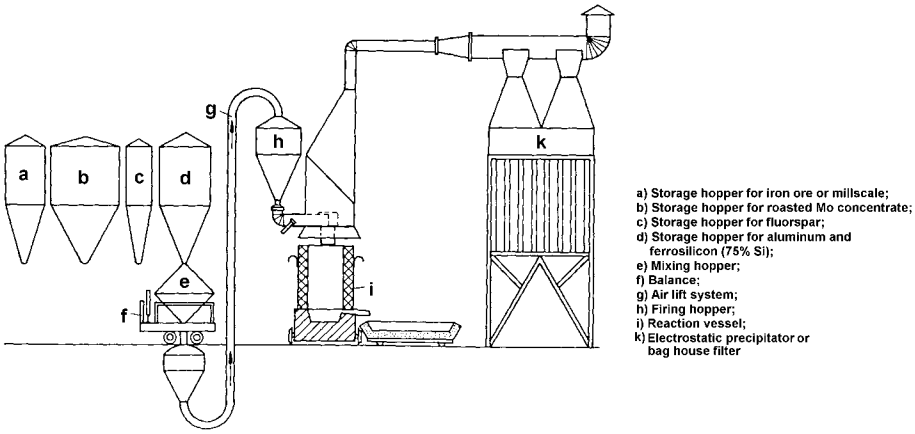


Figure 9.8: Metallo-thermic firming arrangement
[tm 107, Ullmanns 1996]

The smelting process produces an alloy block (mass) that weighs between 2.5 – 3 tonnes. After the slag is separated the hot metal block has to be cooled. This can either be achieved by natural cooling in air or by quenching in water. The cooled metal block is than broken into pieces that can be fed into an integrated crushing and screening plant to produce the wide range of product sizes used world-wide.

A process flow sheet that demonstrates the principle steps of the metallo-thermic ferro-molybdenum production is presented in the next figure.

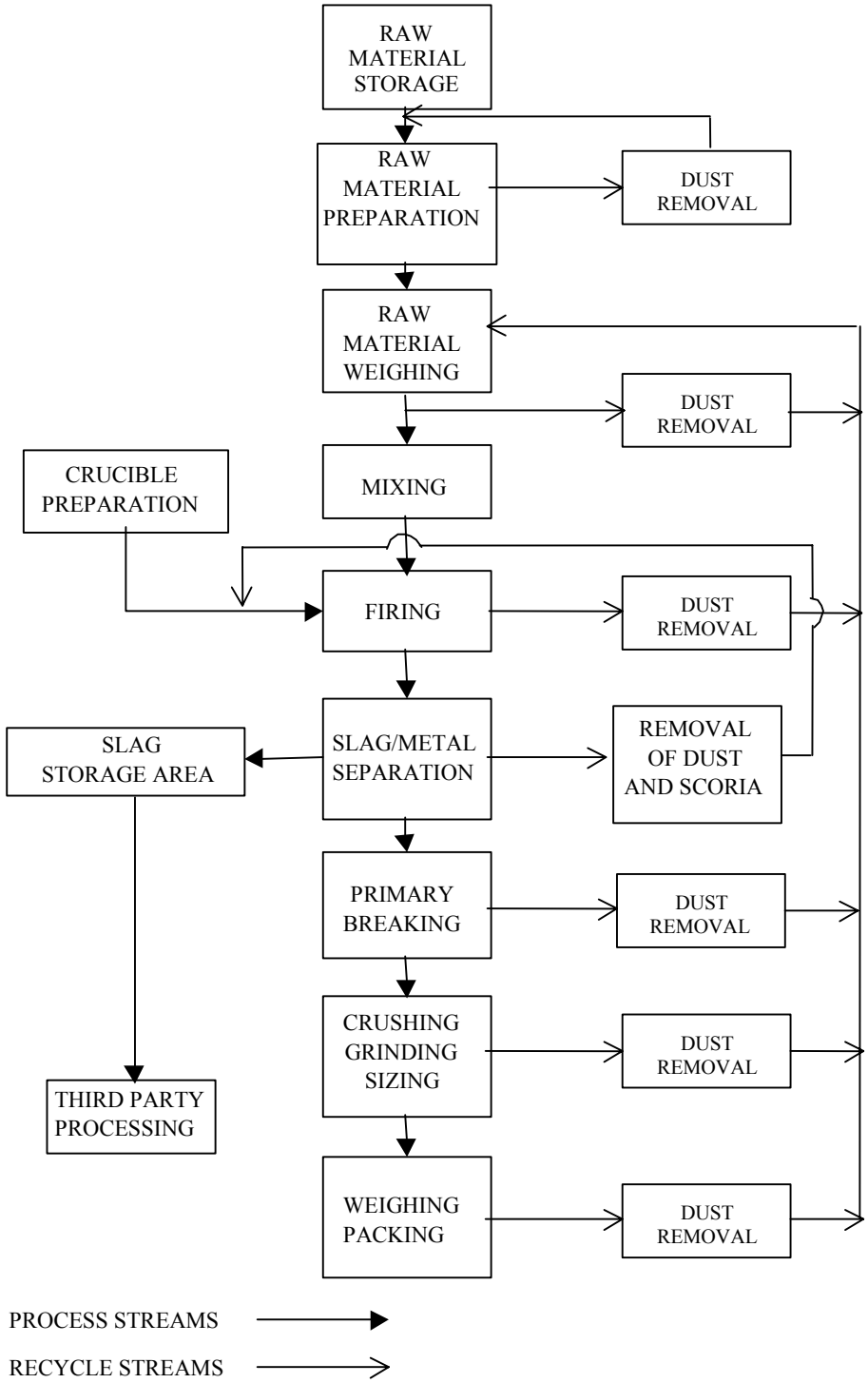


Figure 9.9: Production of ferro-molybdenum by a metallo-thermic reduction

9.1.7 Ferro-tungsten

Ferro-tungsten as well as Tungsten Melting Base (TMB) which is made from secondary raw material is mainly used to improve the properties of steel. Tungsten as an alloying element forms stable carbides and therefore increases the hot strength and wear resistance of steel. Such steel (high-speed steel) is needed to produce high speed cutting tools that can be used up to temperatures of about 600 ºC. Besides this tungsten will increase a number of other properties like the hardness, yield strength and the ultimate tensile strength [tm 107, Ullmanns 1996].

9.1.7.1 Production of ferro-tungsten and tungsten melting base

9.1.7.1.1 Ferro-tungsten

Ferro-tungsten can be produced from different raw materials containing tungsten oxides, e.g. wolframite, scheelite and hübnerite. The reduction of these minerals can be done either by carbo- or metallo-thermic reduction as well as by a combination of both.

The carbo-thermic process that is known as the solid block melting process takes place in an electric arc furnace. Due to the high melting temperature of ferro-tungsten the produced alloy can not be tapped off from the furnace. After the smelting bas been started the metal accumulates in the bottom of the furnace. When the amount of metal has reached the desired weight the furnace is switched off. The metal ingot can then be recovered from the furnace after the refractory lining has been removed. The metal is than crushed and screened. If several furnaces are used in parallel the production can than take place as a quasi-continuous process. The off-gases from the furnace are treated by a gas purification system in order to minimise the environmental impact and to recover the amount of tungsten trioxide in the flue dust.

A combination of the carbo- and metallo-thermic process using both carbon and ferro-silicon as a reducing agent are used to produce a ferroalloy with high tungsten content. The process is carried out in three successive stages in an electric arc furnace. In the first stage, a tungsten trioxide slag is produced that is furthering reduced with ferro-silicon in the following stage. The third and final stage is needed to increase the tungsten content by refining the low-tungsten metal from the second stage by adding tungsten concentrates.

The metallo-thermic process is less valid from an economic viewpoint because the process requires very pure and therefore expensive raw material. In order to keep the process self-sustaining a mixture of silicon and aluminium is normally used as a reducing agent. The metal can be recovered from the furnace vessel after cooling and removing of the furnace linings. According to the economic disadvantages the metallo-thermic production of ferro-tungsten is today only suitable if there are special customer requirements.

9.1.7.1.1.1 Tungsten Melting Base (TMB)

Tungsten Melting Base (TMB) is a tungsten alloy that is produced from secondary raw material. The main sources are different kinds of tungsten metal scrap. The TMB production is only a re-melting and alloying process, which can take place in an electric arc furnace. The fact that more and more tungsten scrap is available on the market increases the importance of the re-melting process that requires less energy as the primary smelting process.

9.1.8 Ferro-titanium

Ferro-titanium can be produced either from primary and secondary raw material and is used for a variety of different purposes. As an alloying element it increases yield strength and reduces the cracking tendency. In the production of stainless steel with a high chrome and nickel content, ferro-titanium is used to bond the sulphur [tm 107, Ullmanns 1996].

For the production of ferro-titanium the primary raw material titanium oxide containing minerals such as ilmenite are used. The reduction occurs commonly by the metallo-thermic process because the carbo-thermic reduction produces an alloy that contains too much carbon and is therefore not interesting as an alloying element in the steel industry. The production takes place as a batch process in a refractory lined crucible or in an electric furnace depending on the process variation.

In recent years the availability of titanium scrap on the market increased and therefore the production of ferro-titanium from secondary raw material is more important. The production of ferro-titanium is achieved by melting ferrous scrap and titanium in an electric induction-melting furnace. The alloying process is a slag free process.

Ferrous units are purchased to a specification in the form of mild steel solids. Titanium scrap is delivered to site in container trucks. The feedstock includes lump scrap metal castings, wrought products and turnings (swarf) from machining processes. Upon receipt, materials are checked to ensure that are not contaminated with radioactive materials. Large lumps of scrap are reduced in size by oxy-flame cutting. Swarf is chipped using a swarf pulveriser and then fed through a centrifuge to remove oil and moisture.

The titanium swarf is degreased in a rotary dryer, where the oil bearing gases are led through a cyclone to remove dust and carry over. These gases then pass though an afterburner. Combustion gases/fumes are either recirculated through the dryer or are ducted to a second cyclone. After passing through the cyclone, sorbent (sodium bicarbonate) is introduced to neutralise the gas stream. Finally the gas passes through a ceramic filter before being discharged to the atmosphere via a stack.

Furnace charges are calculated based on the analysis of the raw materials. The materials are weighed into pans and fed into an electric induction melting furnace. A chute system is used to feed in materials during the melting operation. When melting is complete, the molten metal is tapped into an ingot mould and a stream sample is taken for analysis. After cooling, the ingot is transferred to other operations such as breaking, crushing and grinding to achieve the required product size. The next figure presents a flow-diagram for the production of ferro-titanium.

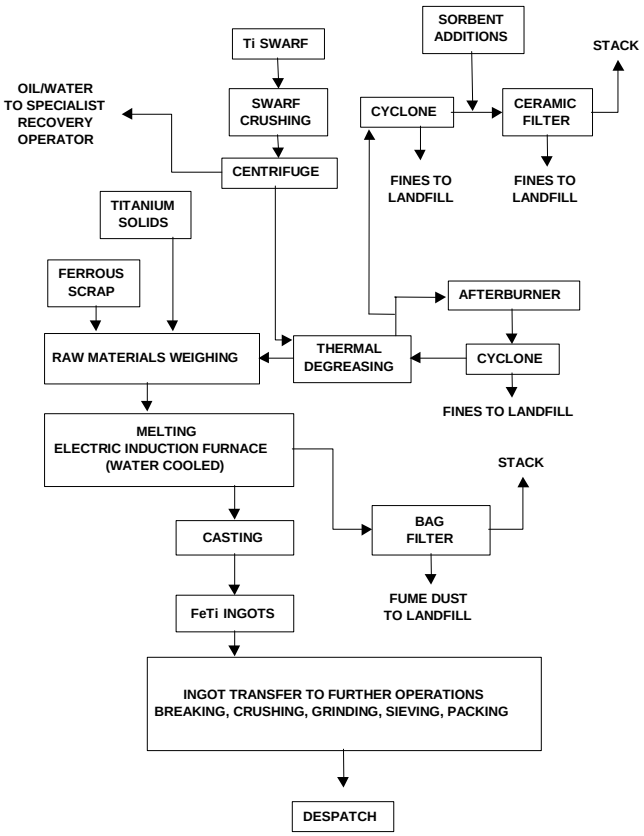


Figure 9.10: Flow diagram of the ferro-titanium production

9.1.9 Ferro-boron

Ferro-boron is mainly used as an additive in steel making to increase the hardenability, creep resistance and hot workability because boron alloyed steel is oxidation resistant up to 900 ºC. The raw material to produce ferro-boron are boric oxides and boric acid. Carbon (charcoal), aluminium or magnesium are used as a reducing agent. The production can even be done by the carbo-thermic or metallo-thermic reduction.

The raw materials arrive in a variety of packed forms, for example, drums, flexible intermediate bulk containers, pallets, stillages and polyethylene wrapped bales. The materials are weighed out into enclosed bins at a specially designed weigh station. The bulk bags are discharged from a framework incorporating a sealing membrane, which prevents fugitive emissions. A local exhaust ventilation system vented to a filter unit further the removal of any dust.

The carbo-thermic reduction takes place in single or three-phase submerged electric arc furnaces depending on the process specification. There exist some variations of the carbo-thermic process. One reduces boric oxides and iron oxides simultaneously with charcoal in a submerged electric arc furnace, where another process is based on boric acid iron powder and charcoal in a Héroult-type electric arc furnace. The following flow-sheet shows the process for ferro-boron and boron –alloy production.

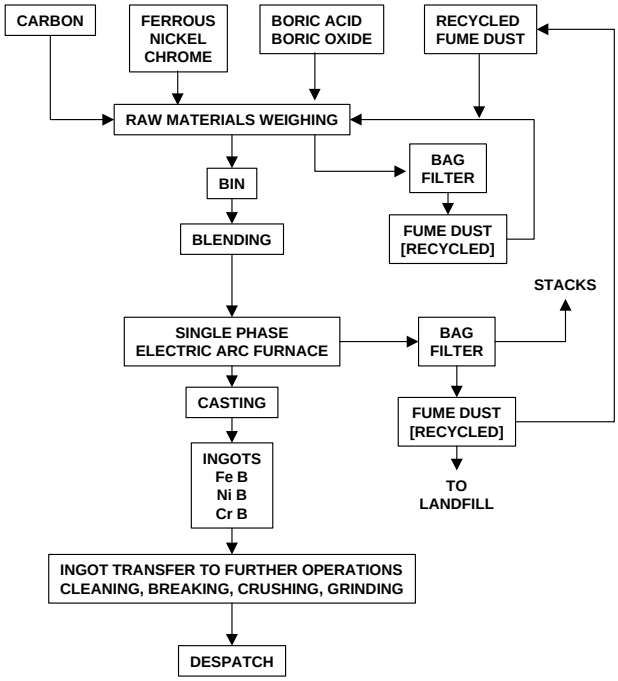


Figure 9.11: Process for ferro-boron and boron –alloy production

The metallo-thermic process uses aluminium together with a small portion of magnesium as a reducing agent. This reaction is highly exothermic and needs only a few minutes to take place in a refractory lined crucible. The reaction can be ignited as a whole charge or as a starting mix. After the reaction is finished the metal-alloy that builds the bottom of the furnace can be removed mechanically. It can than be crushed and screened in order to produce the desired particle size.

9.1.10 Ferro-niobium

Ferro-niobium as an alloying agent improves the corrosion resistance and weld-ability of steel and prevents especially stainless chrome-nickel steel of inter-crystalline corrosion. The raw materials to produce ferro-niobium are niobium containing ore and concentrates and iron oxide. The reduction occurs as an alumino-thermic process. The reaction normally takes place in a refractory lined crucible, where the whole charge can be ignited or just a part of it that then serves as a starting mixture.

9.1.11 Production of ferro-alloys from secondary raw material

Due to the large amount of available secondary raw materials, especially metal oxides from the production of stainless steel, the recovery of ferro-alloys, mainly ferro-chrome has become an important part of the ferro-alloy industry. The development of the various processes followed the increasing need of the stainless steel manufacturers to treat their waste products in order to reclaim the valuable metal content and to limit or prevent dumping of waste.

The total waste treatment market of these kind of residues from the stainless steel industry in Europe is estimated to be approx. 150000 tonnes per year corresponding to approx. 75000 tonnes of alloys. Two third of this market are presently processed respectively converted into metal. The market is strongly related to the development of the stainless steel industry and is showing positive trends for the coming years.

9.1.11.1 Raw material and raw material preparation

The typical raw materials for the production of secondary ferro alloys are the following residues generated mainly within the production of stainless steel:

- Electric arc furnace (EAF) filter dust
- Converter filter dust
- All kind of scale fines
- Shot blasting dust
- Grinding dust

The chemical and the physical characteristics of these raw materials vary extremely. However they might be described as follows:

Element	Content
Cr_2O_3	10 - 25%
NiO	2 - 15%
MoO_3	0 - 5%
Fe_2O_3	30 - 65%
CaO	1 - 30%
Al_2O_3	0.5 - 4%
SiO_2	1 - 15%
MgO	1 - 5%
ZnO	1 - 20%
PbO	0.2 - 1%
CdO	0.001 - 0.05%
CuO	0.1 - 3%
S	0.2 - 0.5%
Cl	0.1 - 1%
F	0 - 3%
Hg	0 - 15 ppm

Table 9.2: Typical amounts of metal oxides in secondary raw material

The aggregate composition of the residues is mostly oxidised with a smaller, variable fraction metallic, mostly from surface treatment operations such as grinding, shot blasting etc.. The grain size of the raw material is typically between 1.0 - 3 - 0 µm. Agglomerations and compacted raw materials are usually found in the deliveries.

The moisture content in the raw material might vary between 0 - 35% due to different gas cleaning or other separation steps installed at the steel mills. This requires to a certain extent a flexible handling and conveying equipment as well as drying equipment.

Owing to the various sources and qualities of residues, the economic viability of the activity requires a minimum content of alloying elements: Ni, Cr and if it can be valued, Mo. Residues from the manufacture of austenitic (18 - 8 or more) stainless steel offer an appropriate content of typically > 3% Ni, > 12% Cr, while a large proportion of residues from ferritic stainless steel production (17% Cr) are still dumped for processing cost reasons.

The product range of the single steelworks mainly influences the composition of the waste products, by the technology employed and by the raw materials fed. Two major issues in this relation are e.g. the amount of lime in the filter dust and its zinc content. The lime content is mainly influenced by the different operations in the steel plant itself and the quality of the lime. The quality of the lime i.e. its proportion of fines influences the total quantity of lime present in the filter-dust. The zinc content in the filter dust and other heavy metals e.g. Pb, Cd, Hg is mainly dependent on the quality of the scrap feed for the electric arc furnace. If there is a high portion of scrap feed containing galvanized scrap, the entire zinc content is collected in the filter dust.

Dioxins may be present in the furnace filter dust. The presence and the quantity of dioxins is dependent on the quality of the scrap feed in the stainless steel melt shops and the manner how the off gas is treated there. Plastic impurities (chlorine compounds) are supporting the formation of dioxins in the filter dust.

The quantity of raw materiel necessary to produce the ferro alloy is also varying considerably because of differing metal contents in the feed. Typically the reclamation produces 400 - 600 kg per metal per tonne of dry raw material feed.

9.1.11.2 Preprocessing

Due to the presence of various undesired coarse elements in the raw material e.g. filtermasks, scrap pieces, refractories it is necessary to screen the raw materials. The raw material can be delivered in big bags or in bulk. The big bags are emptied in an enclosure that is equipped with separate dedusting equipment. The dry raw material is then conveyed to a vibrating screen where foreign elements are removed on a screen > 10 mm. After this step the material is conveyed with a bucket conveyor to a silo group which is used as a buffer silo prior to the mixing step.

In case of using the submerged arc furnace the free lime contained in the raw materials is neutralised with water in a specific mixer prior to agglomeration by briquetting. After several days of curing under cover, the briquettes are mixed with other charge ingredients and feed to the furnace.

9.1.11.2.1 Mixing and drying (Plasmadust process only)

After screening, the slag forming agents are analysed in the raw materials in order to determine how much sand or lime has to be added to balance the basicity of the slag. The necessary amount of slag formers are added - predominantly silica sand - together with a approx. 1 - 10% of water in a high turbulent batch mixer in order to obtain enough free flowing micro pellets. The consumption of silica sand is dependent on the raw material respectively its basicity, however typically in the range 0 - 100 kg/tonne of dry raw material.

The aim of drying the material is to obtain a homogeneous dry feed that can be sent pneumatically to the furnace building. The indirect rotating dryer used for this purpose is heated with CO rich process gas. The dryer is equipped with a combined gas and oil burner. After drying the material leaves the dryer with less than 1000 ºC. The material is screened again before it is conveyed to an intermediate bunker.

A filter unit is used where the mercury emissions are monitored continuously on-line. Before entering the dryer a small amount of Na_2S is added to the material if necessary to form stable mercury compounds in order to prevent evaporation of mercury.

9.1.11.3 Submerged arc furnace process

The recovery process that uses a submerged electric arc furnace is very similar to the production of ferro-chrome in an electric arc furnace. One installation in the U.S. employs a rotary hearth furnace for the pre-reduction, followed by melting in a submerged arc furnace.

The furnace off gas is dry filtered in a conventional bag filter. The gas is diluted by the ambient air in the open top furnace where the combustion of CO is complete. Typical composition is 90% air (18 to 20% excess O_2), *7%* CO_2, and 3%H_2O

Off-gas cleaning is done in a two-stage bag house. After cooling below 200 ºC, furnace dust is separated in the first stage and collected for recycling or further processing. In the second stage, absorbent granules (activated carbon or lignite coke) is injected. Volatile metals notably mercury and to a lesser extent cadmium and lead is chemisorbed on the surface of the carbon. The absorbent also traps chlorine compounds including dioxin. This second stage operates below 130 ºC. The same bag filter collects the fumes from the tapping process.

A limited amount of water is injected and vaporised in the off gases for temperature control. Process and cooling water are close circuited, the net consumption being released as steam in the furnace flue gases and by evaporative coolers.

Therefore, the process does not produce liquid effluents. About 60% of the water consumption is insured by the collection of rainwater falling on the industrial site (ground and buildings).

The liquid slag is separated from the metal by gravity. The use of multiple cascades affords virtually complete separation. The low basicity of slag (0.7 to 0.8) insures the formation of stable silicates, which are non-leaching. Prior to shipment, chemical composition and leaching tests are performed to qualify each production lot. The slag is used in various construction applications after the appropriate down sizing.

The alloy is cast in iron moulds. The pigs weight 2 to 4 tonnes each. The free flowing slag is collected in an open pit where is solidifies. After the solidification of the metal, the ingots are broken in a few large pieces with a hydraulic hammer in order to facilitate shipment and remelting. Because of its nickel content, the metal is relatively tough (not brittle) contrary to most ferro-alloys. It requires no further processing and is apt to bulk transport by truck or rail cars.

9.1.11.4 Plasmadust process

After the pre-processing steps secondary raw material as it is also used for the submerged arc process is pneumatically transported by means of a closed vacuum system from the raw material preparation building to the furnace building.

Smelting takes place in a shaft furnace comprising a 12 m high water cooled shell with an inner diameter of approx. 2.5 m. The furnace is equipped with for example three plasma generators providing for an installed plasma heating effect of 18 MW. The shaft is filled with lumpy coke, which acts as a reductant. The plasma generators symmetrically placed around the furnace's lower part supply the energy required for the endothermic reactions. The plasma gas recirculated process gas - is led to the furnace through water cooled copper tuyeres. The material feed is injected through tuyeres and mixed with the plasma gas (approx. 4000 - 5000 ºC) in the raceway where the reaction take place.

Coke is charged from the top of the furnace in regular intervals. The coke column acts as reductant and filter for the gas being led out of the furnace. Due to the equal heat distribution in the furnace and its height a high yield can be achieved in terms of the reduction of the valuable elements Ni, Cr, Mo, Fe and a comparatively low carry over into the gas-cleaning step. Before tapping is reached, raw material feed is injected in the shaft. In regular intervals the furnace is tapped by drilling a hole at the bottom of the furnace similar to the procedure on blast furnaces. The hot metal is cast at a temperature of approx. 1400 ºC into casting beds lined with refractory material, to pigs of 3 - 4 tonnes each. This corresponds to 40 - 60% metal yield. The alloy is enriched with carbon (4 - 6%) and can be crushed to pieces of approx. 500 - 800 kg, according to the requirements of the end users in the various steel mills.

The gas cleaning system is equipped with a 3-step venturi scrubber combined with a wet electric precipitator (WEP) that is located after the third step of the venturi system. The WEP cleans further the process gas. After these filtering steps the off-gas is further cleaned from mercury in a selenium filter. Here, mercury vapour is bound to mercury selenide. The clean off-gas is either used for heating the dryer, supplied to a district heating system or burned in a flame.. About 50% of this energy for the district heating system is produced by direct heat exchange of cooling water from the furnace, the other 50% are produced in a hot water boiler. About 50% of the process gas is re-circulated into the plasma generators through a compressor and used as heat transfer gas. Since a short time also the mercury emissions in the gas stream after the flare are measured continuously on-line.

The slag is separated from the metal by gravity and skimming the slag from the metal. The inert slag flows into a pit where it is regularly dug out and crushed at the same time. Then, the slag is separated externally from metal pieces. By experience, the basicity is approx. 1.0 (CaO, SiO_2)

so that this kind of slag product can be sold as a non leaching material useful for road construction.. Long term large scale leaching tests have been made, in which slag from the production was exposed to rain water during 1.5 years. They have proven the slag to be a suitable material for road construction purposes due to its very low leachability of metals and characteristics similar to those of natural mineral rocks.

9.2 Present Emission and Consumption Levels

The manufacturing of ferro-alloys is in general an energy consuming process, because the smelting takes place at high temperatures. The ferro-alloy production is therefore related to a relatively high consumption of raw materials such as ore, concentrates and fluxes as well as reductants and fuels like coke or coal and electrical energy. The environmental impact on air, water and land can be classified as follows.

- **Consumption of raw material and energy**
  - Raw material and energy consumption

- **Emissions to air**
  - Dust and fume emissions
  - Other emissions to air (SO_2, NOx, CO-gas CO_2, poly-cyclic aromatic hydrocarbon (PAH), VOCs, dioxins and heavy metals.
  - Emissions of noise and vibrations

- **Solid residues, wastes and by-products**
  - Dust, fume and sludge
  - Slag

- **Wastewater emissions**
  - Wastewater from wet scrubbing systems
  - Wastewater from slag and metal granulation
  - Blow down from cooling water cycles

- **Energy recovery**
  - Energy recovery in terms of the utilisation of the CO- rich off gas from closed furnaces.
  - Energy recovery from the waste heat of semi closed furnaces

9.2.1 Consumption of raw material and energy

The available data of the consumption of raw material and energy for the production of ferro-alloys are presented in terms of specific input factors based on a tonne of produced product in the following tables. Although raw materials and energy consumption depend on the quality of the ores used.

To avoid false differences between process alternatives it is important to present only the gross energy consumption. The energy sources going into the production process consist of electrical energy and latent chemical energy in the carbonaceous material. One kg of carbon has a potential gross energy content on conversion to CO_2 of approximately 8.8 kWh, or approximately 7.7 kWh/kg coke. If these figures are used, the gross consumption of energy for the production of bulk ferro-alloys can be calculated as shown in the next tables. The emitted gross amount of CO_2 will be directly proportional to the amount of coke consumed in the process.

Raw material	HC FeCr				MC FeCr	LC FeCr
Chromite kg/t	2400 – 3000 (N 1)	2300 – 2400 (N 2)	n.a.	n.a.	n.a.	1600
Reductant kg/t	550 – 700 (N 1)	500 – 550 (N 2)	600 (N 3)	n.a	n.a.	675 (FeSiCr)
Fluxes kg/t	100 – 400 (N 1)	200 – 300 (N 2)	n.a.	n.a.	n.a.	1100
Others kg/t	Electrode 8 –25 Remelts 0 -300	Electrode 7 - 10	n.a.	n.a.	n.a	Sand < 100 kg Si < 40 kg Electrode 10 kg Boric acid 3k
Electrical energy kWh/t	3800 – 4500 (N 1)	3100 – 3500 (N 2)	2600 – 3100 (N 3)	4500 (N 4)	n.a	3400 (N 5)
Potential energy by using coke kWh/t	4235 – 5390 (N 1)	3850 – 4235 (N 2)	4620 (N 3)	n.a.	n.a	n.r.
Total energy input kWh/t	8035 – 9890 (N 1)	6950 – 7735 (N 2)	7220 – 7720 (N 3)	n.a	n.a.	3400

Notes:

(N 1) Consumption data of a conventional open submerged arc furnace, lumpy and fine ore without agglomeration, pre-heating and/or pre-reduction processes.

(N 2) Consumption data by using preheated pellets as raw material and no remelts.

(N 3) Consumption by using pre-reduced pellets as raw material. In this case the energy consumption is dependent on the grade of metallisation

(N 4) DC furnace without pre-reduction process

(N 5) The presented energy consumption refers to the conversion of FeSiCr to LCFeCr. If the production of the intermediate product – FeSiCr – is included, the electrical energy is 8050 – 9500, potential energy by using coke 5750 – 6400 and the total energy input 13800 – 15900 kWh/t LCFeCr.

The above-mentioned electricity and reductant consumption's are for the whole production process. The electrical energy consumption is about 95% of the total consumption. The main part of the remaining 5% is electrical energy needed for the off-gas treatment.

n.a. = data not available n.r. = not relevant

Table 9.3: Gross consumption of raw material and energy by producing ferro-chrome

The energy consumption used for sintering chromite ore depends on the type of sinter furnace that is used and on the characteristics of the different chromite concentrates. Coke breeze consumption will generally be in the range of 60 - 90 kg/t of sinter. With sinter consumption between 2 and 2.5 tonnes per tonne of ferro-chrome, this equals to 120 – 225 kg of breeze per tonne of ferro-chrome. The external energy consumption of a steel belt sinter furnace ranges between 200 – 400 kWh/t pellets. The energy comes from coke breeze and CO-gas from smelting. The coke breeze consumption is 20 - 40 kg/t of pellets and the proportion of CO as external energy is about 20 – 40%. The external energy for coke drying in a shaft furnace is about 200 kWh/tonne of coke equalling to 100 kWh/t of FeCr.

The consumption of Søderberg electrode paste ranges between 7 – 20 kg/ t of FeCr, the lowest consumption is achieved when using pre-heated or pre-reduced and agglomerated charge.

Water is used in the production of ferro-chrome both as process water and cooling water. Process water is used for scrubbing and slag granulation. If the process water treatment is in a closed circuit 5- 15 m^3 water/t of ferrochrome is normally used. For cooling purposes also 5 – 15 m^3 water/t of ferro-chrome is used.

Oxidised steel mill waste, dust and scale are recovered using processes adopted from high carbon ferro-chrome production. The energy consumption for the metallurgical reduction is

shown in the following table for typical contents of recoverable metals. Two types of furnaces are in use, conventional submerged arc furnaces and DC plasma shaft furnaces.

	Conventional submerged electric arc furnace	Plamadust process
Residues kg/t	1650 – 2500	1650 – 2500
Reductant kg/t	400 – 500	400 – 500
Electricity kWh/t	3000 –3400	2800 – 3800
Metal contents% (input)		
Ni		
Cr	3 – 15	3 – 15
Mo	15 – 25	15 – 25
C	1 – 5	1 – 5
Si	4 – 6	4 – 6
Iron	0.5 – 8	0.1 – 1
	Balance	Balance
Water m^3/t	1.0 – 1.5	2.8 – 3.2
Alloy recovery (output)		
Cr	> 80%	90 – 95%
Ni	> 90%	90 – 98%
Mo	> 90%	90 – 98%
Fe	> 90%	90 – 98%

Table 9.4: Consumption data for the recovery of ferro-alloys from steel mill residues as specific input factors based on one tonne of recovered metal

The consumption of energy and raw material for the production of ferro-silicon and silicon metal is presented in terms of specific input factors as an example in the following table, because due to plant and product specific reasons also other raw material combinations are common. The amount of electrical energy that is given in the table is due for a commonly used open or semi-closed submerged electric arc furnace without energy recovery.

	Ferro-silicon (75% Si)	Silicon-metal	CaSi
Quartzite kg/t	1800	2600	1500
Reductant kg/t	850	1150 - 1500	925
Electrode kg/t	50	100 (N 2)	120
Iron ore pellets kg/t	350	n.r.	n.r.
Limestone kg/t	n.r.	n.r.	900
Woodchips kg/t	0 - 400	1000 - 2000	n.r.
Electrical energy kWh/t	8500	10800 – 12000 (N 1)	9500
Potential energy assuming coke or coal is used kWh/t	6545 (coke/coal)	10120 – 13200 (coal)	7122 (coke)
Total energy input kWh/t	15045	20920 - 25200	16622

Notes: n.a. = data not available n.r. = not relevant

(N 1) The ideal energy consumption for the production of silicon metal is 10100 kWh/t (heat of reaction = 8 kWh/t, heat loss with the metal = 0.9 kWh/t and heat loss in the off-gas = 1.2 kWh/t).

(N 2) Some silicon producers are using a combined Søderberg/graphite electrode. The aim is to use the Søderberg technology, but reduce the iron impurities caused by the electrode casing

Table 9.5: Consumption of raw material and energy by producing ferro-silicon, silicon and CaSi as specific input factors

Recent development work has resulted in a new electrode type utilising a combination of the Søderberg-technology and a graphite core, to allow the system for the production of silicon-metal. The aim is to reduce the iron impurities caused by the electrode casing.

The specific input factors for the production of the different sorts of ferro-manganese as well as for silico-manganese and the sinter process of manganese ores and concentrates are given in the table below.

Source	Sinter	HC FeMn		MC, LC FeMn (silico-thermic)	SiMn (standard and LC SiMn)	Notes
		BF	EAF			
Ore kg/t	1000 - 1300	2000	1900 – 2100	1600 – 2000	500 – 1700	(N 1)
Coke kg/t	100	1100 – 1450	410 – 450	200 – 300	400 – 600	
Coal kg/t	100	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	
Gas m^3/t	150 – 200		n.r.		n r.	
Electrode kg/t	n.r	n.r	8 - 20	6 - 8	20 – 30	
Water m^3/t	12 – 18	cooling water	1.5–40 (N3) cooling water	cooling water	1.5 – 40 (N 3) cooling water	(N 2)
Others kg/t	n.r.	n.r.	n.r.	Fluxes 800 – 1000 SiMn 700 - 1000	FeMn slag 400 – 2500	
Electricity kWh/t	n.r	n.r.	2200 – 3000	1600 – 2000	3800 – 6000	
Potential energy by using coke kWh/t		8470 - 11165	3157 - 3465	1540 - 2310	3080 – 4620	
Total energy input kWh/t		8470 - 11165	5357 - 6465	3140 – 4310	6880 - 10620	

Notes:

(N 1) The consumption of raw materials normally contains recycled materials such as dusts and sludge's from the abatement system

(N 2) The consumption of water is dependant of the water processing equipment and varies from 20 to 40 m^3/t in open circuits and from 1.5 to 5 m^3/t in closed circuits

(N 3) Water consumption is associated to wet dedusting

BF = Blast Furnace EAF = Electric Arc Furnace n.a. =data not available n.r. = not relevant

Table 9.6: Consumption data for the production of manganese ore sinter, ferro-manganese and silico-manganese as specific input factors

The available information about the consumption of raw material and energy for the production of various special ferro-alloys are presented in the following table.

	FeNi alloys	FeV	FeMo (N 3)	FeTi	FeB
Metal oxides kg/t	n.a	1100 - 2000 (N 1)	n.a (N 3)	n.a.	n.a.
Electric energy kWh/t	1500	2200 - 2800	160 – 405	770	6000 – 11000
Gas m^3/t	120	n.r.	148 – 155 MJ/t	55	75
Water m^3/t	6.9	(N 2)	n.r.	n.m.	0.3
Quicklime kg/t	n.a	n.r	20 – 180	n.r.	n.r.
Fluorspar kg/t	n.r.	n.r.	0 – 30	n.r.	n.r.
Aluminium kg/t		800 - 1000	36 – 70	n.r.	n.r.
Metallic iron kg/t	n.a	100 - 150	23 – 210	(N 4)	n.a
Millscale kg/t	n.r.	n.r.	250 – 550	n.r.	n.a
Others kg/t	n.a	n.a	620 – 700 (FeSi)		n.a

Notes:

(N 1) The data presented contains the amount of V_2O_3 and V_2O_5

(N 2) The Consumption of water is very site specific and therefor not representative

(N 3) The consumption data for the production of FeMo are based on one tonne of molybdenum.

(N 4) The amount of metallic iron depends upon the alloy being made e.g. 70% FeTi contains 700 kg of Ti 300 kg of iron per t of alloy; whereas 40% FeTi contains 400 kg Ti and 600 kg iron per t of alloy.

n.a = data not available n.r = not relevant in this production process n.m. = not measured

Table 9.7: Consumption data for the production of special ferro-alloy as specific input factors

The process of roasting molybdenite concentrates is an autothermal process since the oxidation reaction is ignited. External energy in form of electricity will therefore only be needed for the mechanical operation of the multiple hearth furnaces. Natural gas is used to dry the concentrates and to ignite any flotation oil and elevate the temperature to the point where the exothermic reactions are ignited.

9.2.2 Emissions

9.2.2.1 Emissions to air

9.2.2.1.1 Dust and fume emissions

According to the raw material that is needed and the unit operations used, e. g. crushing, drying, sintering, smelting tapping and product handling the most important source of environmental input are dust and fume emissions. The following figure shows the potential emission points for dust and fume emissions from a ferroalloy producing plant.

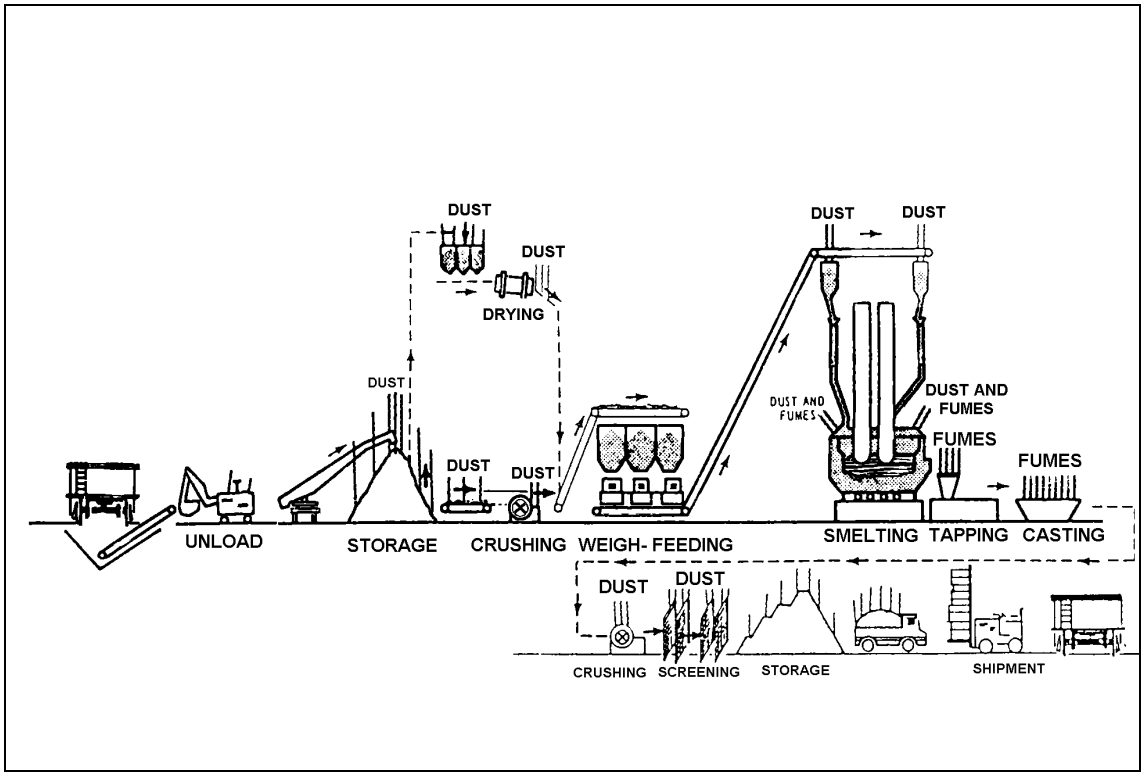


Figure 9.12: Ferroalloy production flow diagram showing potential points of air emissions [tm 35, ECE 1995]

Unloading and storage of raw material can generate dust when the material falls from one conveyor to another. Dust can also be produced if the conveyor is running to fast (i.e. more than 3.5 m/s). If a front–end loader is used dusting is seen during the transport distance.

The dust that is produced by the smelting process is collected by hoods or in case of a closed furnace by the furnace sealing directly and transferred to an abatement plant and de-dusted (e g. by a fabric filter or a wet scrubber). Scrubbing is used for closed furnaces.

Tapping off-gas consist of dust and fumes from oxygen lancing, dust from drilling, fumes from vaporised slugs if a tapping gun is used and fumes from all exposed metal and slag surfaces. These fumes that arises from tapping will mainly be oxides of the metals involved in the smelting process.

The following tables present the available emission data for the emission of dust by producing varies ferro-alloys.

Source	HC FeCr		MC FeCr		LC FeCr	
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
Raw material handling	0.01 0.02	f (N 2)	n.a	f (N 2)		f (N 2)
Drying	0.002 (Coke)	1 - 50	n.a	n.a	0.082 (Ore)	5
Crushing	0.002		n.a	n.a	0.003	3
Pelletising/sintering	0.01 - 0.02 /t pellets	1 - 15	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Sintering	0.2 – 0.5	1 – 30 (N 4)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Dosing station	0.01 - 0.02	1 – 30 (N 4)	n.a	n.a	0.024	5
Pre-heating	0.001 - 0.005	1 – 15 (N 4)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Smelting furnace	0.02 - 0.1 (N 1)	1 – 100 (N 4,5,6)	n.a	n.a	0.101	8
Tapping	(N 3)	5 – 12 (N 4)	n.a	n.a	(N 7)	(N 7)
Casting	(N 3)	5 – 12 (N 3)	n.a	n.a	0.2 – 0.4 (N 4)	3 - 15 (N 4)
Slag handling	n.m.	n.m.	n.a	n.a	0.04	10 -15
Product handling (crushing screening storage etc.)	0.02 - 0.05	r	n.a	n.a	n.a	n.a

Notes:

(N 1)` The Cr(VI) content of the furnace dust is between 5 – 100 ppm in the closed and between 1000 – 7000 ppm in the open furnace

(N 2) The amount of material loss caused by handling and storage of raw material is estimated to be less than 2%.

(N 3) Sampling of the ventilation air leaving the furnace building including tapping and casting area over long periods of time can give an indication of the average values. These show average dust concentrations between 5 and 12 mg/Nm^3 and total dust emissions amounting to 0.2 -– 0.6 kg/tonne of produced alloy.

(N 4) The present dust emissions are dependent on the furnace type and the used off-gas abatement technique. For instance bag house filters are achieving in many cases already less then 5 mg/Nm^3. Dust emissions from a sinter furnace by using a cascade wet scrubber are reported to be below 4 mg/Nm^3.

(N 5) This illustrated the range between good and pour performers.

(N 6) The furnace gas from a closed furnace is used as fuel after wet scrubbing The gas is flared only if a customer is temporarily not available.

(N 7) Included in source "smelting furnace"

n.a. = data not available n.r. = not relevant n.m. = not measured f = fugitive dust emissions
r = dust is recycled back into the process

Table: 9.8 Dust emissions by producing ferro-chrome based on one tonne of produced alloy

Source	FeSi		Si-metal and calcium-silicon	
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
Raw material handling	f (N 2)	f (N 2)	f (N 2)	f (N 2)
Drying of Woodchips	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Crushing	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Weighing dosing station	f	f	f	f
Smelting	0.1 - 2	1 - 20 (N 1)	0.1 – 1.5	1 - 20 (N 1)
Tapping	(N 3, 4)	(N 3) 5–12 (N 4)	(N 3, 4)	(N 3) 5–12 (N 4)
Casting	(N 4)	5 – 12 (N 4)	(N 4)	5 –12 f (N 4)
Refining	(N 3)	(N 3)	(N 3)	(N 3)
Product crushing	0.3 – 0.5	r	0.3 – 0.5	r.

Notes:

(N 1) Using a bag-house filter some plants are achieving dust emissions below 5 mg/Nm^3, corresponding to a cleaning grade of above 99.5%. The silica fume is collected in the filter as a by-product (Micro Silica).

(N 2) The amount of material loss caused by handling and storage of raw material is estimated to be less than 0.2%.

(N 3) If the fume and dust from the tapping area is collected and cleaned in the bag-house the dust emissions are in the same range than the concentration of dust emissions from the smelting furnace.

(N 4) Sampling of the ventilation air leaving the furnace building including tapping and casting area over long periods of time can give an indication of the average values. These show average dust concentrations between 5 and 12 mg/Nm^3 and total dust emissions amounting to 0.2 -– 0.6 kg/tonne of produced alloy

n.a. =data not available n.r. = not relevant n.m. = not measured f = fugitive dust emissions
r = dust is recycled back into the process

Table 9.9: Dust emissions by producing ferro-silicon and silicon-metal based on one tonne of produced alloys

Source	HC FeMn				MC and LC FeMn		Silico-manganese	
	BF		EAF		kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3				
Raw material handling	f	f	f	f	f	f	f	f
Weighing dosing station	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Smelting	n.a.	1 - 10	0.1 - 0.4	5 - 60 (N 3)	n.a.	< 25	0.1 - 0.4	5–60 (N 1) (N 3) 1 - 30(N 2)
Tapping	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Casting	n.a.	n.a. n.a.	0.05 - 0.1	n.a.	0.05 - 0.1	n.a.	n.a.	n.a.
Refining	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Product crushing	0.1 - 0.3	r	0.1 - 0.3	r	0.1 - 0.3	r	n.a.	r
Waste heat boiler	n.a.	1 - 10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Electricity production	n.a.	1 - 10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.

Notes:

(N 1) Dust emissions from an closed sealed furnace with an venturi scrubber

(N 2) Dust emissions from an open furnace

(N 3) If the de-dusting of the off-gases from a closed sealed furnace takes place in a cascaded wet scrubber dust emissions below 10 - 20 mg/Nm^3 are achieved. Some plants that are operating semi-closed furnaces using bag houses for de-dusting are achieving dust emissions below 5 mg/Nm^3

BF = Blast Furnace EAF = Electric Arc Furnace

n.a. = data not available n.r. = not relevant f = fugitive dust emissions

r = dust is recycled back into the process.

Table 9.10: Dust emissions by producing ferro-manganese and silico-manganese based on one tonne of produced alloy

	Fe Ni	FeV	FeMo	FeTi	FeB	Molybdenite roasting
Source	**mg/Nm^3**	**mg/Nm^3**	**mg/Nm^3**	**mg/Nm^3**	**mg/Nm^3**	**mg/Nm^3**
Raw material handling	1 – 15	< 5	0.5 - 2	1 – 15	1 – 15	1 – 15
Raw material drying	1 – 15	n.r.	4 - 17	1 – 15	1 - 10	n.r.
Crushing		n.r.	1 - 5			n.r.
Pelletising		n.r.	n.r.			n.r
Sintering/ Roasting	< 1 (N 2)	n.r.	n.a.			1 – 15
Dosing		n.r..	1			n.m.
Pre-heating		n.r.	n.r.			n.r.
Smelting	1 - 15	< 5	1 - 30	1 – 15	1 - 10	n.r.
Tipping/Tapping	n.a.		5 - 15 (N 1)	n.a.	n.a.	n.r.
Casting				n.a.	n.a.	n.r.
Slag handling	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.r.
Product crushing	1 - 15	< 5	0.5 - 5	n.a.	n.a.	n.m.

Notes:

(N 1) Emissions are estimated from the roof exhaust fans

(N 2) Data is due for the production of secondary FeNi where a modern membrane bag filter is used. The presented figure gives the amount of Ni-oxide as part of the emitted dust from the rotary kiln.

n.a. = data not available n.r. = not relevant n.m = not measured f = fugitive dust emissions r = dust is recycled back into the process

Table 9.11: Dust emissions to air (after abatement) by producing ferro-alloys

9.2.2.1.2 Other emissions to air

The most important pollutants from the production of ferro-alloys beside dust are SO_2, NOx, CO-gas CO_2, HF, poly cyclic aromatic hydrocarbon (PAH), volatile organic compounds (VOCs) and heavy metals (trace metals). The formation of dioxins in the combustion zone and in the cooling part of the off-gas treatment system (de-novo synthesis) may be possible. The emissions can escape the process either as stack emissions or as fugitive emissions depending on the age of the plant and the used technology. Stack emissions are normally monitored continuously or periodically and reported by on-site staff or off-site consultants to the competent authorities.

In the carbo-thermic process only the fixed carbon content is used as a reductant, that means the content what is left when volatile matters ashes and moisture are deducted. The volatile matter consists mainly of hydrocarbons, do not take part in the reaction but leaves the furnace together with the CO when the furnace is closed or burns near the surface in a semi-closed or open furnace. In both cases the energy content in the volatile matters is utilised.

The sulphur content in metallurgical coke varies between 0.4 and 1.0%. 60 – 85% of the sulphur remains in the slag and about 5% escapes the furnace as SO_2. The production of silicon alloys requires different reducing agents like coal, coke, petrol-coke and charcoal. This material contains different amounts of sulphur, typical variations are between 0.5-and 3%. In the silicon alloy production, which is almost slag free, nearly all sulphur escapes the furnace as SO_2 or as bounded sulphur to the micro-silica. By using a reducing agent or a mixture of different carbon sources, which contains in total a high sulphur content of about 2 - 3%, higher SO_2 emissions may occur.

The off-gas generated by roasting molybdenite concentrates contains large amounts of SO_2 that is normally cleaned in a desulphurisation plant producing sulphuric acid. Detailed information on desulphurisation plants is given in Chapter 2 of this document. The tail-gas from the desulphurisation plant of a molybdenite roaster contains SO_2 since the conversion for SO_2 into SO_3 will hardly be 100%. The off-gas contains also a certain amount of sulphuric acid mist as well as some SO_3.

Heavy metals are carried into the process as trace elements in the raw material. The metals with boiling points below the process temperature will escape as gases in form of metal vapour, which partly condenses and oxidises to form part of the dust from the smelting furnace. Even after tapping and especially during refining the temperature of the molten metal and slag are high enough to allow vaporisation of components both from the metal and from the slag. The fumes arising from this evaporation evolves the whole time, from start of tapping until casting is finished. Even after the ladle is emptied, some fumes may evolve from the metal scull. During tapping most of the fumes are collected and cleaned, trough the tapping fume collection.

Depending of the type of ore that is used, mercury may be emitted to air. One plant producing SiMn has been reported to have high mercury-emissions due to a high mercury content in the raw material. Other producers of FeMn and /or SiMn may use the same raw material with a higher mercury content. Therefore control of mercury-input in the furnace and control of subsequent mercury-output of the processes is advisable, if such raw materials are used. In this case the raw material needs a pre-treatment to remove the mercury otherwise the mercury has to be removed from the furnace off-gas by using a mercury-removal step.

In the production of FeMo, fluorspar may be used to improve slag and metal separation. Fluorspar is a calcium fluoride ore that is used as a flux and lowers the melting point and the viscosity of the slag resulting in an enhanced fluidity of the slag. Additionally, when mixed with lime, it reduces the phosphorus and sulphur content of the metal. Lower melting points favour the metal-slag separation, since the slag remains a longer time liquid during the cooling. This effect together with the reduced viscosity makes it possible for small dispersed droplets to sink, coagulate in the metal phase at the bottom. However, the use of fluorspar as a fluxing agent

results in emissions of fluorides within the range of 150 to-260 mg/Nm^3. According to the bio-toxic nature of fluoride the use of fluorspar should be minimised as far as possible.

Table 9.12 below presents some figures of recently measured emissions to air by producing bulk ferro-alloys.

	FeCr				FeSi		Si-metal		FeMn						Silico-manganese	
	HC FeCr		MC and LC FeCr						HC FeMn				MC and LC FeMn			
									BF		EAF					
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
SO_2	0.2 - 3.0	n.a.	n.r.	n.r.	20 (N 7)	230.	12 - 18	100 - 160	1 - 1.5	n.a.	0.002 - 0.1	n.a.	n. a.	n.a.	0.002 - 0.1	n.a.
CO	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	traces	traces	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CO_2	1200 – 2000 (N 1)	n.a.	110 (N 3)	n.a.	4240- (N 4)	55 g/Nm^3	6500 (N 4)	55 g/Nm^3 .	4000 - 4500	n.a.	1200 - 1500	n.a.	1560 - 2340 (N 5)	n.a.	1100 - 1800	n.a.
NOx	0.5 - 1.5	n.a.	n.m.	n.m.	15	170	10 - 13	80 - 110.	1	n.a.	n. a.	n.a.	n.a.	n.a.	n. a.	n.a.
HF	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
PCDD/F	0.2 g/a (N 2)	n.a.	n.m.	n.m.	5µg/t (N 8)	n.a.	3µg/t (N 8)	n.a.	n. a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		n. a.	
Heavy metals	Cr (in the dust) 1 - 15% CrVI 0.1 - 0.3% (N 6)	n.a.	Cr < 0.01 Cr^{6+} < 0.002	n.a.	n.a.	0.78 µgHg/Nm^3 (N 8)	n.a.	0.131 µgHg/Nm^3 (N 8)	Hg (n.a.)	n.a.	Hg (n.a.)	n.a.	n.a.	n.a.	Hg (0 - 0.002)	n.a.
PAH	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	0.0015 (N 8)	0.02	0.003 (N 8)	0.02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VOC	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	0.045 (N 8)	0.9	0.13 (N 8)	0.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cyanides	0.02 - 0.05	n.a.	n.a.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Notes

(N 1) The emissions of CO_2 include total emissions from the pre-treatment smelting and post furnace processes. The external use of the CO-gas from the smelting furnace reduces the local emissions from the FeCr plant only

(N-2) The yearly amount of dioxin emissions is only due for a sinter furnace. Dioxins from one sinter furnace have been measured to 1.5-4 g/a This data is however limited and needs further investigation.

(N 3) The emissions are due to 80 kg/t for natural gas fired of dryer, ladle heating etc. and 30 kg/t form the electrode pastes that is consumed.

(N-4) This CO_2 data contains the amount of fossil as well as the amount of biological CO_2.

(N 5) This CO_2 data is due for the silico-thermic production of LC FeMn. The CO_2 emissions by producing MC FeMn from HC FeMn are about 100-500 kg/t of alloy.

(N 6) The amount of Cr VI in the dust is emitted from a semi closed furnace; cyanides = 0.2 - 0.05 from a closed furnace.

(N 7) The high value correspond to a production of high purity FeSi. in which a great quantity of petrol coke is used

(N 8) Results from comprehensive 24 h surveys of air emissions from the production of FeSi 75 and high purity Si-metal. In this case it should be noted, that the data are based on relatively short measuring periods at two specific plants, and should not be taken as general for the industry. More measurements are planed within the industry.

: n.a. = data not available n.r. = not relevant n. m. = not measured

Table 9.12: Emissions to air (after abatement) by producing bulk ferro-alloys

The major emissions to air by producing primary ferro-nickel are listed in the table shown below.

Operation	Emissions to air									
	Dust/Fume			Gases						
	Total	Ni	Others	SO_2	CO_2	CO	NO_X	H_2S	$Ni(CO)_4$	others
Ore crushing	HL	LL	-	-	-	-	-	-	-	-
Drying	HL	HL	-	LL	ML	LL		-	-	-
Roasting	HL	HL	-	HL	ML	LL	LL	-	-	-
Reductive calcination	HL	LL	-	LL	ML	LL	LL	-	-	-
Smelting	HL	LL	-	-	ML	ML	LL	-	-	-
Converting	HL	ML	SiO_2	-	ML	LL	LL	-	-	-
Pouring	HL	LL	-	-	-	-	-	-	-	-

VL Very low level LL Low level - Absent
ML Medium level HL High level

Table 9.13: Emissions to air from Ferro-nickel
[tm 109, UNEP 1993]

Emission concentration figures for the production of ferro-alloys recovered from steel mill residues in a submerged electric arc furnace are presented below.

Pollutants	Concentrations (gas and particles) mg/Nm^3
Dust	2 - 5
$S0_2$	< 100
CN	0.002 - 0.006
HC	< 50
F	0.1 - 1.5
Cd	< 0.001
Cd +Hg + Ti	< 0.1
As	< 0.003
Se	< 0.002
Te	< 0.002
Zn	0.02 - 0.05
Pb	< 0.005
CO_2	1.2 – 1.5 t/t of alloy

Table 9.14: Emission concentration figures by producing secondary ferro-alloys

9.2.2.2 Emissions of noise and vibrations

The heavy machinery such as crushers and large fans used in the ferro-alloy production can give rise to emissions of noise and vibration. Also the mechanical scull releasing from the ladles may be a source of noise.

9.2.2.3 Emission to water

For the production of ferro-alloys the emissions to water are very dependent on the process for instance the abatement system and the type of wastewater treatment used. There exist a variety of different water collection and wastewater treatment systems in the ferro-alloy industry. Some

plants use a central wastewater treatment plant in which water from different production processes as well as surface run-off water will be cleaned together. Other facilities are using a separate treatment system for rainwater and special treatment processes for the different process wastewater streams. The main water pollutants are suspended solids and metal compounds. The wastewater is treated in order to remove dissolved metals and solids and is recycled or reused as much as possible in the process. The possible wastewater streams are:

- Surface run-off and drainage water
- Waste water from wet scrubbers
- Waste water from slag and metal granulation
- Cooling water

The contaminated water is normally led to a thickener or a settling pond to settle out the suspended solids. Precipitation steps are often used to remove metal compounds from the water. In special cases for instance by cleaning scrubbing water from a molybdenite roasting furnace ion exchangers are used to remove metal compounds such as selenium and rhenium from the scrubbing water.

The particles mostly consist of very fine particles, it may therefore be necessary to add flocculent to assist settling in thickeners. After the treatment in a thickener or a settling pond the suspended solids are usually below 20 mg/litre, which allows reuse in scrubbers as cooling water or as process water for other purposes.

By the production of FeCr in a closed furnace typical emissions to water, based on one tonne of produced FeCr, will be for suspended solids in the range of 5 – 10 g with a total Cr-quantity of 10 - 20 mg and a PAH quantity of 0.3 – 1g. The process water treatment includes in this case a lamella thickener, vacuum filters, a sand and carbon filter. If a thickener, slag granulation and settling ponds are used emissions of suspended solids will correspondingly be 75 – 150g with a total amount of Cr at about 5g, zinc 3 – 7g and cyanide in the range of 1 – 3g/tonne of FeCr. For the production of LC FeCr is has been reported that the amount of Cr discharged in the wastewater is less then 0.3 g/tonne of product. PAH emissions to water after abatement for the production of FeMn have been reported to be in the range of 0.05 – 0.2 g/t FeMn.

The scrubber system's contaminated wastewater from an alloy recovery plant is cleaned in a separate wastewater treatment plant in which may also rainwater from the site is cleaned. The partly oxidised particles contained in the water are concentrated in a thickener and in a later step separated from free water in two filter presses. The resulting filter cake with 20 - 25% moisture consists of the following main constituents:

ZnO	30 - 40%
SiO_2	10 - 15%
CaO	5 - 15%
FeO	5 - 7%
PbO	3-5%
Hg	0.001%

The amount of dry cake generated is 200-400 kg/tonne of alloy.

This filter cake is shipped in regular intervals for zinc and lead recycling either to ISP (Imperial Smelting Process) or Waeltz process.

Due to the necessity to control the salt concentration in the wastewater, the bleed off from the scrubber system's circulating water, approx. 0.5 - 2 m^3/tonne off recovered ferro-alloys is cleaned in several steps.

- Cyanide removal
- Reduction of Cr_6+ to Cr_3+
- Precipitation of metal hydroxides at high pH together with oxidisation of cyanides
- Precipitation of fluoride and cleaning the water from particles in a sand filter

The wastewater treatment results in emissions to water, which are presented blow.

	As	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Hg	F	N	CN
g/t	0.002	0.02 - 0.06	0.03 - 0.08	0.06 - 0.16	0.03 - 0.08	0.006 - 0.03	0.006 - 0.03	0 - 0.005	9.0 - 28.0	12 - 64	0 - 0.08

Table 9.15: Emissions to water by recovering ferro-alloys from steel mill residues by using the plasmadust process with a wet scrubber as the used abatement technique

Data reported for a wastewater treatment plant for a molybdenite roaster is presented in the following table.

H_2SO_4 kg	HF kg	Mo mg	Bi mg	Pb mg	Cu mg	Zn mg	Sn mg	COD mg	Re mg	As` mg	Se mg
32.9	0.3	25.9	0.03	0.29	0.05	1.72	0.03	0.42	7.10	0.26	0.29
Notes: Elements based on 1 tonne Mo produced as molybdenum trioxide											

Table 9.16: Emissions to water by roasting molybdenite

9.2.2.4 By-products, process residues and wastes

The production of ferro-alloys is related to the generation of a number of by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are filter dusts, sludge from wet scrubbers, slag form the smelting process, used furnace linings and packaging material like drums or big-bags. These residues are partly sold as by-products, recycled to the process or in cases of wastes without economic utility transported to a deposit or a landfill. The amount of slag and filter dust or sludge generated per tonne of produced ferro-alloy and their possibilities of valorisation are shown in the next tables.

Ferro-alloy		Slag/t of alloy	Analytical composition	Recycling, reuse and discharge
FeCr	**HC FeCr**	1.0 - .17 t/t	Mainly mixture of spinel. MgO, Al_20_3, forsterite, 2MgO , SiO_2 and Cr_2O_3 (3 – 15%)The slag is chemically very stable	• Crushed lump and granulated slag are used as building material and road construction materials • Slag can be used also as a sand blasting grid, and for the production of refractory castables
	MC FeCr	n.a.	n.a.	
	LC FeCr	1 t/t	CaO 44 - 45% SiO_2 23–33% MgO 9 - 13% Al_20_3 5 - 9% Cr_2O_3 2.5 - 6.5% FeO 0.6 - 1.2%	• The slag will be landfill
Alloy recovery from steel mill residues		0.4 - 1.2 t/t	CaO 25 - 40% SiO_2 35 - 50% MgO 3 - 15% Al_20_3 12 - 18% Cr_2O_3 < 3% Fe_2O_3 < 2%	• The low basicity of slag (0.7 to 0.8) insures the formation of stable silicates, which are non-leachable. The slag is used in various construction applications.
Silicon-metal FeSi		20 – 30 kg/t	Si or FeSi 20 - 30% SiO_2 5 – 20% SiC 20 –40% CaO 25 – 40% Al_2O_3 3 – 35%	• The production of silicon metal and FeSi is almost a slag free process (small amounts of quartz are transformed into slag, < 1%). The slag will go to a landfill. • During refining of silicon-metal and FeSi, some small amounts of refining slag is produced The slag will go to landfill.
Calcium-silicon		0.4 – 0.6 t/t	SiO_2 10 – 20% SiC 15 –25% CaO 50 – 60% Al_2O_3 5 – 10% CaC_2 3 – 8%	• All the slag is recycled to the furnace
FeMn	**HC FeMn**	Blast furnace 0.4 - 0.8 t/t	n.a.	• Standard exhausted slag (low content of MnO) from a blast furnace is used as a construction material • Rich slag from a blast furnace (high content of MnO) is sold as raw material for the production of silico-manganese
		Electric arc furnace 0.4 –0.8 t/t	n.a.	• Standard exhausted slag (low content of MnO) is used as a construction material • Rich slag (high content of MnO) is sold as raw material for the production of silico-manganese
	MC FeMn	1.6 - 1.9 t/t	n.a.	• The slag is used as raw material in the production of silico-manganese
	LC FeMn	1.6 - 1.9 t/t	n.a.	• The slag is used as raw material in the production of silico-manganese
SiMn		0.9 - 2.2 t/t	n.a.	• Slag is used as a construction material
FeNi		n.a.	n.a.	
FeV		2.6 - 3 t/t	n.a.	• Slag is sold as secondary raw material to the process industry e.g. for the production of refractories.
FeMo		1.5 - 2 t/t (N 1)	n.a.	• Depending on the composition the slag is sold for further processing or deposited in a landfill
FeW, FeTi, FeB		n.a.	n.a.	
FeNb		1.9 t/t	n.a.	
Notes: (N 1) Slag/tonne of alloy for Fe Mo includes the weight of sand that is attached to the slag.				

Table 9.17: Generation, recycling, reuse and discharge of ferro-alloy slag

Ferro-alloy		Dust or sludge/t of alloy	Recycling, reuse and discharge
FeCr	**HC FeCr**	20 - 80 kg/t (N 1)	• The dust from the furnace will be landfill • The dust from crushing and screening is remelted in the furnace, or in used in the stainless steel production • The dust from the raw material transport systems, coke drying, agglomeration and dosing station can be recycled back into the processes • Sludge from wet scrubber will contain PAH and heavy metals and need to be discharged on a hazardous waste landfill • About 8 - 10 kg/t of coarser dust with high chromium content that is collected in a waste heat-boiler alter a semi-closed furnace can easily recirculated to the furnace after agglomeration
	MC FeCr	n.a.	
	LC FeCr	70 kg/t	• The dust is recycled back to the smelting furnace
Alloy recovery from steel mill residues		100 - 500 kg/t.	• The furnace dust is high in ZnO (20 - 60%) and PbO (2 - 6%). It is pelletised and recycled by the Zn industry (I.F. smelter, or by using the Waelz process as an intermediate concentration step. • Sludge from wet scrubber will contain PAH and heavy metals and need to be discharged on a hazardous waste landfill
FeSi		200 - 300 kg/t	• Silica fume (micro silica) is collected in the bag filter and sold as a by-product. Micro silica is used as a cement additive, which increase the strength of the concrete and led to a very smooth surface that prevents the concrete from water infiltration.
Silicon-metal		300 - 400 kg/t	
FeMn	**HC FeMn**	Blast furnace 100 - 300 kg/t	• The coarse part of the dust that is relatively rich in manganese is agglomerated and recycled to the furnace or used as raw material for the production of silico-manganese in an electric arc furnace. • The fine dust can sometimes be valued in other industries or is discharged to a landfill • Sludge from wet scrubber will contain PAH and heavy metals and need to be discharged on a hazardous waste landfill
		EAF 30 - 50 kg/t	• Dust and sludge is recycled, valued in other industries or discharged to a landfill • Sludge from wet scrubber will contain PAH and heavy metals and need to be discharged on a hazardous waste landfill
	MC FeMn	EAF 30 - 50 kg/t	• Dust and sludge is recycled, valued in other industries or discharged to a landfill
	LC FeMn	EAF 30 - 50 kg/t	• Dust and sludge is recycled, valued in other industries or discharged to a landfill
SiMn		30 - 50 kg/t	• Dust and sludge is recycled, valued in other industries or discharged to a landfill • Sludge from wet scrubber will contain PAH and heavy metals and need to be discharged on a hazardous waste landfill
FeNi		n.a.	
FeV		n.a.	• Dust is recycled to the smelting process or partly be discharged to a landfill
Molybdenite roasting		n.a.	• The off-gas leaving the roaster contains dust up to 15% of the concentrate feed. • Most of the dust and sludge from the off-gas cleaning is recycled to the concentrate feed.
FeMo		n.a.	• Dust is recycled to the smelting process or partly be discharged to special waste disposal
FeW, FeTi, FeB, FeNb		n.a.	• Dust from the furnace is discharged to a landfill except for some FeNb

Notes:
(N 1) The composition of the dust or sludge varies depending on the used smelting furnace and the raw materials.
(N 2) In dust from a semi-closed ferro-chrome furnace a Cr VI content of 0.1 0.3% has been detected

Table 9.18: Generation, recycling, reuse and discharge of dust and sludge from the air abatement system

9.2.3 Energy recovery

The production of ferro-alloys is a high energy consuming process, because high temperatures are needed for the reduction of metal oxides and smelting. Factors affecting the energy consumption are among other things the quality of raw material and their pre-treatment before smelting, the utilisation of reaction energies and the heat content of the processes. The energy used in the process can be supplied as electrical energy or fossil fuel in form of coal, coke charcoal or sometimes natural gas. The supplied energy either in a blast furnace or in an electric arc furnace is transformed into chemical energy formed by the reduction process as well as off gas energy (CO rich gas) and heat.
The off-gas energy is mainly represented as process heat in case of a semi-closed furnace or by the content of CO, CH_4 and H_2 when a closed furnace is used. The process-gases are produced in the smelting process if carbon is used as a reducing agent. The CO can be utilised as a secondary fuel and transferred by means of pipelines within the plant area like any other fuel gas. It can be used by direct burning for instance in the sinter-furnace and for drying or pre-heating the furnace charge as well as for energy recovery in form of hot water, steam and/or electricity.

By producing HC FeMn in a blast furnace the CO rich top gas will be de-dusted and partly be used to heat up the hot stoves. The excess gas is burned in an adjacent power plant to produce superheated steam and subsequently electrical energy in a back-pressure turbine.

The energy flow diagram below shows the energy flow in a 10 MW submerged electric arc furnace for the production of silicon-metal.

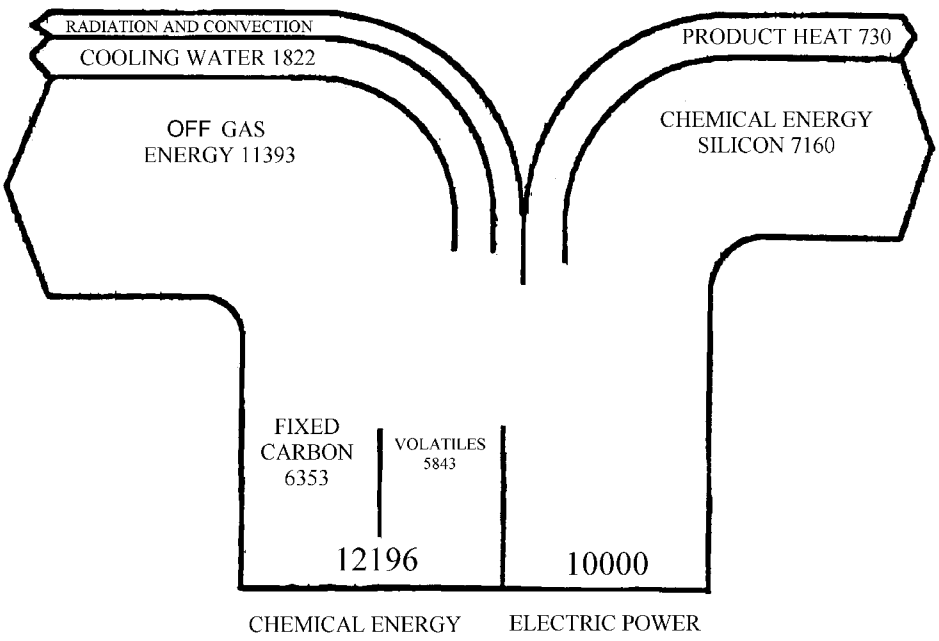


Figure 9.13: Energy flow in a 10 MW silicon furnace
[tm 152, A. Schei, J.K.Tuset, H. Tveit 1998]

If a semi-closed submerged electric arc furnace is used for the production of FeCr, FeSi, silicon-metal, SiMn or FeMn, the CO gas from the smelting process burns in air thus creating a hot off-

gas. Therefore the semi-closed furnaces are sometimes equipped with a waste heat boiler as an integrated energy recovery system. The waste heat boiler generates superheated steam that can be sold to neighbouring mills or used for electricity production in a back-pressure turbine.

During the production FeCr, FeMn or SiMn in a closed electric arc furnace the off-gas contains a very high percentage of CO, which is collected without being burned above the charge surface. This CO is a high quality fuel that is favourably being used for electricity production or supplied to a neighbouring industrial plant as a secondary fuel or as a synthesis gas that serves as a raw material in chemical processes. A typical composition of a CO rich gas, formed in a closed furnace producing HC FeCr, contains of 75 – 90% CO, 2 – 15% H_2, 2 – 10% CO_2, 2 – 5% N_2 and < 5% of H_2O.

The next tables give an overview about the different possibilities of energy recovery and the use of the recovered energy.

Ferro-alloy	Number of plants	Electrical energy used [GWh/a]	Possible recovery [GWh/a]			Actual recovery [GWh/a		
			Electrical energy	Thermal energy	Total	Electrical energy	Thermal energy	Total
FeCr	1	360		140	140			
FeSi	9	4940	856	1024	1880	115	183	298
Si-metal	3	1250	163	215	378		1	1
FeMn SiMn	3 (N 1)	1850	80	550	630	80	216	296
Total	16	8400	1099	1929	3028	195	400	595 (N 2)

Notes: Energy recovery data of 16 Norwegian ferro-alloy plants. [tm 159, INFACON 7, 1995]

(N 1) Gas is partly used as fuel or synthetic gas
(N 2) From the reported 16 ferro-alloy plants in 1989 energy has been recovered by 8 plants

Table 9.19: Overview of energy recovery in the Norwegian ferro-alloys industry in 1989 [tm 159, INFACON 7, 1995]

Ferro-alloy	HC FeCr		HC FeMn			SiMn		FeSi	Si
Furnace type	**Semi-closed EAF**	**Closed EAF**	**Blast furnace**	**Semi-closed EAF**	**Closed EAF**	**Semi-closed EAF**	**Closed EAF**	**Semi-closed EAF**	**Semi-closed EAF**
Drying	■	■		■	■		■		
Ladle heating		■			■		■		
Sintering		■			■		■		
Pre-heating	■	■	■ Hot stoves		■		■		
Hot water	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Steam	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Electricity	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Neighbouring mills		■			■		■		■

Remark:
Energy recovery is not always be used, because local conditions for instance local prices of energy, periods of production and the absence of possible customers should be taken into account.

Table 9.20: Energy reuse by producing bulk ferro-alloys

9.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflusst die Art, wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

9.3.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die Rohstoffe zur Erzeugung von Ferrolegierungen sind hauptsächlich Erze, Konzentrate, Reduktionsmittel, feste Brennstoffe und Additive. Die Hauptumweltauswirkungen durch die Lagerung und den Umschlag dieser Stoffe sind diffuse Staubemissionen und Verschmutzungen des Oberflächenwassers und des Bodens durch Regenwasserauswaschungen.

Um Verunreinigungen zu verhindern, werden die Rohstoffe bevorzugt auf befestigten Oberflächen gelagert. Die Lagerung findet in Räumen oder im Freien statt, je nach Staubneigung und den chemischen Eigenschaften des Materials. Um die Materialien rein zu halten, kann der Lagerbereich in unterschiedliche Lagerbereiche aufgeteilt sein. Trockenes, feinkörniges Material sollte in Räumen gelagert und gehandhabt werden. Geschlossene Silos, Bunker und Behälter werden eingesetzt, um diffuse Emissionen in die Umwelt und am Arbeitsplatz zu vermeiden. Starke Staubbildung kann auch durch ein Besprühen des trockenen, feinen Materials mit Wasser verhindert werden.

Für den Umschlag feiner, staubender Materialien werden geschlossene Förder- und Transporteinrichtungen eingesetzt. Dabei wird an staubenden Übergabestellen eine Absaugungs- und Filtrationseinrichtung eingesetzt. Die staubhaltige Luft aus den Silos, geschlossenen Fördereinrichtungen und Chargiersystemen wird durch Gewebefilter gereinigt. Dies kann durch Messung des Druckverlustes überwacht werden, um den Reinigungsvorgang zu steuern. In einigen Anlagen werden Brecher oder Agglomerationseinrichtungen eingesetzt, um die gewünschte Größe des Beschickungsmaterials sicherzustellen. Gewebefilter reinigen die abgesaugte Luft der Brecher und Agglomerationseinrichtungen. Nasse Feinzerkleinerungs-, Filtrierungs- und Pelletiersysteme sind ebenfalls geeignet, eine Staubfreisetzung zu verhindern. In diesen Fällen wird das Wasser recycelt. Brecher werden so aufgestellt, das Lärm und Erschütterungen minimiert werden. Der abgeschiedene Staub wird dem Chargiersystem zugeführt, was eine zusätzliche Agglomerationsstufe erforderlich machen kann.

9.3.2 Vorbehandlungstechniken

Hoch angereicherte Erze, insbesondere zur Erzeugung von FeCr, sind allgemein nicht als stückiges Material verfügbar. Es ist deshalb weltweite Praxis, niedrig konzentrierte Erze durch nasse Feinzerkleinerung und nasse gravimetrische Verfahren (Sedimentationstrennung, Schüttel-Waschen, Spiral-Waschen, Waschtische etc.) aufzukonzentrieren, wobei Gangart entfernt und z.B. der Cr_2O_3 Gehalt erhöht wird. Mit den meisten dieser Methoden, erzielt man ein feinkörniges, hochangereichertes Produkt, das durch Filter entwässert werden muss und anschließend vor dem Schmelzen durch Brikettierung, Sintern oder Pelletieren/Sintern agglomeriert werden muss.

Die Reduzierbarkeit einzelner Erze ist sehr unterschiedlich. Allgemein lässt sich für die Erzeugung von FeCr sagen, dass podiformes Erz einfacher als schichtförmiges (stratiformes) Erz zu reduzieren ist. Aus diesem Grund erzielt man mit podiformen Erzen häufig eine

Chromausbeute von über 90%, während mit einigen stratiformen Erzen weniger als 80% Ausbeute mit konventionellen Verarbeitungswegen erreicht wird. Dies gilt z.B. für südafrikanische Erze. Mit dem DC-Plasmaprozess wird eine Ausbeute von über 90% erreicht. Dies gleicht den höheren elektrischen Energieverbrauch aus, der erforderlich ist, um eine schnellere Reduktion zu erreichen. Ein andere Möglichkeit die Reduktionsrate stratiformen Erzes zu verbessern, ist die Reaktionsoberfläche zu erhöhen. Dies kann durch Feinzerkleinern der Erze und Pelletierung/Sintern geschehen. Für podiforme Erze sind die Steigerungen der Ausbeute durch diese alternativen Prozesse von geringerer Bedeutung.

Primärrohstoffe wie Koks oder Sekundärrohstoffe wie Titanrücklaufmaterial und Metallschrott müssen vor dem Einsatz im Prozess getrocknet werden. In einigen Fällen ist das Trocknen des Kokses wichtig, um Feuchtigkeit zu entfernen. Dies hängt vom Klima, Schnee und Eis ab.

BEISPIEL 9.01 TROCKNEN VON KOKS IN EINEM SCHACHTOFEN

Beschreibung: - Ein Schachtofen wird bei der Ferrochromerzeugung zur Trocknung von Koks eingesetzt. Der Ofen wird mit CO-reichem Abgas aus dem Schmelzprozess als Brennstoff betrieben. Als Abgasreinigungseinrichtung kann ein Gewebefilter oder auch ein Nass-Abscheider eingesetzt werden.

Hauptumweltnutzen: - Ein Schachtofen erzeugt wenig Staub und Abrieb. Durch den Einsatz von CO-reichem Abgas als Brennstoff wird der Gesamtenergieverbrauch des Prozesses reduziert. Der Energiebeitrag des CO beträgt 550 - 700 MJ

Betriebsdaten: - .Nicht verfügbar

Medienübergreifende Effekte: - Durch den Einsatz von CO-reichem Gas als Brennstoff reduziert sich der Verbrauch anderer natürlicher Feuerungsbrennstoffe.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Für alle neuen und bestehenden Anlagen mit nassgelöschtem Koks. Der Einsatz von CO-reichem Abgas ist nur bei geschlossenen Öfen möglich.

Referenzliteratur: - [tm 141, Finland 1998]

Metallschrott, Rücklaufmaterialien, und Metallspäne müssen in einigen Fällen von Öl und Schneidflüssigkeiten befreit werden. Dies kann in einem Drehrohrofen geschehen. Das folgende Beispiel zeigt eine Titan-Metallspäne-Entfettungsanlage, wie sie bei der Erzeugung von sekundärem Ferro-Titan eingesetzt wird.

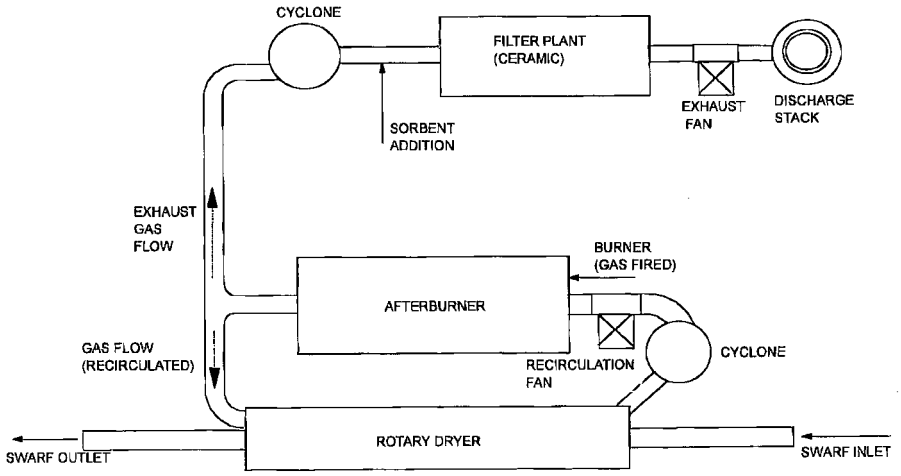
BEISPIEL 9.02 ENTFETTUNG VON TITAN-METALLSPÄNEN ZUR PRODUKTION VON FERRO-TITAN

Beschreibung: - Das Entfettungssystem entfernt Öl und Wasser von dem Titan-Rücklaufmaterial und Metallspänen, damit diese sicher in einem Elektroinduktionsofen eingeschmolzen werden können.

Metallspäne werden in einem Drehrohrtrockner entfettet (errichtet 1993), der dafür ausgelegt ist, die Metallspäne in einem Abgasstrom aus rezirkulierten Verbrennungsabgasen einer Nachverbrennungsanlage zu verteilen. Das Material wird durch eine Bandfördereinrichtung in die Entfettungseinrichtung gefördert und nach dem Entfetten in einem Trichter gesammelt, um es dann dem Einschmelzvorgang zuzuführen.

Durch Entlüftungskanale werden die ölhaltigen Abgase aus dem Trockner einem Zyklon, zur Abscheidung von Staub und anderen Austrägen, zugeführt. Die Abgase passieren dann eine Nachverbrennung, die durch einen gasbefeuerten Brenner erhitzt wird. Der Nachbrenner ist so

ausgelegt, dass die Öldämpfe vollständig verbrannt werden [z.B. Zerstörung flüchtiger organischer Verbindungen durch thermische Oxidation]. Verbrennungsabgase werden entweder in den Trockner zurückgeführt oder in einen zweiten Zyklon geleitet. Lüftungsklappen steuern den Anteil an rezirkuliertem Abgas. Aus dem Zyklon gelangt das Abgas in die Filtrationsanlage (errichtet 1998). Ein Sorptionsmittel [Natriumbicarbonatpulver] wird vor der Filtereinheit in den Lüftungskanal eingedüst, um die ggf. vorhandenen sauren Gasbestandteile zu neutralisieren und Korrosionsschäden an der Filtereinrichtung zu verhindern. Die maximale Eintrittstemperatur in die Filter liegt bei 350 ºC. Der Filter wird mit einem Volumenstrom von ca. 7000 Nm^3/h [bei 350 ºC] beaufschlagt und enthält 576 keramische Filter. Die Filter sind röhrenförmig und werden aus Calciumsilikat oder Aluminiumoxidsilikat hergestellt. Der Abreinigungszyklus wird vollautomatisch gesteuert. Die Abreingung erfolgt durch ein pulsierendes Gegenstromsystem. Die Partikelemissionen aus dem Kamin werden kontinuierlich gemessen. Jede Überschreitung eines festgelegten Wertes löst einen Alarm aus. Die Anlage zur Abdampfung von Ölen wird mit Staubemissionskonzentrationen unter 5 mg/Nm^3 betrieben.



Afterburner-Nachbrenner; Burner (Gas Fired)-Brenner (gasbefeuert); Cyclone-Zyklon; Discharge Stack-Abgaskamin; Exhaust Fan-Abgasgebläse; Exhaust Gas-Flow Abgasstrom; Filter Plant (Ceramic)-Filteranlage (keramisch); Gas Flow (Recircultated)-Abgastrom (rezirkuliert); Recirculation Fan-Rezirkulationsgebläse; Rotary Dryer-Drehtrommeltrockner; Sorbent Addition-Sorptionsmittelzugabe; Swarf Inlet/Outlet-Metallspäne Eintritt/Austritt

Abbildung 9.14: Abgasreinigungssystem einer Entfettungsanlage

Hauptumweltnutzen:
Emissionen in die Luft:

Partikel -	unter 5 mg/Nm^3
Flüchtige organische Verbindungen [VOC]	zerstört im Nachbrenner VOC sind sicher unter dem erlaubten Wert von 20 mg/Nm^3

Emissionen ins Wasser: - Keine

Abfall und Abfallmengen zur Deponierung:
Staub aus der Abgasreinigung des Prozesses wird zu einer lizenzierten Deponie verbracht. Die Menge an anfallenden Stäuben hängt von der Menge und der Qualität der verarbeiteten Metallspäne ab.

Betriebsdaten: Die Anlage weist folgende Verbräuche auf:

Gas	Der Gasverbrauch ist in Abhängigkeit von der Dichte des verarbeiteten Materials, der Menge vorhandener Öl- und Flüssigkeitsverunreinigungen sehr unterschiedlich. Üblicherweise werden durchschnittlich 374 m^3/Tonne verarbeiteter Metallspäne verbraucht.
Elektrizität	Der Verbrauch ist nicht für die separate Anlage bestimmt worden. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass der

	übliche Verbrauch 180 kWh/Tonne verarbeiteter Metallspäne beträgt.
Wasser	Kein Verbrauch.

Medienübergreifende Effekte: - Die Anlage wird so betrieben, dass in erster Linie Emissionen in die Luft erfolgen und weniger in die anderen beiden Umweltmedien.

Bei den meisten Anwendungen der Metallindustrie werden allgemein standardisierte Gewebefiltereinrichtungen zur Abgasbehandlung eingesetzt. Dennoch wurden bei diesem Beispiel keramische Filter wegen der hohen Temperaturen des Abgasstromes ausgewählt. Die keramischen Filter erreichen ebenfalls eine gute Filtration mit sehr geringen Umweltauswirkungen.

Nass-Abscheidersysteme wurden erwogen, dann aber verworfen. Nass-Abscheider, wie z.B. ein Venturiwäscher, würden einen Abfallschlamm erzeugen, der sehr schwierig und kostenintensiv zu entsorgen wäre und einen großen Wasseranteil enthielte. Die Abgasfahne des Kamins wäre außerdem nass und nicht so fein verteilt.

Wirtschaftlichkeit: **Projektkosten**

Der Drehrohrtrockner und Nachbrenner wurden 1993 errichtet.	
Die Kosten betrugen 1998 ca.	0,607 Mill. €
Zyklon, Abgaskanäle, [keramischer Filter] Filteranlage [errichtet 1998]	0,410 Mill. €
Geschätzte Gesamtkosten	1,017 Mill. €

Anwendbarkeit: - Neue und bestehende Anlagen.

Referenzliteratur: [tm 162, London and Scandinavian Metallurgical Ltd.1999]

9.3.3 Sinterprozess

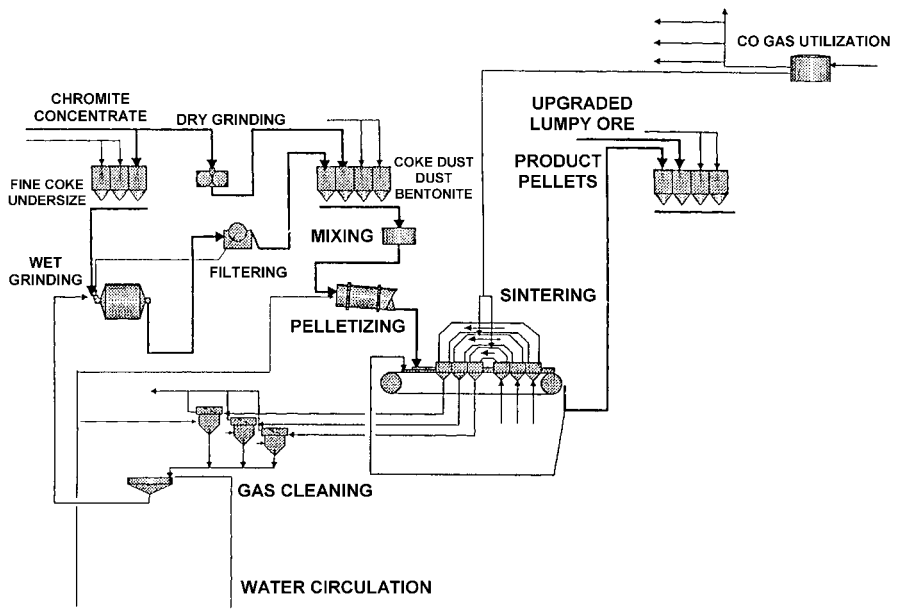
Wie bereits erwähnt, sind ein großer Teil der Erze und Konzentrate nur als Feinstoffe verfügbar. Um diese Feinstoffe zu nutzen, setzen einige Anlagen, insbesondere die zur Erzeugung von FeCr, gesinterte Pellets als Rohstoff für den Ofen ein. Der wichtigste Grund für das Sintern der Feinstoffe ist die Herstellung einer höheren Durchlässigkeit der Begichtung und dadurch verbesserte Durchdringung und Eliminierung der durch die Reduktionsreaktionen erzeugten Gase. Sintern kann in Schacht-, Rost- oder Stahlbandsinteröfen durchgeführt werden, wobei der Stahlbandsinterofen einige wirtschaftliche und umweltbezogene Vorteile aufweist.

BEISPIEL 9.03 STAHLBANDSINTEROFEN

Beschreibung: - Der Stahlbandsinterofen wird eingesetzt, um Chromeisenerzpellets für die Erzeugung von FeCr zu sintern. Der Stahlbandsinterofen ist geschlossen. Das Abgas des Sinterofens und aller staubenden Stellen kann in einem Niederdruck-Nass-Abscheider oder Gewebefilter behandelt werden. Der Betrieb des Prozesses wird durch computergestützte Kontrollsysteme gesteuert.

Hauptumweltnutzen: - Der Fremdenergieverbrauch eines Stahlbandsinterofens ist niedriger als der eines Schacht- oder Rostsinterofens. Dadurch sind die erzeugten Emissionen an CO_2 und SO_2 ebenfalls niedriger. Der Schlamm aus der Abgasbehandlung kann in die Nasszerkleinerungsstufe zurückgeführt werden.

Betriebsdaten: - Der Energieverbrauch beträgt 700 – 1400 MJ/Tonne Pellets. Das CO aus dem Einschmelzofen wird zusammen mit Koksstaub als Brennstoff genutzt.



(Chromite Concentrade – Chromkonzentrat; CO Gas Utilization – CO-Gas-Nutzung; Coke Dust/Dust Bentonite – Kohlestaub/Bentonitstaub; Dry grinding – Trockene Feinzerkleinerung; Filtering – Filtern; Fine Coke Undersize – Fein-Koks-Unterkorn; Gas Cleaning – Abgasreinigung; Mixing – Mischen; Pelletizing – Pelletierung; Product Pellets – Produkt-Pellets; Sintering – Sintern; Upgrated Lumpy ore – aufkonzentriertes stückiges Erz; Water Circulation – Wasserkreislaufführung; Wet Grinding – Nasse Feinzerkleinerung)

Abbildung 9.15: Stahlbandsinterofen

Emissionswerte für Staub	Nass-Abscheider	< 10 mg/Nm^3
	Kaskaden Nass-Abscheider erreichen	< 4 mg/Nm^3
	Gewebefilter	< 5 mg/Nm^3

Medienübergreifende Effekte: - Durch Nutzung von CO-haltigem Abgas als Brennstoff, vermindert sich der Fremdenergiebedarf für den Sinterprozess. Berücksichtigt man die Einsparung der Fremdenergieressourcen, dann resultiert daraus eine geringere Freisetzung von CO_2 und somit ein geringerer Treibhauseffekt für die Atmosphäre. Der Nass-Abscheider erzeugt ein Abwasser, dass in die Nasszerkleinerungsstufe rückgeführt werden kann.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Für alle neuen und bestehenden Anlagen in denen gesinterte Pellets als Rohstoff für den Ofen eingesetzt werden. Der Einsatz von CO als Brennstoff ist nur in Anlagen mit geschlossenem Ofen möglich.

Referenzliteratur: - [tm 141, Finland 1998]

9.3.4 Vorreduktions- und Vorwärmungsprozesse

Vorgeschaltete Reduktion von Chromit- und Weichmanganerzen vermindert den spezifischen elektrischen Energieverbrauch und erhöht die Produktivität des Schmelzofens. Bei der FeCr-Erzeugung werden Chromitfeinerze mit Koks als Reduktionsmittel pelletiert und in einer Drehrohrofen verarbeitet. Ein Kohlestaub-/CO-/Ölbrenner erhitzt das Drehrohr. Abwärme aus dem Drehrohr wird in einem Kessel zur Dampferzeugung genutzt. Das Abgas wird in einem Gewebefilter gereinigt. Die vorreduzierten Pellets werden in einem vollständig abgedichteten Behälter zwischengelagert, der so ausgelegt ist, dass keine Reoxidation eintreten kann. Das reduzierte, noch heiße Material wird dann in den Ofen chargiert, wodurch eine kombinierte Vorwärmung und Vorreduktion erreicht wird. Es wird berichtet, dass eine vollständig

eingeführte, kontinuierlich betriebene Vorreduktionstechnik in einer japanischen Ferro-Chrom-Anlage den Energieverbrauch auf 2000 bis 2100 kWh/Tonne FeCr absenkt [tm 114, EnviroSence 1995]. Die Schwachstelle eines Vorreduktionsprozesses ist die mögliche Bildung von Ansätzen in der Drehtrommel. Weltweit werden lediglich zwei Anlagen mit Vorreduktion betrieben und nur eine Anlage nutzt die Krupp-Codir (CDR) Vorreduktionstechnik.
Der Verbrauch an elektrischer Energie für den Schmelzofen kann durch Vorwärmung des Beschickungsmaterials gesenkt werden. Gleichzeitig verbessert eine Vorwärmung, wie sie z.B. zur Erzeugung von FeCr eingesetzt wird, die Produktivität des Schmelzofen.

BEISPIEL 9.04 VORWÄRMUNG IN EINEM SCHACHTOFEN

Beschreibung: - Der Schachtofen wird eingesetzt, um das Beschickungsmaterial, zur Erzeugung von FeCr in einem geschlossenen Elektrolichtbogenofen, vorzuwärmen. Der Schachtofen hat den Vorteil, dass das Einsatzmaterial in geringerem Maße zerbricht und somit weniger staubt. Die Ausnutzung der Brennstoffenergie in Form von CO aus dem Schmelzofen oder Erdgas ist vergleichsweise höher; außerdem ist der Wartungsaufwand gering.

Hauptumweltnutzen: - Das Vorwärmen senkt den Energieverbrauch. Durch Vorwärmung der Charge auf 700 ºC kann die Feuchtigkeit und ein großer Teil der flüchtigen Stoffe entfernt werden, bevor das Material in den Elektroofen gefördert wird. Dadurch ist die Bildung von Reduktionsgasen im Ofen stabil.

Betriebsdaten: - Der elektrische Energieverbrauch des anschließenden Schmelzofens wird um 70 - 90 kWh pro 100 ºC Zunahme der Vorwärmtemperatur reduziert.

Medienübergreifende Effekte: - Durch Nutzung von CO-Abgas als Brennstoff, kann der elektrische Energieverbrauch für den anschließenden Schmelzprozess gesenkt werden. Berücksichtigt man die Einsparung der Fremderzeugung elektrischer Energie, dann ergibt sich daraus eine geringere Freisetzung von CO_2 und somit ein geringerer Treibhauseffekt für die Atmosphäre. Der Schachtofen wurde mit einem Drehrohrofen verglichen. Bei der Verbrennung von CO entsteht CO_2.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Bei allen neuen und bestehenden Anlagen. Der Einsatz von CO als Brennstoff ist nur in Anlagen mit geschlossenem Ofen möglich.

Referenzliteratur: - [tm 143, EuroAlliages 1998]

9.3.5 Schmelzprozesse

Der wichtigste Prozess bei der Erzeugung von Ferrolegierungen ist die Reduktion der Metalloxide und Legierung mit dem im Prozess vorhandenen Eisen. In Abhängigkeit vom Reduktionsmittel, werden unterschiedliche Arten von Schmelzsystemen (wie der Elektrolichtbogenofen, der Schachtofen oder ein Reaktionstiegel) eingesetzt. Elektrolichtbogenöfen werden üblicherweise mit Tauchelektroden als geschlossener, halbgeschlossener oder offener Typ betrieben. Die Konzepte der verschiedenen Schmelzöfen werden durch die angestrebte Produktionsflexibilität, die Bandbreite der Rohstoffe, die Möglichkeiten der Energienutzung und die Umweltschutzleistungen beeinflusst. Die verschiedenen Techniken zu Energienutzung werden später in diesem Kapitel diskutiert. Sie hängen sehr stark von den eingesetzten Schmelzsystemen und den lokalen Bedingungen, wie lokale Energiepreise, Produktionsperioden und potentielle Abnehmer ab.

Die verschiedenen Öfen, die zur Erzeugung von Eisenlegierungen eingesetzt werden, wurden bereits in Kapitel 2 beschrieben. Sie werden in der folgenden Tabelle angegeben. Die Tabelle fasst die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Systeme zusammen.

Schmelzsystem Verhüttungs-system	Erzeugte Le-gierungen	Abgas-erfassung und –reinigung	Vorteile	Nachteile
Offener Tauchelektroden-Lichtbogenofen mit 3 Elektroden	FeCr, FeMn, SiMn, FeSi, FeNi Si-Metall, Verwertung von Legierungen	Erfassung über Hauben und Reinigung in Taschenfiltern	• Einfache Auslegung, Konstruktion • Niedrige Investitions- und Wartungskosten • Fast jeder Rohstoff einsetzbar • Einfache Steuerung des Schmelzprozesses • Heißwassererzeugung	• Hoher elektrische Energieverbrauch (Filter) • Keine Wärmenutzung außer Heißwasserproduktion • Großes Abgasvolumen • Erfordert große Abgasreinigungseinrichtungen • Größere Umweltauswirkungen durch großes Abgasvolumen und Wärmeabgabe an Umgebungsluft
Offener Tauchelektroden-Lichtbogenofen mit einer Elektrode	Spezial Eisen-legierungen FeV, FeB	Erfassung über Hauben und Reinigung in Taschenfiltern	• Einfache Auslegung • Hohe Produktionsflexibilität • Niedrige Investitions- und Wartungskosten • Fast jeder Rohstoff einsetzbar • Wiedereinschmelzen von siebfeinen Erzen	• Der offene Ofen mit einer Elektrode wird üblicherweise zur Herstellung von kleinen Mengen an Speziallegierungen verwendet. Die oben genannten Nachteile sind deshalb vergleichsweise geringer
Halbgeschlossener Tauchelektroden-Lichtbogenofen	FeCr, FeMn, SiMn, FeNi FeSi, Si-Metall Spezial Ferro-legierungen	Erfassung über Hauben und Reinigung in Taschenfiltern	• Große Rohstoffflexibilität • Energierückgewinnung als elektrische Energie und/oder Dampf • Heißwassererzeugung • Geringes Abgasvolumen/kleinere Filteranlage • Einfache Steuerung des Schmelzprozesses • Reduzierte Umweltauswirkungen	• Relativ hoher Energieverbrauch • Etwas komplexeres System • Höhere Wartungskosten • Kann begrenzte Mengen an siebfeinen Erzen ohne Agglomeration verarbeiten
Geschlossener Tauchelektroden-Lichtbogenofen	FeCr, FeMn, Si Mn, FeNi, Ferro-legierungen	Vollkommen abgedichteter Ofen mit Nass-Abscheider oder trockenem Metallgewebe-filter	• Geringe Umweltauswirkungen • Energieverwertung in Form von CO-reichem Gas als Sekundärbrennstoff • Geringes Abgasvolumen • Relativ einfaches System	• Nur bestimmte Größen stückiger oder agglomerierter Rohstoffe • Abgas enthält CO (explosiv und giftig) • Nasses Abgasreinigungssystem • Abwasser und Schlamm muss behandelt oder wiederverwendet werden
Geschlossener Tauchelektroden-Lichtbogenofen mit Vorerwärmung in einem Drehrohr	FeCr	Vollkommen abgedichteter Ofen mit Nass-Abscheider	• Niedriger elektrischer Energieverbrauch • Energieeffizient • Geringe Umweltauswirkungen • Erhöht die Ofenkapazität	• Erfordert bestimmte Mengen harter, stückiger Erze oder agglomerierter Konzentrate • Agglomerations- oder Pelletieranlage • Höhere Investitionskosten • Geringe Flexibilität bei der Rohstoffversorgung • Komplexes System • Nasses Abgasreinigungssystem

Geschlossener Tauchelektroden-Lichtbogenofen mit Vorerwärmung in einem Schachtofen	FeCr	Vollkommen abgedichteter Ofen mit Nass-Abscheider	• Größere Flexibilität bei der Rohstoffversorgung • Niedriger Energieverbrauch • Energienutzung • Geringe Umweltauswirkungen • Erhöht die Ofenproduktivität	• Nur bestimmte Größen stückiger oder agglomerierter Rohstoffe • Nasses Abgasreinigungssystem
Geschlossener Tauchelektroden-Lichtbogenofen mit einer Vorreduktion in einem Drehrohr	FeCr	Vollkommen abgedichteter Ofen mit Nass-Abscheider	• Sehr niedriger elektrischer Energieverbrauch • Wärmenutzung, vollständige Nutzung der Abgasenergie • Höherer Kohle-/niedrigerer Koksverbrauch • Erhöht die Ofenproduktivität	• Höhere Investitionskosten • Nasses Abgasreinigungssystem • Sehr komplexes System • Keine Flexibilität bei der Rohstoffversorgung • Relativ hohe Wartungskosten • Mögliche Ansatzbildung
SKF Plasmachrom	FeCr	Vollkommen abgedichteter Ofen	• Ermöglicht den Einsatz jedes Erzes • Einsatz siebfeiner Erze ohne Agglomeration • Energienutzung • Einsatz von Kohle anstelle von Koks	• Höhere Investitionskosten • Hoher Energieverbrauch • Komplexes System • Niedrigere Betriebszeiten • CO in einem System unter Druck
ASEA DC Ofen	FeCr	Vollkommen abgedichteter Ofen	• Einsatz siebfeiner Erze ohne Agglomeration • Niedrige Investitionskosten • Hohe Energiedichte	• Injektion möglicherweise mit Schwierigkeiten • Probleme mit der Grundelektrode bei Überhitzung • Erfordert vorgebrannte Elektroden
Schachtofen	HC FeMn	Geschlossener Ofen	• Hohe Produktivität • Abgas mit hohem Energiegehalt • Energieverwertung, vollständige Nutzung der Abgasenergie	• Sehr hoher Koksverbrauch • Nass-Abscheider • Hohe Investitionskosten • Komplexe Anlage
Feuerfest ausgemauerter Tiegel	Spezial-legierungen, FeMo	Erfassung über Hauben und Reinigung in Taschenfiltern	• Niedrige Investitionskosten • Große Produktionsflexibilität	• Höheres Abgasvolumen • Weniger wirksames Abgaserfassungssystem
		Komplett eingeschlossen in einer Re-aktionskammer verbunden mit einem Gewebefilter	• Niedrige Investitionskosten • Große Produktionsflexibilität • Wirksames Rauche-/Dämpfeerfassungssystem • Geringeres Abgasvolumen	• Etwas höhere Investitionskosten
Mehrfach-Herdofen	Molybdän Rösten	Nass-Abscheider	• Bewährte Technologie • Schwefelsäure kann erzeugt werden	

Tabelle 9.21: Zusammenfassung der Vorteile und Nachteile eingesetzter Schmelzsysteme in der Ferrolegierungsindustrie

Unter Berücksichtigung der oben genannten Vorteile und Nachteile sind die zu berücksichtigenden Schmelzsysteme:

- Offene Öfen für spezielle Anwendungen und kleine Einsatzmengen, verbunden mit einem Gewebefilter
- Halbgeschlossene Öfen, verbunden mit einem Gewebefilter
- Geschlossene Ofensysteme bei verschiedenen Anwendungen, Abgasreinigung durch Nass-Abscheider oder trockene Systeme
- Schachtofen, wenn die Abwärmenutzung stattfindet
- Reaktionstiegel, mit einem geeigneten Haubensystem verbunden mit einem Gewebefilter
- Reaktionskessel in einer geschlossenen Kammer, verbunden mit einem Gewebefilter
- Mehrfach-Herdofen zum Rösten von Molybdän, mit Staubabscheidung und Säurerückgewinnung

Der offene Ofen zur Erzeugung von Massen-Ferrolegierungen, ist keine zu berücksichtigende Technik im Sinne der Festlegung von BVT. Der Hauptgrund ist der höhere elektrische Energieverbrauch aufgrund des größeren durch die Filter zu reinigenden Abgasvolumens. Dieser höhere Abgasvolumenstrom verursacht, auch beim Einsatz von leistungsfähigen Gewebefiltern, mehr Feinstaubemissionen in die Umwelt. Außerdem kann die eingesetzte Energie zum Ofenbetrieb nicht zurückgewonnen werden.

9.3.6 Abgaserfassung und -reinigung

Die in Kapitel 2 dieses Dokuments diskutierten Techniken zur Erfassung und Reinigung der Rauchgase, sind zu berücksichtigende Techniken bei der Erzeugung von Ferrolegierungen. Gewebefilter und Nass-Abscheider werden üblicherweise zur Entstaubung der Prozessabgase eingesetzt.

Es gibt eine Reihe unterschiedliche Gewebefilterausführungen mit unterschiedlichen Filtermaterialien. Im Prinzip lassen sich mit allen niedrige Emissionswerte erreichen. Für Staub werden Emissionskonzentrationen von unter 5 mg/Nm^3 erreicht. Durch Einsatz einer Membranfiltrationstechnik (Oberflächenfiltration) werden zusätzlich die Standzeit verlängert, eine höhere Betriebstemperatur (bis 260 ºC) ermöglicht und vergleichsweise niedrige Wartungskosten zusammen mit Staubkonzentrationswerten im Bereich um 1 - 5 mg/Nm^3 erreicht. Verschiedene Hersteller in Europa sind in der Lage Gewebefilter mit Membranfiltern herzustellen. Die Membranfilter bestehen aus ultrafeinen, expandierten PTFE-Membranen, die auf ein Stützmaterial aufgebracht sind. Die Partikel im Abgas werden auf der Filteroberfläche abgeschieden. Die Partikel werden weniger durch Bildung eines Kuchen im Filterinneren oder durch Eindringen in den Gewebefilter, als vielmehr durch einen feinen Filterkuchen zurückgehalten, der sich auf der Membran aufbaut. Diese Technik kann bei neuen und bestehenden Anlagen und zur Ertüchtigung vorhandener Gewebefilter eingesetzt werden [tm 144, Elkem 1998].

Gewebefilter sind in der Ferrolegierungs- und Metallindustrie häufig Druckfiltersysteme mit Gebläsen auf der Rohgasseite. Neuere Entwicklungen führen zu geschlossenen Saugfiltersystemen mit Saugzuggebläsen auf der Reingasseite. Dadurch ergibt sich der Vorteil einer schonenderen Abreinigung, was zu einer längeren Standzeit, niedrigeren Betriebs- und Wartungskosten und, durch die geschlossene Bauweise, einem definierten Abgasvolumenstrom führt [tm 144, Elkem 1998].

Bei der Rückgewinnung von Ferrolegierungen aus Stahlwerksrückständen erfolgt die Abgasreinigung in einem zweistufigen Gewebefilter. In der ersten Stufe wird Staub zum Recycling für die weitere Verarbeitung abgeschieden. In der zweiten Stufe wird granuliertes Adsorptionsmittel (Aktivkohle oder Braunkohlekoks) eingedüst. Flüchtige Metalle, insbesondere Quecksilber, und in geringerem Umfang Cadmium und Blei, werden auf der Oberfläche der Kohle chemisch fixiert. Im Hinblick auf die toxischen Eigenschaften von Quecksilber und Cadmium, werden Emissionskonzentrationen von unter 0,2 mg/Nm^3

angestrebt. Das Adsorptionsmittel scheidet auch Chlorverbindungen einschließlich Dioxinen ab. Alternativ kann ein 3-stufiger Venturiwäscher zusammen mit einem Nass-Elektrofilter und einem Selenfilter eingesetzt werden. Der Selenfilter entfernt Quecksilber aus dem Abgas.

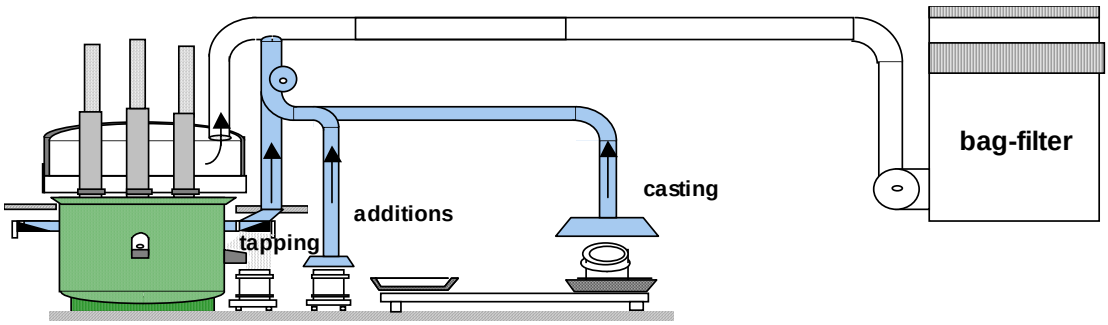
Beim Betrieb geschlossener Öfen, wo CO-reiche Abgase bei sehr hohen Temperaturen gewaschen und entstaubt werden müssen, sind Nass-Abscheider zu berücksichtigende Techniken. Modern Nass-Abscheider erreichen Staubemissionskonzentrationen von unter 10 mg/Nm^3. Bei gröberem Staub im Abgas eines Sinterofens können Staubkonzentrationen von 4 mg/Nm^3 mit Kaskadenwäschern erreicht werden [tm 200, Kantola, 1999]. Wegen des sehr feinen Staubes beim Einsatz zur Reinigung der Abgase eines geschlossenen HC FeCr-Ofens, erreichen Venturiwäscher Emissionskonzentrationen von unter 50 mg/Nm^3. Der Staub gelangt nicht unmittelbar in die Atmosphäre. Die Nachteile von Nass-Abscheidern sind normalerweise die etwas höheren Staubemissionen und der Anfall von Waschflüssigkeit und Schlamm, die eine weitere Behandlung erfordern. Vergleicht man den Nass-Abscheider mit einem Gewebefilter, wie er normalerweise für halbgeschlossene Öfen eingesetzt wird, so verursacht der Nass-Abscheider insgesamt keinen höheren Umwelteintrag. Zwar weist er höhere Staubemissionskonzentrationen auf, dies wird aber durch das reduzierte Abgasvolumen eines geschlossenen Ofens kompensiert. Es wird von einem Fall berichtet, in dem ein geschlossener Ferrolegierungsofen mit einem Metallgewebefilter anstelle eines Nass-Abscheidersystems ausgerüstet ist. Dieser Filter nutzt die Abwärme des Abgases und ersetzt die Wascheinrichtung. Der abgeschiedene Staub wird pelletiert und rituallisiert und das gereinigte Abgas wird in einer Kesseleinheit verbrannt [tm 202, EnviroSense, 1995].

Abgas aus dem Molybdänröster enthält hohe Mengen an Staub. Dieser wird durch einen Multizyklon in Verbindung mit einem trockenen Elektrofilter gereinigt. Der abgeschiedene Staub wird zusammen mit dem Konzentrat verwertet. Das Abgas enthält bis zu 2.5% Schwefeldioxid, geringe Mengen unverbrannter Kohlenwasserstoffe und Schwefeltrioxid sowie einige leichtflüchtige Metalle. Um diese Schadstoffe abzuscheiden, wird das Abgas nach der Entstaubung durch Nass-Abscheider gewaschen und abgekühlt. Dadurch erhält man ein sauberes Schwefeldioxidgas, das zu konzentrierter Schwefelsäure umgewandelt werden kann. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sind in Verbindung mit diesem Prozess zu berücksichtigen. Die im Prozess erzeugte Säure kann in doppelwandigen Tanks innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen oder einwandigen Tanks innerhalb umbauter Bereiche, die in der Lage sind den gesamten Inhalt aller Lagerbehälter aufzunehmen, gelagert werden.

Der Einsatz von Hauben beim Abstechen und Abgießen ist ebenfalls eine zu berücksichtigende Technik. Abgase beim Abstechen bestehen aus Rauchen vom Sauerstoffblasen, Staub vom Bohren, rauchenden Metallresten bei Verwendung einer Stichlochmaschine und Rauchen/Dämpfen durch freie Metall- und Schlackeoberflächen. Rauche/Dämpfe beim Abstechen bestehen hauptsächlich aus Oxiden der im Schmelzprozess verarbeiteten Metalle. Bei der Auslegung des Haubensystems ist der Zugang für die Beschickung und für andere Ofenvorgänge sowie die Art, wie sich der Ursprung der Prozessgase während des Prozesses verändert, zu beachten.

BEISPIEL 9.05 HAUBENSYSTEME ZUR ERFASSUNG DER RAUCHE/DÄMPFE BEIM ABSTECHEN UND ABGIEßEN EINES ELEKTROLICHTBOGENOFENS

Beschreibung: - Die Auslegung eines geeigneten Haubensystems zur Erfassung der Rauche/Dämpfe aus dem Abstech- und Gießbereich hängt sehr stark von der anlagenspezifischen Situation der Abstech- und Gießeinrichtung ab. Deshalb gibt es eine große Anzahl verschiedener Haubenausführungen. Die heutzutage üblicherweise für Rauche/Dämpfe beim Abstechen eingesetzte Abgasreinigungseinrichtung, ist ein Gewebefilter. Dies kann ein separater Filter sein oder ein Filter zur gemeinsamen Reinigung der Rauche/Dämpfe vom Abgießen der Metalle oder der Ofenabgase. Ein Beispiel eines eingesetzten Haubensystems zur Erfassung der Rauche/Dämpfe beim Abstechen und Abgießen wird unten gezeigt.



(additions – Zusätze; bag-filter – Gewebefilter; casting – Abgießen; tapping – Abstechen)
Abbildung 9.16: Erfassung der Rauche/Dämpfe beim Abstechen und Abgießen

Hauptumweltnutzen: - Reduzierung der diffusen Emissionen aus dem Abstech- und Gießbereich. Minimierung der Dämpfe, Stäube und Rauche, die die Ofenhalle mit der Entlüftungsluft unbehandelt verlassen. Der Gewebefilter erreicht Staubemissionskonzentrationen unter 5 mg/Nm^3.

Betriebsdaten: - Bei einer ausreichend langen Probenahme der Entlüftungsluft der Ofenhalle einschließlich des Abstech- und Gießbereichs, lassen sich durchschnittliche Emissionswerte ermitteln. Die durchschnittlichen Staubkonzentrationen liegen zwischen 5 und 12 mg/Nm^3. Die Gesamtstaubemissionen erreichen 0,2 bis 0,6 kg/Tonne erzeugter Legierung. Diese Menge an Staub kann deutlich reduziert werden.

Medienübergreifende Effekte: - Durch eine Reduzierung der diffusen Emissionen in einer Ofenhalle werden bessere Arbeitsplatzbedingungen erzielt. Für die Anwendung einer Absaugung und Behandlung der Abgase wird für den Einsatz wirkungsvoller Saugzuggebläse zusätzliche Energie verbraucht.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar.

Anwendbarkeit: - Für alle neuen und bestehenden Anlagen.
Referenzliteratur: - [tm 143, EuroAlliages 1998]

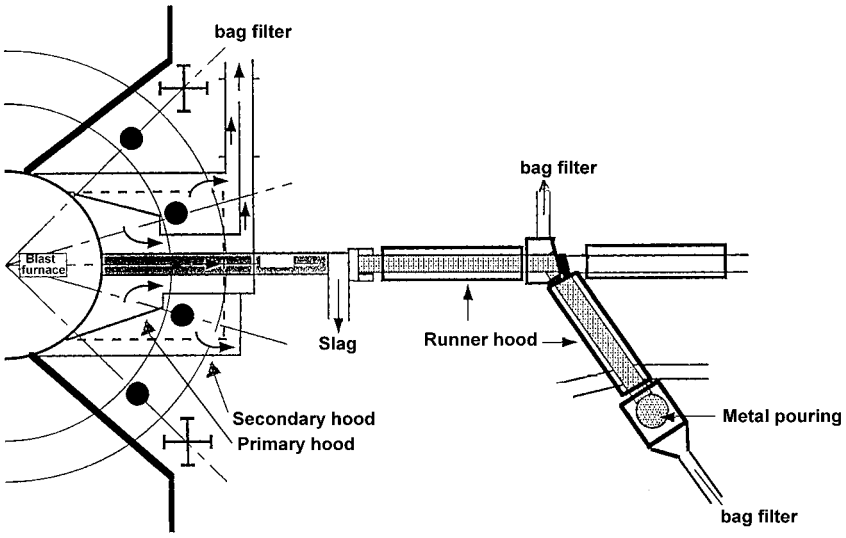
BEISPIEL 9.06 HAUBENSYSTEM EINER ENTSTAUBUNG DER ABSTICHLÖCHER UND GIEßRINNEN EINES SCHACHTOFENS ZUR ERZEUGUNG VON HOCHKOHLENSTOFFHALTIGEM FEMN

Beschreibung: - Die Entstaubungseinrichtung setzt sich aus verschiedenen Hauben zusammen, die sich über dem Abstichloch des Schachtofens, der Hauptgießrinne und der Einrichtung zum Ausgießen des schmelzflüssigen Metalls in die Torpedopfannen, befinden. Die erfassten Rauche/Dämpfe werden in einem separaten Gewebefilter gereinigt. Das Haubensystem (Blick von Kopf des Schachtofens nach unten) wird in Abbildung 9.17 dargestellt.

Hauptumweltnutzen: - Reduzierung der diffusen Emissionen aus dem Abstech- und Abgießbereich. Minimierung der Rauche/Dämpfe, Stäube und Rauche, die die Ofenhalle mit der Entlüftungsluft unbehandelt verlassen.

Betriebsdaten: - Erfassungseffizienz:

Haupthaube	96%
Haube für das Abgießen des Metalls in die Pfanne	86%
Gießrinnenhaube	100%
Abgasstrom	310000 m^3/h
Gemessene Staubemissionen nach Reinigung (Gewebefilter)	< 5 mg/Nm^3



(Bag filter – Gewebefilter; Blast furnace – hier: Schachtofen; Metal pouring – Metallgießen; Primary hood – Primärhaube; Runner hood – Gießrinnenhaube; Secundary hood – Sekundärhaube)
Abbildung 9.17: Haubensystem für einen Schachtofen

Medienübergreifende Effekte: - Durch eine Reduzierung der diffusen Emissionen in einer Ofenhalle werden bessere Arbeitsplatzbedingungen erzielt. Für die Anwendung einer Absaugung und Behandlung der Abgase wird für den Einsatz wirkungsvoller Saugzuggebläse zusätzliche Energie verbraucht.

Wirtschaftlichkeit: - Investitionskosten betragen ca. 1,0 Mill. €

Anwendbarkeit: - Anwendbar bei allen neuen und bestehenden Hochöfen.
Referenzliteratur: - [tm 195, SFPO 1999]

9.3.7 Prozesskontrolle

Die in Kapitel 2 diskutierten Grundsätze der Prozesskontrolle sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Einige der Öfen und Prozesse erfahren eine Verbesserung durch die Übertragung vieler dieser Techniken. Computergesteuerte Kontrollsysteme werden z.B. bei der Erzeugung von FeSi- und Si-Metall eingesetzt, um die Entstehung von Silciumrauchen zu überwachen und zu reduzieren.

9.3.8 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte

Zur Öffnung des Abstichloches des Schmelzofens werden üblicherweise pneumatische oder hydraulische Bohrer eingesetzt. Sauerstoffblasen mit Lanzen wird ebenfalls eingesetzt, entweder als alleinige Methode oder als Ersatz oder Ergänzung zum Bohren. Eine Stichlochmaschine hilft zur Beseitigung von Verstopfungen. Blei- oder zinkhaltige Metallreste sollten nur verwendet werden, wenn geeignete Hauben vorhanden sind, um die Rauchgase beim Abstechen zu erfassen. Dies ist notwendig, weil das Blei und insbesondere der Zink weitgehend in dem Abstichloch verdampfen und somit blei- und zinkhaltige Rauchgase entstünden, die unmittelbar den Arbeitsplatzbereich verschmutzten und anschließend Teil der Entlüftungsabgase wären. Das Abstichloch wird mittels einer Stichlochstopfmaschine verschlossen.

Die am häufigsten eingesetzte Abstichtechnik ist das Kaskadenabstechen. In diesem Fall wird die Schlacke und das Metall zusammen in einen Behälter abgestochen. Die leichtere Schlacke schwimmt auf und fließt anschließend über einen Ausguss in die nächste Pfanne.

Die Granulation und ein Besprühen der Schlacke mit Wasser erfolgt in einer Grube oder einem Gießplatz und trägt dazu bei, die Emissionen an Rauchgasen und Staub zu reduzieren. Das eingesetzte Wasser muss in einem Absetzbecken behandelt werden, um Partikel vor der Nutzung als Quenchwasser abzuscheiden.

Die Erzeugung sehr feiner Pulver (Staub), die in dem Gewebefilter zur Entstaubung der Ofenabgase eingesetzt wird, kann Probleme bei Umschlag, Lagerung und Transport der Pulver bereiten.

BEISPIEL 9.07 VERDICHTUNG VON SILICIUMPULVER UND ANDERER IN DEN GEWEBEFILTERN DES FERROLEGIERUNGS-SCHMELZOFENS ABGESCHIEDENER STÄUBE

Beschreibung: - Um die Siliciumrauche (Mikrosilicium) und andere Ferrolegierungsfilterstäube zu handhaben, wird ein Verdichtungsprozess einschließlich einer Mikropelletierungsstufe eingesetzt. Bei dem Prozess entstehen aus dem Pulver kleine Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 0,5 bis 1 mm Durchmesser.

Hauptumweltnutzen: -Eine höhere Schüttgutdichte reduziert die Umweltauswirkungen beim Transport. Dies bedeutet geringere Verschmutzung und geringere Lärmbelastungen durch Transportfahrzeuge.

Betriebsdaten: - Die Schüttgutdichte von Rohsiliciumstaub ist geringer als 0,2 t/Nm^3. Der Prozess der Mikropelletierung erhöht die Schüttgutdichte auf 0,5 bis 0,6 t/Nm^3. Dadurch reduzieren sich die Transportkosten um ca. 65% und die Umweltauswirkungen durch den Transport.

Medienübergreifende Effekte: - Weniger Transportverkehr.

Wirtschaftlichkeit:- Nicht verfügbar.

Anwendbarkeit: - Bei neuen und bestehenden Anlagen, in denen Siliciumrauche, SiMn-Pulver, FeCr-Pulver, Mangan- und Ferrooxide umgeschlagen werden müssen.
Referenzliteratur: - [tm 144, Elkem 1998].

9.3.9 Abwasserbehandlung

Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Wo erforderlich, sollten Abwässer behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe abzuscheiden. Die Techniken in Kapitel 2 sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser, einschließlich des Regenwassers, im Prozess verwendet oder recycelt.

Eine Abwasserbehandlung ist bei Prozessen mit Nass-Abscheidern und Granulationsprozessen notwendig, weil feste Schwebstoffe vor der Rezirkulation des Wassers entfernt werden sollten. Um akzeptable Werte für gefährliche Inhaltsstoffe zu erreichen, ist es in einigen Fällen erforderlich, den Ablass, der dem Waschwasserkreislauf entnommen werden muss, zu behandeln. Dies kann durch Sandfilter, Kohlefilter oder durch Hinzufügen geeigneter Chemikalien zur Fällung gefährlicher Verbindungen, erfolgen.

9.3.10 Reduzierung von Prozessrückständen

Die bereits als angewandte Methoden im Abschnitt über vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte diskutierten Prozesse und Recyclingwege, sind insgesamt zu berücksichtigende Maßnahmen im Sinne der Festlegung von BVT. Der wichtigste Faktor zur Reduzierung der Umweltauswirkungen durch die Beseitigung von Rückständen als Abfall, sind prozessintegrierte Maßnahmen, die zu einem geringeren Anfall an Rückständen führen. Wenn die Prozessrückstandsmenge durch primäre Maßnahmen reduziert wird, sollte die verbleibende Menge soweit wie möglich recycelt oder verwendet werden. Die spezifischen

Einsatzmaterialien bestimmen letztlich die Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

9.3.11 Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs

Wie bereits bei der Darstellung des Gesamtenergieverbrauchs in Abschnitt 9.2.1 dieses Kapitels erwähnt, ist die Erzeugung von Ferrolegierungen ein sehr energieintensiver Prozess. Für die Schlackeprozesse zur Erzeugung von hochkohlenstoffhaltigem FeCr oder FeMn in geschlossenen Öfen, liegt der Koksverbrauch nur für den Ofenprozess in der Bandbreite von 420 bis 520 kg/Tonne. Vorreduktion der Erze kann unter Einsatz von Kohle oder anderer billiger Kohlenstoffe, die beide als Energiequelle und als Reduktionsmittel dienen, erfolgen. Dies verringert sowohl den Bedarf an Kohle wie auch den an elektrischer Energie für den Reduktionsofen, kann aber den Gesamtverbrauch an kohlenstoffhaltigen Materialien und den Gesamtenergieverbrauch des gesamten Prozesses erhöhen.

Angenommen der gesamte Kohlenstoff wird zu CO umgewandelt, d.h., CO leistet keinen Reduktionsbeitrag und kein Kohlenstoff geht verloren, kann der Kohlenstoff theoretisch als CO-Gas zurückgewonnen werden. Dieses kann dann als Brennstoff zur Energieerzeugung genutzt werden. Entweder durch Verbrennung im Kopf eines halbgeschlossenen Ofens oder durch Sammlung aus einem geschlossenen Ofen und anschließender Nutzung. Die Menge liegt zum Beispiel zwischen 770 und 1050 kg CO/Tonne FeCr. Dies entspricht 2160 bzw. 2950 kWh/Tonne. In Realität liegen die Werte höchstwahrscheinlich 5 - 15% tiefer. Die allein durch den Ofenprozess erzeugte Menge an CO2 beträgt 1200 bis 1650 kg/Tonne.

Zum Beispiel wurde die Bilanz zwischen CO-Gas-Gewinnung und -Nutzung in einer norwegischen FeCr-Anlage 1998 wie folgt angegeben:

Energiegewinnung und –nutzung	Energie kWh/t
Gewinnbare Gesamtenergie:	2090
Zurückgewonnene Energie, einschließlich interne Nutzung 190 kWh/t (Sintern, Kokstrocknung, Pfannenerwärmung):	1460
Abgefackelt:	630

Tabelle 9.22: Gewinnbare und insgesamt zurückgewonnene Energie

In diesem Fall stellt die zurückgewonnene Energie nicht nur einen theoretischen Wert dar, sondern entspricht der zurückgewonnenen und intern und extern genutzten CO-Gasmenge plus den abgefackelten Abgasen. Das Gesamtenergiebilanz der gesamten Anlage war wie folgt:

Energieverbrauch und –gewinnung	Energie kWh/t
Elektrische Energie:	4060
Potentielle Energie des Kokses:	4430
Verwertetes CO-Gas, einschließlich interne energetische Nutzung 190 kWh/t	1460
Gesamter Energieverbrauch der Anlage:	7220

Tabelle 9.23: Gesamtenergiehaushalt einer FeCr-Schmelzanlage

Eine vergleichbare Bilanz kann aus Mangel an ausreichend detaillierten Informationen für andere Prozesswege nicht durchgeführt werden. Dennoch kann eine ungefähre Bilanz durchgeführt werden, die nur „Brennstoff“ oder „Prozess“ Energieverbrauchswerte enthält, z.B. elektrische Energie und Koks und Gas als Brennstoffe, wie in der folgenden Tabelle dargestellt. Sie enthält keinen Vergleich des Reduktionsmittelverbrauchs und der Effizienz der Energierückgewinnung für CO-Gas.

Energiequelle	Konventioneller Prozess (1) kWh/t	Konventioneller Prozess, geschlossener Ofen und Sintern kWh/t	Geschlossener Ofen mit Pelletieren/ Sintern und Vorwärmung (3) kWh/t
Elektrizität	3800 - 4500	4060	3100 - 3500
Sintern	0	880 (2)	0
Pelletieren/ Sintern	0	0	275 - 500(3)
Vorwärmung	0	0	500 - 700 (4)
Andere	0- 2700 (5)	190	100 - 200
Summe	3800 - 7200	5130	3975 - 4900

Anmerkungen:
(N 1) Konventioneller offener, halbgeschlossener oder geschlossener Ofen mit stückigem Erz und/oder Briketts/siebfeines Konzentrat
(N 2 Energie vom Kokslöschen verwendet im Sinterprozess
(N 3) Annahme 60% des Erzes als Pellets
(N 4) Vorwärmung to 700 ºC

Tabelle 9.24: Vergleich des elektrischen und Brennstoff-Energieverbrauchs

Diese Tabelle zeigt, dass der Unterschied im Prozessenergieverbrauch zwischen den Produktionsalternativen nicht sehr groß ist. Tatsächlich kann der „konventionelle“ Prozessweg Vorteile haben, falls ein beachtlicher Teil der rückgewinnbaren Energie extern verkauft werden kann. Häufig gibt es keine externen Energieabnehmer. Die Auswahl eines Prozessweges, der die zurückgewonnene Wärme entweder für zusätzliche Prozessstufen zur Steigerung der Effizienz und des Ertrags oder zur Erzeugung elektrischer Energie nutzen kann, ist eine ratsame Option.

Ein wichtiger Aspekt des Prozesses mit geschlossenen Öfen mit Pelletieren/Sintern und Vorwärmung, ist die Minimierung des Einsatzes fossilen Kohlenstoffs pro Tonne erzeugter Legierung, was außerdem die spezifischen CO_2-Emissionen minimiert. Trotzdem reduziert das Pelletieren/Sintern nur die Auswirkung der Treibhausgase, wenn ein alternativer, weniger energieeffizienter Prozess zu einem Defizit an CO-Gas führt.

Die Erzqualität ist ebenfalls ein bestimmender Faktor für den Energieverbrauch. Von primärer Bedeutung ist der Gehalt an Metalloxiden und das Verhältnis zwischen Nichteisen-Metallen und Eisen. Beide sollten so hoch wie möglich sein. In zweiter Linie sollte der Anteil der Gangartmineralien in dem Erz oder der Erzmischung so gering wie möglich sein (dies ist zum Teil eine direkte Folge eines hohen Metalloxidgehaltes) und von einer Zusammensetzung, die den Bedarf an Schlackeadditiven minimiert. Diese Aspekte führen zu einem geringeren Schlackeanfall und damit einer geringeren elektrischen Energiemenge zum Schmelzen der Schlacke.

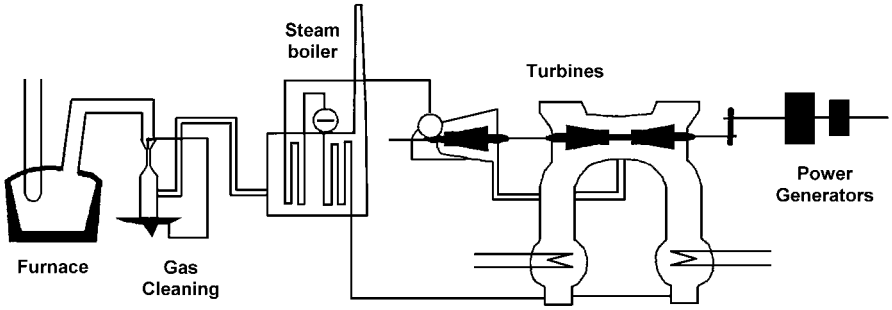
Bezüglich des Energieverbrauchs, ist der Nachteil eines Schmelzofens ohne Energierückgewinnung, der große Energieverlust in Form von CO mit dem Abgas und als Abwärme. Z.B. werden zur Erzeugung von FeSi und Siciummetall nur etwa 32% der verbrauchten Energie als Reaktionsenergie für das Produkt benötigt. D.h., ungefähr 68% der Energie gehen mit der Abwärme des Ofenabgases verloren [tm 152, A. Schei, J.K.Tuset, H. Tveit, 1998]. Energie kann aus den Kühlkreisläufen als heißes Wasser und aus dem Abgas als Wärme zurückgewonnen werden. Die Abgaswärme wird in hochgespannten Dampf und anschließend in elektrische Energie umgewandelt oder der CO-Gehalt wird direkt als Sekundärbrennstoff eingesetzt.

Es gibt einige direkte Verbesserungsmöglichkeiten an der Anlage, um den Energieverbrauch zu reduzieren, wie das Betreiben des Prozesses mit hoher Metallausbeute und Verbesserung der Ofenauslegung zur Reduzierung der Energieverluste. Zusätzlich zu den direkten Anlagenverbesserungen, können 15 bis 20% der durch den Elektrolichtbogenofen verbrauchten elektrischen Energie mittels Energierückgewinnungssysteme als elektrische Energie zurückgewonnen werden. Der prozentuale Anteil ist bei Systemen die elektrische Energie

erzeugen und die thermische Energie der Ofenkühlung und des Abgases nutzen, wesentlich höher. Dies gilt auch, wenn das CO-Gas direkt als Sekundärbrennstoff verwendet wird, und fossile Brennstoffe substituiert. Die folgenden Beispiele zeigen die Möglichkeiten zur Energierückgewinnung bei den unterschiedlichen Ofentypen, die in der Ferrolegierungsindustrie eingesetzt werden.

BEISPIEL 9.08 ENERGIERÜCKGEWINNUNG AUS DER VERBRENNUNG DES CO AUS EINEM GESCHLOSSENEN ELEKTROLICHTBOGENOFEN

Beschreibung: - Der Hauptbestandteil des Prozesses bildet ein geschlossener Elektrolichtbogenofen, der ein CO-reiches Abgas erzeugt (70 – 90% CO). Das Abgas wird durch einen Nass-Abscheider gereinigt, bevor es als Sekundärbrennstoff genutzt werden kann. Eine Nutzungsmöglichkeit ist die Verbrennung mit Luft in einem Dampfkessel. Der Dampf wird in eine Reihe von Hochdruck- und Niederdruckturbinen geleitet. Es entsteht elektrische Energie.



(Furnace-Ofen; Gas Cleaning-Abgasreinigung; Power Generators- Strom-Generatoren; Steam boiler-Dampfkessel; Turbines-Turbinen)

Abbildung 9.18: Direkte Verwertung von CO-haltigem Abgas zur Erzeugung elektrischer Energi

Hauptumweltnutzen: - Durch die Verwertung des CO-haltigen Abgases zur Erzeugung elektrischer Energie reduziert sich der Gesamtenergieverbrauch des Prozesses. Als Konsequenz wird der Einfluss auf die Erderwärmung durch emittiertes CO_2 aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe minimiert.

Betriebsdaten:

Produzierter Dampf	35 bis 40 Tonnen/h
Energierückgewinnung	70 GWh/a = 13,5% des elektrischen Energieeinsatzes

Medienübergreifende Effekte: - Die erzeugte Energie ersetzt in den meisten Fällen fossile Brennstoffe wie Öl oder Kohle. Dadurch werden gleichzeitig die SO_2-Emissionen reduziert.

Wirtschaftlichkeit: - Die Kosten betragen ca. 0,025 € pro kWh (Zinssatz 7% und 15 Standzeit)

Anwendbarkeit: - Für neue und bestehende Anlagen zur Erzeugung von FeCr, FeMn und SiMn in geschlossenen Öfen.

Referenzliteratur: [tm 151,Energy Recovery in the Norwegian Ferro Alloy Industry,1995]
[tm 157, 10th International Ferro-alloys conference, 1994]

Neben der Erzeugung elektrischer Energie kann das CO-Gas auch mittels Rohrleitungen im Anlagenbereich verteilt und für verschiedene Zwecke eingesetzt werden. Denn größten Nutzen erreicht man durch eine direkte Verbrennung zur Substituierung fossiler Brennstoffe, wie z.B. Schweröl oder Kohle. Bei der Erzeugung von FeCr, FeMn und SiMn kann CO-Gas zur Trocknung von Koks und anderen Rohstoffen eingesetzt werden. CO-Gas kann ebenso als

Brennstoff in Stahlbandsinterofen zur Reduzierung des Primärenergieverbrauch des Ofens eingesetzt werden. Bei der Erzeugung von FeCr wird CO-Gas zur Vorwärmung des Beschickungsmaterials eingesetzt. Der Verbrauch an elektrischer Energie sinkt dabei um 70 bis 90 kWh pro 100 ºC erzielte Temperaturerhöhung. Es kann ebenso in einer benachbarten Edelstahlanlage eingesetzt werden [tm 141, Finland 1998].

Das CO-reiche Gas kann gereinigt und dann als synthetisches Gas an eine benachbarte Chemieanlage geliefert werden, in der das Gas als Rohstoff dient.

In einem halbgeschlossenen Ofen verbrennt das CO-Gas aus dem Schmelzofen in dem abgesaugten Abgas und erzeugt hohe Abgastemperaturen von 400 bis 800 ºC und kann in Spitzen 1200 ºC erreichen. Der Ofen kann mit einem integrierten Energierückgewinnungssystem ausgerüstet sein, das die folgenden Bestandteile aufweist:

- Haubenabsaugung mit Ofenabgasführung
- Abwärmekessel
- Speisewassersystem
- Wärmeverteilungssystem oder eine Dampfturbine mit Generator und Kondensator

BEISPIEL 9.09 ENERGIERÜCKGEWINNUNG BEI EINEM HALBGESCHLOSSENEN ELEKTROLICHTBOGENOFEN

Beschreibung: - Die Energie des heißen Abgases des Ofens kann in einem Abwärmekessel zur Erzeugung von überhitztem Dampf zurückgewonnen werden. Vergleichsweise konventionelle Wasserrohrkessel mit Überhitzer, Economiser- und Kondensatorabschnitten werden eingesetzt. Diese werden mit effizienten Reinigungssystemen kombiniert, um die Wärmeaustauschflächen in dem hochstaubhaltigen Rohgas sauber zu halten.

Die Ofenkopfhaube ist einer starken inneren Hitze ausgesetzt und wird konventionell durch ein Wasserrohrsystem gekühlt, das durch eine keramische Verkleidung abgedeckt ist. Etwa 25% der Ofenhitze gehen mit dem Kopfhaubenkühlwasser verloren. Zur Energierückgewinnung durch Erzeugung von Dampf für das Rückgewinnungskesselsystem, kann die Kopfhaube durch ungeschützte Hochdruckwasserrohrleitungen gekühlt werden. Derartige Hauben existieren und tragen substanziell zur Energienutzung bei.

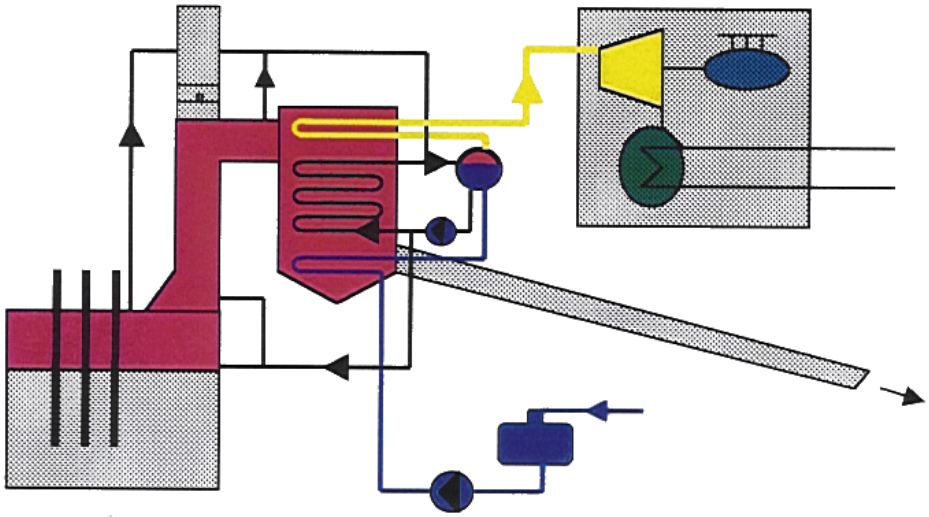


Abbildung 9.19: Energieverwertung bei einem halbgeschlossenen Ofen

Der Dampf kann in einer Gegendruckturbine zur Erzeugung von elektrischer Energie eingesetzt werden oder an benachbarte Anlagen verkauft werden. Das Rückgewinnungssystem kann zur Erzeugung von heißem Wasser ausgelegt werden, welches in lokalen Heizsystemen verwendet werden kann.

Hauptumweltnutzen: -Die Energierückgewinnung aus dem heißen Abgas reduziert den Gesamtenergieverbrauch des Prozesses. Als Konsequenz wird der Einfluss auf die Erderwärmung durch emittiertes CO_2 aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe minimiert. Die Abgasenergie stellt eine große, verfügbare und teilweise ungenutzte Energiequelle dar, aus der sich neue Elektrizität gewinnen lässt, ohne Umweltverschmutzungen und zusätzliche CO_2 Emissionen.

Betriebsdaten: Die Abgasenergie kann zur Erzeugung von elektrischer Energie, Wärmenergie oder für beides genutzt werden. Wenn die Abwärme als elektrische Energie genutzt wird, beträgt die Rückgewinnung 28 bis 33% des Energieverbrauchs. Alternativ dazu kann der Dampf auch bei mittlerem Druck weitergeleitet und zur Fernheizung verwendet werden. Die Rückgewinnung steigt dabei auf 80 - 90%. Dabei werden aber nur 20% der Abwärme zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt. Die Nachfrage nach Fernwärme schwankt über das Jahr und die effizienteste Lösung ist die Mit-Erzeugung elektrischer Energie und Wärmeenergie, wobei Wärmeenergie nur dann erzeugt wird, wenn sie benötigt wird.

Medienübergreifende Effekte: - Die zurückgewonnene Energie substituiert in den meisten Fällen fossile Brennstoffe wie Öl oder Kohle, wodurch gleichzeitig SO_2-Emissionen vermindert werden. Die Energierückgewinnung verursacht keine Verschmutzung, da die Rohgaszusammensetzung durch die Rückgewinnung nicht verändert wird. Die Emissionen an heißer Kühlluft und –wasser der Anlage wird reduziert. Die Energienutzung verursacht keine sichtbaren Veränderungen des Landschaftsbildes.

Wirtschaftlichkeit: - Es liegen zwei Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen vor. Die folgenden Ergebnisse sollten als Kostenhinweise angesehen werden, da exakte Kostenangaben sehr stark von den speziellen Gegebenheiten der Anlage abhängen.

Erste Untersuchung:
Eine Anlage mit 3 Öfen und einem elektrischen Gesamtenergieverbrauch von ca. 117 MW wurde betrachtet. Die Öfen sind mit einem konventionellen Haubentypus ausgerüstet. Die netto zurückgewonnene elektrische Energie beträgt 317,6 GWh/a, was 32,9% der verbrauchten elektrischen Energie entspricht. Die jährliche Abschreibung der Investitionskosten in Höhe von 43,1 Mill. € über 15 Jahre bei 7% Zinsen ergeben Kapitalkosten in Höhe von 4,73 Mill. €/a. Die Stromkosten werden mit 0,016 bis 0,017 €/kWh angesetzt.

Kapitalkosten	4,73 Mill. €
Personal (5,5 Mannjahre)	0,25 Mill. €
Summe	5,76 Mill. €

Zweite Untersuchung:
Erzeugung von FeSi mit einem Stromverbrauch von 60 MW mittels eines halbgeschlossenen Ofens mit ca. 750 ºC Abgastemperatur. Der Abwärmekessel besteht aus 3 Abschnitten; jeder Abschnitt hat 4 Economiser, 2 Verdampfer und 2 Überhitzer. Das Abgas verlässt den Kessel mit ungefähr 170 ºC. Der erzeugte, überhitzte Dampf wird in eine mehrstufige Turbine eingespeist. Der Generator erzeugt 17 MW elektrischer Energie, was 90 GWh/a entspricht und 28% der Rohgasenergie und 16.5% des elektrischen Energiebedarfs des Ofens ausmacht. Die Investitionskosten für die Rückgewinnungsanlage lagen 1987 bei ungefähr 11,7 Mill. € (Abschreibung über 20 Jahre, 11.5% Zinsen, Stromkosten 0,02 €/kWh)

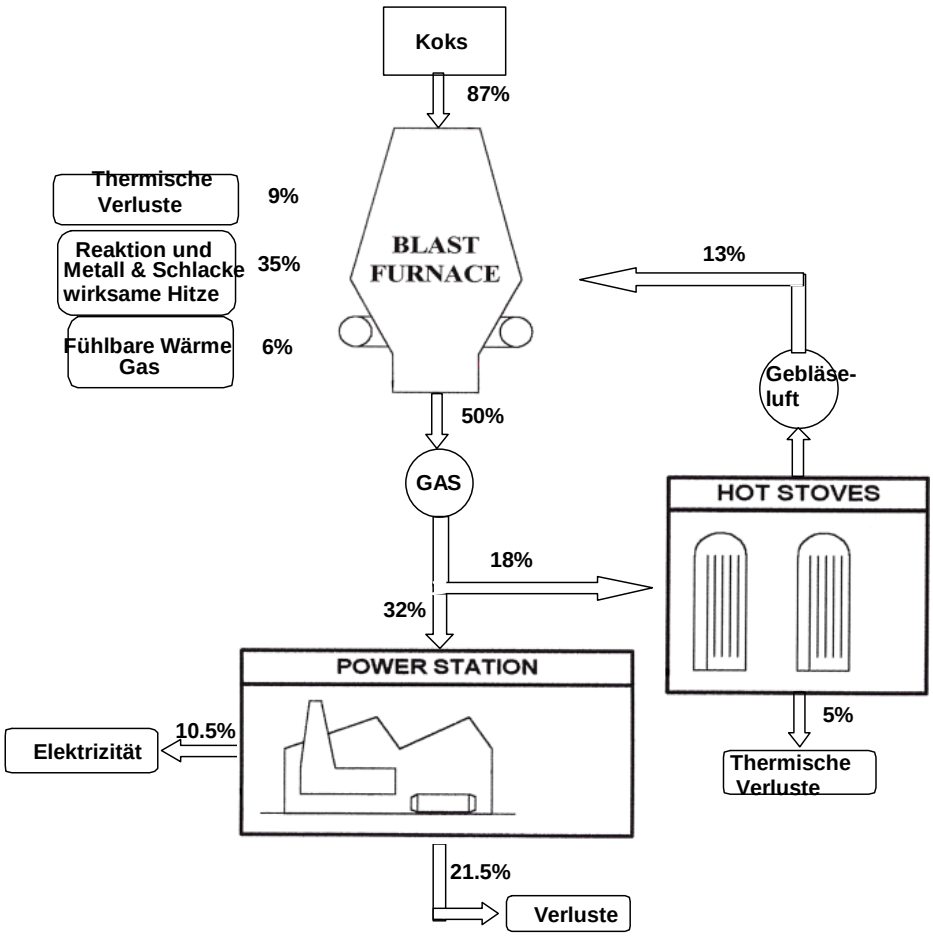
Kapitalkosten	1,81 Mill. €
Betrieb und Wartung	0,45 Mill. €
Personal (5,5 Mannjahre)	0,25 Mill. €
Summe	2.51 Mill. €

Anwendbarkeit: - Die Technologie ist allgemein anwendbar bei neuen und bestehenden Anlagen. Da diese Energiequelle normalerweise bei bestehenden Anlagen vorliegt, ist eine offensichtliche Anforderung an die Energierückgewinnung, dass sie bei bestehenden Anlagen anwendbar ist.

Referenzliteratur:
[tm 186, ABB, Energy recovery in the ferro-silicon industry 1999]
[tm 187, Elkem, Energy recovery from hot gas in ferro-alloy and silicon industry 1999]
[tm 151, Energy recovery in the Norwegian ferro-alloy industry1995]
[tm 152, A. Schei, J.K. Tuset, H. Tveit, High Silicon Alloys 1998]
[tm 157, 10th International Ferro-alloys conference 1994]
[tm 199, Finkeldei, Reports from some plant visits in Sweden and Norway 1998]

BEISPIEL 9.10 ENERGIERÜCKGEWINNUNG AUS DEM SCHACHTOFENABGAS

Beschreibung: - Bei der Erzeugung von hochkohlenstoffhaltigem FeMn in einem Schachtofen, entstehen große Mengen eines CO-reichen Abgases. Dieses CO-Gas kann teilweise als Sekundärbrennstoff zur Luftvorwärmung in den Winderhitzern eingesetzt werden. Das überschüssige Gas wird in einem benachbarten Kraftwerk zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt.



(Blast Furnace-hier: Schachtofen; Hot Stoves-Winderhitzer; Power Station-Kraftwerk)
Abbildung 9.20: Energieverwertungssystem bei einem Schachtofen

Hauptumweltnutzen: - Durch Einsatz des CO-Gases reduziert sich der Gesamtverbrauch des Prozesses an elektrischer Energie und Koks. Als Konsequenz wird der Einfluss auf die Erderwärmung durch emittiertes CO_2 aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe minimiert.

Betriebsdaten:

Energierückgewinnung der Gesamtanlage (Energie wird in das Produkt übertragen und in den Winderhitzern und zur Stromerzeugung genutzt)	52%
Als elektrische und thermische Energie zurückgewonnen	23.5%

Medienübergreifende Effekte: - Eine Reinigung des Schachtofenabgases in unvermeidbar. Dabei entstehen Abwasser und feste Rückstände. Es ist zu erwarten, dass ein Vorwärmen der Brennstoffe und eine Steigerung der Rohgastemperatur zu höheren NO_x –Emissionen aus den Winderhitzern führt. Die Anwendung moderner Brenner reduziert die Bildung von NO_x – Emissionen

Wirtschaftlichkeit: - Die hohen Investitionskosten amortisieren sich in großem Umfang durch die Energieeinsparungen bei der Heißwinderzeugung und den Ertrag aus dem Verkauf der elektrischen Energie.

Anwendbarkeit: - Anwendbar bei Hochöfen zur Erzeugung von HC FeMn

Referenzliteratur:
[tm 195, SFPO 1999]
[tm 199, Finkeldei, Reports from einige plant visits 1998]
[BVT document on iron & steel]

Für die Erzeugung von FeSi und Si-Metall wird berichtet, dass ein langsames Rotieren des Schmelzofen eine Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs um ungefähr 10% und einen gesteigerten Metallaustrag bewirkt.

Die oben angegebenen Möglichkeiten zur Energierückgewinnung sind derzeit in unterschiedlichen Systemen in der Ferro-Legierungsindustrie in Betrieb und arbeiten seit vielen Jahren zufriedenstellend. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass eine Energierückgewinungssystem hohe Investitionskosten bedeutet. Unter Beachtung lokaler Bedingungen, wie lokale Energiepreise, Produktionsperioden und fehlende potentielle Abnehmer, ist der Ertrag aus den Investitionen in einigen Fällen nicht ausreichend, um die hohen Kosten aus ökonomischer Sicht zu rechtfertigen.

9.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche; dies sind bei der Erzeugung von Ferrolegierungen, Staub und Rauchgase, CO- und CO_2-Gas, SO_2, Energierückgewinnung, Abwasser, Rückstände wie Filterstaub, Schlamm und Schlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann

beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

9.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die gezogenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken bei Umschlag und Lagerung von Materialien, werden in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar.

9.4.2 Prozessauswahl

9.4.2.1 Vorbehandlungstechniken

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Vorbehandlung von Rohstoffen sind teilweise BVT für diese Branche. Entsprechend den als Vorbehandlungstechniken angegeben und zu berücksichtigenden Techniken, ist als BVT für diese Branche folgendes anzusehen:

- Ein Schachtofen wird bevorzugt zum Trocknen von Koks eingesetzt, wobei die Nutzung zurückgewonnener Energie oder des CO-reichen Abgases aus dem Schmelzofen als Sekundärbrennstoff möglich ist. Gewebefilter werden zur Reinigung des Abgases eingesetzt. Die damit verbundene Staubemissionskonzentration liegt bei 5 mg/Nm^3.
- Ein Drehrohrofen kann zur Trocknung oder Entfettung sekundärer Rohstoffe wie Rücklaufmaterial oder Metallschrott eingesetzt werden. Bei der Trocknung werden Gewebefilter zur Abgasreinigung eingesetzt. Die damit verbundene Emissionskonzentration für Staub beträgt 5 mg/Nm^3 während beim Entfetten das optimale Reinigungsresultat mit einem Nachbrenner und anschließendem keramischen Filter erreicht wird, der die Möglichkeit bietet, die heißen Abgase im Trockner zu nutzen.
- Beim Entfetten sekundärer Rohstoffe kann ein Nachbrenner zur Zerstörung von VOC eingesetzt werden. Dabei erscheint eine Verweilzeit von 2 Sekunden und eine Mindesttemperatur von 850 ºC für geeignet. Ggf. können auch kürzere Verweilzeiten (0,5 Sekunden) zu einer vollständigen Zerstörung von VOC führen, dies ist aber im Einzelfall nachzuweisen. Die Verweilzeit kann optimiert werden, um die Emissionen an VOC, den Energieverbrauch und damit die Emissionen an CO_2 und anderen Verbrennungsprodukten zu minimieren.
- Durch eine nasse Feinzerkleinerung, Filtration und Pelletierung wird eine größere spezifische Oberfläche des Chromits erzeugt und verbessert später die Reduktionsrate im Schmelzprozess. Ein zusätzlicher Effekt ist der geringere Staubanfall im Schmelzprozess.

Durch Pelletieren der Feinerze werden diffuse Emissionen reduziert und der Einsatz der weltweit häufiger vorkommenden feineren Materialien ermöglicht.

9.4.2.2 Sinterprozess

Die in Kapitel 2 angegebenen Sintertechniken sind Teil von BVT für diese Branche. Zusätzlich sind die als Sintertechniken angegebenen, zu berücksichtigenden Techniken, als BVT für das Chromitsintern anzusehen. Die Nutzung von CO als Sekundärbrennstoff ist anwendbar, hängt aber von dem eingesetzten Ofentyp ab. Die damit verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte entsprechen den in dem Beispiel angegebenen Werten.

9.4.2.3 Vorreduktions- und Vorwärmungsprozesse

Die Technologie der Vorreduktion von Erzen und Konzentraten ist weltweit nur in zwei Anlagen vollständig umgesetzt. Wie berichtet bereitet der Einsatz dieser Technologie noch immer Probleme [tm 141, Finland, 1999]. Vorreduktionsprozesse können deshalb noch nicht allgemein als BVT für diese Branche empfohlen werden. Trotzdem erscheint die Vorreduktion vom Chromit und auch von Manganerzen für die Zukunft als eine vielversprechende Technik, da damit eine beträchtliche Reduzierung des Energieverbrauchs -was einem verringerten Strombedarf im anschließenden Schmelzprozess entspricht- möglich ist. Dies kann auch zu einer höheren Ofenproduktivität beitragen. Die Vorreduktion von Manganerzen kann zukünftig auch eine bedeutende Rolle im Hinblick auf die Verringerung des hohen Koksbedarfs zur Erzeugung hochkohlenstoffhaltiger FeMn-Legierungen in Hochöfen spielen.

Vorwärmung von Beschickungsmaterialien ist so weit wie möglich anzuwenden. Bei der Verbrennung von CO-Gas aus geschlossenen Schmelzöfen erzeugte Wärmeenergie, kann zum Vorwärmen des Ofenbeschickungsmaterials zur FeCr-Erzeugung dienen. Vorwärmen senkt den elektrischen Energieverbrauch um etwa 70 bis 90 kWh pro 100 ºC erzielte Temperaturerhöhung. Die Produktionskapazität wird durch das Vorwärmen des Beschickungsmaterials ebenfalls erhöht.

9.4.2.4 Schmelzprozesse

Entsprechend den verschiedenen, erzeugten Ferrolegierungen und den durch die Schmelzsysteme beeinflussten Umweltauswirkungen der Prozesse, sind die in den folgenden beiden Tabellen angegebenen Schmelzöfen als BVT für diese Branche zu betrachten.

Die zu berücksichtigenden Öfen sind insgesamt bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar. Dennoch müssen die lange Ofenstandzeit und die sehr hohen Investitionskosten zur Errichtung eines neuen oder zum Ersetzen eines bestehenden Ofens berücksichtigt werden. Deshalb sind die Besten Verfügbaren Techniken für Schmelzöfen uneingeschränkt nur für neue Anlagen und einer wesentlichen Änderung oder beim Austausch eines Ofens anwendbar. Dies gilt besonders für den Fall des Austauschs eines offenen Ofens durch einen geschlossenen Ofen, da wesentliche Teile des Abgasreinigungssystems ebenfalls ausgetauscht werden müssen.

Ein offener Ofen hat keinen höheren Verbrauch an elektrischer Energie oder Koks, aber große Mengen kalter Umgebungsluft werden in den Ofen gesaugt, um das vorhandene CO im Abgas zu verbrennen. Dies führt zu einem sehr hohen Abgasvolumenstrom, dessen Energiegehalt nicht genutzt werden kann. Die Temperaturen sind zu niedrig und die Volumenströme zu groß, um technisch und wirtschaftlich effiziente Wärmetauscher zu errichten. Das im Schmelzprozess erzeugte CO wird in diesem Fall ohne Nutzung seines Energiegehalts zu CO_2 und Wärme umgewandelt. Deshalb wurde der offene Ofen nicht als BVT betrachtet. Sein Einsatz kann aber toleriert werden, wenn beispielsweise lokale Energiekosten, Produktionsperioden oder der

Mangel an Abnehmern, eine Rückgewinnung von Energie aus halbgeschlossenen Öfen unter wirtschaftlich rentablen Bedingungen nicht zulassen.

Für bestehende offene Öfen ist die Nachrüstung mit einer geeigneten Haube, und damit das Überführen in einen halbgeschlossenen Ofen, möglich und geeignet. Durch Anwendung einer nahezu geschlossenen Haube ist es möglich, das Einströmen von Luft zu begrenzen und gleichzeitig eine ausreichende Luftmenge zur Verbrennung des im Ofen erzeugten CO sicherzustellen. Die Abgastemperatur beträgt bei offenen Öfen ungefähr 300 bis 400 ºC und 600 bis 800 ºC bei halbgeschlossenen Öfen. Sie kann somit zur Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen Öfen herangezogen werden. Der spezifische Abgasvolumenstrom eines offenen Ofens kann bis zu 100000 Nm^3/t Metall und 50000 Nm^3/t Metall bei einem halbgeschlossenen Ofen betragen und dient ebenfalls als Hinweis. Wegen der höheren Abgastemperatur halbgeschlossener Öfen, sollte die Anwendung geeigneter Energierückgewinnungssysteme berücksichtigt werden, da die Möglichkeit der Rückgewinnung eines bedeutenden teils der Prozesswärme einer der Hauptvorteile halbgeschlossener Öfen ist. Die Energierückgewinnung kann durch Dampferzeugung in einem Abwärmekessel und Umwandlung in elektrische Energie erfolgen.

Für halbgeschlossene Ofen mit nahezu geschlossener Haube ist anzumerken, dass die Investitionskosten für ein Erfassungs- und Reinigungssystem proportional zum Abgasvolumenstrom ist. Deshalb wird eine Minimierung des Abgasvolumens angeraten. Dies beeinflusst gleichzeitig die Umweltauswirkung durch die insgesamt emittierte Staubmenge. Wird der gleiche Gewebefilter eingesetzt, so wird bei reduziertem Abgasvolumenstrom entsprechend weniger Staubmasse in die Atmosphäre emittiert.

Schmelz-ofen	Ferrolegierung-Erzeugung	Anwendungen		Anmerkungen
		Abgasreinigungstechnik	Energieverwertung	
Halbge-schlossener Elektro-licht-bogenofen	HC FeCr	Gewebefilter	Wärmeenergie kann verwertet werden	
	FeSi, Si-metal	Gewebefilter	Wärmeenergie kann verwertet werden	
	HC FeMn, SiMn	Gewebefilter	Wärmeenergie kann verwertet werden	
	Andere Ferrolegierungen aus der kohlethermischen Reduktion Legierungsver-wertung aus Stahlwerksrück-ständen	Zweistufiger Gewebefilter mit Aktivkohleinjektion oder 3-stufiger Venturiwäscher und nasser Elektrofilter und Quecksilberabscheidung mittels Selenfilter	Wärmeenergie kann verwertet werden Wärmeenergie kann verwertet werden	Andere Ferrolegierungen, spezielle Ferrolegierungen werden üblicherweise nur in kleinen Mengen hergestellt. Deshalb ist die verwertbare Energie, verglichen mit den Massen-Ferrolegierungen, gering. Halbgeschlossene Öfen können auch zur Erzeugung von FeV, wo siebfeine Erze wieder eingeschmolzen werden müssen, eingesetzt werden.
Geschlos-sener Elektro-licht-bogenofen	HC FeCr	Nass-Abscheider oder trockenes Reinigungssystem	Energie kann aus CO gewonnen werden, das als Sekundärbrennstoff eingesetzt werden kann	Geschlossene Öfen werden in Verbindung mit unterschiedlichen Vorbehandlungs- und peripheren Techniken, wie Sinteranlagen, Vorerwärmungsöfen etc. betrieben. Diese Techniken können alle einen positiven Einfluss auf die Umweltauswirkung haben, insbesondere wenn CO reiches Abgas aus dem Schmelzofen als Brennstoff verwendet wird
	HC FeMn, SiMn	Nass-Abscheider oder trockenes Reinigungssystem	Energie kann aus CO gewonnen werden, das als Sekundärbrennstoff eingesetzt werden kann	
	Andere Ferrolegierungen aus der kohlethermischen Reduktion, außer FeSi und Si-Metall	Nass-Abscheider Gewebefilter	Energie kann aus CO gewonnen werden, das als Sekundärbrennstoff eingesetzt werden kann	Spezielle Ferrolegierungen werden üblicherweise nur in kleinen Mengen hergestellt. Deshalb ist die verwertbare Energie, verglichen mit den Massen-Ferrolegierungen, gering. Wegen Betriebsproblemen können FeSi und Si-Metalle bis jetzt noch nicht in geschlossenen Öfen hergestellt werden

Tabelle 9.25: Als BVT zu berücksichtigende Schmelzöfen für die Erzeugung von Ferrolegierungen

Schmelzofen	Ferrolegierung-Erzeugung	Anwendungen		Anmerkungen
		Abgasreinigungstechnik	Energieverwertung	
Schachtofen	HC FeMn	Entstauber, Elektrofilter und ein Nass-Abscheider Oder ein trockenes Reinigungssystem	Energieverwertung durch Einsatz des CO-reichen Abgases in Winderhitzern und zur Erzeugung elektrischer Energie	• Wegen des hohen Koksverbrauchs wird der Schachtofen nur dann als BVT berücksichtigt, wenn er mit einer effizienten Verwertung des Energiegehaltes des CO-reichen Abgasen verbunden ist. Dies erfordert ein leistungsfähiges Prozessüberwachungs- und Reinigungssystem. Zur Verminderung diffuser Emissionen sollen geeignete Hauben an den Abstichlöchern und Gießrinnen eingesetzt werden. Unter diesen Bedingungen kann der Schachtofen mit geringen Umweltauswirkungen betrieben werden
Feuerfest ausgemauer-ter Tiegel-ofen, umschlossen in einer Reaktions-kammer	Durch metallo-thermische Reduktion erzeugte Ferro-legierungen	Gewebefilter	Energieverwertung wird nicht praktiziert	• Eine Verwertung der Wärmeenergie wird nicht praktiziert, weil die metallothermische Reduktion als Chargenprozess betrieben wird und dieser nur eine kurze Reaktionszeit benötigt • Aufgrund der biotoxischen Eigenschaften von Fluorid sollte die Anwendung von Flussspat zur Erzeugung von FeMo soweit wie möglich minimiert oder gänzlich ersetzt werden
Mehrfach-Herdofen	Rösten von Molybdänerz	Multizyklon mit trockenem Elektrofilter, Nass-Abscheider und eine Entschwefelungsanlage	Energieverwertung wird nicht praktiziert	• Der Multizyklon und der trockene Elektrofilter dienen dort als Entstauber, wo der Staub in den Ofen rückgeführt wird • Zur abschließenden Entstaubung werden Nass-Abscheider eingesetzt • Entschwefelung in Schwefelsäureanlagen unter Herstellung von Schwefelsäure. Die Effizienz der Entschwefelungsanlage sollte in der Bandbreite von 98-99% liegen • Für neue Anlagen müsste es möglich sein, 99,3% Umsatzgrad auf der Grundlage eines kontinuierlichen Einfachkontaktverfahrens zu erreichen

Tabelle 9.26: Als BVT zu berücksichtigende Schmelzöfen für die Erzeugung von Ferrolegierungen

9.4.2.5 Prozesskontrolle

Die in den verschiedenen Abschnitten des Kapitel 2 dargestellten Techniken, die Möglichkeiten zur Prozesssteuerung durch computerisierte Systeme beschreiben, sind Teil der BVT für diese Branche. Als die wichtigsten Techniken werden angesehen:

- Ofenbetriebsüberwachung zur Optimierung der Betriebsbedingungen. Schlüsselparameter sind der Druck und die Temperatur an unterschiedlichen Punkten im Ofen sowie die Gasfördersysteme, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen und der Systemdruck.
- Überwachung des Prozesses mittels geeigneter Methoden, um die Betriebsbedingungen auf optimalem Niveau zu halten und um Alarm auszulösen, falls die Betriebsbedingungen außerhalb einer zulässigen Bandbreite liegen.
- Anlagenbetreiber sollten geschult und über die genauen Betriebsprozesse und Kontrollparameter in Kenntnis gesetzt werden.
- Anwendung einer guten Wartungspraxis der Prozessanlage, des Abgasreinigungssystems und anderer verbundener Prozesse. Ein Prüfsystem sollte für diese Systeme eingerichtet werden.

9.4.2.6 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte

Die als zu berücksichtigende Techniken im Sinne der Festlegung von BVT dargestellten Techniken, sind auch für diese Branche als BVT anzusehen.

9.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Abgaserfassung sowie zur Abgasreinigung sind Teil von BVT für diese Branche. Entsprechend den für die Rauchgas-/Abgaserfassung und -reinigung angegeben und zu berücksichtigenden Techniken, ist als BVT für diese Branche folgendes anzusehen:

- Gewebefilter oder Nass-Abscheider wie Kaskaden- oder Venturiwäscher sind für die Entstaubung von Abgasen geeignet. Eine Reingasstaubkonzentration von unter 5 mg/Nm^3 für Gewebefilter und unter 10 mg/Nm^3 für Nass-Abscheider sind die damit verbundenen Werte.
- Staubemissionskonzentrationen unterhalb der o.g. Werte können beispielsweise mit Membrangewebefiltern erreicht werden, wenn lokale Luftqualitätsanforderungen oder vorhandene gefährliche Metallverbindungen dies erforderlich machen.
- Einige Metallverbindungen, die aus dem Prozess emittiert werden können, sind toxisch und müssen deshalb reduziert werden. Für Metallverbindungen wie die von Nickel, Vanadium, Chrom, Mangan etc. als Teil des Gesamtstaubs, sind wesentlich niedrigere Staubemissionskonzentrationen als die 5 mg/Nm^3 für den Gewebefilter und die 10 mg/Nm^3 für den Nass-Abscheider, erreichbar. Für Nickelverbindungen beträgt der mit BVT verbundene Emissionskonzentrationswert weniger als 1 mg/Nm^3.
- Bei der Gewinnung von Ferrolegierungen aus Stahlwerksrückständen, sollten die Emissionen an Staub und flüchtigen Metallen, insbesondere Quecksilber und in geringerem Maße auch Cadmium und Blei, reduziert werden. Dies kann durch Einsatz eines zweistufigen Gewebefilters mit Eindüsung von Aktivkohle oder Braunkohlenkoks erreicht werden. Alternativ kann auch ein 3-stufiger Venturiwäscher kombiniert mit einem Nass-Elektrofilter und einem Selenfilter eingesetzt werden.
- Für gefährliche, giftige, dampfförmige Metalle wie Quecksilber, Cadmium und Blei als Teil des Abgases, liegt der mit BVT verbundene Wert unter 0,2 mg/Nm^3.
- Um Rauchgase vom Abstechen und Abgießen zu Erfassen und zu reinigen, sind geeignete Haubensysteme verbunden mit Gewebefilter bevorzugt einzusetzen. Durch eine geeignete Auslegung und gute Wartung lässt sich eine hohe Erfassungseffizienz sicherstellen.
- Das Schwefeldioxid im Molybdänröstgas sollte abgeschieden und bevorzugt zu Schwefelsäure umgewandelt werden. Die verbundene Umwandlungseffizienz für eine

Einfachkontaktanlage beträgt 98 bis 99%. Neue Anlagen erreichen eine Umwandlung von 99,3%.

Die folgende Tabelle fasst für die gefassten Emissionen, die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionswerte und die anwendbaren Techniken, zusammen.

Schad-stoff	Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionswerte	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	< 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Gewebefilter werden üblicherweise zur Entstaubung von Abgasen aus offenen und halbgeschlossenen Öfen eingesetzt
	< 10 mg/Nm^3	Nass-Abscheider	Wäschersysteme werden für die Entstaubung von Abgasen aus geschlossenen Öfen und Hochöfen eingesetzt. Venturi-Wäscher werden zur Reinigung von Abgasen eines geschlossenen HC FeCr-Ofens - wegen des erzeugten sehr feinen Staubes- eingesetzt, um Emissions-konzentrationen unterhalb von 50 mg/Nm^3 zu erreichen. Die Abgase werden in diesem Fall aber nicht direkt in die Atmosphäre emittiert, sondern das CO-reiche Abgas als Sekundärbrennstoff genutzt
Schwer-metalle		Gewebefilter	Hoch leistungsfähige Gewebefilter (z.B. Membrangewebefilter) erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
Verflüchtig -te Metalle (Hg, Cd, und Pb)	< 0,2 mg/Nm^3	Zweistufiger Gewebefilter mit Aktivkohleinjektion oder einem 3-stufigen Venturiwäscher und einem nassen Elektrofilter und einer Quecksilber-abscheidung mittels Selenfilter	Bei Verwertung von Ferrolegierungen aus Stahlwerksrückständen kann Hg, Cd und Pb emittiert werden
CO aus geschlos-senen Öfen	Nicht direkt in die Atmosphäre emittiert	Energieverwertung	CO kann auf verschiedene Weise genutzt werden, um den Energiegehalt zu verwerten
SO_2 aus dem Rösten von Molybdän	Umsetzungsgrad 98 – 99%	Entschwefelungsanlage (Einfach- oder Doppelkontaktanlage)	Die Leistung der Abgasbehandlungsanlage hängt von den individuellen Rohstoffcharge und der Ofenbeladung ab und beeinflusst deshalb den Umsatzgrad. Mit einer Doppelkontaktanlage kann der Umsatzgrad höher als 99% sein. Wegen des relativ geringen Gehalts des Abgases des Röstofens muss zusätzlicher Schwefel zu verbrennen um vernünftige Bedingungen für die Doppelkontaktanlage sicherzustellen
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 9.27: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionswerte

9.4.4 Abwasser

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Abwasserbehandlung und Nutzung von Abwasser sind Teil der BVT dieser Branche. Entsprechend den dargestellten zu berücksichtigenden Techniken zur Wasserbehandlung, ist als BVT für die Branche folgendes anzusehen:

- Geschlossene Wasserkreisläufe sind für Nass-Abscheider, Kühlsysteme und Granulationsprozesse geeignet.
- Der Ablass aus geschlossenen Wasserkreisläufen muss behandelt werden, um Partikel und Metallverbindungen aus dem Wasser zu entfernen.
- Behandeltes Abwasser sollte soweit wie möglich recycelt und wiederverwendet werden.
- Waschflüssigkeiten sollten ebenfalls behandelt und vor dem Einleiten analysiert werden.
- Einhausung der Drainagesysteme der Anlage wo möglich und Behandlung der Abwässer entsprechend ihrer Inhaltsstoffe und Analyse vor dem Einleiten.
- Im Fall der Anwendung nasser Reinigungssysteme in Prozessen zur Rückgewinnung von Legierungen, kann der Ablass aus dem Wäscher folgendermaßen gereinigt werden:
  - Cyanidabscheidung,
  - Reduktion von Cr_6+ zu Cr_3+, hydroxidische Metallfällung bei hohen pH-Werten zusammen mit einer Oxidation von Cyaniden,
  - Fällung von Fluorid und Reinigung des Abwassers von Partikeln in einem Sandfilter.

9.4.5 Prozessrückstände

Die Techniken und Recyclingmöglichkeiten, die in Kapitel 2 zusammen mit den Emissionswerten für Rückstände zur Minimierung des Abfalls angegeben wurden, sind Teil der BVT für diese Branche. Allgemein sollten alle Prozessstufen überprüft werden, um eine Minimierung der Entstehung von Prozessrückständen und Abgasen sowie Möglichkeiten des Recyclings und Wiederverwendens von Schlacke, Filterstaub und Schlamm als BVT für diese Branche auszuschöpfen. Entsprechend den Prozessen, die als angewandte Techniken definiert wurden, sind die folgenden Möglichkeiten des Recyclings und Wiederverwendens von Schlacke, Filterstaub und Schlamm als BVT für diese Branche anzusehen :

Ferrolegierungen		Recycling und Wiederverwendung
FeCr	**HC FeCr**	• Gebrochene Stücke und granulierte Schlacke werden als Baumaterial und als Straßenbaumaterial verwendet • Schlacke kann auch als Strahlmittel und zur Herstellung von Feuerfestbeton eingesetzt werden
	MC und LC FeCr	• Es sollte soviel Schlacke wie möglich wiederverwendet werden
Legierunsver-wertung aus Stahlwerksrück-ständen		• Die niedrige Basizität der Schlacke gewährleistet die Bildung stabiler Silikate, welche nicht auslaugbar sind. Die Schlacke kann für unterschiedliche Bauanwendungen eingesetzt werden
FeSi		• Die Erzeugung von Siliciummetall und FeSi ist ein nahezu schlackefreier Prozess (geringe Mengen Quarz werden zu Schlacke umgewandelt, < 1%). Die Schlacke kann nicht in den Ofen rückgeführt werden • Während des Raffinierens von Siliciummetall und FeSi, werden geringe Mengen Raffinierschlacke erzeugt. Die Schlacke kann nicht in den Ofen rückgeführt werden
Silicium-Metall		
Calcium-Silicium		• Schlacke kann in den Ofen rückgeführt werden
FeMn	**HC FeMn**	• Normal ausgeschöpfte Schlacke (niedriger MnO-Gehalt) aus dem Schachtofen kann als Baumaterial verwertet werden • Reiche Schachtofenschlacke (hoher MnO-Gehalt) kann als Rohstoff zur Erzeugung von Siliciummangan verkauft werden
		• Normal ausgeschöpfte Schlacke (niedriger MnO-Gehalt) kann als Baumaterial verwertet werden
	MC FeMn	• Die Schlacke kann als Rohstoff zur Erzeugung von Siliciummangan verwendet werden
	LC FeMn	• Die Schlacke kann als Rohstoff zur Erzeugung von Siliciummangan verwendet werden
SiMn		• Schlacke kann als Baumaterial verwendet werden
FeV		• Schlacke kann als Sekundärrohstoff z.B. zur Herstellung von Feuerfestprodukten eingesetzt werden
FeMo		• Abhängig von der Zusammensetzung der Schlacke kann sie teilweise zur weiteren Verarbeitung verkauft werden
Anmerkungen: Analyse der Rückständsmaterialien vor dem Transfer zu anderen Anlagen, damit geeignete Beseitigungs- oder Verwertungswege genutzt werden können. Schlacke ohne jegliche wirtschaftliche oder technische Verwendung muss dennoch teilweise an Deponien abgegeben werden. Abhängig von der Zusammensetzung der Schlacke kann eine spezielle Schlackebehandlung vor der Abgabe an Deponien notwendig sein.		

Tabelle 9.28: Recycling und Wiederverwendung von Schlacke aus der Erzeugung von Ferrolegierungen

Ferrolegierungen		Recycling und Wiederverwendung
FeCr	**HC FeCr**	• Stäube die aus dem Brechen von Rohstoffen bei Transport und Umschlag entstehen sowie Staub und Schlamm aus Vorbehandlungsprozessen können recycelt werden • Staub aus dem Umschlag von FeCr-Erzeugnissen können in den Öfen wiedereingeschmolzen oder zur Produktion von rostfreiem Stahl eingesetzt werden
	MC und LC FeCr	• Staub kann in den Schmelzprozess rückgeführt werden
Legierunsver-wertung aus Stahlwerksrück-ständen		• Der Filterkuchen aus der Schlammbehandlung im Plasmastaubprozess kann entweder im ISP (Imperial Schmelz Prozess) oder im Wälzrohrprozess recycelt werden • Der Ofenstaub des Tauchelektrodenlichtbogenofens weist hohe ZnO- (20-60%) und PbO-Gehalte (2 - 6%) auf. Er wird pelletiert und in der Zn Industrie recycelt (I.F. Schmelzofen oder im Wälzrohrprozess als Zwischenkonzentrationsstufe)
FeSi **Silicium-Metall** **Calcium-Silicium**		• Siliciumdampf (Mikro-Silicium) wird als Nebenprodukt mittels Gewebefilter gesammelt. Mikro-Silicium wird als Zementadditiv zur Erhöhung der Betonfestigkeit und zur Erlangung einer glatten Oberfläche eingesetzt. Dadurch wird der Eintritt von Wasser unterbunden
FeMn	**HC FeMn**	• Der Grobstaubanteil enthält relativ viel Mangnesium. Er kann agglomeriert und in den Ofen rückgeführt oder als Rohstoff zur Produktion von Silicium-Magnesium in Elektrolichtbogenöfen eingesetzt werden • Der Feinstaub kann manchmal teilweise in anderen Industrien verwertet oder an Deponien abgegeben werden
	MC FeMn **LC FeMn**	• Staub und Schlamm kann in anderen Industrien recycelt oder verwertet werden
SiMn		• Staub und Schlamm kann teilweise in anderen Industrien recycelt oder verwertet werden
FeNi		• Staub kann teilweise dem Beschickungssystem zugeführt werden
FeV		• Staub kann teilweise in den Schmelzprozess rückgeführt werden. Siebfeine FeV-Erze werden wieder eingeschmolzen
Rösten von Molybdän		• Das den Röstofen verlassende Abgas enthält bis zu 15% des Staubes der Konzentratbeschickung • Der meiste Staub und Schlamm aus der Abgasreinigung kann in der Konzentratbeschickung recycelt werden
FeMo		• Staub kann teilweise in den Schmelzprozess rückgeführt werden
Anmerkungen: Analyse der Rückständsmaterialien vor dem Transfer zu anderen Anlagen, damit geeignete Beseitigungs- oder Verwertungswege genutzt werden können. Schlacke ohne jegliche wirtschaftliche oder technische Verwendung muss dennoch teilweise an Deponien abgegeben werden. Wegen der gefährlichen Eigenschaften von Staub und Schlamm, ist bei der Abgabe Sorgfalt angebracht. Eine spezielle Schlackebehandlung vor der Abgabe an Deponien kann notwendig sein.		

Table 9.29: Recycling und Wiederverwendung von gesammelten Stäuben und Schlämmen aus der Erzeugung von Ferrolegierungen

9.4.6 Energierückgewinnung

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken und allgemeinen Grundsätze zur Energierückgewinnung sind Teil der BVT für diese Branche. Entsprechend den zu berücksichtigenden Techniken und Möglichkeiten zur Nutzung von CO-Gas oder zur Rückgewinnung der Wärmeenergie aus dem Schmelzprozess, ist als BVT für die Energierückgewinnung in dieser Branche folgendes anzusehen:

Ferrole-gierung	Ofen	Energie-form	Energieverwertung
FeCr	Ge-schlossen	CO-Abgas	• Erzeugung elektrischer Energie • Verwendung von CO als Brennstoff in benachbarten Anlagen • Direkte Verbrennung zur Trocknung, Sinterung, Vorerwärmung von Pfannen und Heizung etc. • Einsatz in einer integrierten FeCr und Edelstahlanlage
	Halbge-schlossen	Wärme	• Erzeugung elektrischer Energie • Produktion hochgespannten Dampfes und Verwendung in eigenen oder in benachbarten Anlagen • Erzeugung heißen Wassers
FeSi Si-Metall	Halbge-schlossen	Wärme	• Erzeugung elektrischer Energie • Produktion hochgespannten Dampfes und Verwendung in eigenen oder in benachbarten Anlagen • Erzeugung heißen Wassers
FeMn SiMn	Ge-schlossen	CO-Abgas	• Erzeugung elektrischer Energie • Verwendung von CO als Rohstoff in benachbarten Anlagen • Direkte Verbrennung zur Trocknung, Sinterung, Vorerwärmung von Pfannen und Heizung etc.
	Halbge-schlossen	Wärme	• Erzeugung elektrischer Energie • Produktion hochgespannten Dampfes und Verwendung in eigenen oder in benachbarten Anlagen • Erzeugung heißen Wassers
FeNi	Halbge-schlossen	Wärme	• Erzeugung elektrischer Energie • Produktion hochgespannten Dampfes und Verwendung in eigenen oder in benachbarten Anlagen • Erzeugung heißen Wassers
FeV **FeMo** **FeW** **FeTi** **FeB** **FeNb**	Verglichen mit Massenlegierungen, werden spezielle Ferrolegierungen üblicherweise nur in kleinen Mengen erzeugt. Der Schmelzprozess findet normalerweise als Chargenprozess in einem feuerfest ausgekleideten Tiegelofen statt. Die metallothermische Reaktion ist exotherm. Die entstehende Wärme wird als Energiequelle für den Prozess genutzt, der in einigen Fällen nur wenige Minuten dauert. Die Energieverwertung der überschüssigen Prozesswärme ist schwierig und rechtfertigt keine hohen Investitionen für Energierückgewinnungssysteme.		
Anmerkung: Ein Kombinieren der verschiedenen Verwertungstechniken kann die gesamte Energieeffizienz eines Energieverwertungssystems erhöhen.			

Tabelle 9.30: BVT für die Energieverwertung bei der Erzeugung von Ferrolegierungen

Die oben erwähnten Besten Verfügbaren Techniken zur Energierückgewinnung sind Techniken, die bei neuen Anlagen und im Falle wesentlicher Änderungen an einer bestehenden Anlage anwendbar sind. Dies schließt den Fall ein, in dem ein Ofen ersetzt werden muss.

Bei bestehenden Anlagen ist die Nachrüstung eines Schmelzofens mit einem geeigneten Energierückgewinnungssystem möglich, insbesondere dann, wenn dadurch ein offener Ofen in einen halbgeschlossenen überführt werden kann. Der Energiegehalt kann dann durch Erzeugung von Dampf in einem Abwärmekessel zurückgewonnen werden, wobei die Ofenhaube vorteilhaft in das Rückgewinnungssystem integriert werden und als Überhitzer fungieren kann. Der erzeugte Dampf kann im Prozess oder für benachbarte Werke genutzt werden. Häufig stellt aber die Erzeugung elektrischer Energie die wirtschaftlich beste Lösung dar.

Bei Errichtung eines geschlossenen Ofens oder Austausch eines bestehenden Ofens durch einen geschlossenen, ist ein Reinigungs- und Rückgewinnungssystem für das CO-Gas unvermeidbar.

Das CO, dass ansonsten abgefackelt werden müsste, kann als hochqualitativer Sekundärbrennstoff für unterschiedliche Zwecke genutzt oder als Rohstoff oder Brennstoff in benachbarten Werken eingesetzt werden. Das Abfackeln von CO-Gas ist nur in dem Fall akzeptabel, wenn in der eigenen Anlage oder außerhalb vorübergehend keine Abnehmer vorhanden sind. Das zurückgewonnene CO-Gas kann auch zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden.

Die Rückgewinnung von Prozessenergie reduziert den Verbrauch an natürlichen Energieressourcen. Dies trägt zur Minderung der CO_2-Emissionen und des globalen Treibhauseffekt bei, wenn die Gesamtauswirkung des Prozesses und die eingesparte Energie anderswo in die Gesamtenergie- und CO_2-Bilanz einbezogen wird. Energierückgewinnung ist deshalb eine gewünschte Option und wird zukünftig immer wichtiger. Dennoch ist sie nur anwendbar, wenn lokale Bedingungen (z.B. lokale Energiekosten, vorhandene externe Abnehmer und Produktionsperioden) die Investition rechtfertigen. Wie bereits in dem Abschnitt über Schmelzöfen erwähnt, hängt die Energierückgewinnung stark vom eingesetzten Ofentyp (halbgeschlossen oder geschlossen) ab. Energierückgewinnung sollte deshalb immer in Zusammenhang mit dem Erfordernis des Austauschs eines bestehenden Ofen gesehen werden.

9.5 Emerging Technologies

The following techniques are emerging techniques, which means that this techniques are not fully implemented in the ferro-alloy industry.

- The rotary hearth furnace for pre-reducing chromite has been investigated
- Coal/oxygen or smelt-reduction processes rely upon the energy combustion of coal with oxygen or oxygen-enriched air, to provide the entire energy requirement for smelting chromite to ferro-chrome. Different companies have investigated different possibilities
- The Mintek Blobulator for granulation of ferro-chrome is still in the pilot plant stage
- Closed furnace operation for the production of ferro-silicon and silicon metal has yet not been successfully been developed.
- The fluidised bed roaster for molybdenite roasting

The fluidised bed roaster is not considered to be a viable technology for the roasting of molybdenite concentrates. Those plants that have used (or carried out development work) on roasting molybdenite concentrates using a fluidised bed have found that is does not produce a product that is sufficiently low in sulphur to meet the accepted commercial standards. In order to further reduce the sulphur level of the roasted molybdenite concentrate below the 0.10% level it is necessary to add another furnace operation such as a rotary kiln (with perhaps a grinding step between) after the fluid bed. This results in a more complex plant that will be less efficient and will result in higher operating costs.

10 PROCESSES TO PRODUCE ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS

The group of alkali metals (lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium and francium) is the first metal group (1 A) in the periodic table of the elements. The group of alkaline earth metals (calcium, strontium and magnesium –group 2A) has similar properties and is therefore covered by this sector.

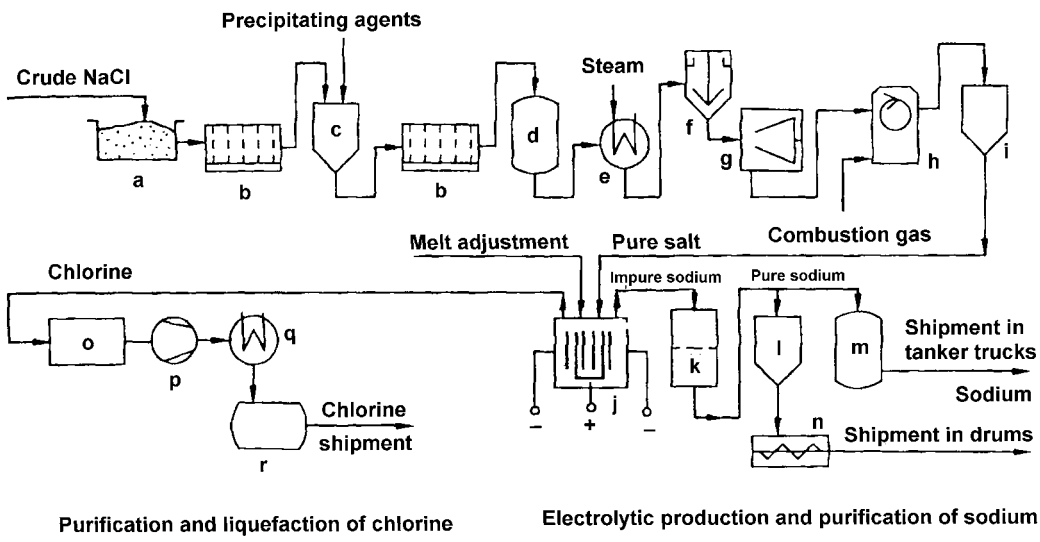
There are very few companies within the EU who produce alkali and alkaline earth metals; the processes used are therefore limited but are representative of the techniques used worldwide. There are two producers of sodium metal and one producer of lithium in the EU. Only one company produces calcium and strontium metal and there are two companies who produce magnesium metal.

10.1 Applied Processes and Techniques

10.1.1 Sodium metal

Sodium metal is produced by the electrolysis of fused sodium chloride (NaCl). Calcium and barium chlorides ($CaCl_2$ and $BaCl_2$) are added to the NaCl to form a eutectic mixture, which melts at 580 °C [tm 106, Farrell 1998].

A flowsheet of sodium metal production is presented in the next figure, where the electrolytic cell is the main part of the process.



a) Dissolution vessel; b) Filter; c) Precipitation vessel; d) Vessel for pure brine; e) Evaporator; f) Thickener; g) Centrifuge; h) Rotary dryer; i) Pure salt bunker; j) Electrolysis cell; k) Sodium filter; l) Sodium storage; m) Sodium tank; n) Casting; o) Chlorine purification; p) Chlorine compressor; q) Liquefier; r) Chlorine storage vessel

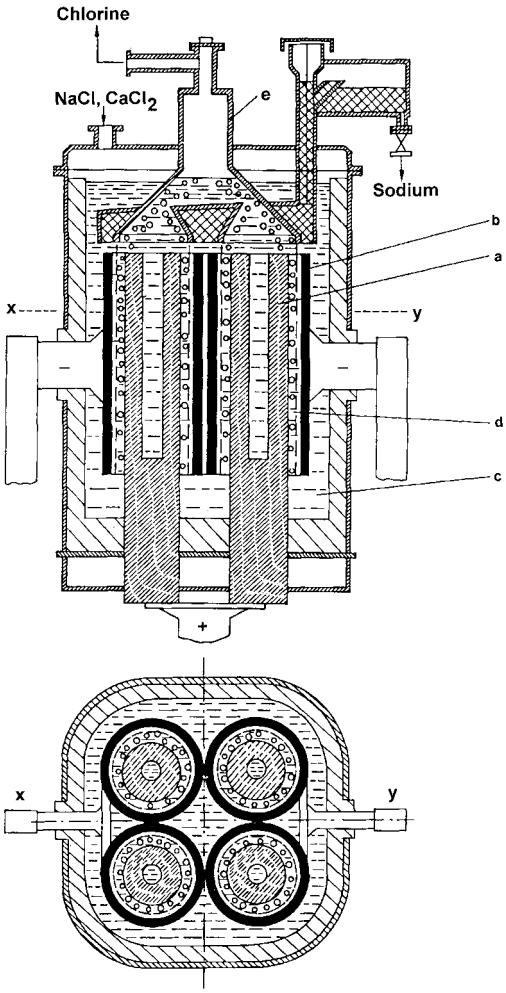
Figure 10.1: Flow sheet of sodium production
[tm 107, Ullmanns 1996]

Downs Cells are used and have a special cylindrical anode and a circular concentric cathode separated from the anode by a steel mesh diaphragm. Each cell normally has 4 pairs of electrodes. Energy from electrolysis is sufficient to keep the electrolyte molten and no additional heating is needed. The cell voltage is 6.2 to 7 V and this is used to monitor and

control the process. Raw materials are received as crystals and are dried in a rotary drier before use; dust is extracted and scrubbed. The sodium chloride concentration in the cell bath is held in the desired range by continuously feeding salt to the cells at the same rate as it is electrolysed to form sodium and chlorine, thus maintaining a constant cell bath level. Sodium and chlorine are collected, under the surface of the cell bath, in separate compartments of a collector assembly. The chlorine is drawn off continuously under a very slight vacuum, to a Chlorine Plant, where it is normally liquefied and passed to the liquid chlorine storage tanks. The sodium is forced, by the weight of the bath above the collector assembly, up a finned riser-pipe where it continuously overflows across a weir into receivers. These are tapped every two hours into larger, portable 24-hour receivers.

A small amount of the calcium chloride in the cells is also electrolysed, along with the sodium chloride, forming calcium and chlorine. A portion of this metallic calcium is carried out of the cells as an impurity in the sodium and separates as the metal cools. This calcium chloride in the cell bath is replaced by adding dry granular calcium chloride to the cells daily. The barium chloride is not electrolysed. Filters remove by-product calcium from the sodium and the purified sodium from the filters is transferred by vacuum to the intermediate storage tanks, and thence under gravity to final storage tanks.

Filter cake from the sodium cleaning stage is pressed to remove sodium and is then washed, dissolving it away as an alkaline effluent. This is used as a reagent to treat other site effluents. Other solid wastes arise from sediment in storage tanks, these are burnt on an open hearth and fumes are collected and scrubbed in a 2-stage water scrubber, this scrubber discharges into a 3rd stage using HCl which also treats fumes from the filter cake wash. A typical “Downs Cell” for the electrolytic production of sodium metal is shown in the next figure



a) Anode; b) Cathode; c) Molten salt; d) Diaphragm; e) Chlorine dome

Figure 10.2: The Downs Cell
[tm 107, Ullmanns 1996]

10.1.2 Lithium metal

This is produced by the electrolysis of a molten, eutectic mixture of lithium chloride (LiCl) and potassium chloride (KCl) at 450 °C [tm 106, Farrell 1998]. Lithium carbonate is received in IBC's and is converted into LiCl; the solution is concentrated and crystallised. Waste lithium hydroxide can also be converted. LiCl crystals are dried before they are drummed for manual feeding into the cells. There is some local dust extraction at handling points. KCl is not electrolysed at the voltage used (4 to 5 V) and only LiCl is added to the cells during operation.

Cells are rectangular baths each containing 5 pairs of electrodes (a cylindrical carbon anode and a concentric circular steel cathode). There is no membrane in this process and this is likely to reduce the efficiency of electrolysis, as a portion of the Lithium liberated (from the inside surface of the cathode) will react with chlorine to reform LiCl. Cells can be heated by gas burners for start up and winter use but normally sufficient heat is generated by electrolysis to keep the bath molten. Cell life is ~7 years and is prompted by wear of the weir plate.

Molten lithium is produced and accumulates at the front of the cell and is skimmed off manually using a fine mesh skimmer into a hand-held ladle. The metal is then immediately cast into small moulds (~350mm x 50mm x 50mm), no metal fume is produced but the filled moulds are immediately covered by a mineral oil to prevent oxidation. This causes an oil fume, which is extracted into a vertical lip captor and emitted untreated through a stack along with other fume

extracted from the cell room that contains alkali, dust and chlorine. Lithium bar can also produced in small quantities using a hand-operated hydraulic press.

Chlorine produced by the cell room is collected by partial vacuum and is absorbed in caustic soda to produce sodium hypochlorite, which is sold. Two absorption columns are used, one on standby for emergency use.

The applied current and voltage control the process. Rectifier trips are easily handled and only cause a problem during skimming when current induced stirring of the electrolyte stops. Other problems arise from the presence of sodium as an impurity in the electrolyte as it is electrolysed and separates from Li as it cools. Na forms small "mushrooms" on the metal surface and these ignite and may cause the ingot to burn, the sodium content of the raw material is controlled to prevent this.

There are no releases to water; mother liquor from crystallisation is re-circulated.

10.1.3 Potassium metal

At the time of writing, potassium metal is produced on an industrial scale only by the reduction of potassium chloride with sodium metal. In the continuous production a fractional distillation is incorporated into a reaction column packed with molten potassium chloride. By feeding sodium into the column a vapour mixture of sodium and potassium is fractionated. Potassium metal is then obtained by distillation of the vapour mixture using air as a coolant [tm 107, Ullmanns 1996].

10.1.4 Calcium and strontium metal

Calcium and strontium metal are used for a variety of purposes. Calcium as an alloying element improves the quality of steels especially the mechanical properties like formability, drawing and machinability. Because of its strong ability to form oxides and sulphites calcium is important in the production of ultraclean steel. Calcium metal may also be used for lead de-bismuthation. Strontium metal is needed in aluminium refining as well as for the rafination of steel slag.

10.1.4.1 Calcium metal

Calcium metal can be produced by electrolysis or metallo-thermic reduction, but at present the only process used in the European Union is the high temperature vacuum reduction of calcium oxide with aluminium using the metallo-thermic process. However a short description of the electrolysis process will be given.

10.1.4.1.1 The electrolytic process

The basic electrolytic cell is a graphite-lined vessel filled with partially molten calcium chloride maintained at a temperature above the melting point of $CaCl_2$, but below the melting point of calcium metal. Calcium metal forms as a solid deposit in a water-cooled anode, This calcium contains 15-25% of entrapped salts and has to be remelted to reduce the impurity levels.

10.1.4.1.2 The metallo-thermic process

The production of calcium metal depends on a small finite equilibrium of calcium vapour in the range of 1000–1200 ºC. The calcium vapour is then transferred with a vacuum pump to a cooled

region of the reactor were condensation takes place. This shifts the equilibrium at the reaction site and allows more calcium vapour to be formed.

Lime is ground in order to get a small particle size material that is then dry blended with the desired amount of aluminium. The mixture of both is then compacted into briquettes to ensure good contact of reactants. The briquettes are then heated in the furnace, which is electrically heated by resistance, up to about 1300 ºC. Due to the vacuum in the furnace a condensed block containing more than 95% of calcium metal is formed in the cooled part of the furnace. These blocks of calcium metal and calcium aluminate residue are then removed from the furnace. For some applications calcium metal needs to be reduces in size, which can be done by using special grinders adapted to the characteristics of calcium. A characteristic flow diagram of the production of calcium metal is shown below.

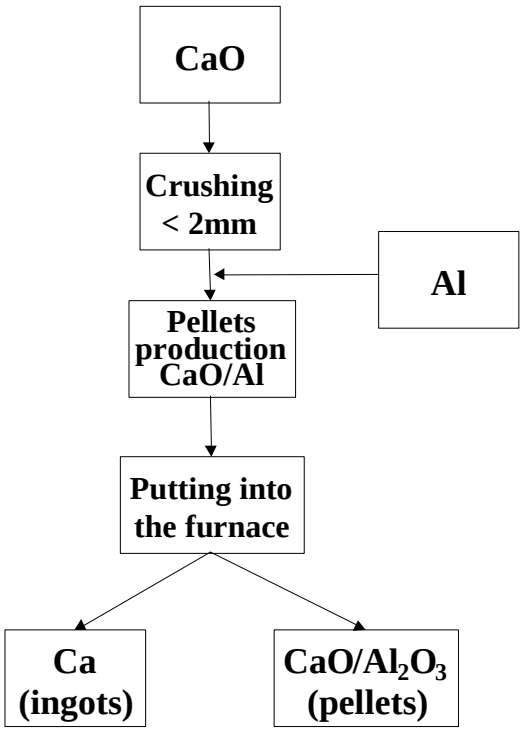


Figure 10.3: Flow diagram of the production of calcium metal

10.1.4.2 Strontium metal

Strontium metal is produced in the European Union only by thermal reduction of strontium oxide with aluminium as a reducing agent. The reaction is conducted in a similar way to the production of calcium metal in a vacuum furnace. The vaporised metal is condensed in a cooler part of the furnace. The blocks of strontium metal and strontium aluminate residue are removed from the furnace. Strontium metal then is sold as such without any additional grinding. A characteristic flow diagram of the production of strontium metal is shows below.

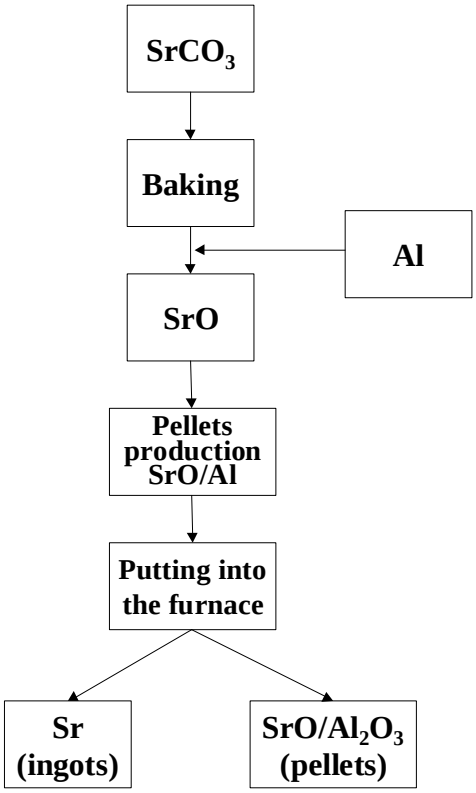


Figure 10.4: Flow diagram of the production of strontium metal

10.1.5 Magnesium metal

Magnesium metal and magnesium containing alloys have widespread use in different industrial sectors, for instance as an alloying element in aluminium as well as in automotive, telecommunication or electrical applications. Magnesium can also be used for cathodic protection of pipelines, tanks and bridges.

Magnesium can be produced either by electrolysis or a thermal reduction process. The raw materials used are dolomite, magnesite, carnalite, brines or seawater depending on the process. Magnesium will as well be recovered and produced from a variety of magnesium containing secondary raw materials.

10.1.5.1 Production of primary magnesium by thermal reduction

In the thermal reduction process calcined dolomite is reacted with ferro-silicon sometimes together with aluminium in a furnace or retort vessel. The calcination process takes place by de-carbonisation and de-hydration of dolomite limestone. For the calcination process for dolime, a rotate or vertical furnace can be used. A schematic overview of the thermal reduction process gives the next figure.

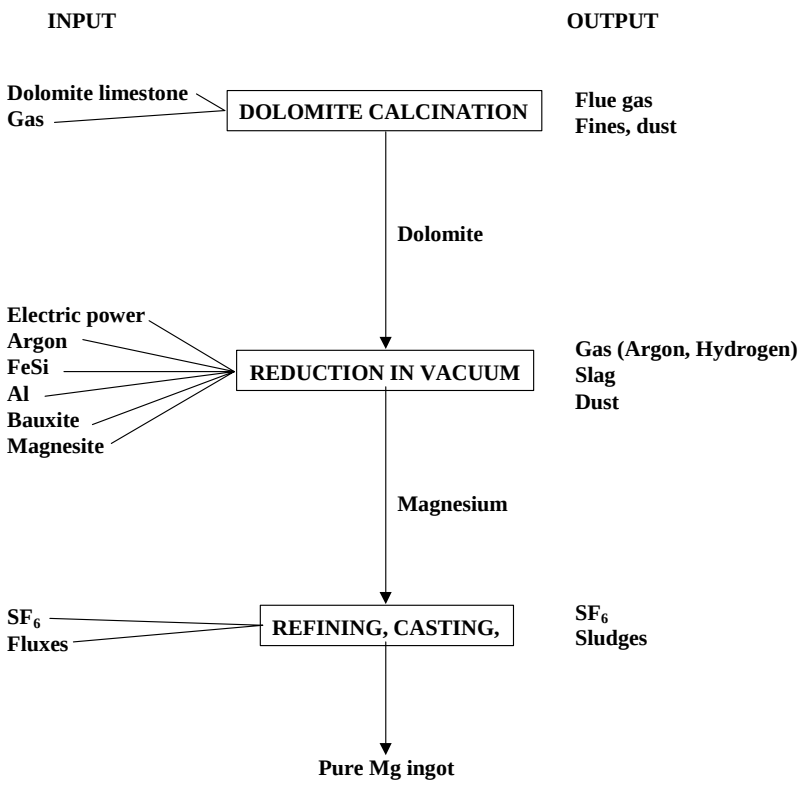


Figure 10.5: Schematic flow sheet of the thermal reduction process to produce magnesium metal

The metallo-thermic process is operated under vacuum and produces magnesium vapour, which is subsequently condensed into liquid or solid form. This operation is carried out in a furnace electrically heated by Joule effect where the liquid slag acts as a resistor between the electrode and a carbonaceous bottom lining. The reduction is carried out at 1700 ºC and 6 kPa pressure. Reductants and oxides are introduced continuously over the slag. Argon is also introduced to form an inert atmosphere. The magnesium is condensed in a condenser cooled by water (crucible). This crucible is taken apart when it is full, and then transported to the foundry to produce magnesium ingots.

10.1.5.2 Electrolytic production of primary magnesium

The electrolytic process produces magnesium by the electrolysis of magnesium chloride, which can be produced from various raw materials. In the following, the production from dolomite and seawater is described, as practised by a European producer. The dolomite, which is brought to the plant, is then calcined in a Gas-Suspension-Calciner. The feed is introduced through cyclones counter-currently to the hot exhaust gases, then calcined to dolime in a reactor fired with gas.

The dolime is slaked with seawater to produce a precipitated magnesium hydroxide. Prior to the slaking the seawater is de-carbonated by stripping with air after acidification with hydrochloric acid. The magnesium hydroxide is concentrated by reducing the water content in a thickener. The resulting magnesium hydroxide pulp is fed to a rotary kiln and calcined to a light-burnt magnesium oxide. The magnesium oxide is then mixed with carbon and pelletised.

The pellets are fed into the chlorinators, which are brick lined shaft furnaces. The chlorinators are charged from the top, and the chlorine gas that is recycled from the electrolysis stage is introduced near the bottom. The reaction in the furnace converts the magnesium oxide into magnesium chloride, which in the molten form is purified by passing over the carbon resistors

counter-currently to the incoming chorine gas. The liquid magnesium chloride is withdrawn from the furnace and transferred via closed vessels to the electrolysis stage.
Magnesium chloride is electrolysed in the electrolytic cells at 300 – 400 kA into liquid magnesium metal. The magnesium metal is withdrawn from the cells and transported in closed vessels to the cast-house where the metal is cast as pure magnesium or as magnesium alloys in ingots. To prevent the metal from oxidation by the surrounding air the use of sulphur-hexafluoride (SF_6) in the casting process can protect the metal surface.

The off-gas from the chlorination furnaces is treated in a series of wet scrubbers and wet electrostatic precipitators before finally being subjected to incineration. SO_2 gas is added to the off gas between scrubbing stages to convert Cl_2 into HCl and thereby enhance the efficiency of the scrubber.

The contaminated water streams mainly from the chlorination off-gas treatment are treated in a 2-stage water treatment plant. The first stage consists of a flocculation and solids separation, the second stage cleaning by activated carbon.

The process of magnesium production by electrolysis is shown in the following figure.

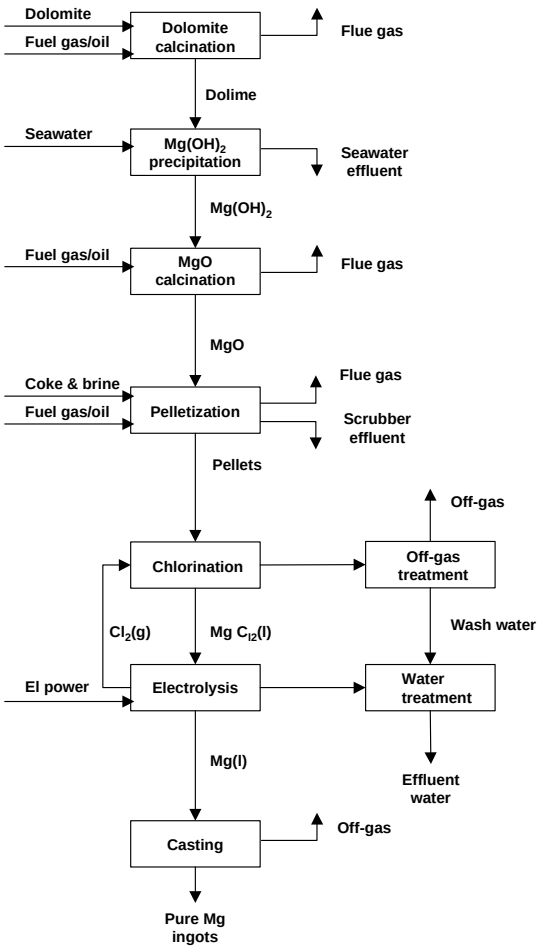


Figure 10.6: Process flow diagram of magnesium production by electrolysis

10.1.5.3 Production of magnesium from secondary raw material

Due to the increasing availability of magnesium scrap and other magnesium containing secondary raw material, the production of secondary magnesium becomes more and more important. Scrap magnesium alloys may be directly recycled in–house or sent to an external recycling facility. According to the quality, recyclable magnesium materials can be classified as follows.

Type of secondary raw material	Classification	Description
Magnesium scrap	Type 1 A	High grade clean scrap e.g. scrap castings, biscuits etc.
	Type 1 B	Clean scrap with a high surface area e.g. thin castings, flashings etc.
	Type 2	Clean scrap with steel/aluminium inserts. No copper or brass contamination. If copper or brass contaminated, the crap treated as s special case
	Type 3	Scrap castings, painted with/without inserts of steel/aluminium. No copper or brass contamination. If copper or brass contaminated, the scrap is treated as a special case
Other magnesium containing material	Type 4	Unclean metal scrap e. g. oily, wet contaminated The material may contain: • Silicon contamination e.g. tumbling, beads, sand etc. • Aluminium alloys • Copper contaminated alloys • Non magnesium sweepings
	Type 5 A	Chips, swarf machinings, which are clean, dry and uncontaminated
	Type 5 B	Chips, swarf, machinings, which are oily and/or wet
	Type 6 A	Flux free residues e.g. crucible sludge, dross etc., which should be dry and silica free (sand free)
	Type 6 B	Flux containing residues e.g. crucible sludge, dross etc., which should be dry and silica free (sand free)

Table 10.1: Definition of magnesium containing scrap and materials for recycling

A typical secondary magnesium production is shown in the next figure.

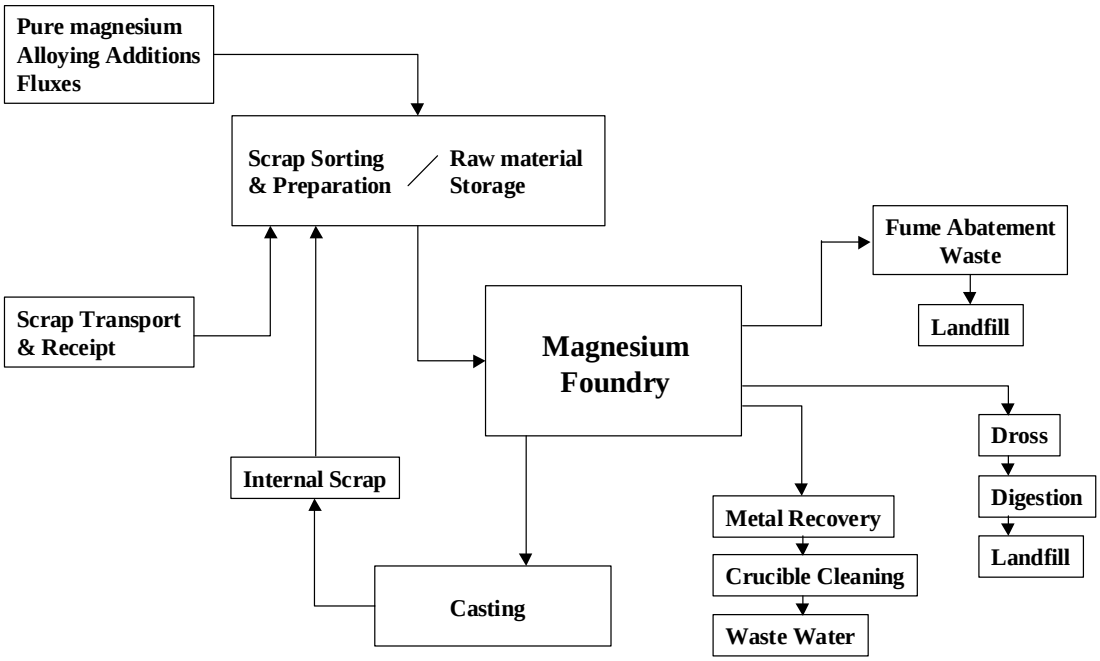


Figure 10.7: Flow sheet of a production process for secondary magnesium

The process begins with the receipt of the different secondary raw materials. After a quality control to define the type of scrap it is stored separately in order to define the most appropriate way of recycling. The sorted raw material is then send to the melting shop. Magnesium melting and alloying is carried out in indirect gas or electric furnaces. Fluxes or inert blanketing gas, sulphur hexafluoride (SF_6) may be used. The melted metal is then cast into secondary magnesium ingots of semi-finished products.

10.2 Present Emission and Consumption Levels

The production of alkali metals as well as calcium, strontium and magnesium metal causes environmental impacts to air, water and land, where the most significant releases can be classified in principle as follows.

- **Consumption of raw material and energy**
  - Raw material and energy consumption

- **Emissions to air**
  - Dust from the dolomite and the magnesium oxide calcination
  - Chlorine and HCl as part of the cell gases and the cell room ventilation
    Chlorinated hydrocarbons from the use of refrigeration and compression techniques to liquefy chlorine
  - SF_6 that is used in the casting operation to protect the molten magnesium from re-oxidation
  - Dioxins generated by the chlorination step in the electrolytic production of primary magnesium

- **Solid residues, wastes and by-products**
  - Dust, fume and sludge
  - Calcium and strontium aluminate
  -
- **Wastewater emissions**
  - Overflow water from wet scrubbing systems
  - Dioxins, because the production of magnesium in an electrolytic process generates dioxins from the chlorination step, which has to be removed from the scrubbing water.
  - Blow down from cooling water cycles

10.2.1 Consumption of raw material and energy

The required amount of energy for the production of calcium metal using the metallo-thermic process is about 20 – 25 kWh/kg of produced metal. To this direct energy is must be added the energy employed to produce the calcined CaO and electrolytically produced aluminium. The production of calcium metal by electrolysis, which is not used in Europe, requires about 33 - 55 kWh/kg of calcium metal for a current efficiency of about 60%.

The consumption of electric energy in the electrolysis of magnesium is in the range of 13 – 14 kWh/kg Mg. To this must be added the energy required for the production of magnesium chloride from the various raw materials.

10.2.2 Emissions to air

The available data of the emissions to air for the production of alkali and alkaline earth metals are presented in terms of specific emission factors that means based on a unit mass of produced product in the following sections.

Pollutant	Sodium metal		Lithium metal	
	mg/Nm^3	g/t	mg/Nm^3	g/t
Chlorine	0.1 - 1	0.05	1 - 16	18.2
HCl	n.a.	n.a.	1 - 2	103
Refrigerant R 22 (N 1)		200	n.a.	n.a.
Dust	4 - 6	120	n.a.	n.a.

Notes:
(N 1) R 22 is an ODS (Ozone Depleting Substance) and targeted for phase-out.
n.a. = data not available

Table 10.2: Emission to air from the production of sodium and lithium metal

The main environmental input to the atmosphere by producing calcium and strontium metal are dust emissions. Dust may be generated by unloading and crushing the calcined lime, by mixing and compacting lime and aluminium and by grinding and screening the produced metal. Due to the baking operation that is necessary to produce strontium oxide for the production of strontium metal about 420 kg of CO_2 is generated to the atmosphere for each tonne of strontium oxide produced.

The production of magnesium metal is related to the emission of dust, SO_2, NO_X, Cl_2, HCl, dioxin and in several cases the Emission of sulphur hexafluoride (SF_6). Dust in mainly emitted from the calcination of dolime. Dioxin is generated from the chlorination furnace where magnesium oxide is converted into magnesium chloride. The emission of sulphur hexafluoride (SF_6) is due to the need to prevent the magnesium metal from re-oxidation. It should be noted that SF6 has a very high global warming potential (23900 times the effect of CO_2) and is therefore a controlled substance under the Kyoto protocol. This substance should therefore be replaced as soon possible.

Pollutant	Source and concentration mg/Nm^3	Unit mass/t of magnesium metal
Dust	From dolomite calcination 100 (N 1) From MgO calcination 16 From pellet drying 40 From chlorination off-gas treatment 3 From chlorination (vent. gas) 16	4 kg/t (representing the whole process)
SO_2	From dolomite calcination30 From MgO calcination 80 From pellet drying 30 From chlorination off-gas treatment 200 From chlorination (vent. gas) 50	7 kg/t (representing the whole process)
NO_x	From dolomite calcination 80 From MgO calcination 110 From pellet drying 50	3 kg/t (representing the whole process)
Cl_2 and HCl	From chlorination off-gas-treatment 70 From chlorination (vent. gas) 50 From electrolysis 3	4 kg/t (representing the whole process)
Dioxin	From chlorination off-gas treatment 0.8 ng/Nm^3 From chlorination (vent. gas) 0.8 ng/Nm^3 From electrolysis/chlorination (hall/ gas)	12 µg/t TEQ 28 µg/t TEQ 13 µg/t TEQ
CO_2	Emission from the whole process	6.3 t/t
SF_6	From the cast-house (N 2)	0.45 kg/t of cast magnesium

Notes:

(N 1) The off gas from the Gas Suspension Calciner that is used for the dolomite calcination is cleaned by using an EP

(N 2) SF_6 is used in the casting process to prevent the magnesium from re-oxidation SF_6 has a very high global warming effect (23900 times the effect of CO_2) and is therefore a controlled substance under the Kyoto protocol. This substance should therefore be replaced as soon as possible.

n.a. = data not available

Table 10.3: Emission to air by producing magnesium metal by using the chlorination-electrolytic process

Pollutant	Source	mg/Nm^3	Unit mass/t of magnesium metal
Dust	Dolomite calcining	< 100	3.5 kg/t.
CO_2		130 – 180 g/Nm^3	4.5 - 6 t/t
SO_2		0.5	0.016 kg/t
NO_x		90	3.1 kg/t
N_2O		4	0.13 kg/t
Dust	Reduction in vacuum	n.m.	0.5 kg/t (N 3)
Argon		n.m.	4.3 Nm^3/t
Hydrogen		n.m.	0.7 Nm^3/t
Dioxin	Reduction, refining and melting	0.08 ng/Nm^3	3 µg/t TEQ
SF_6	Refining and casting	n.m.	0.5 - 1 kg/t

Notes:

(N 1) SF_6 is used in the refining and casting process to prevent the magnesium from re-oxidation. SF_6 has a very high global warming effect (23900 times the effect of CO_2) and is therefore a controlled substance under the Kyoto protocol. This substance should therefore be replaced as soon as possible.

(N 2) The presented data is only bases on one single measurement

(N 3) Using a wet scrubber

n.a. = data not available n.m. = not measured

Table 10.4: Emission to air by producing magnesium metal by using the thermal reduction process

10.2.3 Typical emissions to water

For the production of alkali and alkaline metals the emissions to water are very dependent on the used process for instance the used abatement system and the type of wastewater treatment. There exist a variety of different water collection and wastewater treatments. The main water pollutants are suspended solids, metal compounds and in the case of the magnesium electrolysis also chlorinated hydrocarbons and dioxins. The production of calcium and strontium metal is not related to the generation of process specific water waters. Available information about emissions to water is presented in the following tables.

Component	Sodium metal	Lithium metal mg/l
Chlorine Total	Effluent Reused	n.a.
Suspended Solids	Effluent Reused	20 - 40

Table 10.5: Emissions to Water by producing sodium and lithium metal
[tm 106, Farrell, 1998]

Pollutant	Source	Emissions mg/Nm^{3}of water	Unit mass/t
Magnesium hydroxide	dolime slaking		21 kg/t MgO
Calcium hydroxide	dolime slaking		100 kg/t MgO
coke	pelletisation		1.6 kg/t Mg-metal
Chlorinated hydrocarbons (N 1)	water treatment	0.15	0.017 g/t Mg-metal (Total 0.053)
Dioxin	water treatment	100 ng/Nm^3	13 µg/t Mg-metal Total 33 µg/t Mg-metal (TCDD equivalents)

Notes:
(N 1) Sum of hexachlorobenzene, pentachlorbenzene and octochlorostyrene
n.a. = data not available

Table 10.6: Emission to water by producing magnesium metal using the electrolytic process

The production of secondary magnesium generates dross and crucible residues, which cannot be recycled and needs therefore be digested in water to give an inert magnesium hydroxide, with alloying elements, in the form of a hydrated sludge. Per tonne of metal about 0.5 tonnes of sludge are generated that containing approximately 50% water.

10.2.4 By-products, process residues and wastes

The production of alkali and alkaline metals is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues from the production of alkali and alkaline metals are listed below.

Metal produced	Residue	Source	Amount
Sodium	filter cake sediment chlorine	sodium cleaning stage storage tanks (N 1) produced as a by-product	n.a. n.a. 1.6 t Cl/t metal
Lithium	mother liquor	crystallisation	n.a.
	used anodes	electrolytic cell	n.a.
Calcium	calcium aluminate used furnace linings	vacuum furnace vacuum furnace	n.a. n.a.
Strontium	strontium aluminate used furnace linings	vacuum furnace vacuum furnace	n.a. n.a.
Magnesium (electrolytic process)	sludge and gravel Slag dioxin containing sludge metal containing sludge dolime dust excess electrolyte	dolime slaking chlorination furnace water treatment electrolysis and cast-house by-product from dolomite calcination by-product from electrolysis	0.05 t/t MgO 0.14 t/t metal 0.01 t/t metal 0.04 t/t metal 0.28 t/t MgO 0.18 t/t metal
Magnesium (thermal process)	dolomite and filter dust Granulated slag Fine dry slag wet slag slag	dolomite and limestone screening reduction vacuum furnace refining stage	1 t/t metal 2.5 - 3 t/t metal 0.5 - 0.7 t/t metal 0.3 - 0.5 t/t metal 0.3 t/t metal

Notes:

(N 1) Sediment from storage tanks are burnt on an open hearth and fumes are collected and scrubbed in a two-stage water scrubber discharged into a third stage using HCl, which treats also fumes from washing the filter cake

n.a. = data not available

Table 10.7: Residues by producing alkali and alkaline metals

10.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2 „übliche Prozesse“ beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflusst die Art wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Die Rohstoffumschlags- und Vorbehandlungsprozesse sowie die Prozessüberwachungs- und reinigungssysteme sind besonders wichtig. Ebenso sind die Überwachung der Elektrolysezellen und Ofenbetriebsparameter sowie die Vermeidung diffuser Emissionen aus den Elektrolysezellen, den Öfen, den Abstech- und Abgießprozessen wichtig. Techniken aus anderen Branchen sind auch anwendbar, insbesondere die zur Erfassung, Handhabung und nassen Reinigung von Chlorgas und die Erzeugung von Natriumhypochlorit mittels zwei hintereinandergeschalteten Wäschern. Diese Techniken werden in dem BVT Referenzdokument für die Chloralkaliindustrie behandelt, worauf verwiesen werden sollte.

10.3.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die Rohstoffe zur Erzeugung von Alkali- und Erdalkalimetallen sind Natriumchlorid, Lithium- und Strontiumcarbonate usw., Kalkstein, Dolomit, Magnesit und Reduktionsmittel wie z.B. Aluminiumpulver. Die Hauptumweltauswirkungen durch die Lagerung und den Umschlag dieser Stoffe sind Staubemissionen, die als diffuse Staubemissionen auftreten.

Die Rohstoffe werden bevorzugt in Räumen gelagert und gehandhabt werden. Dabei werden geschlossene Silos, Bunker und Behälter eingesetzt, um diffuse Emissionen in die Umwelt und am Arbeitsplatz zu vermeiden. Kalkstein und Dolomit kann auch in offenen Halden gelagert werden, wobei entsprechende Maßnahmen gegen eine Staubbildung ergriffen werden sollten.

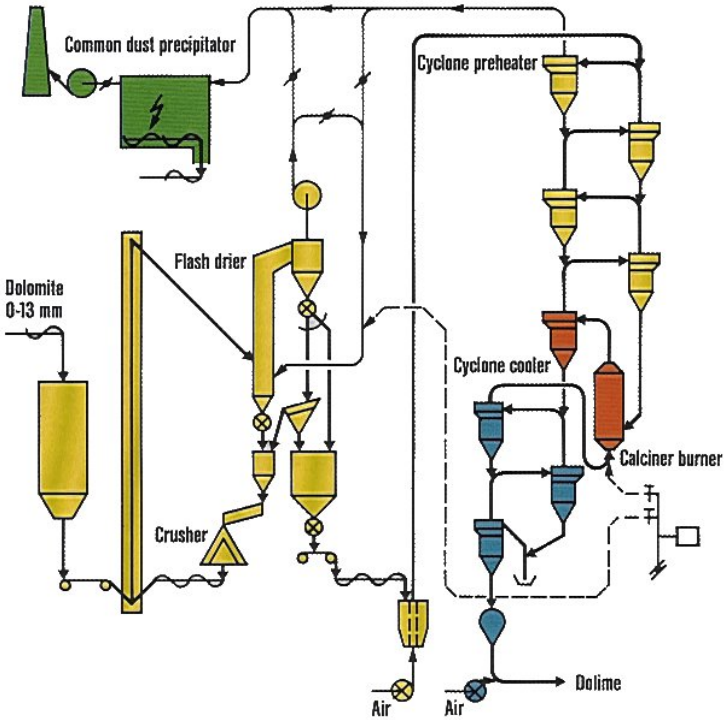
Für den Umschlag feiner, staubender Materialien werden geschlossene Förder- und Transporteinrichtungen eingesetzt. Dabei wird an staubenden Übergabestellen eine Absaugungs- und Filtrationseinrichtung eingesetzt. Die staubhaltige Luft aus den Silos, geschlossenen Fördereinrichtungen und Chargiersystemen wird durch Gewebefilter gereinigt. Dies kann durch Messung des Druckverlustes überwacht werden, um den Reinigungsvorgang zu steuern. In einigen Anlagen werden Brecher oder Agglomerationseinrichtungen eingesetzt, um die gewünschte Größe des Beschickungsmaterials sicherzustellen. Gewebefilter reinigen die abgesaugte Luft der Brecher und Agglomerationseinrichtungen.

10.3.2 Vorbehandlungstechniken

Die Erzeugung von Magnesiummetall basiert teilweise auf calziniertem Dolomit und Magnesit als Rohstoff. Die Calzinierung kann in einem Drehrohr oder vertikalen Ofen erfolgen. Unterschiedliche Brennstoffe, beispielsweise Erdgas, können zur Feuerung des Ofens eingesetzt werden. Eine neue Technologie zum Calzinieren von Dolomit ist die Gas-Suspensions-Calzinierung (GSC), die in dem folgenden Beispiel dargestellt wird.

BEISPIEL 10.01 GAS-SUSPENSIONS-CALZINIERUNGS-PROZESS ZUR DOLOMIT UND MAGNESIT-CALZINIERUNG ALS EIN VORBEHANDLUNGSPROZESS BEI DER MAGNESIUMMETALLERZEUGUNG

Beschreibung: - Der GSC-Prozess umfasst einige Prozessstufen. In der ersten Stufe erfolgt eine Trocknung des Dolomit in einem Schnelltrockner unter Einsatz des heißen Abgases aus der GSC-Anlage. Das trockene Material wird dann in einem Spezial-Kegelbrecher gebrochen. Das pulverisierte Beschickungsmaterial wird in den aufsteigenden Kanal zwischen dem zweiten und ersten Zyklon-Vorerwärmer eingeblasen. Beim Eintritt in den Kanal fällt das Material anfänglich dem heißen Gasstrom entgegen. Nach der Vorerwärmung im vierten Zyklon hat das Material seine Calzinierungstemperatur erreicht und wird dem Calzinierofen zugeführt, in dem die vollständige Calzinierung stattfindet. Der Calzinierofen besteht im Prinzip aus einem vertikalen Zylinder, in den der Brennstoff und das Einsatzmaterial von unten eintreten und den das Abgas mit dem calzinierten Material oben verlassen. Die calzinierten Partikel werden von dem Gasstrom zu einem Produktabscheide-Zyklon gefördert, den das heiße Gas zum Vorwärmer durchströmt, während das Produkt gravimetrisch Richtung Kühler abfließt. Der Prozess wird durch eine anspruchsvolle computergestütze Meß- und Regeltechnik gesteuert.



(Air – Luft; Calciner Burner – Calzinierofen; Common Dust Precipitator – Üblicher Staubabscheider; Cyclone Cooler – Zyklonkühler; Cyclone Preheater – Zyklon-Vorwärmer; Dolomite – Dolomit; Dolime – gelöschter Dolomitkalk; Flash drier – Schnelltrockner)
Abbildung 10.8: Gas-Suspensions-Calzinierofen

Hauptumweltnutzen: - Verglichen mit anderen Systemen, reduzierter Brennstoffverbrauch, aufgrund der intensiven Nutzung der Produkt- und Abgaswärmeenergie.

Betriebsdaten:

Brennstoffverbrauch	1145 kcal//kg
Strombedarf	33 kWh/t Produkt

Die Staubemissionskonzentration liegt bei Einsatz eines Elektrofilters unter 30 mg/Nm^3

Medienübergreifende Effekte: - Keine medienübergreifenden Effekte

Wirtschaftlichkeit: - Der GSC-Prozess weist geringere Betriebskosten als andere Systeme auf.

Anwendbarkeit: - Bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar (auch für andere Produktionsprozesse in denen eine Calzinierung durchgeführt wird, z.B. bei der Kalkherstellung).

Referenzliteratur: [tm 150, F.L. Schmidt 1992]

10.3.3 Hauptprozesse

Der wichtigste Teil bei der Erzeugung von Alkali und Erdalkalimetallen ist die Elektrolysezelle zur elektrolytischen Erzeugung und der Vakuumofen für den thermischen Reduktionsprozess. Aufgrund der geringen Anzahl an Herstellern und dementsprechend der geringen Anzahl in Betrieb befindlicher Anlagen in der EU und weltweit, sind die als angewandte Techniken dargestellten Techniken, auch als Techniken im Sinne der Festlegung von BVT anzusehen.

Das gesamte elektrolytische Magnesium wird durch Elektrolyse von Magnesiumchlorid erzeugt. Meist handelt es sich um wasserfreies Chlorid. Dementsprechend gibt es zwei Kernprozessstufen:

- Die Erzeugung von wasserfreiem Magnesiumchlorid aus Rohstoffen und
- Die Elektrolyse von Magnesiumchlorid.

Es gibt eine Reihe von Prozessen zur Aufbereitung von wasserfreiem Chlorid. Das folgende Beispiel beschreibt einen kürzlich entwickelten und erfolgreich eingeführten "Dehydratisierungsprozess".

BEISPIEL 10.02 EINSATZ DES DEHYDRATISIERUNGSPROZESSES BEI DER PRIMÄRMAGNESIUMERZEUGUNG

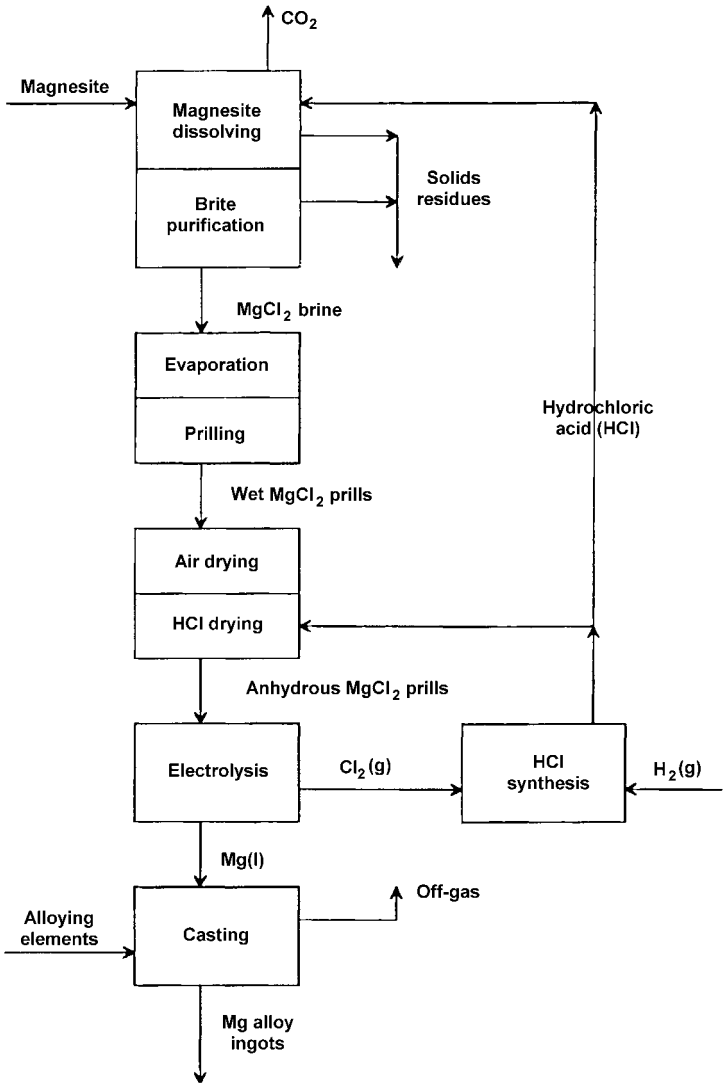
General Beschreibung: Der $MgCl_2$-Salzlaugen-Dehydratisierungsprozess wurde von Norsk Hydro entwickelt und wurde in der Norsk Hydro Canada-Anlage eingeführt und 1989 in Betrieb genommen. Der Prozess wird im Folgenden beschrieben und im beigefügten Fliessschema dargestellt.

Die $MgCl_2$-Salzlaugen-Dehydratisierungsanlage: Die Anlage erzeugt $MgC1_2$-Salzlauge durch Auflösen von Magnesitgestein in Salzsäure (HCl). Nach einer Reinigung zur Entfernung gelöster Verunreinigungen wie Eisen und Aluminium, wird die Salzlauge einer Verdampfung und Auskristallisation unterzogen, um ein Granulat zu erzeugen, dass in einem Wirbelschichttrockner eingesetzt werden kann. Das Granulat wird anschließend in zwei Stufen getrocknet; zuerst durch heiße Luft und danach durch HCl-Gas, um ein im Prinzip wasserfreies $MgCl_2$-Produkt zu erzeugen.

Elektrolyse und HCl-Synthese: Die Elektrolysezellen von „Hydro" haben eine hohe Amperezahl und werden mit ungefähr 400 kA betrieben. Sie werden kontinuierlich mit wasserfreiem $MgCl_2$-Granulat aus der Dehydratisierungsanlage beschickt. Flüssiges Mg-Metall wird diskontinuierlich aus den Zellen entnommen und in geschlossenen Behältern zum Gießhaus transportiert.

Das im Elektrolyseprozess entstehende Chlorgas wird mit Wasserstoff zu Salzsäure umgesetzt, die wieder zur Auflösung von Magnesit eingesetzt werden kann. Bei der HCl-Synthese wird Energie frei, die zur Erzeugung von Dampf genutzt wird.

Raffinierung, Legierung und Gießen: Im Gießhaus wird das Magnesiummetall raffiniert. legiert und in Barren gegossen.



(Air drying – Lufttrocknung; Alloying elements – Legierungsstoffe; Anhydrous $MgCl_2$ prills – wasserfreies $MgCl_2$-Granulat; Brite (Anmerkung: Brite=Brine) purification – Salzlaugenreinigung; Casting – Gießen; Electrolysis – Elektrolyse; Evaporation – Verdunstung; HCl drying – HCl-Trocknung; HCl Synthesis – HCl-Synthese; Hypochloric acid – hypochlorige Säure; Magnesite – Magnesit; Magnesite dissolving – Magnesit-Auflösung; Mg alloy ingots – Mg legierte Barren; Off-gas – Abgas; Prilling – Auskristallisation; Solids residue – feste Rückstände; Wet $MgCl_2$ prills – nasses $MgCl_2$-Granulat)

Abbildung 10.9: Fließschema des Dehydratisierungsprozesses bei der Erzeugung von Primärmagnesium

Umweltschutzleistung: Die folgenden typischen Umweltschutzleistungsdaten werden erreicht:

Emissionen in die Luft:

Staub	0,4	kg/t Mg
SO_2	< 0,2	"
NOx	2	..."
Cl_2 + HCl	< 1	..."
SF_6	0,5	..."
Dioxine[1]	< 10	µg/t Mg

Emissionen ins Wasser:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe[2]		< 0,01	g/t Mg
Dioxine[1]	< 0,1	µg/t Mg	

[1] Summe aus PCDD und PCDF, angegeben als TCDD-Äquivalente.

[2] Summe aus Hexa- und Pentachlorbenzol und Oktachlorstyren.

Anwendbarkeit: Neue Anlagen

10.3.4 Abgaserfassung und -reinigung

Die in Kapitel 2 dieses Dokuments diskutierten Techniken zur Erfassung und Reinigung der Rauchgase, sind zu berücksichtigende Techniken bei der Erzeugung von Alkali- und Erdalkalimetallen. Gewebefilter, Nass-Abscheider und auch mehrstufige Wäscher werden üblicherweise zur Abgasreinigung eingesetzt. Die Entlüftungsluft aus dem Zellenraum, in dem Natriummetalle erzeugt werden, kann mittels eines zweistufigen Venturiwäschers behandelt werden. In einer anschließenden Füllkörperkolonne kann Chlorgas mittels Natriumhydroxid abgeschieden werden.

Wie im nächsten Beispiel gezeigt werden kann, wird das Abgas aus dem Chlorierungsofen bei der Magnesiumerzeugung in einer Reihe von Nass-Abscheidern und Nass-Elektrofiltern gereinigt, bevor es letztlich zur Verbrennung einem Nachbrenner zugeführt wird. Das bei der Magnesiumelektrolyse gebildete Chlorgas wird in einem Gewebefilter gereinigt, um mitgerissene Salze vor der Rezirkulation in die Chlorierungsstufe abzuscheiden.

BEISPIEL 10.03 BEHANDLUNG VON ABGASEN MIT DIOXINEN UND CHLORIERTEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Beschreibung: - Abgase aus dem Chlorierungsofen der Magnesiumanlage enthalten Cl_2 und HCl sowie Dioxine und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW). Die Abgase werden in einer Reihe von Nass-Abscheidern zur Abscheidung von Cl_2 und HCl und danach durch Nass-Elektrofilter zur Aerosolabscheidung aus dem Abgas behandelt, bevor sie letztlich verbrannt werden. SO_2-Gas wird den Abgasen zwischen den Waschstufen zugegeben, um Cl_2 zu HCl umzuwandeln und dabei die Effizienz des Waschprozesses zu erhöhen. Abwasser aus der Abgasbehandlung wird einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt.

Die Verbrennungsanlage: - Die Abgase enthalten nach der Wäsche noch immer zu hohe Mengen an Dioxinen und CKW. Sie werden deshalb einer abschließenden Verbrennung unterzogen. Dabei werden flüchtige organische Verbindungen einschließlich Dioxinen und CKW zerstört.

Die Verbrennungsanlage hat 5 vertikale Kammern, die mit keramischem Steinzeug zum Wärmeaustausch gefüllt ist. Das Umschalten erfolgt durch strömungsgesteuerte Ventile, um einen effektiven Wärmeaustausch sicherzustellen. Ankommendes Abgas wird im „Eintritts-Modus“ durch die Kammern geleitet und durch die Reaktionstemperatur erwärmt, bevor es in den horizontalen Brennraum am Kopf der Kammern einströmt. Im Brennraum wird das CO-haltige (ca. 1 bis 2%) Abgas zusammen mit gasförmigen Brennstoffen verbrannt. Dabei stellen drei Gasbrenner eine Brennraumtemperatur über 800 ºC sicher.

Das behandelte Abgas wird danach durch die Kammern im „Austritts-Modus“ geleitet, um den Abgaswärmegehalt zur Erwärmung der ankommenden Abgase, nach dem Umschalten der Kammern, zu nutzen. Behandeltes Abgas wird über den Kamin abgeleitet.

Hauptumweltnutzen: Signifikante Reduzierung der chlorierten Kohlenwasserstoffe und Dioxine. Rückgewinnung der in dem Brennraum der Verbrennungsanlage erzeugten Wärmeenergie.

Erreichter Zerstörungswirkungsgrad:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe	99,9% (Gesamtwirkungsgrad)
Dioxine	99,9% (Gesamtwirkungsgrad)
CO	100%

Emissionskonzentrationen:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe	0,01 mg/Nm^3
Dioxine	0,8 ng/Nm^3

Chlorierte Kohlenwasserstoffe als Summe von Hexa- und Pentachlorbenzol und Oktachlorstyren. Dioxine als Summe von PCDD und PCDF angegeben als TCDD-Äquivalente.

Betriebsdaten der Verbrennungsanlage:

Abgasvolumenkapazität:	70000 Nm^3/h
Temperatur in dem Brennraum:	über 800 ºC
Verweilzeit im Brennraum:	Minimum 2 Sekunden

Fremdenergieverbrauch:

Gasförmige Brennstoffe	30000 GJ/a

Medienübergreifende Effekte:- In den Wäschern werden Dioxine und chlorierte Kohlenwasserstoffe aus der Luft in das Wasser überführt. Aus diesem Grund ist eine zusätzliche Abwasserbehandlung notwendig.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Bei allen neuen und bestehenden Anlagen.

Referenzliteratur: [tm 203, Hydro Magnesium,1999]

10.3.5 Prozesskontrolle

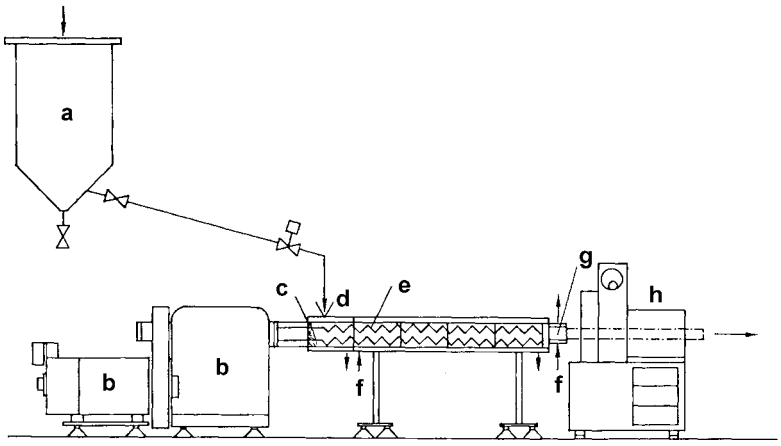
Die in Kapitel 2 diskutierten Grundsätze der Prozesskontrolle sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Computergesteuerte Kontrollsysteme können für die meisten Prozessstufen und verschiedenen Produktionswege eingesetzt werden.

10.3.6 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte

Alkali- und Erdalkalimetalle, z.B. Magnesium, werden häufig in Barrenform oder als Formstück unterschiedlicher Größe, verkauft. Metallbarren werden durch Abgießen des schmelzflüssigen Metalls in Formen hergestellt, wobei das Metall vor einer Reoxidation geschützt werden muss. Alkalimetalle wie Natrium werden auch zu Knüppeln gepresst.

BEISPIEL 10.04 STRANGPRESSANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON NATRIUMMETALLKNÜPPEL

Beschreibung: - Das Metall wird in einen Zwillingsschraubenextruder gefördert. Dieser wird derart gekühlt, dass die Temperatur langsam sinkt und unmittelbar vor der Strangpressform unter dem Einschmelzpunkt liegt. Der erzeugte Natriummetallstrang kann dann durch eine automatische Schneidemaschine unter Schutzgas in Knüppel geschnitten werden.



a) Sodium storage tank, heated; b) Drive; c) Sealing layer of sodium; d) Feeding nozzle;
e) Twin-screw extruder; f) Heating and cooling jacket; g) Extrusion die; h) Cutting machine

(a) Natriumlagertank,beheizt; b) Antrieb; c) Abdichtung der Natiumschicht; d) Beschickungsdüse; e) Zwillingschraubenextruder; f)Heiz- und Kühlmantel; g) Strangpressform; h) Schneidemaschine)

Abbildung 10.10: Schema einer einer Strangpressanlage zur Herstellung von Alkali-Metall-Knüppel

Hauptumweltnutzen: - Die Entstehung von Verunreinigungen durch Reaktion mit Luft oder Luftfeuchte wird verhindert.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar

Medienübergreifende Effekte: - Keine Reaktion mit Luft und Luftfeuchte

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Bei allen neuen und bestehenden Anlagen

Referenzliteratur: - [tm 107, Ullmanns, 1996]

10.3.7 Abwasserbehandlung

Dies ist eine anlagenspezifische Angelegenheit. Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe sowie Dioxine und chlorierte Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Die Entfernung von Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem Waschwasser ist notwendig. Deshalb beschreibt das folgende Beispiel eine Abwasserbehandlungsanlage zur Reduzierung von Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem Waschwasser.

BEISPIEL 10.05 BEHANDLUNG VON ABWASSER MIT DIOXINEN UND CHLORIERTEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Beschreibung: - Verunreinigte Abwasserströme aus unterschiedlichen Teilen der Magnesiumanlage, einschließlich des Abwassers aus der Abgasbehandlung der Chlorierung, werden in der Abwasserbehandlungsanlage behandelt, um die Gehalte an Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen um mehr als 99% zu reduzieren.

Die Abwasserbehandlungsanlage: - Die Abwasserbehandlungsanlage, die in der nächsten Abbildung gezeigt wird, basiert auf drei unterschiedlichen Betriebseinheiten.

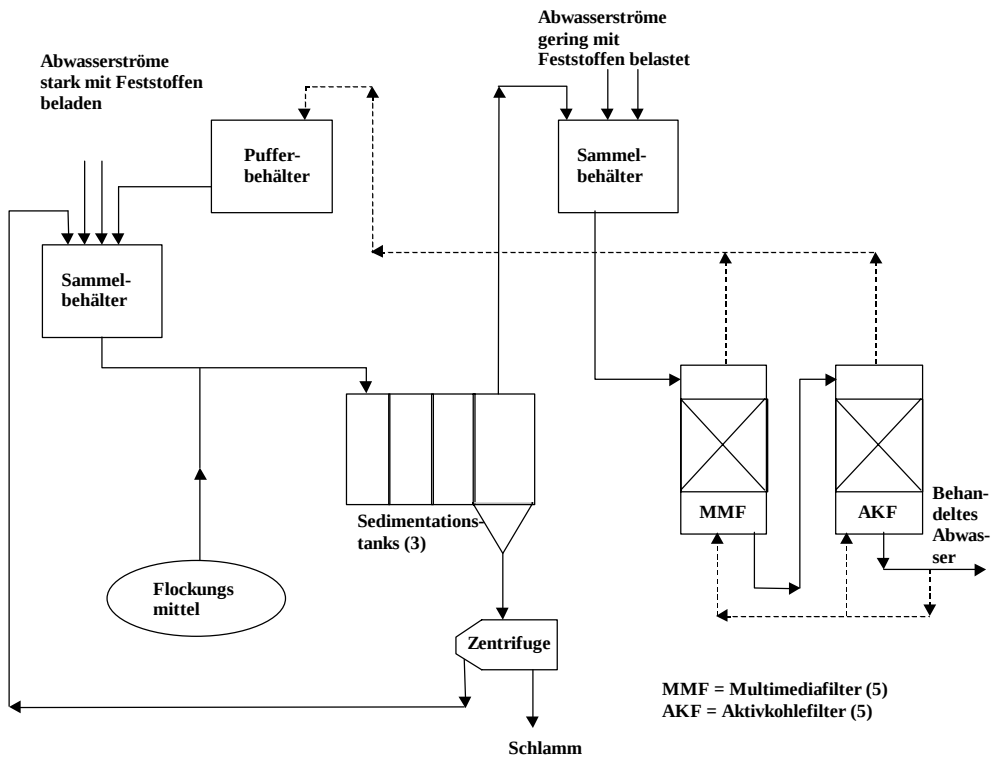


Abbildung 10.11: Behandlungsanlage zur Reinigung von mit Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen verunreinigtem Abwasser

Abwasserstöme mit hohen Feststoffgehalten werden gesammelt. Die Feststoffe werden durch Flockung und Sedimentation abgetrennt. Der Schlamm aus der Sedimentationseinheit wird in einer Zentrifuge bis auf einen Wassergehalt von 50% entwässert. Die Feststoffe aus der Abwasserbehandlung enthalten Dioxine und chlorierte Kohlenwasserstoffe und werden außerhalb der Anlage verbrannt.

Die größere Abwassermenge weist niedrige Feststoffkonzentrationen auf und wird in Multimediafiltern (Sandfilter) behandelt, wobei Partikel bis 1 um abgeschieden werden. Feststoffe werden periodisch in die Sedimentationseinheit gespült.

Die letzte Stufe im Behandlungsprozess ist eine Reinigung mittels Aktivkohle. Kleine Partikel und der wasserlösliche Teil der Dioxine und chlorierten Kohlenwasserstoffe werden an der Aktivkohle adsorbiert. Die Kohle wird periodisch ausgetauscht. Beladene Kohle wird außerhalb der Anlage verbrannt.

Die Abwasserbehandlungsanlage ist ein integraler Bestandteil der Chlorierungsanlage. Die Anlage wird von einem zentralen Kontrollraum aus betrieben und erfordert keine zusätzlichen Akteure. Periodische Arbeiten beziehen sich auf die Schlammförderung, Wartung und Austausch von Aktivkohle.

Hauptumweltnutzen:

Erreichte Wirkungsgrade:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe	99,5% oder besser
Dioxine	99,5% oder besser

Abwasserkonzentrationen:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe	0,15 mg/Nm^3 Abwasser
Dioxine	100 ng/m^3 Abwasser

Chlorierte Kohlenwasserstoffe als Summe von Hexa- und Pentachlorbenzol und Oktachlorstyren. Dioxine als Summe von PCDD und PCDF angegeben als TCDD-Äquivalente.

Betriebsdaten der Abwasserbehandlungsanlage: -

Abwasserkapazität:	600 m^3/h
Die Baumaterialien erlauben eine Behandlung sauren Abwassers bis zu einem pH-Wert von 1,5	
Schlammanfall:	ungefähr 350 t/a (50% Wasser)

Medienübergreifende Effekte: - Der Schlamm aus der Abwasserbehandlungsanlage muss verbrannt werden, was wiederum Emissionen in die Luft und den Boden verursacht.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar

Anwendbarkeit: - Bei allen neuen und bestehenden Anlagen

Referenzliteratur: - [tm 204, Hydro Magnesium 1999]

Die in Kapitel 2 angegebenen Techniken sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und behandelte Abwasser einschließlich Regenwasser im Prozess wiederverwendet oder recycelt.

10.3.8 Reduzierung von Prozessrückständen

Die bereits als angewandte Techniken im Abschnitt über vorliegende Emissions- und Verbrauchswerte diskutierten Prozesse, sind insgesamt als Maßnahmen im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen. Der wichtigste Faktor zur Reduzierung der Umweltauswirkungen durch die Beseitigung von Rückständen als Abfall, sind prozessintegrierte Maßnahmen, die zu einem geringeren Anfall an Rückständen führen. Wenn die Prozessrückstandsmenge durch primäre Maßnahmen reduziert wird, sollte die verbleibende Menge soweit wie möglich recycelt oder wiederverwendet werden. Die spezifischen Einsatzmaterialien bestimmen letztlich die Prozessauswahl. Die in Kapitel 2 diskutierten Techniken sollten in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

10.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche; dies sind für die Erzeugung von Alkali- und Erdalkalimetallen Chlorgas, HCl, Dioxine, SF_6, Staub, Rauchgase, CO_2, SO_2, Abwasser, Rückstände wie Schlämme, Aluminat, Filterstaub und Schlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann

beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

10.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar.

10.4.2 Prozessauswahl

10.4.2.1 Vorbehandlungstechniken (-methoden)

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Vorbehandlung von Rohstoffen sind teilweise BVT für diese Branche. Dort wo eine Calzinierung zur Rohstoffvorbehandlung erforderlich ist, z.B. zum Calzinieren von Dolomit, wird die Gas-Suspensions-Calzinierungstechnik (GSC) bevorzugt angewendet. Die verbundenen Emissionswerte für Staub liegen unter 30 mg/Nm^3, wenn das staubhaltige Abgas des Calzinierofens durch Elektrofilter gereinigt wird und beträgt 5 mg/Nm^3 bei Einsatz eines Gewebefilters. Wegen der hohen Investitionskosten zur Installation eines solchen Calziniersystems, muss die Anlage bestimmte Produktionskapazitäten aufweisen.

10.4.2.2 Hauptprozesse

Entsprechend der unterschiedlichen, erzeugten Alkali- und Erdalkalimetalle, sind die Umweltauswirkungen der Erzeugung weitgehend durch den eingesetzten metallurgischen Prozess bestimmt. Entsprechend der erzeugten Metalle, werden folgende metallurgischen Prozesse von der Industrie angewendet und sind als BVT für die Branche anzusehen.

Erzeugtes Metall	Prozess	Produktions-abschnitt	Abgasreinigungs-technik	Anmerkungen und Überlegungen/Berücksichtigungen
Natrium	Elektrolyse schmelzflüssigen Natriumchlorids	Elektrolytische Zelle (Downs-Zelle)	Nass-Abscheider zur Reinigung der Zellraumabluft	• Der mögliche mit BVT verbundene Wert für Chlorgas in der Abluft ist kleiner als 1mg/Nm^3 • Chlorgasalarmsysteme sollten im Zellenraum und in der Chlorgasverabeitenden Anlage eingesetzt werden
Lithium	Elektrolyse von Lithium- und Kaliumchlorid	Elektrolytische Zelle (Downs-Zelle)	Nass-Abscheider zur Reinigung der Zellraumabluft	• Der mögliche mit BVT verbundene Wert für Chlorgas in der Abluft ist kleiner als 1 mg/Nm3 • Im Zellenraum erzeugtes Chlorgas wird durch partielles Vakuum erfasst in Natriumhydroxid absorbiert, um Natriumhypochlorit herzustellen • Chlorgasalarmsysteme sollten im Zellenraum eingesetzt werden
Kalium	Reduktion von Kaliumchlorid mit metallischem Natrium	Reaktionskolonne	Nass-Abscheider	• Es gibt keine Informationen über eine kaliummetallerzeugende Anlage in der EU
Calcium	Thermische Reduktion von Calciumoxid mit Aluminium	Elektrisch beheizter Vakuumofen		• Das Metall kondensiert im gekühlten Teil des Ofens • Es gibt keine bedeutsamen Emissionen aus dem Ofenbetrieb
Strontium	Thermische Reduktion von Strontiumoxid mit Aluminium	Elektrisch beheizter Vakuumofen		• Das Metall kondensiert im gekühlten Teil des Ofens • Es gibt keine bedeutsamen Emissionen aus dem Ofenbetrieb
Magnesium	Chlorierung von Magnesiumoxid	Chlorgasgerät Schachtofen	Mehrstufiger Nass-Abscheider verbunden mit einem Elektrofilter und einem Nachbrenner. Dieser Prozess kann mit der Injektion von Aktivkohle kombiniert werden	• Für neue Anlagen zur Erzeugung von Magnesium durch Elektrolyse kann der Chlorierungsprozess nicht länger als BVT betrachtet werden
	$MgCl_2$ Salzlaugendehydrierung	Verdampfung/ Sprühkondensation		• Dioxinemissionen sind < 10 µg/t TEQ anstelle von 53 µg/t TEQ für den Prozess mit notwendiger Chlorierungsstufe. Der $MgCl_2$- Salzlaugen-dehydrierungsprozess wird deshalb für neue Anlagen als BVT betrachtet
	Elektrolyse von Magnesiumchlorid (N 1)	Elektrolysezelle mit hoher Amperezahl	Gewebefilter zur Reinigung des bei der Elektrolyse gebildeten Chlorgases, das dann bei der Chlorierung recycelt werden kann	• Die Zelle wird im Bereich von 300 – 400 kA betrieben • Die Zelle wird mit flüssigem Magnesiumchlorid diskontinuierlich gespeist oder kontinuierlich mit festem Magnesiumchlorid • Flüssiges metallisches Magnesiumchlorid wird der Zelle diskontinuierlich entzogen • Die Menge an SF_6 im Gießhaus sollte soweit wie möglich reduziert werden und falls möglich durch weniger schädigende Substanzen ersetzt werden (N1)
	Thermische Reduktion von Magnesiumoxid mit Silicium	Elektrisch beheizter Vakuumofen	Elektrofilter und (nasser) Gewebefilter	• Der mögliche mit BVT verbundene Wert für Staub beträgt mit Elektrofilter 20 - 30mg/Nm^3 • Die Menge an SF_6 im Gießhaus sollte soweit wie möglich reduziert werden und falls möglich durch weniger schädigende Substanzen ersetzt werden (N1)
Anmerkung: (N 1) Wegen des hohen Treibhauseffektes von SF_6, wird berichtet, dass der Einsatz von Schwefeldioxid eine Alternative darstellen kann.				

Tabelle 10.8: Als BVT zu berücksichtigende Produktionseinheiten für die Herstellung von Alkali- und alkalischen Metallen

10.4.2.3 Prozesskontrolle

Die in den verschiedenen Abschnitten des Kapitel 2 dargestellten Techniken, die Möglichkeiten zur Prozesssteuerung durch computerisierte Systeme beschreiben, sind Teil der BVT für diese Branche. Als die wichtigsten Techniken werden angesehen:

- Überwachung des Betriebs der Elektrolysezellen zur Optimierung der Betriebsbedingungen. Schlüsselparameter sind die Zellenspannung, der pH-Wert und Temperatur.
- Überwachung des Vakuumofenbetriebs zur Optimierung der Betriebsbedingungen. Schlüsselparameter sind der Druck und die Temperatur an unterschiedlichen Punkten im Ofen sowie der Handhabung der Gase, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen und der Systemdruck.
- Überwachung des Prozesses mittels geeigneter Methoden, um die Betriebsbedingungen auf optimalem Niveau zu halten und um Alarm auszulösen, falls die Betriebsbedingungen außerhalb einer zulässigen Bandbreite liegen.
- Anlagenbetreiber sollten geschult und über die genauen Betriebsprozesse und Kontrollparameter in Kenntnis gesetzt werden.
- Anwendung einer guten Wartungspraxis der Prozessanlage, des Abgasreinigungssystems und anderer verbundener Prozesse. Einrichtung eines Prüfsystem für diese Systeme.
- Zur Reduzierung der Brandgefahr sollten Feuerdetektoren installiert werden.

10.4.2.4 Dem Ofen nachgeschaltete Prozessschritte

Die als zu berücksichtigende Techniken im Sinne der Festlegung von BVT dargestellten Techniken, sind ebenfalls als BVT für diese Branche anzusehen. Entsprechend der üblicherweise angewendeten Nachbehandlungsschritte wie Gießen, Feinzerkleinern und Sieben, wird BVT wie folgt definiert:

- Wegen des sehr hohen Treibhauseffektes von SF_6 (23900 mal höher als für CO_2), sollte die eingesetzte Menge an SF_6 im Gießhaus soweit wie möglich reduziert werden und sobald wie möglich durch weniger schädliche Substanzen ersetzt werden.
- Die Feinzerkleinerungs- und Siebstufen geschlossen durchgeführt werden, wobei ein geringer Unterdruck gegenüber der Atmosphäre sichergestellt sein sollte.
- Die Brech- und Siebeinrichtungen können mit Zyklon- und Gewebefilter ausgestattet werden, um die Ultrafeinstäube zurückzugewinnen.
- Die Ultrafeinstäube aus Calcium- und Strontiummetall, müssen ggf. mit Wasser niedergeschlagen werden, um eine Brandgefahr auszuschließen. Das Endprodukt besteht dann aus einer geringen Menge an Kalk.
- Um die Brandgefahr zu verringern, sollten die verschiedenen Feinzerkleinerungs- und Siebstufen untereinander gegen Brände isoliert sein.
- Um die Ausbreitung von Bränden bei der Lagerung von Calcium, können inerte Materialien oder Feuerschutzwände zur Separierung der unterschiedlichen Lagerbereiche eingesetzt werden.
- Wird ein Brand festgestellt, wird Stickstoff eingedüst.

10.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Abgaserfassung sowie zur Abgasreinigung sind Teil von BVT für diese Branche. Entsprechend den für die Rauchgas-/Abgaserfassung und -reinigung angegeben und zu berücksichtigenden Techniken, ist als BVT für diese Branche Folgendes anzusehen:

- Gewebefilter sind für die Entstaubung der abgesaugten Luft aus den Lagerungs- und Umschlagseinrichtungen für Rohstoffe geeignet. Die mit dem Gewebefilter verbundene Reingasstaubkonzentration liegt unter 5 mg/Nm^3. Es sollte angemerkt werden, dass ein Gewebefilter sehr niedrige Staubwerte erreichen kann. Dies hängt vom eingesetzten Filtermaterial ab. In speziellen Fällen (z.B. aus Gesundheits- und Sicherheitsaspekten) sind

sehr niedrige Staubemissionswerte einzuhalten. Dies kann mit geeigneten Membrangewebefiltern erreicht werden.

- Mit Elektro- oder Gewebefilter kann das Abgas aus Calzinieröfen gereinigt werden. Die damit verbundenen Staubemissionswerte liegen für Elektrofilter in der Bandbreite von 20 bis 30 mg/Nm^3 und für Gewebefilter bei 5 mg/Nm^3.
- Die Zellenraumluft ("stife") muss gereinigt werden, um den Eintrag von Chlorgas und HCl in die Umwelt zu minimieren. Mehrstufige Venturiwäscher mit anschließender Füllkörperkolonne mit Natriumhydroxid, sind geeignet, Chlorgas abzuscheiden. Der verbundene Emissionswert für Chlorgas liegt unter 1 mg/Nm^3.
- Das Abgas aus dem Chlorierungsofen wird durch mehrstufige Wäscher verbunden mit einem Nass-Elektrofilter und einem Nachbrenner, zur Reduzierung der Emissionen an Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen in die Luft, gereinigt. Der Gesamtwirkungsgrad der Kombination der Abgasreinigungstechniken sollte bei 99.9% liegen. Um niedrigere Dioxinkonzentrationen im Abgas zu erreichen, kann eine zusätzliche Injektion von Aktivkohle berücksichtigt werden. Das Abwasser aus dem Wäscher und dem Nass-Elektrofilter muss behandelt werden, um die Emissionen an Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen ins Wasser zu minimieren.

Die folgende Tabelle fasst für die gefassten Emissionen, die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionswerte und die anwendbaren Techniken, zusammen.

Schadstoff	Emissionen, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	< 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Gewebefilter werden üblicherweise zur Entstaubung der Abgase eingesetzt
	< 20 - 30 mg/Nm^3	EP	Reinigung des Abgases eines Dolomit-Calzinierofens wie er bei der Herstellung von Magnesiummetall eingesetzt wird
Schwermetalle		Gewebefilter	Hochleistungsfähige Gewebefilter (z.B. Membrangewebefilter) erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
Cl	< 1 mg/Nm^3	Mehrstufiger Venturiwäscher mit anschließender Füllkörperkolonne mit Natrium-hydroxid	Zur Reinigung der Zellenraum-Luft
Dioxine und Kohlenwasser-stoffe aus der Chlorierung bei der Mg-Erzeugung	Gesamte Zerstörungs-effizienz > 99,9%	Mehrstufiger Wäscher verbunden mit einem nassen Elektrofilter und einem Nachbrenner	Dioxinemissionen sind < 10 µg/t TEQ für den $MgCl_2$ Salzlaugenentwässerungsprozess anstelle von 53 µg/t TEQ für den Prozess mit erforderlicher Chlorierungsstufe. Der $MgCl_2$ Salzlaugenentwässerungsprozess wird deshalb für neue Anlagen als BVT betrachtet
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 10.9: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionswerte in die Luft

10.4.4 Abwasser

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Abwasserbehandlung und Nutzung von Abwasser sind Teil der BVT dieser Branche. Entsprechend den dargestellten zu berücksichtigenden Techniken zur Wasserbehandlung, ist als BVT für die Branche folgendes anzusehen:

- Bei der Erzeugung von Magnesiummetall, sollte die Waschflüssigkeit aus der Chlorierungsstufe behandelt werden, um die Emissionen an Dioxinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen mit dem abgeleiteten Wasser zu minimieren. Dies kann durch Einsatz einer Flockung und Feststoffabtrennung sowie eines Aktivkohlefilters als anschließende zweite Behandlungsstufe geschehen.
- Geschlossene Wasserkreisläufe sind für Nass-Abscheider, Kühlsysteme und Granulationsprozesse geeignet.
- Der Ablass aus geschlossenen Wasserkreisläufen muss behandelt werden, um Partikel und Metallverbindungen aus dem Wasser zu entfernen.
- Behandeltes Abwasser sollte soweit wie möglich recycelt und wiederverwendet werden.
- Waschflüssigkeiten sollten ebenfalls behandelt und vor dem Einleiten analysiert werden.
- Einhausung der Drainagesysteme der Anlage wo möglich und Behandlung der Abwässer entsprechend ihrer Inhaltsstoffe und Analyse vor dem Einleiten.

10.4.5 Prozessrückstände

Die in Kapitel 2 dargestellten Techniken zur Minimierung des Abfallanfalls, sind Teil von BVT für diese Branche und sollten deshalb berücksichtigt werden, um die Technik oder die Verfahrensweise auszuwählen, mit dem sich die Anlage mit den geringsten Umweltauswirkungen betreiben lässt. Der wichtigste Möglichkeit zur Reduzierung der Umweltauswirkungen durch die Abgabe von Rückständen als Abfall, sind prozessintegrierte Maßnahmen, die zu einem geringeren Anfalls an Rückständen führen. Wird die Menge an Prozessrückständen durch primäre Maßnahmen minimiert, sollten die verbleibende Menge so weit wie möglich recycelt oder verwendet werden.

Entsprechend den als angewandte Techniken definierten Prozesse, können die folgenden Verwertungs-, Recycling und Verwendungswege als BVT für diese Branche angesehen werden. Der angewendete Prozess und das spezifische Einsatzmaterial beeinflusst die letztliche Prozessauswahl.

Erzeugte Metalle	Rückstände	Verwertung, Recycling und Verwendung
Natrium	Filterkuchen	• Der Filterkuchen wird entwässert und ist dann Gegenstand der Verbrennung
	Sediment	• Das Sediment wird entwässert und ist dann Gegenstand der Verbrennung
	Chlorgas	• Chlorgas kann als Nebenprodukt verkauft werden
Lithium	Mutterlauge	• Mutterlauge aus der Kristallisation kann recycelt werden
	Gebrauchte Anoden	• Keine Informationen über Verwertung etc. verfügbar
Calcium	Calciumaluminat	• Calciumaluminat kann im Bayer-Prozess zur Herstellung von Aluminiumoxid eingesetzt werden • Es kann auch in der Stahlmetallurgie und Zementindustrie eingesetzt werden
	Ofenausbruch	• Ofenausmauerungen aus aluminiumoxidreichen Steinen können verkauft, zerkleinert und wiederverwendet werden
		• Strontiumaluminat kann im Bayer-Prozess zur Herstellung von Aluminiumoxid eingesetzt werden • Es kann auch in der Stahlmetallurgie und Zementindustrie eingesetzt werden
	Ofenausbruch	• Ofenausmauerungen aus aluminiumoxidreichen Steinen können verkauft, zerkleinert und wiederverwendet werden
Magnesium (Elektrolyse-prozess)	Schlamm und Kies	• Keine Informationen über Verwertung etc. verfügbar, aber eine Verwendung in der Bauindustrie scheint möglich
	Schlacke	• Keine Informationen über Verwertung etc. verfügbar, aber eine Verwendung in der Bauindustrie scheint möglich
	Dioxinhaltiger Schlamm	• Dioxinhaltiger Schlamm kann verbrannt und die Dioxinemissionen durch die geeigneten Maßnahmen minimiert werden
	Metallhaltiger Schlamm	• Metallhaltiger Schlamm kann zur Metallrückgewinnung eingesetzt werden
	Gelöschter Dolomitkalkstaub	• Gelöschter Dolomitkalkstaub ist ein Nebenprodukt und kann in der Düngemittelindustrie eingesetzt werden
	Überschüssiger Elektrolyt	• Kann als Straßen(Streu)salz verwendet werden
Magnesium (thermischer Prozess)	Dolomit und Filterstaub	• Dolomit- und Filterstaub kann teilweise für landwirtschaftliche Zwecke eingesetzt werden
	Schlacke aus dem Ofen	• Schlacke aus dem Ofen kann teilweise im Straßenunterbau eingesetzt werden. • Sehr feine Schlacke die in der Kopfkühlung bleibt, kann zur Abdeckung von Pfannen in der Stahlindustrie eingesetzt werden
	Schlacke aus dem Raffinationsprozess	• Keine Informationen über Verwertung etc. verfügbar, aber eine Verwendung in der Bauindustrie scheint möglich

Tabelle 10.10: Verwertung, Recycling und Wiederverwendung von Rückständen aus der Erzeugung von Alkali- und alkalischen Metallen

10.5 Emerging Technologies

The processes for the production of alkali and alkaline metals are sometimes developed directly the company who uses the processes, therefore information on emerging techniques are very limited. Research has been done in order to build large electrolytic cells for the production of lithium and sodium metal as well as the process control systems, which should reduce the high labour costs and increase the productivity.

11 PROCESSES TO PRODUCE NICKEL AND COBALT

11.1 Applied Processes and Techniques

Nickel is produced from oxidic (laterite and saprolite) or sulphidic ore, about 60% of the nickel comes from sulphide deposits and 40% from oxide deposits. There are several variations in the processes used to produce nickel from these ores and these variations are dependent on the grade of the concentrate and also on the other metals that are present in the material [tm 94, Ni Expert Group 1998].

Cobalt is usually present in nickel and copper ores and is recovered during their production. Refining of the recovered Co containing by-product is performed by a combination of processes governed by the composition of the concentrate and the physical and chemical characteristics of the final product. Cobalt arsenide ores are also sources of cobalt. These ores are roasted to remove the majority of arsenic as arsenic oxide [tm 108, Ullmanns 1996]. The process however is not used in EU.

Ore	Type	Ni%	Cu%	Co%
Murrin Murrin	Laterite	1.25		0.08
Cawse	Laterite	1		0.07
Cerro Matoso	Laterite	2.89		
Selebi-Phikwe	Sulphide	0.65	0.75	0.06
Falconbridge, Sudbury	Sulphide	1.7	1.8	0.05
Falconbridge, Raglan	Sulphide	3.2	0.9	0.05
INCO, Copper Cliff	Sulphide	1.55	2	0.04
Outokumpu, Silver Swan	Sulphide	9.8		0.11
Mount Keith	Sulphide	0.6	0	0.01

Table 11.1: Composition of some ores

Secondary nickel and cobalt are consumed directly in the form of remelted scrap and other recycled products generally in the production of ferro-nickel and stainless steel [tm 94, Ni Expert Group 1998]. Other secondary materials such as catalysts and precipitator dusts are recovered in the primary smelting processes, usually in the slag furnace.

Because these metals are so closely associated their production processes are dealt with together as far as possible [tm 94, Ni Expert Group 1998].

11.1.1 Oxidic ores

In laterite ores nickel is bound with iron oxide or silica compounds and is difficult to upgrade to a concentrate. Smelting of these ores with a source of carbon in an electric furnace can be used. Ferronickel is produced or a nickel matte can be made after the addition of sulphur.

Prior to smelting the ore is usually pre-heated or calcined in a rotary kiln [tm 109, UNEP 1993]. An electric furnace is then usually used for smelting.

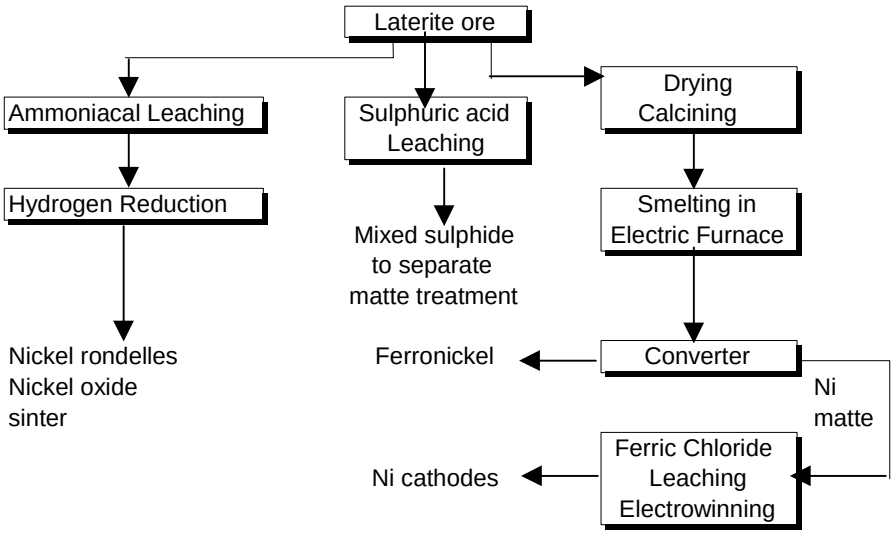


Figure 11.1: Generic flow sheet for nickel production from Laterite ores

Saprolite ores can be smelted with sulphur so that the nickel oxide is converted to a nickel sulphide matte and iron is removed as a slag [tm 109, UNEP 1993]. The matte is treated in the same manner as matte produced from sulphide ores.

Smelting to ferronickel accounts for a large proportion of nickel production from laterite ores, these processes are discussed under ferro-alloys. Leaching of laterite with ammonia is also used to extract nickel [tm 20, HMIP Ni 1993; tm 57, Outokumpu 1997; tm 96, Outokumpu 1998] and this process is becoming more important. Although conversion of nickel oxide to impure nickel and then to nickel carbonyl, which is volatile, is used to produce refined nickel, the nickel oxide is produced from the smelting of a sulphidic ore. The laterite ores generally have a maximum nickel content of 3% and are therefore not used directly in this process.

The pressure leaching of laterites with sulphuric acid is principally a simple and straightforward process. The temperature, pressure and other parameters may vary from case to case to achieve the best possible metallurgical conditions depending on the ore and products in question and other objectives. The temperature of the leaching autoclaves is usually between 230 and 260° C and pressures up to 43 bar are used. Oxygen can also be used in the process.

The resultant solution is purified either by modern solvent extraction methods or by traditional precipitation methods. For example hydrogen sulphide is used to selectively precipitate nickel and cobalt sulphides which are sent for further metal recovery. The solution can be neutralised so that iron precipitates. Nickel and cobalt will be precipitated and re- leached with ammonia.

Solvent extraction is used to separate nickel and cobalt chlorides or sulphates. Metallic nickel can be produced by electro-winning and cobalt can be precipitated as cobalt sulphide. Alternatively nickel and cobalt can be recovered as metal powders using hydrogen reduction.

11.1.2 Sulphidic ores

Nickel-bearing sulphide ores can be concentrated e.g. by flotation to upgrade the nickel content. Nickel concentrates, generally containing 7 - 25% Ni, are produced which makes further processing easier. The nickel concentrates are usually smelted under oxidising conditions to oxidise the iron sulphides, which with other gangue materials forms an iron silicate slag. The

Outukumpu flash furnace is used in Europe; the Outukumpu and INCO Flash Furnaces and electric or shaft furnaces are used elsewhere in the World.

The nickel is recovered into a sulphide matte containing 35 - 70% Ni, Co and Cu. The matte can be treated in a Pierce Smith Converter or alternatively it can be granulated or cooled slowly before a hydrometallurgical recovery stage [tm 142, Finland N1 1999]. The converter stage is not used in Europe at the time of writing.

Important components of the nickel mattes are cobalt, copper and precious metals. The slag produced during smelting also contains recoverable metal and is treated in an electric furnace to produce more nickel matte. This can be granulated and treated separately [tm 94, Ni Expert Group 1998; tm 96, Outokumpu 1998]. Secondary materials are sometimes recovered in the electric furnace.

The following figure gives an overview of the process options.

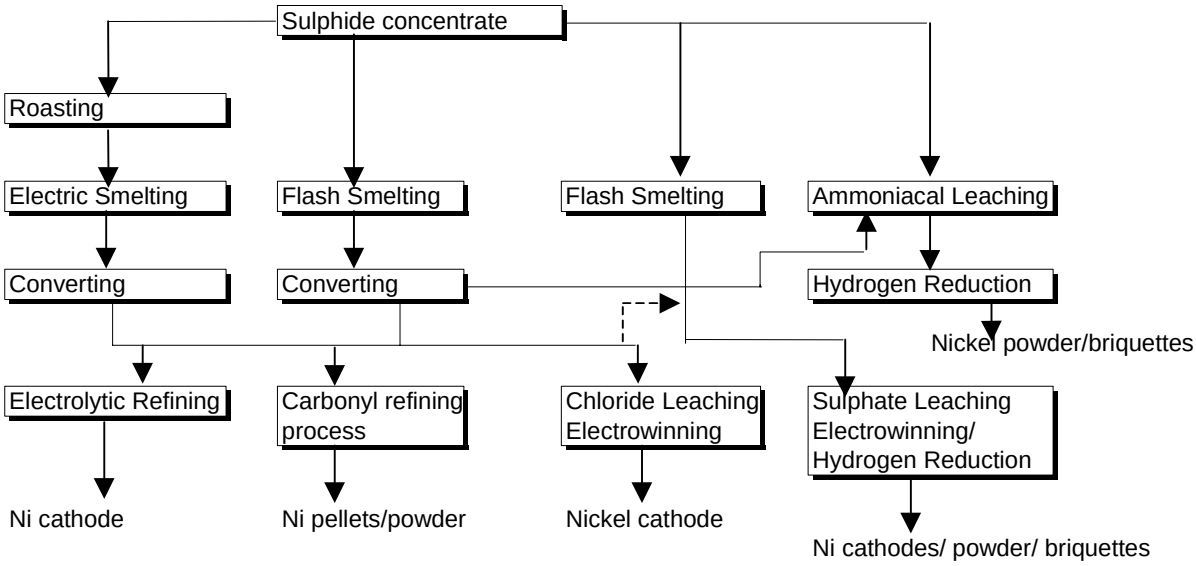


Figure 11.2: Generic flow sheet for the production of nickel from sulphide concentrates

11.1.2.1 Conventional flash smelting process

Conventional smelting processes are used to remove iron and other gangue materials from sulphide concentrates to produce nickel matte. In Europe only the Outokumpu Flash Smelting furnace is used.

Worldwide there are five other smelters, which use this process. Two of these use a flash smelting furnace designed by Western Mining Corporation, where the smelting and slag cleaning furnaces have been built together to form one larger unit.

There are differences in operations between the smelters. The most visible difference is the matte grade but variations in the raw material composition also cause some differences. The generic flow sheet is shown below.

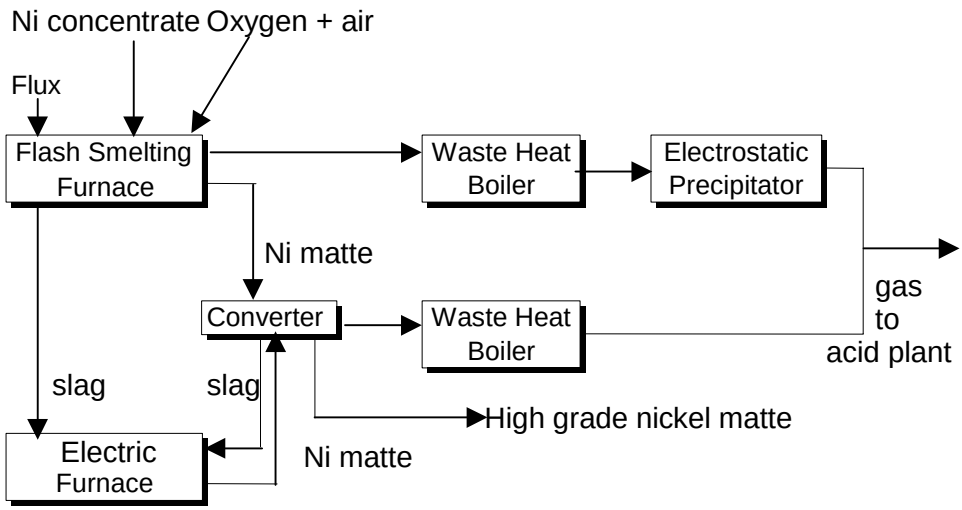


Figure 11.3: Conventional flash smelting

More recent process developments have exploited the concept of separate treatment of the mattes that are produced during smelting and slag treatment stages.

The Direct Outokumpu Nickel process (DON process) uses an Outokumpu flash furnace with oxygen enriched air and produces a copper- nickel matte with a metal content of ~75% Cu+Ni and 2 - 6% iron. The matte is granulated and ground before passing to the leaching stage. The slag passes by launder to an electric slag-cleaning furnace where it is treated with coke to produce more nickel matte and a cleaned slag for disposal. The two mattes have different compositions and are treated separately.

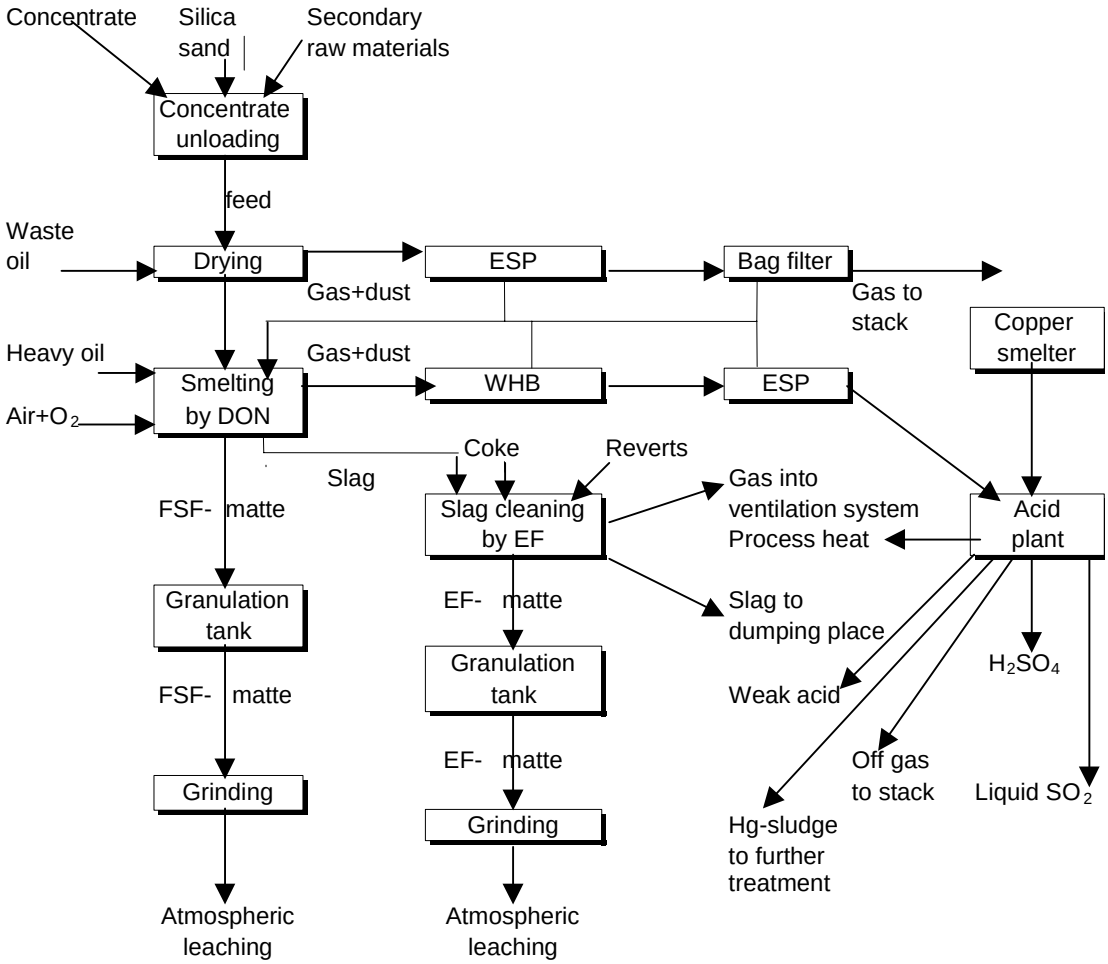


Figure 11.4: The DON process

11.1.3 Matte refining processes

The mattes produced by the smelting processes must be treated further in order to recover and refine the metal content. Nickel matte must go through a multi-stage refining process to reject iron and recover copper, cobalt and precious metals. Matte can be treated pyro-metallurgically but hydro-metallurgical processes are more commonly used. A variety of electro-refining, leaching-reduction and precipitation processes are carried out. Nickel is recovered from purified solutions by electro-winning or by hydrogen reduction.

The following diagram shows the generic processing routes.

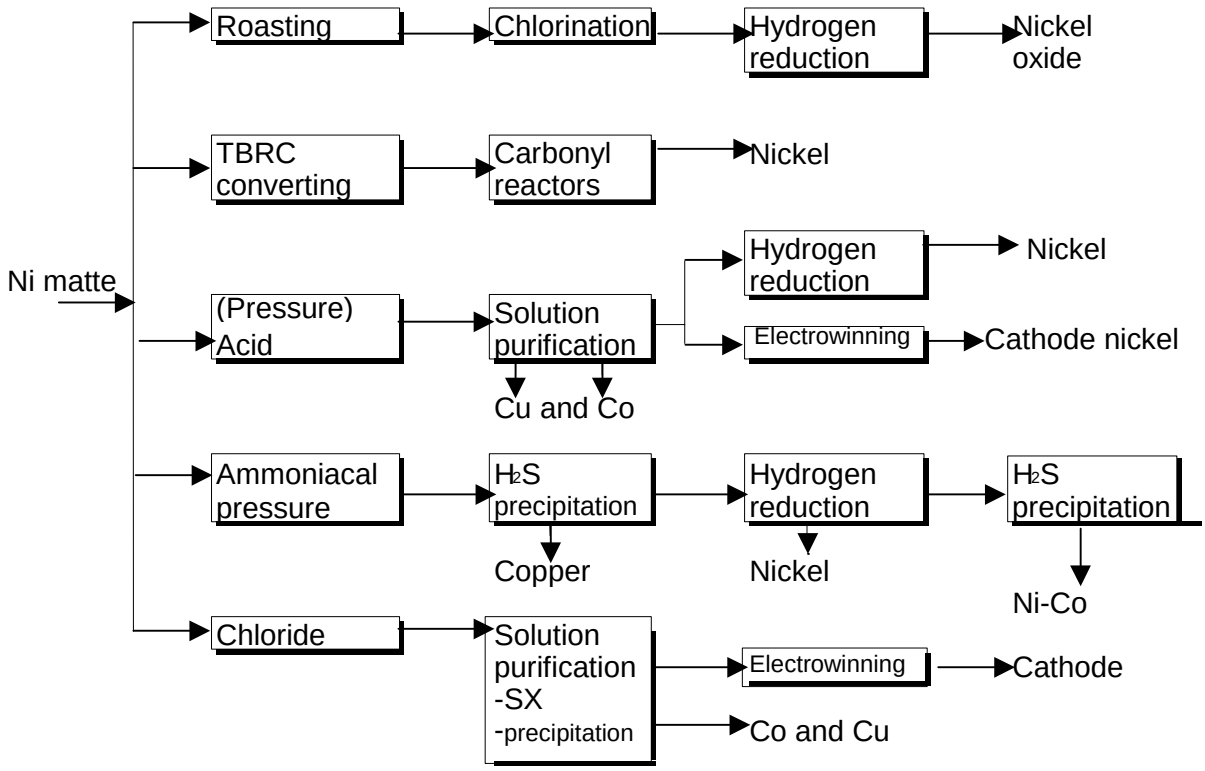


Figure 11.5: Generic flow sheet for nickel matte refining processes

11.1.3.1 Chloride leaching of matte followed by electro-winning

Matte is leached in a chloride solution in several stages at high temperature and pressure using chlorine gas as an oxidant. The chlorine gas is generated in the electro-winning cells. Copper is precipitated as the sulphide and then iron and arsenic are precipitated as hydroxides and arsenates to purify the leachate. Copper sulphide is roasted in a fluidised bed furnace and the resulting calcine is leached with spent copper electrolyte, copper is then electro-won.

Cobalt is removed by solvent extraction of the chloride solution using an organic solvent and is electro-won. The nickel solution is then purified further using chlorine to remove lead and manganese and is then electro-won in diaphragm cells using titanium anodes. The cells are sealed to recover the chlorine that is formed at the anode.

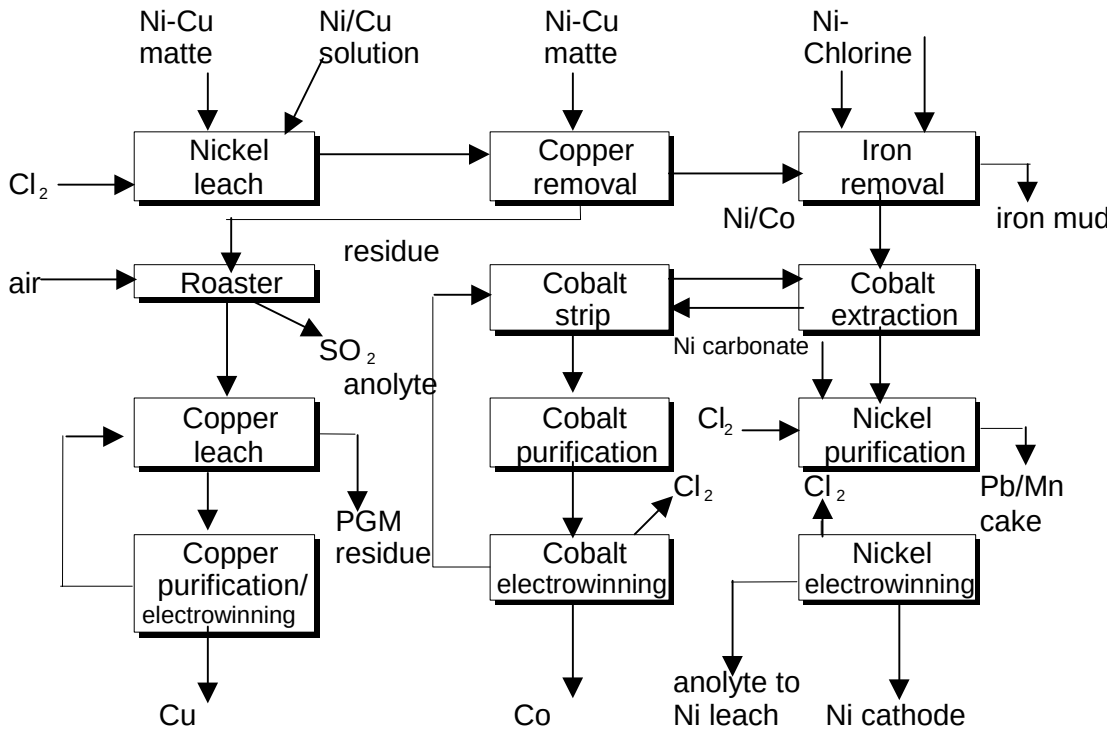


Figure 11.6: Falconbridge process
Chlorine from electrolysis is returned to the leach and purification stages

11.1.3.2 Sulphate based atmospheric - pressure leaching followed by electro - winning/hydrogen reduction

Matte is leached in a sulphate based anolyte recycled from nickel electro-winning [tm 58 & 59, Outokumpu 1997]. Nickel sulphide matte is leached in an atmospheric leaching stage using oxygen or air-sparged leach vessels with the aid of copper ions. Dissolved iron is oxidised to form iron oxide, which precipitates.

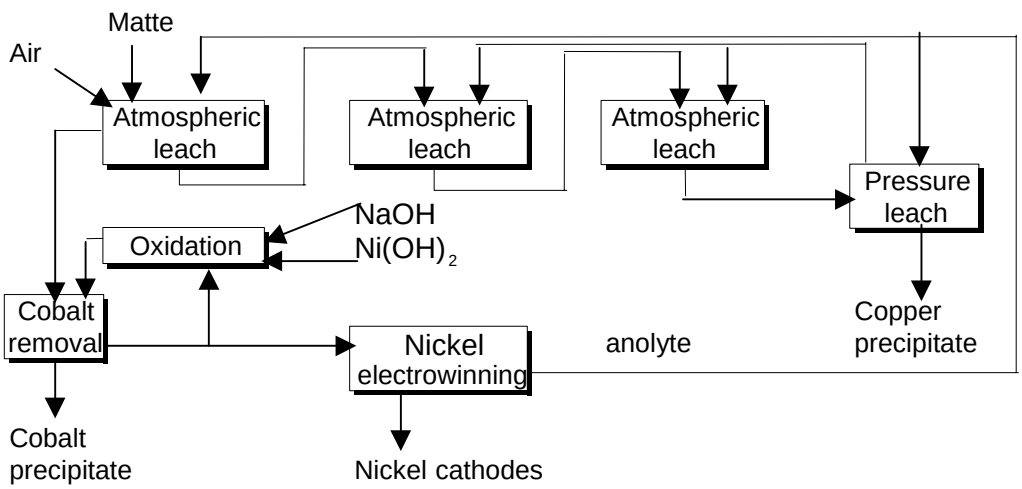
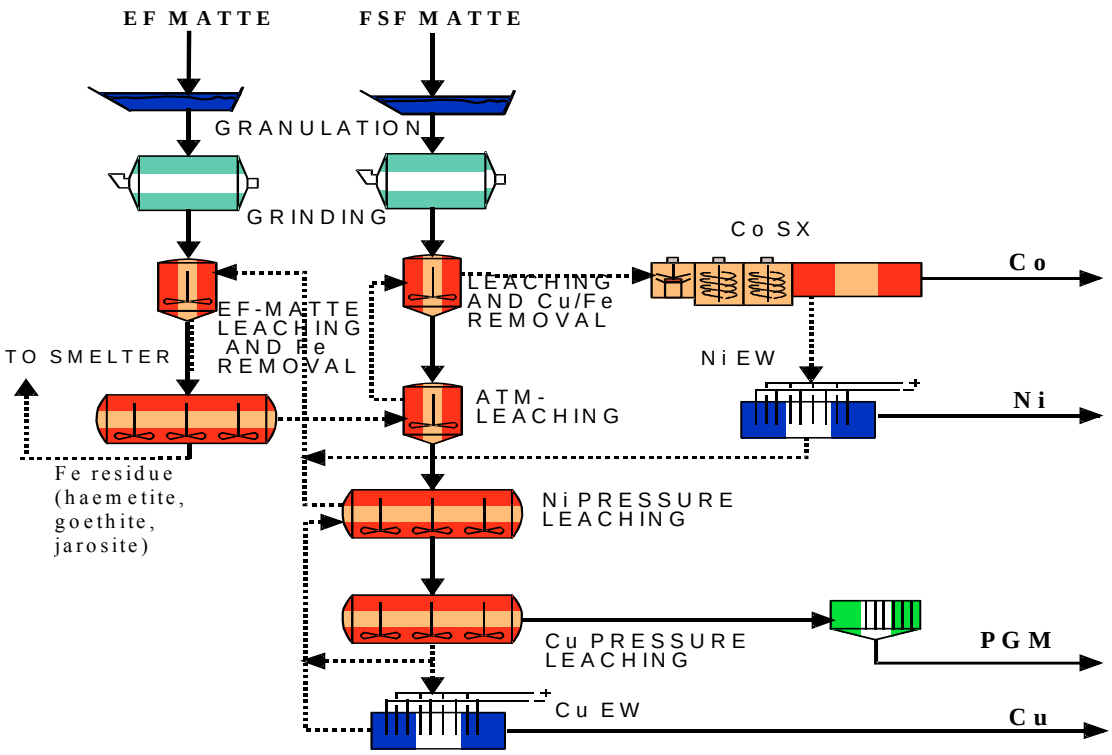


Figure 11.7: Sulphate based leaching process

The residue from the atmospheric leaching is passed to pressure leaching stage where the nickel content is dissolved and copper is precipitated as copper sulphide, which is returned to the copper smelter. The iron oxide precipitate is returned to the nickel smelter. The nickel solution

from the atmospheric leach is purified by solvent extraction to remove cobalt and impurities. Cobalt can be electro-won or reduced to cobalt powder using hydrogen. Nickel can be electro-won from the purified sulphate solution to produce cathodes.

Nickel powder can be produced by adding ammonia and ammonium sulphate to the solution. The mixture is then reduced in an autoclave using a hydrogen atmosphere. The powder is sold or can be sintered into briquettes. The sulphuric acid present is neutralised by ammonia. The ammonium sulphate is recovered for sale or reuse in the process.



EF = Electric Furnace. FSF = flash smelting furnace. SX = solvent extraction. EW = electro-winning.

Figure 11.8: Flow sheet of the DON refinery process

This process has been developed into a two-stream process to allow separate treatment of the mattes produced from the smelter and the slag cleaning furnaces in the process shown above.

11.1.3.3 Ammonia pressure leach and hydrogen reduction

Matte is leached into ammoniacal ammonium sulphate solution in pressure autoclaves using air as an oxidant. After the precipitation of copper sulphide, nickel solution is reduced with hydrogen in the autoclaves to produce metallic nickel powder. The ammonium sulphate formed in the hydrogen reduction stage is recovered by crystallisation. After the hydrogen reduction the rest of the dissolved nickel and all the cobalt are precipitated with hydrogen sulphide for further treatment [tm 94, Ni Expert Group 1998; tm 96, Outokumpu 1998].

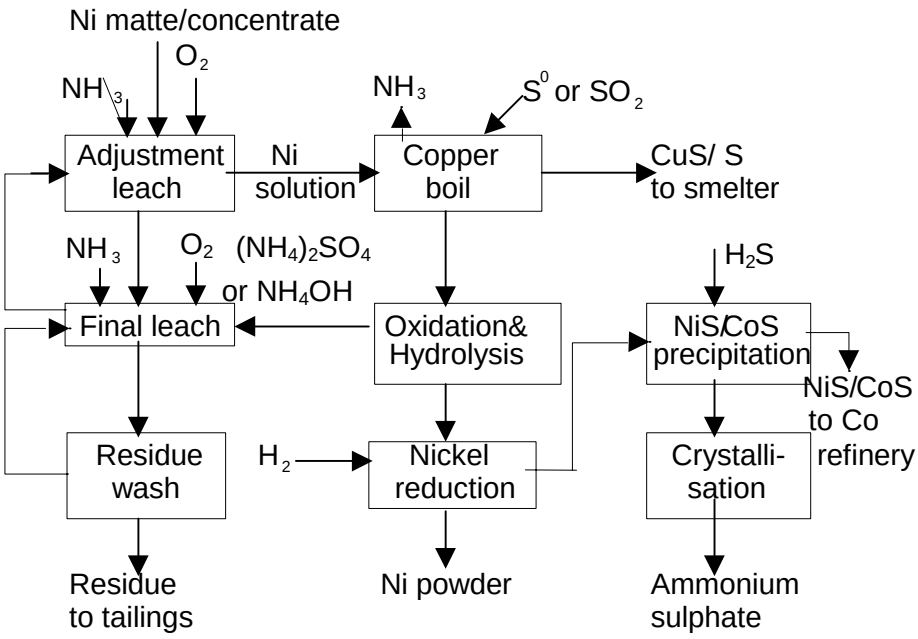


Figure 11.9: Sherritt ammoniacal leaching

11.1.3.4 Ferric chloride leaching

Matte is leached in several stages using recycled ferric chloride in the presence of chlorine (which is generated from the electro-winning cells) near to boiling point. Sulphur remains in the elemental state and is filtered from the final solution. Iron is then removed by solvent extraction using tri-butyl phosphate allowing ferric chloride to be recovered. Cobalt is removed in a further solvent extraction stage using tri-iso octyl amine. Cobalt chloride solution is sold [tm 94, Ni Expert Group 1998; tm 96, Outokumpu 1998].

Other minor impurities such as Cr, Al, Pb are removed using a combination of electrolysis, ion exchange and active carbon. Nickel is then electro-won from the purified solution in diaphragm cells using titanium anodes and nickel cathodes. Chlorine is collected and returned to the leach circuit.

11.1.3.5 Carbonyl process

The low-pressure carbonyl process uses an impure oxide produced by smelting sulphide ore as the raw material to refine the nickel. This oxide is reduced to an impure metal using hydrogen and the metal is then activated. Nickel carbonyl is then formed by the reaction of the metal with carbon monoxide at low temperature and pressure. Nickel carbonyl is volatile and is refined by separation from the solid impurities. The solid residue is returned for further processing to the primary smelter to recover other metals that are present [tm 20, HMIP Ni 1993; tm 26, PARCOM 1996].

Nickel carbonyl gas passes from the reactor and is then decomposed using heat to form powders and pellets. It can also be decomposed onto other substrates such as carbon fibres to produce nickel-coated materials. During decomposition carbon monoxide is released and is recovered and reused to produce more nickel carbonyl. Pure nickel salts are produced by the reaction of nickel pellets with acids. Any waste gases from the process are incinerated to destroy any nickel carbonyl and carbon monoxide. Dust from the afterburner is removed.

11.1.3.6 Matte electro-refining

Nickel matte can be cast into anodes. These are dissolved in a diaphragm electrolysis cell using a chloride/sulphate electrolyte. The electrolyte from the anode compartment is purified and circulated through the cathode bag. The anodes are also bagged to collect the sulphur-containing anode slime of the anode. Elemental sulphur and precious metals are recovered from the slime. This process is limited to mattes that have a low copper content. [tm 96, Outokumpu 1998].

11.1.3.7 Solvent extraction

Most of the processes described above use a solvent extraction stage to remove iron and to separate nickel and cobalt prior to electro-winning or transformation. Metal ion-complexes are formed using chelating agents so that the desired metal ions can be extracted into an organic phase. The desired ions are then back extracted into a second aqueous phase by altering the conditions of a second aqueous phase.

The choice of solvent and chelating (complexing) agent allows specific metal ions to be removed from aqueous solution and to be concentrated. The solvent/chelating mixture is recycled between the extraction and winning baths. The baths comprise a mixer/settler to allow solvent/water contact and then phase separation. Sealed or covered systems are used to prevent the emission of solvent fumes. The following figure shows a generic process outline.

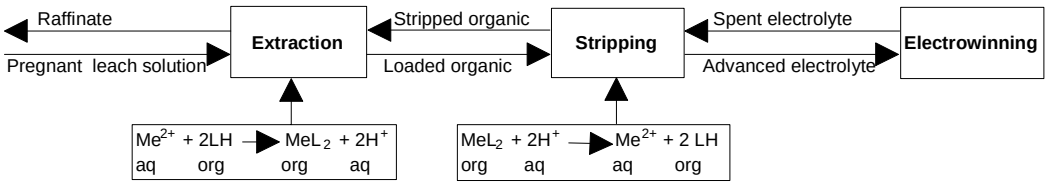


Figure 11.10: Solvent extraction (SX) process outline

11.1.4 Nickel alloy production from secondary materials

The process includes raw materials preparation, melting (including tapping and casting), ingot stripping and dressing, scrap recycling and "electroslag refining" with a throughput about 7000 t/year.

Raw materials for the process consist of recycled scrap, purchased scrap and virgin material. Scrap in the form of turnings, swarf off-cuts etc. is treated to remove oil by centrifuging and/or degreasing. Raw materials are weighed into charging vessels to the desired alloy composition. The charging vessels are then transported to the relevant furnace.

Air melting is carried out in an induction furnace, with fume captured by one of two extraction systems fitted with bag filters. Some of the air-melted metal is further refined in vacuum refining furnaces. Vacuum is provided by steam ejectors and gases from the ejectors are cooled using spray condensers.

Three casting techniques are used: top casting, uphill casting and durville casting. Casting fluxes and anti-piping compounds are used during casting. Ladles used for casting are pre-heated by gas fired burners.

Vacuum induction melting (VIM) is carried out in a 7.5 tonnes capacity furnace. Casting from the furnace is carried out either under vacuum or argon.

Vacuum arc refining (VAR) is carried out producing solid ingots under vacuum.

Slag is refined in an electric furnace.

The ingots from casting are stripped of any residual refractory material etc. Solid waste from the casting processes, casting/ladle refractories, slags etc are collected for recovery of residual metal. The stripped ingots may then be subjected to various processes: machining, sawing, grinding and shot blasting. The scrap from these processes in the form of dust, swarf and turnings is collected for reprocessing or sale.

11.1.5 Cobalt production

Cobalt is produced during the recovery of nickel after separation by solvent extraction (SX) and is described above. Cobalt can be electro-won from the solution to produce saleable cathodes using diaphragm cells in the same manner are nickel.

Cobalt can also be recovered from the solution as a powder by hydrogen reduction. Alternatively the solution can be treated to precipitate an impure cobalt by-product for further refining, or may be sold.

Further refining of these and other cobalt containing by-products, intermediates and recycled materials is performed using atmospheric and oxygen pressure leaching in sulphuric or hydrochloric acid medium. Separation using hydroxides, carbonates and amine or ammonium complexes is also used [tm 108, Ullmanns 1996].

Precipitation, solvent extraction and ion exchange techniques are used to purify the solutions. Cobalt is then recovered as metal powder, metal oxide or salts. The products are made with a wide variety of very specific physical and chemical characteristics. Pyrolysis of carboxylates, high temperature reduction of oxides, precipitation and crystallisation techniques are used depending on the particle size or other characteristics that are required [tm 108, Ullmanns 1996].

These processes are commercially confidential and very site specific in nature.

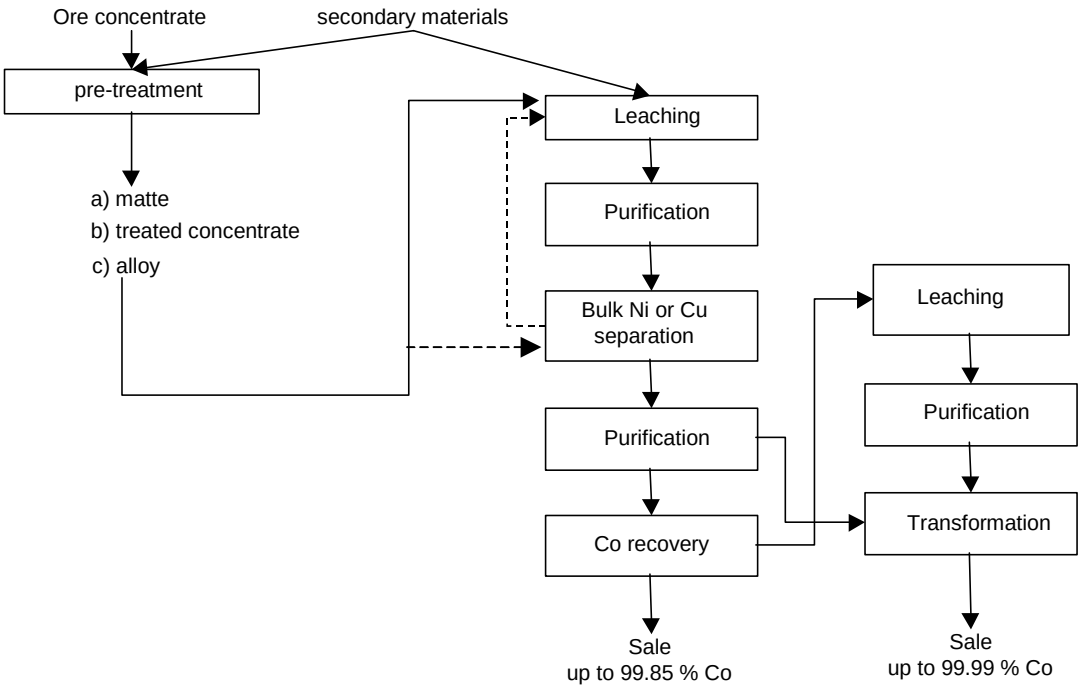


Figure 11.11: Generic flow sheet showing possible process steps for cobalt production

11.2 Present Emission and Consumption Levels

Some emission and consumption data for sulphidic ore processes operated worldwide are shown below.

Smelter	Process Units	Capacity t/h	Annual Prodn. t/a	Oxygen Enrich-ment%	Gas Strength SO_2%	SO_2 Emission
Selebi-Phikve, Botswana	Spray dry, OK flash smelt furnace (FSF), 3 PSC, electric slag cleaning, whb and 2 EPs	100	46000 Matte	24.5		
Nadezhda, Norilsk, Russia	Spray dry, OK FSF, PSC, slag cleaning furnace, whb, 3 EPs, Sulphur prodn.	170 – 180		45 – 55		
Kalgoorlie, Australia	Modified OK FSF, 3 PSC, whb, EP, acid plant	110	100000 Matte	35 – 40		35000 t/a 350 kg/t
Jinchuan, China	Roary drier modified OK FSF, WHB, EP, acid plant	~ 45	21000 Ni	44 – 46		
Harajvalta, Finland	Rotary drier, OK FSF, DON process, WHP, EP, acid plant.	40	30000 Ni	70 – 92	19	18 kg/t
Fortaleza, Brasil	Steam drier, OK FSF, DON process, quench cooling, acid plant	~ 20	19000 Matte	60 – 70		
Copper Cliff, Ontario, Canada	Fluid bed drier, INCO FSF, 6 PSC, Cu plant, acid plant and SO_2 plant.	~ 150	127000 Ni	100	10 – 11	230000 t/a 1000 kg/t
Sudbury, Ontario, Canada	FB roaster, Electric furnace, 3 PSC, PS slag converter, spray cooler, 3 EPs, acid plant	n.a.	45000 Ni		6 - 9	50000 t/a 500 kg/t
Thompson, Canada	FB roaster, electric furnace, 3 PSC	n.a.	81600 Ni			
Pechenganickel Russia	Electric smelting, converting, electric slag cleaning	n.a.	n.a.			

Note. FB = Fluidised Bed. OK = Outokumpu. PSC = Pierce – Smith Converter. EP = Electrostatic Precipitator. DON = Direct Outokumpu Nickel process. whb = waste heat boiler. Acid plant refers to a sulphuric acid plant icluding the relevant gas cooling and cleaning train. n.a. = not available.

Table 11.2: Example input and output data for worldwide nickel production

11.2.1 Energy use

The energy used for the production of matte from sulphidic ores is reported to be in the range 25 to 65 GJ per tonne of nickel for ores containing 4 to 15% Ni. The energy used in the various refining stages is reported to be 17 to 20 Gj per tonne of nickel.

11.2.2 Emissions to air

The potential emissions of concern to air from nickel and cobalt production are:

- sulphur dioxide (SO_2) and other acid gases;
- oxides of nitrogen (NO_x) and other nitrogen compounds;
- metals and their compounds including As;
- dust;
- Chlorine;
- VOCs and odours.
- CO and carbonyls (alarm levels set at 80 ppb).

The relevance of the potential substances emitted from the major sources is given in the following table and are discussed later in this section:

Component	Roasting or smelting	Leaching and purification	Electrolysis	Solvent Extraction	Sulphuric acid plant
Sulphur dioxide and trioxide *. HCl	•••*	•	•	•	•••
VOC (incl. CO and odours)	•	•		••	
Chlorine		••	••		
Nitrogen oxides	•*				•
Dust and metals	•••*	•	•		

Note. * The direct emissions from the roasting or smelting stages of sulphidic ores are treated and/or converted in the gas cleaning steps and sulphuric acid plant; the remaining emissions of sulphur dioxide and nitrogen oxides of the sulphuric acid plant are still relevant. Fugitive or non-captured emissions are also relevant from these sources.

••• More significant……• less significant

Table 11.3: Significance of potential emissions to air from cobalt and nickel production

The sources of emissions from the process are: -

- roasting;
- other pre-treatment;
- smelting, converting and slag treatment;
- leaching and purification;
- solvent extraction;
- electrolysis;
- final recovery or transformation stage;
- sulphuric acid plant.

11.2.2.1 Sulphur dioxide and other acid gases

The major sources of sulphur dioxide emission are fugitive emissions from the roaster or smelter. Uncaptured emissions from the ladle transfer and blowing stages of the converter and direct emissions from the sulphuric acid plant are significant. Good extraction and sealing of the furnaces prevents fugitive emissions and the collected gases are passed to a gas cleaning plant and then to the sulphuric acid plant. The gas collection from the converter stages is a significant source and this aspect is discussed in Chapter 3 copper and its alloys.

After cleaning, the sulphur dioxide in the gas from the roasting stages is converted to sulphur trioxide (SO_3) with an efficiency of between 95 to 99.8% depending on the sulphuric acid plant used (single or double absorption) and the concentration of sulphur dioxide in the feed gas. SO_2 concentrations in the off gas from 200 - 1300 mg/Nm^3 are emitted. A very small amount of SO_3 is not converted and is emitted together with the SO_2. During start up and shut down there may be occasions when weak gases are emitted without conversion. These events need to be identified for individual installations, many companies have made significant improvements to process control prevent or reduce these emissions.

During electrolysis there are emissions of aerosols (diluted hydrochloric and sulphuric acids and metal salts) to the tank house. These emissions leave the tank house via the (natural) ventilation or from the cooling towers and are classed as fugitive emissions. Cells can be covered by foams or plastic beads to reduce the production of mists. Cell room ventilation air can be de-misted and the solution returned to the electrolysis stage.

Chlorine is formed during the electrolysis of chloride solutions. This is collected in the sealed anode compartment and is returned to the leaching stage. Chlorine monitors are used to detect leaks and scrubbers are used to remove traces of chlorine from ventilation air and other sources.

Process	Product	Metal Production Tonnes per year	Sulphur Dioxide kg per tonne of metal produced.
Grinding/ Leaching	Co and Compounds	5000	0.01
Ni Smelter	Ni, Co, Cu	200000	18
Note. Table refers to specific raw materials – Grinding of matte produced from sulphidic ore – smelting of Cu/Ni sulphidic concentrates.			

Table 11.4: Sulphur dioxide production from some nickel and cobalt processes

11.2.2.2 VOCs

VOCs can be emitted from the solvent extraction stages. A variety of solvents are used and they contain various complexing agents to form complexes with the desired metal that are soluble in the organic layer. Emissions can be prevented or minimised by using covered or sealed reactors and in this case emissions in the order of 30 mg/Nm^3 have been reported.

The solvents can be aliphatic or aromatic in nature but usually a mixture is used. VOCs can be classified according to their toxicity but aromatic and chlorinated VOCs are usually considered to be more harmful and require efficient removal. Solvent vapours are emitted depending on the temperature of the extraction stage and the vapour pressure of the solvent components at that temperature. VOC concentrations of up to 1000 mg/Nm^3 (~1 kg/h) have been reported but the operating conditions are not known [tm 94, Ni Expert Group 1998]. The nature of the solvents and conditions of use need to be determined locally so that the hazard can be assessed.

VOCs can be removed using condensers or by cooling the ventilation air and recovering the solvent for further use. Mass emissions of 0.2 kg per tonne of metal produced have been reported following condensation [tm 94, Ni Expert Group 1998]. Carbon filters or bio-filters can also be used to reduce VOC emissions further but do not allow the solvent recovery.

11.2.2.3 Dust and metals

Dust carry over from the roasting, smelting and converting processes are potential sources of direct and fugitive emissions of dust and metals. In some processes the gases are collected and treated in the gas cleaning processes of a sulphuric acid plant. Dust is removed and returned to the leaching process.

Process	Product	Production (tonnes)	Dust kg per tonne of metal	Ni kg per tonne of metal	Co kg per tonne of metal
Grinding/Leaching	Co		0.2	0.05	0.03
Matte grinding	Ni		0.01	0.005	
Carbonyl process	Ni	41000	0.28	0.007	
DON process and copper smelter	Ni, Co, Cu	200000	0.37	0.03	

Table 11.5: Mass release of metals from some European processes

11.2.2.4 Chlorine

Chlorine is used in some leaching stages and is produced during the subsequent electrolysis of chloride solutions. The leach vessels are sealed and there is provision of chlorine gas scrubbing to remove uncaptured chlorine.

The anodes in the electrolysis cells are contained in a membrane and enclosed by a collection hood. The chlorine evolved is collected and re-used in the leach stage. The systems are sealed and fugitive emissions occur only during membrane or pipe work failure. Chlorine alarms are used extensively in leach and cell rooms to detect such failures and there are normally no emissions of chlorine.

The presence of chlorine in wastewater can lead to the formation of organic chlorine compounds if solvents etc are also present in a mixed wastewater.

11.2.2.5 Hydrogen, carbon monoxide and carbonyls

Carbon monoxide and hydrogen are used in the vapo-metallurgical refining of nickel to produce crude nickel and then nickel carbonyl. These gases are explosive or very toxic and so sophisticated reactor seals and control equipment is used to prevent emissions, comprehensive monitoring and alarm systems are used. Hydrogen is also used as a reducing agent in hydrometallurgical or pyrometallurgical recovery or transformation processes. Robust process design including scaled equipment and appropriate gas exhaust systems are used to avoid explosive gas mixtures.

Carbon monoxide is recovered and waste process gases are finally incinerated to destroy any carbon monoxide or carbonyl that may be present, nickel carbonyl is converted to nickel oxide, which is recovered.

11.2.2.6 Nitrogen oxides

The roasting and smelting stages are potential sources of nitrogen oxides (NO_x). NO_x may be formed out of nitrogen components that are present in the concentrates or as thermal NO_x. The sulphuric acid produced can absorb a large part of the NOx and this can therefore affect sulphuric acid quality. If high levels of NO_x are present after the roasting stages, treatment of the roasting gases may be necessary for reasons of product quality and environment. Direct smelting uses oxygen enrichment except for slag fuming and can reduce the thermal NO_x. Other furnaces that use oxy-fuel burners also show a reduction in NO_x the reverse may be true at lower levels of oxygen enrichment when the temperature increase and nitrogen content are significant. The range for all of the processes is 20 to 400mg/Nm^3.

11.2.2.7 Fugitive emissions

Besides process emissions, fugitive emissions occur. The major fugitive emission sources are:

- dust from storage and handling of concentrates
- leakage from roasters, smelters and converters;
- dust from the exhaust gases of leaching and purification vessels;
- exhaust gases (including HCl, Cl_2 and VOCs) from the solvent extraction and electro-winning units;
- dust from the exhaust gases of casting furnaces;
- miscellaneous including building ventilation air.

Although fugitive emissions are difficult to measure and estimate there are some methods that have been used successfully (section 2.7). The following table gives some estimates from a primary smelter where the smelter and converter ventilation gases are collected and treated with the dryer gases.

Emissions	[t/a] from		
	Primary capture	Secondary capture	Fugitive
Sulphur dioxide	523	2242	147

Table 11.6: Significance of secondary fume capture and fugitive emissions [tm 142, Finland Ni 1999]

The table above shows that fugitive emission can be significant in primary smelting if ventilation gases are not collected and treated. In this case they would be much higher than abated emissions. Refining processes are reported to have lower fugitive emissions and the carbonyl process is particularly well sealed. Action to reduce fugitive emissions may needed in many processes.

11.2.3 Emissions to water

Metals and their compounds and materials in suspension are the main pollutants emitted to water. The metals concerned are Cu, Ni, Co, As and Cr. Other significant substances are fluorides, chlorides and sulphates.

Possible wastewater streams are:

- Hydrometallurgical purification processes;
- Waste water from wet scrubbers;
- Waste water from wet electrostatic precipitators;
- Wastewater from slag granulation;
- Anode and cathode washing liquid effluent;
- sealing water from pumps;
- general operations, including cleaning of equipment, floors, etc.;
- discharge from cooling water circuits;
- Rainwater run-off from surfaces (in particular storage areas) and roofs.

Wastewater from wet gas cleaning (if used) of the smelter, converter and fluid-bed roasting stages are the most important sources. Other sources are cleaning and miscellaneous sources. The leaching stages are usually operated on a closed circuit and drainage systems are isolated

but there are potential problems unless good leak prevention and detection systems are used, electrolyte bleed liquors are used in the leaching stage.

11.2.3.1 Waste waters from abatement plant

If wet scrubbers are used after the leaching and roasting processes an acidic solution is produced. The scrubber removes fluorides, chlorine, chlorides, most mercury and selenium and some particles that pass the mechanical gas treatment. To avoid the build up of contaminants, some liquid needs to be bled continuously from the scrubber and then treated. Dissolved SO_2 is removed prior to the discharge.

Wet electrostatic filters will also produce an acidic scrubber liquid. This is recycled after filtering. Some liquid needs to be bled from this circuit to remove build up of contaminants. This bleed liquor is treated and analysed before discharge.

The following table provides an indication of the composition of the gas cleaning liquids before treatment.

Pollutant	Concentration (dissolved)	Composition of Suspended solids
Solids		250 – 1500 mg/l
Sulphate Chloride Fluoride	13 – 25 g/l 1.3 - 1.8 g/l 0.3 - 0.5 g/l	
Cobalt Nickel Copper Zinc Cadmium Lead	0.1 - 9 mg/l 0.1 – 10 mg/l 5 – 15 mg/l 0.1 - 2.5g/l 1 – 5 mg/l 1 – 3 mg/l	5 - 30% of suspended solids 10 – 60% of suspended solids < 0.05% of suspended solids 2 – 6% of suspended solids 5 – 50% of suspended solids

Table 11.7: Typical gas cleaning effluents

11.2.3.2 Miscellaneous sources

The electrodes and membrane bags used during electrolysis need to be rinsed periodically to remove deposited material upon the surface. Manganese dioxide can be formed on the surface of the anodes by the reaction of oxygen with dissolved manganese. After rinsing of the anodes, the manganese is separated from the rinse water for external re-use. Cathodes are cleaned after removal of the Co or Ni sheets. The anode and cathode washing liquid effluents are acidic and likely to contain copper, nickel, cobalt and suspended solids.

Cooling water from the granulation of matte or slag is usually re-circulated in a closed circuit system. There have been reports of the formation of persistent organic chlorine compounds and dioxins in some cooling circuits of chlorine leach processes.

Filters and wastewater from the hydrometallurgical separation and transformation processes are treated for metal and suspended solid removal. The products of this treatment may be returned to upstream operations, depending on their composition and value.

Process unit	Operation/source	Use/treatment options
General	Rain water from roads, yards, roofs Wet cleaning of roads Cleaning of lorries, ...	Waste water treatment plant/reuse Waste water treatment plant Recirculation, waste water treatment plant
Smelting operation	Cooling water from furnace, machinery and equipment	Recirculation
Matte or slag granulation	Wet ESP effluent (if needed) Granulation water	Recirculation, waste water treatment plant Recirculation
Gas cleaning system	Condensate from gas cooling, wet ESP Condensate from mercury removal Leakage	Removal of suspended dusts and reuse as feed, waste water treatment plant After mercury removal to waste water treatment plant Recirculation
Sulphuric acid plant	Cooling water equipment Leakage	Recirculation Waste water treatment plant
Feed storage	Surface water (rain/wetting)	Waste water treatment plant
Sinter plant	Scrubber (sinter fine cooling)	Waste water treatment plant
Roast gas cleaning	Wet gas cleaning	Waste water treatment plant
Roasting/roast gas cleaning	Wet cleaning of roast gases	Waste water treatment plant
Leaching	General operations including wet gas cleaning	Recovery of metals
Purification	General operations Filter Cakes	Recovery of metals Counter-current washing
Electrolysis	Cleaning of cells, anodes and cathodes	Recovery of metals
All process units	Maintenance	Waste water treatment plant
Waste water treatment plant	Effluent treatment	Reuse for certain applications/discharge

Table 11.8: Summary table of potential wastewater sources and options

Process	Effluent [m³/t]	Flow [m³/h]	Main components [mg/l]					
			Cu	Zn	As	Co	Ni	COD
Co		200	< 0.1	< 1.5	< 0.1	< 1.5	< 1.0	25
Cl Leach		55	0.1			0.2	0.7	
Cl Leach			1.0	1.0		0.25	1.0	
Carbonyl		450	0.4			0.1	1.4	
Smelter + Leach	135		17 g/t	9 g/t	2 g/t		16.5 g/t	

Table 11.9: Examples of wastewater analyses

11.2.4 Process residues and wastes

The production of metals is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are listed below.

Residues arise as the result of the treatment of liquid effluents. The main residue is gypsum waste ($CaSO_4$) and metal hydroxides that are produced at the wastewater neutralisation plant. These wastes are considered to be a cross-media effect of these treatment techniques but many are recycled to the metallurgical process to recover the metals, depending on their value.

Dust or sludge from the treatment of gases are used as raw materials for the production of other metals such as precious metals and Cu etc or can be returned to the smelter or into the leach circuit for recovery.

11.2.4.1 Precipitates from purification processes

The production of iron based solids accounts for a significant volume of waste depending on the process used. The composition is shown in the following table.

Process	Fe%	Zn%	Co%	Cu%	Ni%
Iron hydroxide residues in chloride leaching process	40		0.1	< 0.1	1 - 2
Gypsum residues		25	2 – 3		
Waste water treatment	< 10	< 10	< 0.5	< 1	< 0.05

Table 11.10: Example-compositions of different types of residues

The disposal of these residues can be a considerable cost as specially constructed, lined ponds are used to contain the material. Particular care is taken about leakage and these ponds have a major need to monitor groundwater. There is a significant cross media effect. One site deposits the waste in underground rock caverns.

11.2.4.2 Pyrometallurgical slags and residues

Slags from smelting processes usually contain very low concentrations of leachable metals after slag cleaning. They are therefore suitable for use in construction. The slag output is between 4 and 10 times the weight of the metal produced depending on the source of the concentrate.

The following table gives examples of the composition of some nickel slags. The exact composition will also depend on the source of the concentrate.

Component	Reverberatory furnace	Electric furnace	Outokumpu flash*
Nickel%	0.2	0.17	0.1 - 0.3
Cobalt%	0.1	0.06	0.1 - 0.25
Copper%	0.08	0.01	0.05 - 0.25
Iron%	38		35 - 43
Silica%	36	35	30 - 39
Lime%	2		0.5 - 7
Note. *After cleaning in electric furnace			

Table 11.11: Composition of typical nickel slags

A number of standard leachability tests are used by Member States and these are specific to the Country in question. Nickel slags are listed in EU on the Amber List of the Trans-frontier Shipment of Waste Regulations.

The drosses and solids, removed during the melting and refining stages, contain metals that are suitable for recovery. The following table shows some of the treatment or re-use options.

Process step	Solid output	Use/treatment options
Autoclave	Residue	Smelting furnace
Iron removal	Precipitate	Smelting furnace or disposal
Abatement	Filter dust	Smelting furnace
Pressure Leaching	Sulphide residue	Cu recovery
De-copperising	Cu cement	Cu smelter
Nickel and Cobalt regeneration	Impure nickel carbonate	Pure nickel sulphate production
Slag treatment	Clean slag	Construction
Removal of As etc	Gypsum ferri-arsenate	Special disposal or As recovery
Effluent treatment	Precipitate	Recovery of other metals or disposal

Table 11.12: Solid residues from Ni and Co processes

11.2.4.3 Other materials

Other residues or sludges arising from the different process stages or from general waste water treatment, depending on their composition and value may be recycled or sent for final disposal.

11.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros.

Die in Kapitel 2, „übliche Prozesse“, beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflusst die Art wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden. Techniken aus anderen Branchen sind ebenfalls anwendbar, insbesondere die, die sich auf die Anwendung einer die Schwefelrückgewinnung beziehen.

Im Einzelfall sind die geeigneten Techniken stark durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe bestimmt. Insbesondere die Sorte und Schwankungen des Konzentrates, der Zwischenprodukte (z.B. Stein) oder der Sekundärrohstoffe. Auch die übrigen enthalten Metalle können bei der Prozessauswahl bedeutend sein. In diesem Zusammenhang spiegelt der Standard der weltweit industriell eingesetzten Erfassungs- und Reinigungssysteme lokale, regionale oder weiträumige Umweltqualitätsstandards wider und ein direkter Vergleich der Umweltschutzleistung der Prozesse ist deshalb schwierig. Dennoch ist es möglich, zu beurteilen, wie ein bestimmter Prozess im Vergleich mit geeigneten, modernen Reinigungseinrichtungen abschneidet.

Die oben beschriebenen Prozesse werden für eine große Bandbreite an Rohstoffen unterschiedlicher Quantität und Zusammensetzung angewendet und repräsentieren die weltweit eingesetzten Prozesse. Die Techniken wurden durch die Firmen der Branche unter Beachtung dieser Schwankungen weiterentwickelt. Die Auswahl eines pyrometallurgischen oder hydrometallurgischenVerfahrens wird durch die eingesetzten Rohstoffe, deren Quantität und Begleitstoffe, den Erzeugnissen sowie den Kosten von Recycling- und Reinigungsvorgängen bestimmt. Diese Aspekte sind deshalb anlagenspezifisch. Die oben ausgeführten Basisverwertungsprozesse stellen deshalb dann zu berücksichtigende Techniken für Verwertungsprozesse dar, wenn die geeigneten Reinigungsstufen eingesetzt werden. Die zu berücksichtigenden Techniken für Erfassungs- und Abgasreinigungsstufen und anderer Aspekte der Prozessdurchführung und –überwachung werden in Abschnitt 2.6, 2.7 und 2.8 behandelt.

11.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen

Rohstoffe sind Konzentrate, Chlor und andere Gase, Zwischenprodukte, Schmelzmittel und Brennstoffe. Weitere wichtige Materialien sind Erzeugnisse, Schwefelsäure, Schlacke und Prozessrückstände. Wichtige Aspekte sind die Vermeidung des Austritts von Staub und feuchten Materialien, die Erfassung und Behandlung von Staub und Flüssigkeiten sowie die Überwachung der Betriebs- und Einsatzstoffkenngrößen der Umschlag- und Beschickungsprozesse.

Die spezifischen Aspekte dieser Gruppe sind: -

- Die potentiell staubenden Eigenschaften einiger Konzentrate und Schmelzmittel bedeuten, dass in diesen Fällen geschlossene Lagerungs-, Umschlags- und Behandlungssysteme zu berücksichtigende Techniken sind.

- Staubbildung bei einigen Brechvorgängen bedeutet, dass eine Erfassung und Abgasreinigung bei diesen Prozessen notwendig sein kann.

- Konzentrate werden mit Schmelzmittel gemischt, um eine möglichst konstante Beschickung zu erreichen. Deshalb ist es übliche Praxis die Konzentrate zu beproben und zu analysieren und die individuellen Konzentrate separat zu lagern, um so eine optimale Mischung für den Schmelzprozess einstellen zu können. Dies ist eine zu berücksichtigende Technik.

- Zwischenprodukte, wie Stein, müssen ggf. ebenfalls in der o.g. Art behandelt werden, abhängig vom Staubbildungspotential.

- Chlor und andere Gase werden entsprechend den spezifischen Sicherheitsanforderungen gehandhabt, um Leckagen zu verhindern und die Gase sicher zu lagern.

Prozessgase wie Chlor, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid können in zugelassenen Druckbehaltern gelagert oder in der Anlage hergestellt werden. Die Herstellung dieser Gase wird anderswo behandelt. Prozessgase werden üblicherweise im Prozess regeneriert und recycelt und in den Prozess zurückgeführt oder gelagert.

Die Lagerung der im Prozess erzeugten Säure in doppelwandigen Tanks oder Tanks innerhalb chemikalienbeständiger Auffangwannen sind zu berücksichtigende Techniken. Die Behandlung von Säureschlämmen der Schwefelsäureanlage und schwacher Säure aus dem Wäscher hängt von lokalen Betriebs- oder Ablagerungsanforderungen ab, sofern es nicht eine lokale Verwendung für diese Stoffe gibt.

Schlämme und andere metallenhaltende Rückstände die für die Verwertung außerhalb der Anlagen bestimmt sind, sollten in Fässern oder anderen für das Material geeignete Weisen gelagert werden.

Es werden unterschiedliche Sekundärrohstoffe eingesetzt, die im Bereich von Feinstäuben bis zu großen, losen Einzelstücken liegen. Der Metallgehalt schwankt bei jedem Rohstoffsorte ebenso wie der Gehalt an anderen Metallen und Verunreinigungen. Die eingesetzten Techniken zur Lagerung, zum Umschlag oder zur Vorbehandlung variieren deshalb in Abhängigkeit von der Stoffgröße und dem Ausmaß an Verunreinigungen. Diese Faktoren variieren von Anlage zu Anlage und die in Kapitel 2 diskutierten Techniken werden auf einer anlagen- und materialspezifischen Grundlage angewendet. Die dieser Gruppe zugehörigen anlagenspezifischen Aspekte sind in Tabelle 11.15. im Abschnitt über BVT angegeben.

Die Lagerung der Rohstoffe hängt von der Art der oben beschriebenen Materialien ab. Feine, staubende Materialien werden dicht verpackt oder in geschlossenen Gebäuden gelagert. Materialien mit wasserlöslichen Inhaltsstoffen werden überdacht gelagert. Nicht staubende Materialien werden als offene Halden und große Gegenstände individuell im Freien gelagert.

11.3.2 Primärschmelzprozesse

Der einzige Schmelzprozess zur direkten Erzeugung von Cobalt in Europa, ist der Outokumpu Flash-Schmelzofen mit Sauerstoffanreicherung. Dieser wird eingesetzt, um einen Nickelstein und eine inerte Schlacke zu erzeugen. Der Stein wird für die hydrometallurgische Verarbeitung granuliert; die Schlacke wird granuliert oder abgekühlt und im Tiefbau eingesetzt. Die Einsatz des Outokumpu Flash-Schmelzofens ist bei dieser Anwendung durch einen niedrigen Gesamtenergieverbrauch ((7 MWh pro Tonne Ni) gekennzeichnet und einen sehr zuverlässigen Ofenbetrieb. Der Prozess schließt eine Wärmerückgewinnung in Form von Dampf und Elektrizität ein und außerdem die Erfassung und Rückgewinnung von Schwefeldioxid als Schwefelsäure. Die Ofenausmauerungsstandzeit wird mit mehr als 5 Jahren angegeben. Die anderen weltweit angewandten Verfahren sind ebenfalls als BVT zu berücksichtigen.

Der Pierce-Smith Konverter wird in Europa nicht zur Erzeugung von Cobalt und Nickel eingesetzt. Die Anwendung dieses Konverters wäre eine zu berücksichtigende Technik, wenn er

in Verbindung mit einem intelligenten sekundären Erfassungssystem für Rauche/Dämpfe und einem Steuersystem für das Ofenblasen eingesetzt würde (siehe Kapitel 3 Kupfer).

Cobalt wird generell gemeinsam mit Nickel gewonnen. Der Prozess zur Erzeugung von Ferro-Nickel wird in Kapitel 9, Ferrolegierung, behandelt.

Bei Primärschmelzanlagen für sulfidische Konzentrate wird als Abgasreinigungssystem ein Doppelkontaktprozess mit 4 oder mehr Horden zur Rückgewinnung von Schwefeldioxid durch Umwandlung in Schwefelsäure eingesetzt. In einigen Fällen werden cäsiumdotierte Katalysatoren eingesetzt. Eine Umwandlung von Teilen des SO_2 in flüssiges SO_2 wird ebenfalls praktiziert, wobei Restgehalte im Abgas zu Schwefelsäure umgewandelt werden. Die Abgase werden vor der Umwandlung gekühlt (mit Wärme-/Energiegewinnung) und gereinigt. Eine Kombinationen aus Kühlern und heißen Elektrofiltern oder aus Wäschern (radial oder mittels Düsen) und Nass-Elektrofiltern werden eingesetzt. Quecksilberrückgewinnungssysteme werden falls notwendig angewendet. Die Techniken sind in Abschnitt 2.8 diskutiert.

11.3.3 Raffinier- und Konvertierungsprozesse

11.3.3.1 Laugung, chemisches Raffinieren und Lösemittelextraktion

Die als angewandte Techniken beschriebenen Raffinierprozesse werden für eine große Bandbreite an Rohstoffen unterschiedlicher Mengen und Zusammensetzungen angewendet. Die Techniken wurden durch Firmen in der Branche entwickelt, um diese Schwankungen zu berücksichtigen. Die Auswahl einer pyrometallurgischen oder hydrometallurgischen Technik wird durch die eingesetzten Rohstoffe, die vorhandenen Begleitstoffe und das zu erzeugende Produkt bestimmt. Insbesondere die Morphologie des Endproduktes kann entscheidend sein, z.B. wenn Pulver für die Batterieherstellung oder wenn metallische Beschichtungen auf eine Reihe von Substraten aufgebracht werden wie z.B. Schäume.

Der oben ausgeführte Basis-Raffinierprozesse stellen deshalb die für den Rückgewinnungsprozess zu berücksichtigenden Techniken dar. Die Anwendung der Reaktorkapselung, Abgasreinigung, Steuerungs- und Managementtechniken, behandelt in Kapitel 2 dieses Dokuments, sind zu berücksichtigende Techniken.

BEISPIEL 11.01 MINIMIERUNG VON VOC-EMISSIONEN

Beschreibung: - Einsatz eines Mischers mit geringer Scherwirkung für die Lösemittel/Wasser-Mischung mit optimierter Tröpfchengröße und minimiertem Luftkontakt. Abgedeckte Mischer und separate, abgedeckte Klärbecken reduzieren die Emissionen an VOC in die Luft und Übertragungen in die wässrige Phase. Einsatz einer Pumpe mit geringer Scherwirkung und variabler Geschwindigkeitsregelung senkt den Energieverbrauch des Systems.

Hauptumweltnutzen: - Vermeidung von VOC-Emissionen

Betriebsdaten: - Konzentration von VOC am Arbeitsplatz < 5 ppm (< 30 mg/Nm^3) wenn Kerosin als Lösemittel eingesetzt wurde.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt durch Vermeidung von VOC-Emissionen, Reduzierung des Energieverbrauchs.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber das System arbeitet in einigen Anlagen wirtschaftlich zumutbar.

Anwendbarkeit: - Alle Anlagen mit Lösemittelextraktionsprozessen.

Referenzanlagen: - Finnland

Referenzliteratur: - [tm 94, Nickel Expert Group 1998]

11.3.3.2 Elektrolytische Extraktion

Bei der elektrolytischen Raffination bilden sich an der Anode Gase und daraus möglicherweise Chlorgas und Säurenebel. Diese sind zu erfassen und abzuscheiden, eine Rückgewinnung und Brüdenabscheidung wird angewendet. Die gesammelten Brüden werden in den Prozess rückgeführt. Ein Waschen der erfassten Abgase verhindert die Wiederverwendung der Brüden und erhöht den Abwasseranfall.
Die Zellen können abgedeckt werden, damit sich weniger Nebel bildet, ist aber nicht so wirkungsvoll wie eine Brüdenabscheidung. Schichten aus organischen Stoffen oder Kunststoffkügelchen können dazu verwendet werden. Basieren die elektrolytischen Raffinationsprozesse auf Chloriden, ist die Rückgewinnung und Wiederverwendung des in den Zellen erzeugten Chlorgases als Teil des Prozesses zu berücksichtigen.

BEISPIEL 11.02 ERFASSUNG UND REDUZIERUNG DER CHLORHALTIGEN ABGASE

Beschreibung: - Erfassung der bei der elektrolytischen Gewinnung und bei Laugungsprozessen entstehenden Abgase. Die Elektrolysezellen sind mit einer integrierten Haube ausgerüstet, welche das chlorhaltige Abgas erfasst. Die Laugungsreaktoren sind dicht gekapselt. Das Abgas aus der elektrolytischen Gewinnung wird erfasst und in ein zentrales System geleitet und später zur Laugungsstufe rückgeführt.

Hauptumweltnutzen: - Reduziert die Notwendigkeit eines sehr umfangreichen Wäschersystems.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Positiver Effekt durch die Vermeidung von Chlorgasemissionen. Die Wiederverwendung von Chlorgas minimiert die ansonsten einzukaufende Menge. Reduzierung der im Wäscher zu behandelnden Menge reduziert gleichzeitig Freisetzungen mit dem Abwasser.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar. Das System ist wirtschaftlich zumutbar in den meisten elektrolytischen Erzeugungs-/Gewinnungsprozessen anwendbar.

Anwendbarkeit: - Alle Anlagen mit elektrolytischer Erzeugung/Gewinnung.

Referenzanlagen: - Norwegen, Frankreich

Referenzliteratur: - [tm 94, Nickel Expert Group 1998]

Die Prozesse und Techniken zur Steuerung, Nebelerfassung, Rückgewinnung und –abscheidung saurer Gase sind bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar.

Gut gekapselte Zellenraumdrainagesysteme und die Rückgewinnung des Abstoßelektrolytes sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken.

11.3.3.3 Sonstige Metalle

Edelmetalle und Kupfer sind häufig in den Rohstoffen enthalten. Entweder werden sie in den hier beschriebenen Anlagen zurückgewonnen oder sie verbleiben in den Rückständen, die an andere Raffinerien abgegeben werden. Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien beeinflussen die endgültige Prozessauswahl. In Kapitel 2 diskutierte geeignete Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

11.3.3.4 Erzeugung von metallischen Pulvern, Barren und sonstigen Produkten

Sämtliche bereits als verfügbare Techniken beschriebenen Prozesse sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind. Die spezifischen Einsatzmaterialien und die Endprodukte beeinflussen die endgültige Prozessauswahl; Produktgröße und –form sind die bestimmenden Faktoren. In Kapitel 2 diskutierte geeignete Techniken sollten ebenfalls in Verbindung mit diesen Prozessen berücksichtigt werden.

11.3.4 Rauche-/Dämpfe-/Abgaserfassung und -reinigung

Die in Abschnitt 2.7 dieses Dokuments diskutierten Techniken sind zu berücksichtigende Techniken für die verschiedenen Prozessstufen zur Erzeugung von Cobalt und Nickel etc. Die Verwendung von sekundären Hauben ist eine zu berücksichtigende Technik. Es gibt einige anlagenspezifische Aspekte, die für die eingesetzten Abgasreinigungstechniken gelten. Dies hängt von den im Prozess eingesetzten Reagenzien und den vorliegenden Inhaltsstoffen im Abgas ab. Einige dieser Techniken sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Eingesetzte Reagenzien	Inhaltsstoff im Abgas	Behandlungsmethode
Lösemittel, VOC	VOC, Geruchsstoffe	Einhausung, Kondensation. Aktivkohle, Biofilter
Chlorgas, HCl	Cl_2	Erfassung und Wiederverwendung. Alkalische Wäschersysteme
Sulfide	Schwefeldioxid	Schwefelsäureanlage oder Wäscher
Salpetersäure	NO_x	Oxidieren und absorbieren, Recycling, Wäschersystem
Ammoniak	NH_3	Rückgewinnung, Wäschersystem
Wasserstoff	H_2	Prozesssteuerung, Nachbrenner
Kohlenmonoxid	CO	Rückgewinnung und Verwendung. Nachbrenner und Staubabscheidung

Tabelle 11.13: Chemische Behandlungsmethoden für einige gasförmige Inhaltsstoffe

Im Wesentlichen lassen sich mit den in diesem Kapitel diskutierten Prozesstechnologien, kombiniert mit geeigneten Abgasreinigungen, die Anforderungen an einen stringenten Umweltschutz erfüllen. Als Beispiel ist die Erfassung des an der Anode während der elektrolytischen Erzeugung und Laugung gebildeten Chlorgases angegeben. Andere Techniken schließen die Vermeidung /Fassung von Lösemitteldämpfen mittels geschlossenen Lösemittelextraktionsreaktoren und die Erfassung und Wiederverwendung von Lösemitteln und

CO ein. Die Relevanz der Inhaltsstoffe von VOC hängt von den verwendeten Lösemitteln ab; dies kann nur im Einzelfall bestimmt werden.

Die Verwendung von Hauben beim Abstechen und Gießen und der Einsatz einer sekundären Erfassung der Rauche/Dämpfe aus den Schmelz- und Konverterstufen sind ebenfalls zu berücksichtigende Techniken. Die Verwendung von Hauben beim Abstechen und Gießen ist eine zu berücksichtigende Technik. Die diffusen Emissionen bestehen aus Rauchen/Dämpfen vom Sauerstoffblasen, Staub vom Bohren, rauchenden Metallresten bei Verwendung einer Stichlochmaschine und Rauchen/Dämpfen durch freie Metall- und Schlackeoberflächen. Rauche/Dämpfe beim Abstechen bestehen hauptsächlich aus Oxiden der im Schmelzprozess verarbeiteten Metalle. Bei der Auslegung des Haubensystems ist der Zugang für die Beschickung und für andere Ofenvorgänge sowie die Art, wie sich der Ursprung der Prozessgase während des Prozesses verändert, zu beachten.

11.3.5 Prozesskontrolle und -management

Die Grundsätze einer Prozesskontrolle und eines –managements, wie in Kapitel 2 beschrieben, sind auf die in dieser Gruppe verwendeten Produktionsprozesse anwendbar. Einige der Prozesse erfahren eine Verbesserung durch die Übertragung vieler dieser Techniken.

11.3.6 Abwasser

Dies ist eine anlagenspezifische Angelegenheit. Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um gelöste Metalle und Feststoffe abzuscheiden. Die Techniken in Abschnitt 2.9 sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser, einschließlich des Regenwassers, im Prozess wiederverwendet oder recycelt. Ebenso kann das Granulationsabwasser eine Klärung oder andere Behandlung vor der Ableitung erfordern.

11.3.7 Prozessrückstände

Dies ist eine anlagen- und prozessspezifische Angelegenheit, aber die Minimierung und Wiederverwendung von Rückständen sollte wo durchführbar, angewendet werden. Die zu berücksichtigenden Techniken in Abschnitt 2.10 sind Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind.

11.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche. Für die Erzeugung von Nickel und Cobalt sind dies VOC, Staub, Rauche/Dämpfe, Geruchsstoffe, SO_2, Chlorgas, CO und andere saure Gase, Abwasser, Rückstände wie Schlamm, Filterstaub und Schlacke;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann

beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die Besten Verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den für die einzelne Anlage verfügbaren Rohstoffen ab. Die bedeutendsten Faktoren sind die Zusammensetzung, das Auftreten anderer metallischer Inhaltsstoffe, die Korngrößenverteilung (einschließlich des Staubbildungspotentials) und das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen Stoffen. Möglicherweise sind primäre Rohstoffe aus einzelnen oder mehreren Quellen verfügbar, Sekundärrohstoffe unterschiedlicher Qualität oder ein Zwischenprodukt, dass eine Raffination oder Konvertierung erfordert.

Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab. Z.B. vermeiden einige Prozesse den Transport in Gießtiegeln und können deshalb leichter dicht gekapselt ausgeführt werden. Andere Prozesse erleichtern vielleicht das Recycling von Materialien und reduzieren so den Umwelteinfluss durch Vermeidung der Ablagerung.

Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und der Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozess zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die für die Anlage verfügbaren Rohstoffe, den physischen und chemischen Eigenschaften der zu erzeugenden Produkte und den notwendigen Durchsatz der Anlage beeinflusst wird; die Aspekte sind somit anlagenspezifisch.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen: -

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen?
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle beeinflussen die Prozessauswahl.

- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.
- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?
- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte wie Sicherheit, die auf den Prozess zu beziehen sind?

Zur Zeit der Berichterstellung können einige Prozess- und Reinigungskombinationen mit den höchsten Umweltstandards betrieben werden und die BVT-Anforderungen erfüllen. Die Prozesse unterscheiden sich im erreichbaren Durchsatz und den Einsatzstoffen, so dass einige Kombinationen aufgenommen werden. Alle diese Prozesse maximieren die Wiederverwertung von Rückständen und minimieren Emissionen ins Wasser. Die Wirtschaftlichkeit der Prozesse ist unterschiedlich. Um wirtschaftlich zu sein, müssen einige bei hohen Durchsätzen betrieben werden, während andere keine hohen Durchsätze ermöglichen.

Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden unter Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.

Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden.

11.4.1 Lagerung und Umschlag von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien sind in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar.

Die folgende Tabelle stellt diese Techniken zusammenfassend dar.

Materialien	Lagerung	Umschlag	Vorbehand-lung	Kommentar
Kohle oder Koks	Überdachte Lagerboxen, Silos	Abgedeckte Fördereinrichtungen, falls nicht staubend. Pneumatisch		
Flüssigbrenn-stoff und andere Öle. Lösemittel	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitsleitungen oder manuelles System		Gaspendelung bei Tanks
Schmelzmittel	Geschlossen (Silo)	Geschlossene Fördereinrichtungen mit Stauberfassung. Pneumatisch	Mischen mit Konzentraten oder anderen Materialien	
Konzentrate, Zwischenpro-dukte	Geschlossen, falls staubend	Geschlossen mit Stauberfassung. Geschlossene Fördereinrichtung oder pneumatisch	Mischen mittels Förderein-richtungen. Trocknen oder Sintern	
Prozessgase	Zugelassene Druckbehälter	Sichere Pump- oder Saugsysteme zur Gasförderung		Gasalarmsys-teme in Lager und Prozess-bereichen
Feinstaub	Geschlossen	Geschlossen mit Stauberfasung. Pneumatisch	Mischen, Agglomeration	
Grobstaub (Rohstoffe oder granulierte Schlacke)	Überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Feinzerkleinern oder Mahlen	Ölerfassung, falls notwendig
Stückige Rohstoffe oder Schlacke	Offen	Mechanisches Beladegerät	Feinzerkleinern oder Mahlen	Ölerfassung, falls notwendig
Ganze Gegenstände	Offene oder überdachte Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät		Ölerfassung, falls notwendig
Säuren: - Abfallsäure Produktsäure	Säurebeständige Tanks. Säurebeständige Tanks		Verkauf oder Neutralisation. Verkauf	
Produkte – Kathoden, Knüppel und Kuchen Pulver	Offene Betonfläche oder überdachte Lagerung. Fässer oder Säcke			
Prozessrück-stände zur Verwertung	Überdacht oder geschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungss ystem
Abfälle zur Entsorgung	Überdachte oder umschlossene Lagerboxen oder dichte Fässer, je nach physischem und chemischem Zustand der Abfälle	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungss ystem

Tabelle 11.14: Lagerungs-, Umschlags- und Vorbehandlungsmethoden für Nickel und Cobalt

11.4.2 Prozessauswahl

Es ist nicht möglich, zu schließen, dass ein einziger Produktionsprozess auf alle Erzeugungsstufen dieser Metallgruppe angewendet werden kann.

11.4.2.1 Pyrometallurgische Prozesse

Die pyrometallurgischen Prozesse, die als zu berücksichtigende Techniken beschrieben werden, bilden die Grundlage der BVT. Zur Zeit der Erstellung dieses Dokuments wird der Outokumpu-Flash-Ofen, der ein Teil des DON-Prozesses ist, als BVT für das Schmelzen von Nickelkonzentraten angesehen, vorausgesetzt, er wird mit effektiven Erfassungs- und Abgasreinigungseinrichtungen betrieben. Ebenso können der INCO-Flash-Ofen und der dicht gekapselte Elektroofen mit Konverter als BVT angesehen werden.

11.4.2.2 Raffinier- und Konvertierungsprozesse

Die beschriebenen Raffinier- und Umwandlungsprozesse, die als Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, bilden die Grundlage der BVT. Dies setzt voraus, dass sie mit effektiver Abgas- und Flüssigkeitserfassung und Behandlungstechniken angewendet werden. Tabelle 11.16 fasst die eingesetzten Techniken und Behandlungsmöglichkeiten zusammen.

11.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Der Einsatz von dicht gekapselten Reaktoren für die Laugungs- und Lösemittelextraktionsstufen ermöglicht Abgase und Rauche/Dämpfe gefasst zu halten und wiederzuverwerten. Die Techniken werden als BVT angesehen.

In einigen Fällen ist eine dichte Kapselung nicht möglich, z.B. für abgedeckte Klärbecken. Die Erfassung von Rauchen/Dämpfen aus teilweise gekapselten Einrichtungen ist ein sehr wesentlicher Aspekt von BVT, da die diffusen Emissionen größer sein können, als die gefassten und gereinigten Emissionen. Dies wird in Tabelle 11.6 dargestellt.

Die Anwendung geeigneter Ofenkapselungs- und Rauche-/Dämpfeerfassungstechniken ist als BVT anzusehen und verbunden mit der Anwendung einer guten Vermeidungs- und Instandhaltungstechnik. Die Techniken sind in Abschnitt 2.7 angegeben und einige Beispiele enthält der Abschnitt über zu berücksichtigende Techniken.

Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick einiger Rückgewinnungs- und Abgasreinigungstechniken, die für die verschiedenen Prozessstufen als BVT eingesetzt werden können.

Prozessstufe	Bestandteil im Abgas	Abgasreinigungsmethode
Umschlag und Lagerung von Materialien.	Staub und Metalle	Geeignete Lagerung, Umschlag und Transport. Stauberfassung und Gewebefilter, falls erforderlich
Feinzerkleinerung, Trocknen	Staub und Metalle	Prozessdurchführung. Abgaserfassung und Gewebefilter
Schmelzen (Verhütten) und Konvertierung (Sulfidische Erze)	Staub, Metalle und Schwefeldioxid	Abgaserfassung, -reinigung und Schwefelsäureanlage
Schlackebehandlung	Staub und Metalle Schwefeldioxid Kohlenmonoxid	Abgaserfassung, -kühlung und Gewebefilter. Wäscher Nachbrenner
Laugung und chemische Raffination	Chlorgas	Abgaserfassung und -verwendung, nasse chemische Wäscher
Carbonylraffination	Kohlenmonoxid Wasserstoff	Vollkommen dichter Prozess, Rückgewinnung und Verwendung. Nachbrenner und Staubabscheider Gewebefilter für Abgas (Reingas)
Lösemittelextraktion	VOC (hängt vom eingesetzten Lösemittel ab und sollte anlagenspezifisch bestimmt werden, um die mögliche Gefahr abzuschätzen)	Einhausung, Abgaserfassung, Lösemittelrückgewinnung. Falls erforderlich Kohleadsorption
Thermische Raffination	Staub und Metalle Schwefeldioxid	Abgaserfassung und Gewebefilter. Falls notwendig Wäscher für SO_2
Pulverherstellung	Ammoniak	Abgaserfassung und Verwertung. Säurewäscher
Hochtemperaturreduktion	Wasserstoff	Vollkommen dichter Prozess, Verwendung. Nachbrenner
Elektrolytische Erzeugung/-Gewinnung	Chlorgas Säurenebel	Abgaserfassung and Verwendung. Nass-Abscheider. Brüdenabscheider
Schmelzen und Gießen	Staub und Metalle	Abgaserfassung und Gewebefilter

Anmerkung. * Um Brände zu verhindern, kann bei einer Entstaubung mit Gewebefiltern die Entfernung von heißen Partikeln erforderlich sein. Vor einer Schwefelsäureanlage werden „heiße“ Elektrofilter in Abgasreinigungssystemen eingesetzt.

Tabelle 11.15: Zusammenfassung der als Beste Verfügbare Techniken zu berücksichtigenden Abgasreinigungsmethoden

11.4.3.1 Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft

Emissionen in die Luft umfassen die gefassten/behandelten Emissionen aus den verschiedenen Quellen und die diffusen oder nicht gefassten Emissionen dieser Quellen. Moderne, korrekt betriebende Abgasreinigungssysteme erzielen eine wirksame Abscheidung der Schadstoffe.

Derzeitige Informationen deuten darauf hin, dass die diffusen Emissionen den höchsten Beitrag zu den Gesamtemissionen in die Luft ausmachen.

a) Für das Schmelzen von Nickelkonzentraten beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Der Annahme, der Lagerung, dem Mischen und Beproben von Einsatzstoffen
- Schmelz-, Konvertier- und Schlackereinigungsofen und dem Heissgasbehandlungs- und Reinigungssystem
- Dem Schlackeumschlagsystem
- Dem nassen Abgaskühlungs- und –reinigungsabschnitt und der Schwefelsäureanlage

b) Für das Raffinieren von Nickelstein beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Den Prozessen zur Aufbereitung und Feinzerkleinern des Steins
- Den Laugungs- und Niederschlagsstufen
- Den Lösemittelextraktions- und Reinigungsstufen
- Der elektrolytischen Nickelerzeugung/-gewinnung

c) Für den Carbonylraffinierungsprozess beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Der Annahme und –Lagerung von Einsatzstoffen
- Den Hydrierungs- und Raffinierreaktoren
- Den Gaszerlegungseinrichtungen und den verbundenen Gasumschlag- und Nachbrennsystemen

d) Für die Herstellung und Erzeugung von Blechen und Barren beruhen die Gesamtemissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Der Annahme und –Lagerung von Einsatzstoffen
- Den Einschmelz, Raffinier- und Warmhalteöfen mit den damit verbundenen Heissgasumschlags- und Reinigungssystemen
- Der Gießmaschine, den Produktions- und Nebeneinrichtungen

Messungen wurden an einer großen Kupfer/Nickelschmelzanlage durchgeführt. Die Ergebnisse haben klar gezeigt, dass die diffusen Emissionen dominierten, würden sie nicht erfasst und behandelt (Tabelle 11.6) Die folgenden Tabellen fassen die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionen zusammen.

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Hochleistungsfähige Gewebefilter erreichen niedrige Werte für Schwermetalle. Die Konzentration von Schwermetalle ist verknüpft mit der Staubkonzentration und dem Gehalt der Metalle im Staub
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	NO_x arme Brenner, SCR oder SNCR Sauerstoffbrenner (Oxy-fuel)	Bei Einsatz einer Sauerstoffanreicherung zur Senkung des Energieverbrauchs, treten höhere Werte auf. In diesen Fällen ist das Abgasvolumen und der Massenstrom reduziert
Gesamt-kohlenstoff angegeben als C	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Nachbrenner. Optimierte Verbrennung	
Dioxine	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Hoch effiziente Staubabscheidersysteme (z.B. Gewebefilter), Nachbrenner anschließendes Quenchen. Andere Techniken sind verfügbar (z.B. Adsorption an Aktivkohle, Oxidationskatalysator)	Die Behandlung eines gereinigten, entstaubten Abgases ist notwendig, um niedrige Werte zu erreichen
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 11.16: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft bei der Vorbehandlung, Verbrennung oder Nachverbrennung von Materialien, dem Rösten, Verhütten, thermischen Raffinieren und Schmelzen bei der Nickel- und Cobalterzeugung

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Säurenebel Saure Gase Ammoniak	< 50 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³	Brüdenabscheider Nasser alkalischer Abscheider	Ein Brüdenabscheider erlaubt die Wieder-verwendung der abgeschiedenen Säure
Chlor	0,5 mg/Nm³	Erfassung und Wiederverwendung Alkalischer Wäscher	
CO und Carbonyle	5 mg/Nm³	Prozesssteuerung und geschlossener Reaktionsbehälter	Nur für Carbonyl-Prozesse – Siehe oben bei Verbrennungsstufe
NO_x	< 100 mg/Nm³	Oxidationswäscher	
VOC oder Lösemittel als C	< 5 - 15 mg/Nm³	Einhausung, Kondensator, Kohle- oder Biofilter	
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 11.17: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus der Laugung, der chemischen Extraktion und Raffination, elektrolytischen Erzeugung und Lösemittelextraktion für die Nickel und Cobalterzeugung

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Niedrige SO_2-Konz. im Abgas (~ 1 – 4%)	> 99,1	Einfachkontakt-Schwefelsäureanlage oder WSA, (Reingas-SO_2 Gehalt hängt von der Konzentration im Rohgas ab)	Für niedrig konzentrierte SO_2- Abgase. Kombiniert mit trockenen oder halbtrockenen Abscheidern um die SO_2-Emissionen zu senken und um Gips zu erzeugen, sofern ein Absatzmarkt vorhanden ist
Hohe SO_2- im Abgas (Reichgas) (> 5%)	> 99,7% Umsatzgrad	Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage (Reingas-SO_2 Gehalt hängt von der Konzentration im Rohgas ab). Ein Brüdenabscheider kann für letzte SO_3-Abscheidung angebracht sein.	Sehr niedrige Werte werden für andere luftgetragene Schadstoffe durch die intensive Abgasbehandlung (Nass-Abscheider, Nass-Elektrofilter und ggf. Quecksilberabscheidung) vor der Kontaktanlage erreicht, um die H_2SO_4 -Produktqualität sicherzustellen
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 11.18: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft beim Rösten und Schmelzen sufidischer Konzentrate und Zwischenprodukte bei der Nickel und Cobalterzeugung

Der Metallgehalt des Staubes ist bei den einzelnen Prozessen sehr unterschiedlich. Außerdem können bei ähnlichen Öfen aufgrund unterschiedlicher Rohstoffe bedeutende Unterschiede im Metallgehalt auftreten. Es ist deshalb nicht zielführend, spezifische erreichbare Konzentrationen im Detail für alle emittierten Metalle in die Luft in diesem Dokument anzugeben.

Einige Metallverbindungen sind toxisch und können durch die Prozesse emittiert werden. Sie müssen gemindert werden, um spezifische lokale, regionale oder weiträumig geltende Luftqualitätsanforderungen zu erfüllen. Fest steht, dass niedrige Schwermetallkonzentrationen mit dem Einsatz hoch wirksamer, moderner Abgasreinigungssysteme wie z.B. Membrangewebefilter verbunden sind. Dies setzt voraus, dass eine geeignete Betriebstemperatur vorliegt und die Eigenschaften des Abgases und des Staubes bei der Auslegung berücksichtigt wurden.

11.4.4 Abwasser

Dies ist ein anlagenspezifisches Thema. Das gesamte Abwasser wird behandelt, um Feststoffe, Metalle, Öle, organische Stoffe und absorbierte Verbindungen abzuscheiden. Sofern notwendig, soll das Abwasser neutralisiert werden. Es gelten folgende grundlegende Prinzipien: -

- Geschlossene Wasserkreisläufe sind geeignet für Nass-Abscheider und Kühlsysteme
- Der Ablauf von geschlossenen Wasserkreisläufen muss behandelt werden um Feststoffe und metallische Verbindungen aus dem Wasser abzuscheiden
- Behandeltes Abwasser sollte soweit wie möglich recycelt und wiederverwendet werden
- Waschflüssigkeiten sollten ebenfalls behandelt und vor der Abgabe analysiert werden
- Wo möglich, Einhausung, Kapselung der Drainagesysteme der Anlage und Behandlung des Abwassers entsprechend dem analysierten (Schadstoff)Gehalt vor dem Einleiten.

Für die Erzeugung von Cobalt und Nickel beruhen die Gesamtemissionen ins Wasser auf:
- Dem Schlackebehandlungs- oder -granulationssystem
- Dem eingesetzten Raffinierprozess, dem elektrolytischen Gewinnungskreislauf und dem Laugungsabschnitt
- Dem Abwasserbehandlungssystem

11.4.5 Prozessrückstände

Die Produktionsprozesse in der Branche wurden durch die Industrie weiterentwickelt, um die Wiederverwendung für die meisten Prozessrückstände aus den Produktionseinheiten zu maximieren oder um Rückstände mit angereicherten Begleitelementen zu erzeugen, so dass eine Verwertung in anderen Nichteisenmetallerzeugungsprozessen möglich ist. Tabelle 11.12 zeigt einen Überblick über die möglichen Endnutzungen der Rückstände und einige Quantitäten wurden zusätzlich beispielhaft für spezielle Anlagen angegeben.

Die erhaltene Menge an Rückständen und Nebenprodukten hängt stark von den Rohstoffen, insbesondere dem Eisengehalt der primären Einsatzstoffe, dem Gehalt anderer Nichteisenmetalle in primären und sekundären Rohstoffen und den vorhandenen sonstigen Inhaltsstoffen, wie organischen Stoffen, ab. Abfall und Abfallmenge sind deshalb sehr anlagen- und materialspezifisch und hängen von den bereits diskutierten Aspekten ab. Es ist deshalb nicht möglich, eine realistische, typische Tabelle zu erstellen, in der die mit der Anwendung von BVT verbundenen Mengen angegeben werden.

Die in Abschnitt 2.10 vorgestellten Techniken zur Abfallminimierung sind für diese Branche Teil von BVT.

11.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten

Angaben über Kosten wurden für eine Vielzahl von Prozessvarianten und Reinigungssystemen zusammengestellt. Die Kostenangabe ist sehr anlagenspezifisch und hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dennoch lassen die angegebenen Bereiche einen gewissen Vergleich zu. Die Daten sind in Anhang I dieses Dokuments dargestellt, damit die Kosten von Prozessen und Reinigungssystemen der gesamten Nichteisenmetallindustrie verglichen werden können.

11.5 Emerging Technologies

Various developments have been reported for the use of low pressure and atmospheric leaching for the production of nickel from sulphidic ores. The main processes are [tm 142, Finland Ni 1999]: -

- Activox leaching – fine grinding and leaching at 100 °C, 10 bar.
- Bio-leaching for mixed ores containing copper or gold using iron and sulphur oxidising bacteria.
- CESL process - chloride leaching in sulphate solution using ferric chloride.

  The processes have been proven at the pilot stage.

- Three new plants are under construction or are at the commissioning stage for the pressure leaching of laterites using sulphuric acid [tm 142, Finland Ni 1999]. The processes are similar to the established process used in Cuba but different purification stages are used to remove other metals. An atmospheric chloride leaching process for laterites is also being developed.

- A process is being commissioned in Germany to recover nickel and zinc from residues using a oxy fuel furnace and a solvent extraction refining system from sulphate solutions. Data is not available at the time of writing.

12 PROCESSES TO PRODUCE CARBON AND GRAPHITE ELECTRODES ETC.

12.1 Applied Processes and Techniques

There are a number of processes that are used to produce a wide range of carbon and graphite products. Carbon or graphite electrodes (anodes and cathodes) and furnace linings are produced for a variety of ferrous and non-ferrous metal production processes in particular primary aluminium smelting, ferro-alloy and steel production.

More than 2000 products of varying sizes, shapes and properties are produced for other applications.

All of the process use coke or carbon and other raw materials such as pitch to produce pastes, electrodes and shapes. Raw material storage and handling stages use enclosed coke delivery and handling systems and integral dust filters. Coal tar pitch and tar delivery and storage systems use tank back venting and condensers for tank breathing. The main product types and process stages are: -

12.1.1 Processes to produce electrodes.

Søderberg paste, Søderberg electrodes, prebaked anodes and graphite electrodes are made either in dedicated installations or in processes associated with primary aluminium smelting.

Raw Materials	Process	Products
Anthracite coal	Calcining	Calcined anthracite coal
Coke Additives (Solids)	Storage, Handling, Grinding, Sieving	Coke grain fractions
Pitch, Additives (Liquids)	Storage, Handling,	Pitch, Additives (Liquids)
Coke Pitch Additives	Mixing	Paste e.g. Tapping pastes, Søderberg Paste
Paste	Forming	Green Shapes e.g. Søderberg Electrodes
Green Shapes, Impregnated Shapes	Baking	Baked Shapes e.g. Prebaked Anodes
Baked Shapes Pitch, Resins other additives	Impregnation	Impregnated shapes
Baked shapes	Graphitising	Graphite Shapes
Baked and graphitised Shapes	Machining	Graphite &Carbon components

Figure 12.1: Overview of process steps

12.1.1.1 Green paste, Søderberg paste, Søderberg electrodes and green shapes

Green paste production is the starting point for the production of all carbon and graphite products. All green pastes are manufactured from a mixture of calcined petroleum coke and up to 28% coal tar pitch, which acts as a binder. The petroleum cokes are a residue from the distillation of crude oils and can therefore be contaminated with substances like metals (e.g. nickel) and sulphur compounds. Highly annealed metallurgical and lignite cokes are used as auxiliaries for packing. Calcined and annealed cokes by themselves are free of hydrocarbon and PAH.

Coke is normally transferred by sealed conveyor or dense phase pneumatic systems and is stored in silos. Pitch is transported in the molten state and is transferred by pumping and is stored in heated tanks, the tank ventilation gases contain hydrocarbon fume and are usually cleaned. Condensers or oil scrubbers are used [tm 77, Al Expert Group 1998] and back venting of the tank gases is also used. Petroleum coke is ground and then mixed with pitch in heated mixers. The ratio of coke and pitch is adjusted according to the application and to allow the paste to be handled.

In the case of Søderberg paste the blend is produced to allow it to be added to the electrode shell. Dry electrode paste (low pitch content) is preferred to minimise the amount of hydrocarbon released during use [tm 6, HMIP Al 1993]. Dry paste also improves electrical conductivity but a stud hole paste is required for the electrical connections and this paste uses up to 40% pitch. Søderberg paste is normally used for electrodes in the primary aluminium industry but the paste can be made into electrodes by pressing and forming for use in other applications for example in electric furnaces for the production of ferro-alloys.

Søderberg electrodes are also produced from the paste by a forming process. In this case the green electrodes are formed into the size and shape required and sold [tm 77, Al Expert Group 1998]. These electrodes are commonly used in submerged arc electric furnaces. A number of variants exist, for example hollow electrodes can be made to allow furnace feeding through the electrode and composite electrodes can be made to overcome production problems.

12.1.1.2 Prebaked anodes, electrodes and carbon shapes

The primary aluminium prebake process uses prebaked anodes, which are manufactured by anode production plants. These anode production plants can be associated within the site of the aluminium smelter and several of these plants produce anodes that are sold to other plants and processes. Other dedicated production sites produce a range of electrodes including cathodes and furnace linings.

These electrodes are also manufactured from a mixture of petroleum coke and 14 to 18% coal tar pitch and residual material from old anodes [tm 77, Al Expert Group 1998; tm 119, VDI 1998].

Electrode production involves crushing, grinding and mixing of the raw materials. The mixed materials are then formed into green electrodes. The green electrodes are then baked in ring furnaces comprising a large number of pits, which contain the electrodes. Refractory brick walls separate the pits and ducts are formed for the flue gases. Green electrodes are stacked in the anode furnace in rows and the heating ducts are formed. Layers of packing coke separate the anodes and prevent oxidation. This coke is consumed during the heating and cooling cycle at a rate of 12 to 18 kg per tonne of electrodes, the remaining coke is re-used. At any one time, pits in separate sections of the furnace are being filled, heated, cooled or emptied [tm 93, PARCOM 1992].

Hot air is passed through the ducts using movable gas fired burners and the electrodes are baked at 1100 °C in the absence of air. The ducts are kept under negative pressure to contain the fumes. At the end of the heating cycle the ducts are then connected to blowers to cool the section. Hot air passing from the furnace section being cooled is then recycled through the burners or through other furnace sections to preheat that part of the system.

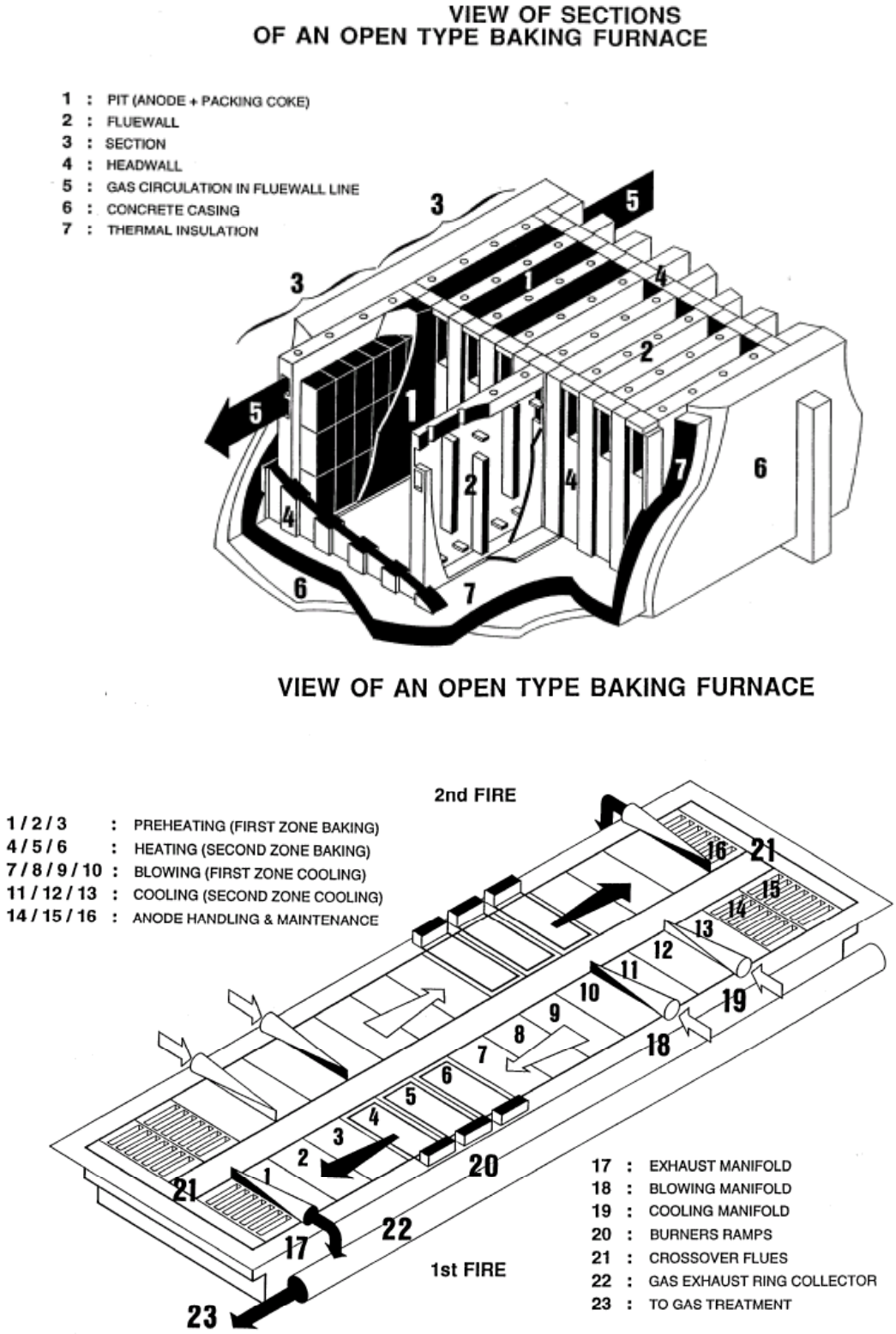


Figure 12.2: General views of an open baking furnace for anodes

Two types of furnace are used for anode baking; open and closed ring furnaces. Open furnaces use a horizontal duct and closed furnaces use a vertical flue. Open furnaces account for 60% of capacity. The horizontal ducts of the open furnace are separate and parallel, this allows the heating cycle to be optimised for each duct and so reduces fuel consumption [tm 93, PARCOM 1992]. The use of multiple chambers in the furnace allows heat from one section to be used in other sections as outlined below.

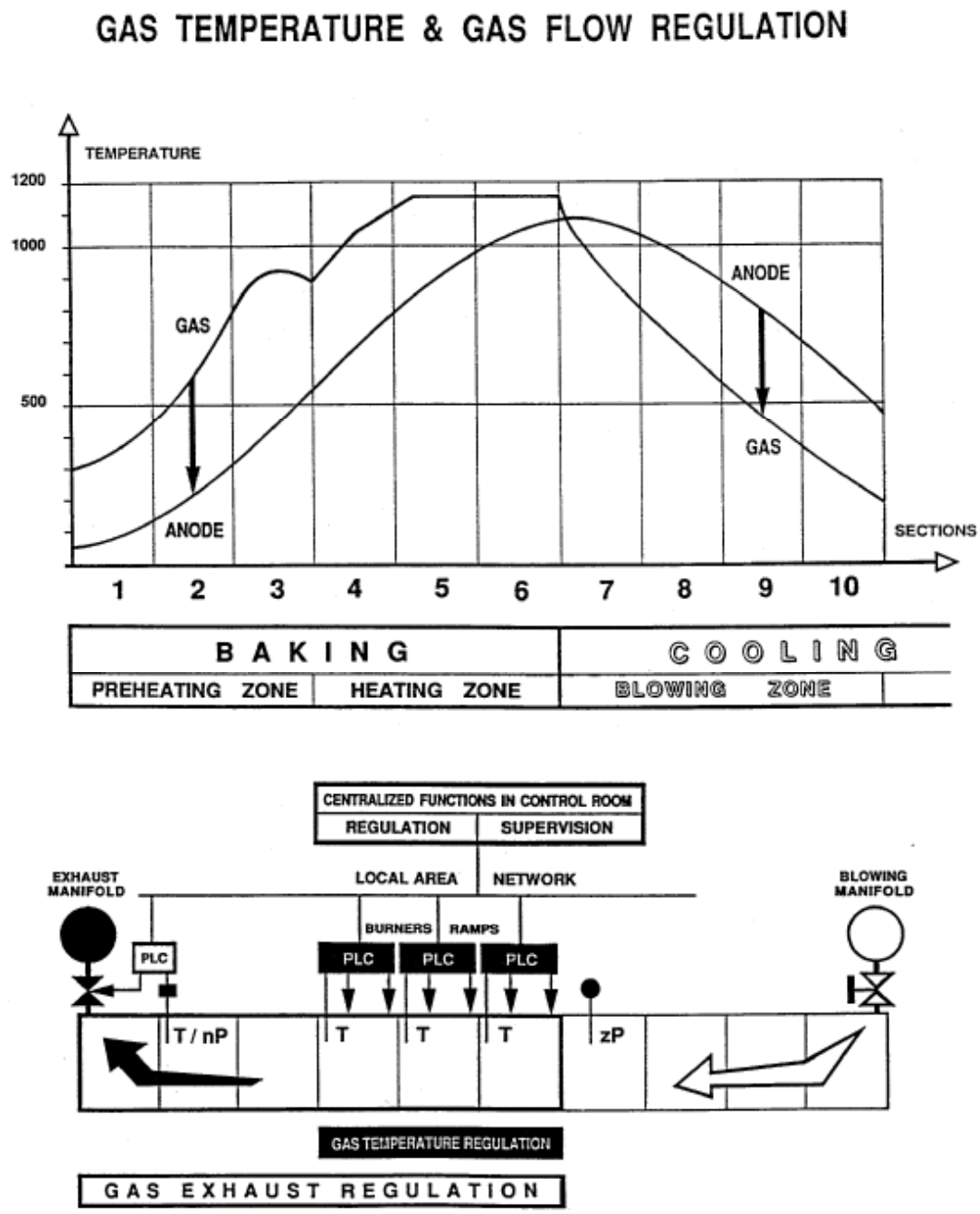


Figure 12.3: Temperature profile during the baking of anodes

During the baking process the coal tar pitch is converted into coke, making the material electrically conductive. There is a 5% loss in weight during baking [tm 77, Al Expert Group 1998], the baking process takes approximately 18 to 21 days.

In the aluminium industry the prebaked anodes are connected to the anode studs using rods. These are fixed into the anode in a rodding plant allowing the anodes to be placed in the top of the electrolysis pot using hangers. The anodes are consumed during the electrolysis and have to be replaced after about 80% of the anode is consumed [tm 6, HMIP Al 1993; tm 29, PARCOM 1997]. The anode residues (20% of original anode weight) are re-used for anode production after residual electrolyte has been removed. The steel rods are reconditioned for further use although a small proportion is scrapped if corroded.

12.1.1.3 Graphite electrodes

The production process for graphite electrodes (anodes and cathodes) is very similar to the production of the pre-bake electrodes; normally no residual anode material is used in the blend. Green shapes are first of all baked, the baking temperature used is ~ 1000 °C and the loss in weight during baking is increased to 15%.

Single chamber furnaces or pit furnaces are used as well as closed ring furnaces for the baking stage during graphite electrode production. Tunnel furnaces are used for small-scale production of speciality carbon.

Baked electrode material is then subject to impregnation with pitch, re-baking and graphitising. Machining and finishing stages follow to produce graphite electrodes.

Graphite is formed when prebaked carbon is heated to approximately 2800 °C. Graphitising of electrodes is usually carried out in Acheson or Castner furnaces.

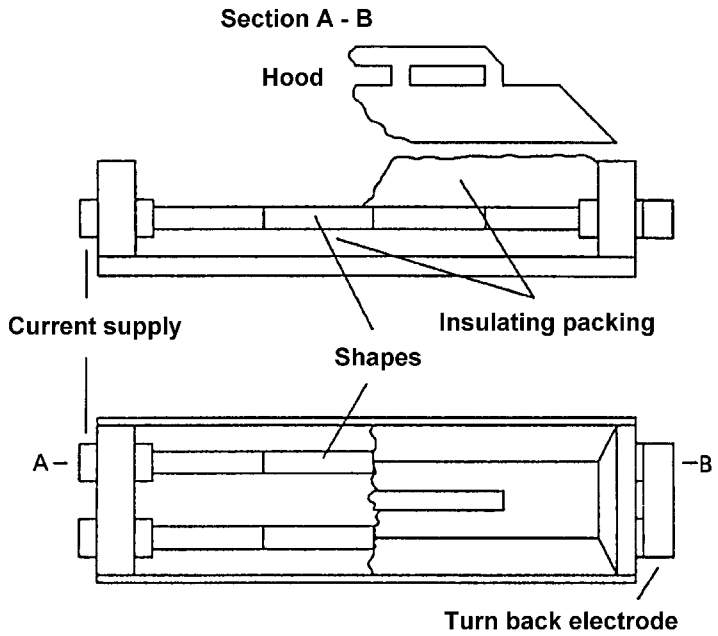


Figure 12.4: Castner graphitising furnace

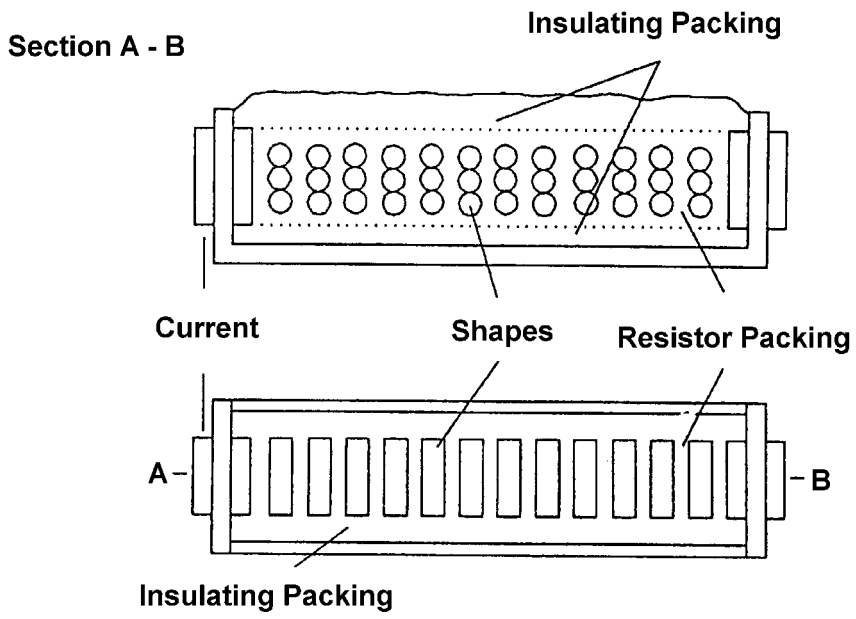


Figure 12.5: Acheson graphitising furnace

In some cases no hoods are used where there are only minor fugitive dust emissions and the carbon oxides are well dispersed at the roofline.

The Acheson furnace is used for carbon shapes with irregular dimensions and cross sections and the Castner furnace is used for shapes with parallel faces and equal cross sections. Both furnaces are electric resistance furnaces constructed from refractory material. They differ in the way the current is applied to the furnace. In the Acheson furnace shapes are placed inside the furnace body and the interstices filled with a carbon/graphite mixture (resistor packing), the current is passed through the resistor packing and the shapes. In the Castner furnace the shapes form the entire current path and can lead to gains in the current efficiency.

In the Acheson furnace thermal insulation is provided by a mixture of silicon carbide, coke, sawdust and sand. In the Castner furnace only coke is used. Heating cycles vary from 2 to 7 days and the cooling cycle takes up to 14 days. At the end of the cycle the insulation and resistor packing are processed and re-used [tm 119, VDI 1998].

The graphitised shapes are finished by turning, drilling, milling and similar processes to customers' requirements. The resultant final shapes are then polished. Dusts produced by these processes are collected and re-used as far as possible. The specific process depends on the final product.

These electrodes are used in electric arc furnaces in a variety of processes. Furnace linings are also produced in the same process and may be used in aluminium cells as cathodes (cathode blocks can be made from pre-baked, graphite or mixed prebake/graphite material). Carbon cathodes are also used in electric arc furnaces.

12.1.2 Processes to produce other carbon and graphite products

Other graphite products such as seals, brushes, crucibles and similar products are produced in a similar way to graphite electrodes. There are differences in the size and complexity of the products and this affects the processes that are used. Other additives such as sulphur and metals can be added to the blend of raw materials to give the desired physical properties to the product. Sometimes resins are used instead of pitch.

The grinding and mixing stages are important, as there are a wide variety of graphite products and specifications. The characteristics of these products often depend on a particular grain size. The choice of grinding or milling technique is made according to particle size of carbon required for a particular product. Green shapes are formed by moulding and these may be baked, re-baked and graphitised.

Heating the shapes to 2800 °C then produces graphite, which is then subjected to a number of finishing process such as machining and polishing [tm 119, VDI 1998].

The baked or graphitised components may be impregnated with other materials e.g. resins or metals. Impregnation is carried out by "soaking", sometimes under vacuum and sometimes under pressure, autoclaves are used. Components that have been impregnated or bonded with coal tar pitch are re-baked. If resin bonding has been used they are cured.

Porous graphite is also produced in the basic process by blending sawdust with the raw materials. During baking the sawdust is combusted and a porous matrix of carbon or graphite remains.

High purity graphite is produced in a similar way but the graphitising process is used to remove included impurities such as metals. In this case Freons are used in the gas stream and they decompose to produce chlorine and fluorine, which react with metallic impurities to form volatile salts therefore removing the metals from the graphite. Current practice includes the use of Freons that are recovered from appliances and the process therefore provides a useful method for dealing with these materials. Excess halogens and the metal salts are removed from the off gas by dry scrubbing.

Special products such as carbon fibre reinforced carbon (CFRC), carbon fibres and carbon fabrics are also made, and an induction or pit furnace is used. The processes used to produce carbon fibres and associated materials can include acrylonitrile as a pre-cursor in the form of Poly Acrylonitrile cloth (PAN cloth) or as an impregnating agent [tm 131, Davies 1998]. In these cases hydrogen and sodium cyanides can be produced during the heating stages in a furnace. Sodium cyanide can be converted at high temperatures in the presence of carbon oxides into sodium carbonate. An afterburner is used to oxidise the gases emitted.

The process stages are described further below and are also shown in the following diagram.

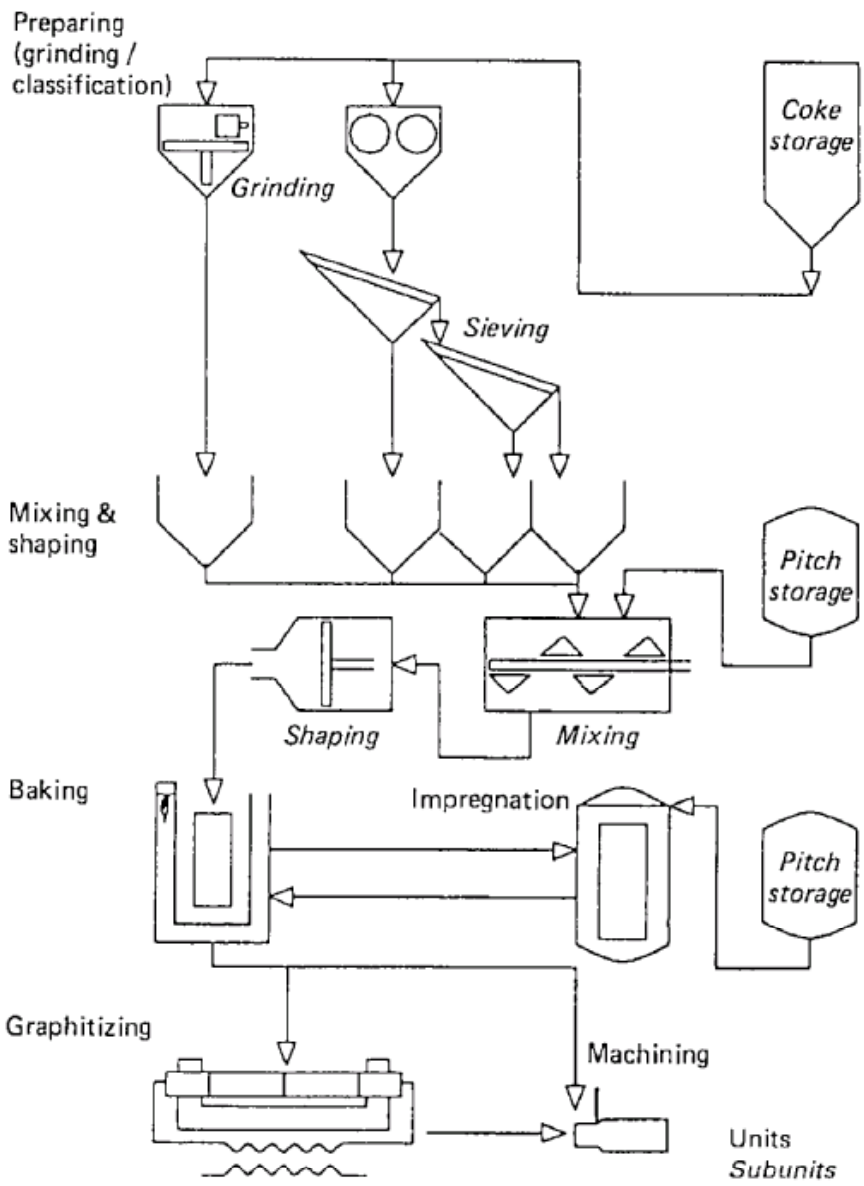


Figure 12.6: Graphite shape production

12.1.2.1 Blending and forming

Raw materials are mixed to produce a constant feed, weighing systems are used to fulfil a particular recipe depending on the product. A variety of mixers are used depending on the product required, the particle size of the raw material and the throughput required. Heated mixers and screw conveyors (typically at 200 °C) are used to prevent batches from solidifying and allow efficient discharge of contents. Kneading mixers, paddle mixers and continuous action mixers are used. Continuous or batch operation is practised and can depend on the scale of the operation.

The green mixture is passed to a forming process to produce the shapes required. Die moulding, extrusion and vibrating systems are used. During special carbon production, green shapes may be washed with alcohol to remove excess resin. Large shapes may also be cooled in a closed circuit water bath.

12.1.2.2 Baking and re-baking

Green shapes (or impregnated shapes) are baked at temperatures up to 1300 °C using a variety of furnaces such as tunnel, single chamber, multiple chamber, annular and push rod furnaces depending on the size and complexity of the product. Continuous baking is also carried out. The furnace operations are similar to those used for electrode baking but the furnaces are usually smaller.

The tunnel furnace is fed by pre-shaped forms that are carried through the fired zone in a metal sagger surrounded by packing material. The furnace is usually gas or oil fired and a recuperator is usually incorporated to preheat fuel or combustion air.

12.1.2.3 Impregnation

Tars, pitches, resins, molten metals (Si, Sb) can be added to the baked shapes and other reagents are used to fill the voids formed in the carbonised material. Soaking with or without vacuum and autoclaving are used. Various impregnating techniques are used depending on the product but batch or quasi-continuous operations are used. The impregnation cycle usually involves pre-heating, impregnation and cooling. A hardening reactor may also be used.

Only special carbons are impregnated with various metals.

12.1.2.4 Graphitising

Graphite is formed when prebaked carbon is heated to approximately 2800 °C. Graphitising is carried out tunnel, Acheson, Castner or induction furnaces depending on the size or shape of the component and the raw material used. Other specialised furnaces are also used for example the vacuum graphitising furnace for special products such as carbon composites.

The Acheson furnace is used for carbon shapes with irregular dimensions and cross sections and the Castner furnace is used for shapes with parallel faces and equal cross sections. Both furnaces are electric resistance furnaces constructed from refractory material. They differ in the way the current is applied to the furnace. In the Acheson furnace shapes are placed inside the furnace body and the interstices filled with a carbon/graphite mixture (resistor packing), the current is passed through the resistor packing and the shapes. In the Castner furnace the shapes form the entire current path and can lead to gains in the current efficiency. In the Acheson furnace thermal insulation is provided by a mixture of silicon carbide, coke, sand and sometimes sawdust. In the Castner furnace only coke is used. Heating cycles vary from 2 to 7 days and the cooling cycle takes up to 14 days. Energy use is in the range 9 to 20 GJ/t. At the end of the cycle the insulation and resistor packing are processed and re-used [tm 119, VDI 1998].

12.1.2.5 Product shaping

Sawing, turning, drilling, milling and similar processes are used to process the graphite shapes. The resultant final shapes are then polished. Dusts produced by these processes are collected and re-used as far as possible. The specific process depends on the final product.

12.1.2.6 Special processes.

Other processes such as resin or metal impregnation, graphite expansion and carbon fibre formation using controlled heat treatment are also used. A range of tailor made processes are employed that are not reported here.

12.2 Present Emission and Consumption Levels

About 40% of the coal tar pitch is volatilised during baking and more than 95% of the volatile hydrocarbons are burnt off at the high temperature in the furnace. Baking therefore results in a residual emission of hydrocarbons and PAHs due to their presence in the coal tar pitch. The potential emissions points from the various process stages are shown in the following figure.

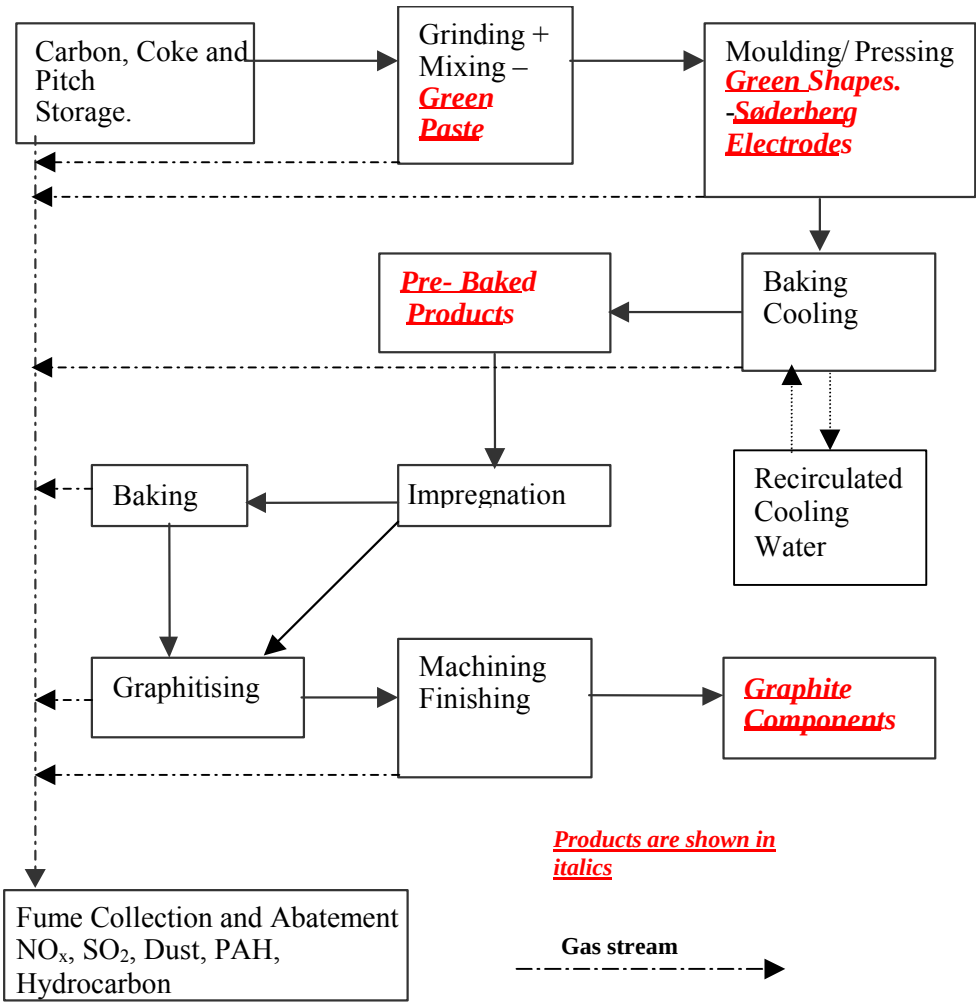


Figure 12.7: Generic emission diagram of the processes used

The furnace gases are treated by after-burning, wet scrubbing, dry scrubbing using coke, wet EPs or in the case of production of electrodes at a primary aluminium smelter, by contact with alumina in a scrubber/bag filter system [tm 77 & 90, Al Expert Group 1998]. Dust from handling and mechanical processes are collected in fabric filters. Solvents from washing stages of special carbon production are collected and re-used if possible or removed in bio filters.

The energy input to anode production is ~ 2300 MJ per tonne and is accounted for by the fuel used. There are also losses from the electrode, packing coke, refractory and fumes, the total is equivalent to 5500 to 6000 MJ per tonne [tm 93, PARCOM 1992]. Packing coke is consumed at a rate of ~12 to 18 kg per tonne of electrodes [tm 119, VDI 1998]. Energy use in graphitising is 9 to 20 GJ/t.

12.2.1 Emissions to air

The emissions can escape the process either as stack emissions or as fugitive emissions depending on the age of the plant and the technology used. Stack emissions are normally monitored continuously or periodically depending on the component measured and reported by on-site staff or off-site consultants to the competent authorities.

There are potential emissions to air of hydrocarbons and PAHs, sulphur dioxide, dust, fluorides (only for anode production if spent anodes form a source of carbon), Hydrocarbons (if solvents are used) and cyanide (only for fibre production from acrylonitrile). The formation of SO_2 is influenced by the fuel and raw materials used whereas the formation of NO_x is determined by the combustion temperature.

When an anode plant is associated with a primary aluminium smelter the process gases can be combined with the electrolysis cell gases and reacted with alumina in a dry scrubber. A fabric filter serves the scrubber and the alumina collected is used in the electrolysis cells. The data for combined processes is included with the data reported in chapter 4.

In stand alone processes or other carbon and graphite processes a combination of techniques such as afterburners, electrostatic filters and fabric filters are used. Coke filters have been recommended [tm 29, PARCOM 1997] but it is concluded that the tar fraction that is emitted by the baking process is the light condensable fraction. This may not be fully carbonised during the subsequent early stages of the baking of the coke (or if it is been formed into Søderberg paste). The fate of the various fractions is shown in the following figure.

Gaseous fraction ~ 30%	- Burnt off in process -
Condensable fraction ~ 25%	- Collected in abatement
Carbonised fraction ~ 45%	- Formed into product

Figure 12.8: Fate of coal tar pitch fractions

There is therefore a distinct possibility that all of the condensable fraction may not be collected if absorption onto coke only is used for the baking stages. A significant portion of the tars can recycle from the coke filter material during the temperature gradient of the pre-heating stage of the baking furnace (fig. 12.3). When alumina is used as the scrubbing medium in an associated aluminium process, it is reported that the constant high temperatures in the cell bath destroy any hydrocarbons that have been collected on the recycled alumina provided that is not used as bath covering material [EAA]. A coke filter is appropriate for the mixing and forming stages when the pitch has not been broken down.

12.2.1.1 VOCs, Hydrocarbons and PAHs

Paste for anodes other electrodes and most special carbon products are produced from petroleum coke and coal tar pitch. Emissions of hydrocarbons as tars can occur during delivery, transfer, mixing and baking. Coal tar pitch also contains PAHs, which will also be emitted. PAHs are potentially hazardous in the environment as well as inside industrial plants and this is an important issue within the carbon industry. According to an investigation made in 1989, the total (uncontrolled) emission of PAHs by anode baking is 0.432 kg per tonne anode [tm 29, PARCOM 1997]. In modern plants, emissions from mixing and baking are therefore cleaned e.g. in condensing systems followed by dry scrubbing systems using alumina in a plant

associated with a primary aluminium smelter or coke/lime, where the hydrocarbons and PAHs are returned to the production process [tm 119, VDI 1998]. Alternatively afterburners and wet EP's can be used depending on the site and scale of production.

12.2.1.2 Dust

During production dust emissions occur during all process stages (storage, transfer, mixing, grinding, baking, graphitising and shaping). The emission is mainly caused by dust generated during the grinding and screening and shaping processes and from the carbonisation gases. The mechanical handling and treatment stages are usually enclosed and extracted [tm 119, VDI 1998]. The source of dust and its characteristics influence the abatement method used to remove it, carbon dust can be very fine and abrasive.

In some cases of manufacturing special carbon and graphite products, absolute filers are used to remove it; the cleaned air is then used in the workplace.

The techniques and achievable emissions are described in Chapter 2.

12.2.1.3 Combustion gases

Gases produced from the combustion of gas or fuel oil will be emitted from the process. There are potential emissions of carbon oxides and the oxides of sulphur and nitrogen. Optimisation of combustion conditions and the use of low NO_x burners is commonly practised and fuel choice is made according to site conditions.

12.2.1.4 Sulphur dioxide

The raw materials from which the products are made contain sulphur and the fuel used for heating can also contain sulphur. This results in an emission of sulphur dioxide during baking [tm 6, HMIP Al 1993]. The emission of SO_2 is in the range 0.5 (gas) to 2 kg (fuel oil) per tonne aluminium depending on the fuel (based on an anode consumption of 0.4 tonne per tonne aluminium). This is far less than the emission of sulphur dioxide produced during electrolysis [tm 100, NL Al 1998]. Sulphur is also added to the blend to produce desired characteristics in special graphite products. This can be a significant source of sulphur dioxide and wet scrubbers are used to remove this.

12.2.1.5 Fluorides (Anode production if anode remnants are used)

Fluorides are emitted when spent anodes from the aluminium electrolysis process are used in the blend for anode production. The spent anodes are slightly contaminated with fluorides from the electrolyte. Emissions of particulate fluoride from anode baking plants are negligible. The HF emissions from the anode baking (if scrubbed) equal about 1% of the emissions generated by aluminium electrolysis [tm 100, NL Al 1998].

12.2.1.6 VOCs (Manufacture of special carbon and graphite products)

VOCs may be emitted from vacuum and other systems used for impregnation. After - burning or adsorption techniques are used to control these, [tm 119, VDI 1998]. Washing and drying stages in special carbon use solvents such as ethanol. These materials are potential sources of odours and are usually removed at source. Bio filters are used to absorb and decay the organic components and remove odours from the gas stream. The gas is pre-wetted and usually passes

through a number of filters in series. The bio-filters operate on a batch basis and the biological substrate (peat, twigs etc.) is replaced periodically.

12.2.1.7 Cyanides (poly acrylo nitrile (PAN) based carbon fibre production)

Cyanides are produced during the decomposition of acrylonitrile (in PAN cloth) used in the production of carbon fibres. HCN concentrations of 55 mg/Nm^3 have been reported during periods when abatement has not been available [tm 131, Davies 1998]. Afterburners are used to decompose hydrogen cyanide.

Sodium cyanide can also be formed if sodium thiocyanate is used as a solvent for acrylonitrile. In this case the sodium is driven off the carbon fibre during the high temperature treatment stage and sodium cyanide solid is formed during cooling. In the presence of CO_2 at high temperatures it is mainly converted into sodium carbonate.

12.2.1.8 Dioxins

Current test results on emission sources and abatement units in this sector indicate that dioxins are not relevant for the conventional carbon and graphite manufacturing processes. This will need to be examined if chlorine compounds or additives are used.

12.2.1.9 Summary of main air pollutants.

Component	Raw gas content (kg/tonne aluminium*)	Remarks
Fluorides (gaseous)	0.05 - 0.6	Emission of solid fluoride is usually negligible
PAHs Hydrocarbons	0.15 - 0.5 25 – 40	Estimated value based on a weight loss of about 5% during baking
Dust	5 – 10	Estimated value
Note. For a process associated with primary aluminium production. Raw gas masses of various pollutants. Captured emissions are treated in the alumina scrubber/fabric filter that is used for the electrolysis gases.		

Table 12.1: Raw gas from anode production in a plant associated with a primary aluminium smelter

Component	Typical range	Comment
Fluoride kg/t	0.01 - 0.1	
Dust kg/t	0.01 - 1.0	
BaP g/t	0.0015 - 3.0	
SO_2 kg/t	0.1 - 6.0	
NO_x kg/t	0.1 - 0.4	

Table 12.2: Mass releases from the production of prebake anodes

Source	Abatement type	Pollutant	Concentration range mg/Nm^3
Material storage and Handling Coke	Cyclone	Dust	20 - 150
	Fabric filter	Dust	1 - 90
Material storage and Handling Pitch	Re-venting, Condensation	Hydrocarbon	1 - 75
Grinding and mixing	Afterburner	Dust	1 - 15
		Hydrocarbon	1 - 100
		PAH VDI $_{I+II}$	0.007 - 8.0
		Benzene	0.06 - 0.25
	Adsorber	Dust	1 - 50
		Hydrocarbon	19 - 150
		PAH VDI $_{I+II}$	0.1 - 1.0
	Scrubber	Dust	10 - 50
		Hydrocarbon	20 - 150
		PAH	0.1 - 1.0
Baking and re - baking	EP adsorber	Dust	2.5 - 90
		Hydrocarbon	50 - 250
		PAH	0.003 - 6
		Benzene	1 - 11
	Afterburner - conventional thermal oxidiser (CTO)	Dust	1 - 40
		Hydrocarbon	2 - 17
		PAH VDI $_{I+II}$	0.003 - 0.2
		Benzene	0.15 - 7.5
		SO_2	20 - 100
		NO_x	50 - 250
	Afterburner - Regenerative thermal oxidiser (RTO)	Dust	1 - 60
		Hydrocarbon	6 - 100
		PAH VDI $_{I+II}$	0.01 - 0.5
		Benzene	0.1 - 3.5
		SO_2	2 - 150
		NO_x	10 - 40
	Dry scrubber. (alumina or carbon/lime)	Dust	<1 - 14
		Hydrocarbon	1 - 135
		PAH	0.002 - 55
Impregnation	Afterburner - (CTO)	Dust	1 - 40
		Hydrocarbon	3.5 - 7.5
		PAH	0.0002 - 0.2
		Benzene	0.4 - 7.5
		SO_2	20 - 100
		NO_x	50 - 250
	Cooler and filter	Dust	1 - 4
		Hydrocarbon	4 - 40
		PAH VDI $_{I+II}$	0.001 - 0.1
Graphitising	Fabric filter	Dust	1 - 20
		Hydrocarbon	1 - 25
Machining and shaping	Fabric filter	Dust	1 - 35
		Hydrocarbon	1 - 25

Table 12.3: Emission ranges for a number of carbon and graphite processes
The regenerative afterburner (regenerative thermal oxidiser RTO) is still being developed

Component	Calcining	Storage and Handling	Grinding and Milling	Mixing and Forming	Baking	Impregnation	Graphitising	Machining
Sulphur dioxide	••[1&2]				••[1&2]		••[2]	
Halides		• (if anodes reclaimed)	• (if anodes reclaimed)	• (if anodes reclaimed)	• (if anodes reclaimed)		••[3]	
Hydrocarbon inc. PAH	•	•••[5] •[6]	•	••	•••	•••		
Cyanide					••[4]		••[4]	
Nitrogen oxides					••[2]		••[2]	
Dust	•	••	•••	••	•		••	•••

••• More significant……• less significant
1 With sulphur containing raw materials.
2 Combustion gases.
3 With high purity graphite.
4 With carbon fibres.
5 High concentration during loading. Solid pitch.
6 High concentration during loading. Liquid pitch

Table 12.4: Significance of potential emissions to air from carbon and graphite production

PAH values are subject to some uncertainty. Several standardised methods exist to measure and report PAH, the following groups of PAHs have been included in the reported data: - VDI-group I(2), VDI-group II (7), OSPAR 11 (11), EPA (16). Low molecular weight PAHs are very sensitive to the sampling and testing conditions and procedures. There is therefore some uncertainty in EPA data due to the possible incompleteness of their collection. The PAH compounds measured and reported for these conventions are shown in table 12.10.

The following table gives the ranges reported for PAH emissions from a variety of abatement systems using these conventions.

Abatement method	BaP µg/Nm^3	VDI-I µg/Nm^3	VDI-I+II µg/Nm^3	OSPAR 11 µg/Nm^3	EPA µg/Nm^3
CTO	0.03	0.04	3.35*	64.6	75.6
CTO		< 1	10		260 - 330
RTO		< 1 - 4	10 - 50		
RTO		0.08 – 0.92	10 - 20		
Wet scrubber		1 - 27			1670 - 2980
Dry scrubber		1 - 12	14		
Dry scrubber		6.7 – 9.2	11 - 1350		2320 - 3754
Dry scrubber	1.3	1.4	153*	46875	55383
Dry scrubber	0.6 – 2.6	0.8 – 2.8	150 - 293*	38831 - 46865	47794 - 55334
Electrostatic precipitator	34	43.8	471	6251	8049
Electrostatic precipitator	10.6 – 45.3	13.7 – 56.5	199 – 613		
Electrostatic precipitator	1 - 8	1 - 8	200 - 800		2650 – 6300

Table 12.5: Examples of some ranges of PAH reported using different groups of compounds
***) VDI –I+II without benzo(b)naphol(2,1-d)thiophene.**

12.2.2 Wastewater

The production of electrodes and graphite shapes are inherently dry processes. Discharge of process wastewater is usually limited to cooling water but most processes use a sealed cooling system. Rainwater run-off from surfaces and roofs may contain carbon dust and associated material. Open storage of raw materials and deposited solid emissions are the source of potential contamination. Typical values for processes associated with primary aluminium production for this contamination are < 0.03 kg/tonne for suspended solids and < 0.02 kg/tonne for dissolved fluoride [tm 100, NL Al 1998]. Current practice is to use vacuum systems for material transfer and closed silos for storage. Contamination of runoff is therefore reduced.

Considerable amounts of wastewater can be discharged when wet systems are used for air pollution control. The wastewater produced by wet systems is regarded to be a cross-media effect of the abatement techniques. Wet EPs are used frequently to remove hydrocarbons from the furnace exhaust and this is a potential source of contaminated wastewater. Some bio filters may also produce wastewater depending on the biological process that is used.

The processes can account for the production of wastewater consisting of cooling water, used to cool the green anodes or from the flue gas treatment. The cooling process can be performed using indirect water systems, resulting in a discharge of clean cooling water. Indirect water systems can also be used to cool the flue gases, to make them suitable for abatement with regular techniques [tm 93, PARCOM 1993] (bag filters, electrostatic precipitators).

12.2.3 Process residues

The production of carbon and graphite is related to the generation of several by-products, residues and wastes, which are also listed in the European Waste Catalogue (Council Decision 94/3/EEC). The most important process specific residues are listed below.

Refractory bricks from the baking furnaces. These bricks can be re-used in other applications after cleaning or can be landfilled as waste. Typical furnace lining life for prebaked anodes is about 100 cycles and this represents approximately 10 kilograms of bricks per tonne of anode produced.

Other residues include the material removed during the shaping, cutting and grinding stages together with tar or pitch fractions. Depending on the material, they are usually suitable for recycling within the process as raw materials or in other processes as fuel or carburant. In some cases carbonised or graphitised material is deliberately produced so that it can be ground and returned as raw material so that the properties of the product can be controlled.

Used biological substrate is also disposed but has some value as a soil conditioner provided that toxic components have been decayed.

12.3 Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt enthält eine Reihe von Techniken für die Vermeidung oder Verminderung von Emissionen und Rückständen sowie Techniken zur Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs. Sie sind kommerziell verfügbar. Die angegebenen Beispiele stellen Techniken dar, die einen hohen Umweltschutzstandard repräsentieren. Die beispielhaft dargestellten Techniken basieren auf Informationen der Industrie, der Europäischen Mitgliedsstaaten sowie der Einschätzung des Europäischen IVU (IPPC) Büros. Die in Kapitel 2 „übliche Prozesse“ beschriebenen allgemeinen Techniken gelten in großem Umfang auch für die Prozesse in dieser Branche und beeinflusst die Art wie die Haupt- und Nebenprozesse gesteuert und betrieben werden.

Die besonderen Techniken die für diese Gruppe relevant ist, wird unten ausgeführt. Die Rohstoffumschlags- und Vorbehandlungsprozesse, die Prozesskontrolle und die Abgasreinigungssysteme sind besonders relevant. Die Steuerung der Ofenbetriebsparameter und die Vermeidung diffuser Emissionen aus Öfen sowie die Abstech- und Gießprozesse sind ebenso relevant. Techniken aus anderen Branchen sind ebenfalls anwendbar, insbesondere die, die sich auf den Einsatz von Kohlenwasserstoffen und PAK beziehen.

Im Einzelfall sind die geeigneten Techniken stark durch die Produktspezifikation bestimmt und dies wiederum beeinflusst die eingesetzten Rohstoffe und Prozesse. Die oben ausgeführten Basisverwertungsprozesse stellen deshalb dann zu berücksichtigende Techniken für Verwertungsprozesse dar, wenn die geeigneten Reinigungsstufen eingesetzt werden. Die zu berücksichtigenden Techniken für Erfassungs- und Abgasreinigungsstufen und anderer Aspekte der Prozessdurchführung und –überwachung werden in Abschnitt 2 behandelt.

12.3.1 Prozesse zum Lagern, Umschlagen und zur Vorbehandlung von Einsatzstoffen

Rohstoffe sind Kohle, Koks, Pech, Sägemehl, Füller und Harze. Wichtige Aspekte sind die Vermeidung des Austritts von Staub und feuchten Materialien, die Erfassung und Behandlung von Staub und Flüssigkeiten sowie die Überwachung der Betriebs- und Einsatzstoffkenngrößen der Umschlag- und Beschickungsprozesse.

Die spezifischen Aspekte dieser Gruppe sind: -

- Die potentielle Staubneigung einiger Rohstoffe bedeutet, dass in diesen Fällen geschlossene Lagerungs-, Umschlags- und Behandlungssysteme anzuwenden sind.

- Staubbildung bei einigen Brech-, Feinzerkleinerungsvorgängen bedeutet, dass eine Erfassung und Abgasreinigung bei diesen Prozessen notwendig sein kann.

- Die Lagerung von Rohstoffen hängt von der Art des oben beschriebenen Materials ab. Feinstäube werden in geschlossenen Gebäuden oder dicht verpackt gelagert. Flüssiges Pech wird in Tanks mit Kondensatabscheidern, zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen während der Tankatmung und der Gaspendelung bei Liefervorgängen, gelagert.

- Materialien die wasserlösliche Inhaltsstoffe enthalten, sind überdacht zu lagern.

- Nicht staubende Materialien werden als offene Halden und große Gegenstände individuell im Freien gelagert.

Die folgende Tabelle fasst die Techniken zusammen, die als Lagerungs-, Umschlags und Vorbehandlungsmethoden für Materialien zu berücksichtigen sind.

Material	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Kohle und Koks	Silos	Pneumatisch. Abgedeckte Fördereinrich-tungen, falls nicht staubend	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen	
Flüssigbrennstoff, Pech und andere Öle. Lösemittel oder Harze	Tanks oder Fässer in Auffangbe-reichen	Sicherheitsleitungen oder manuelles System	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen, Imprägnierung	Ölerfassung, falls notwendig. Gaspendelung bei Tanks. Verwertung von Lösemitteln
Kohlenstoff- und Graphitstaub und körnige Materialien	Geschlossen	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatisch	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen	
Grobe Kohle- und Graphitkörner und –stücke	Überdachte oder offene Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen	
Produkte: – Formen Pulver	Überdachte oder offene Lagerung Fässer oder Säcke		Imprägnierung	
Prozessrückstände zur Verwertung	Überdacht oder geschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system
Abfälle zur Entsorgung	Überdachte oder geschlossene Lagerboxen oder dichte Fässer, je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 12.6: Zu berücksichtigende Lagerungs-, Umschlags- und Vorbehandlungsmethoden

12.3.2 Sonstige Prozessstufen

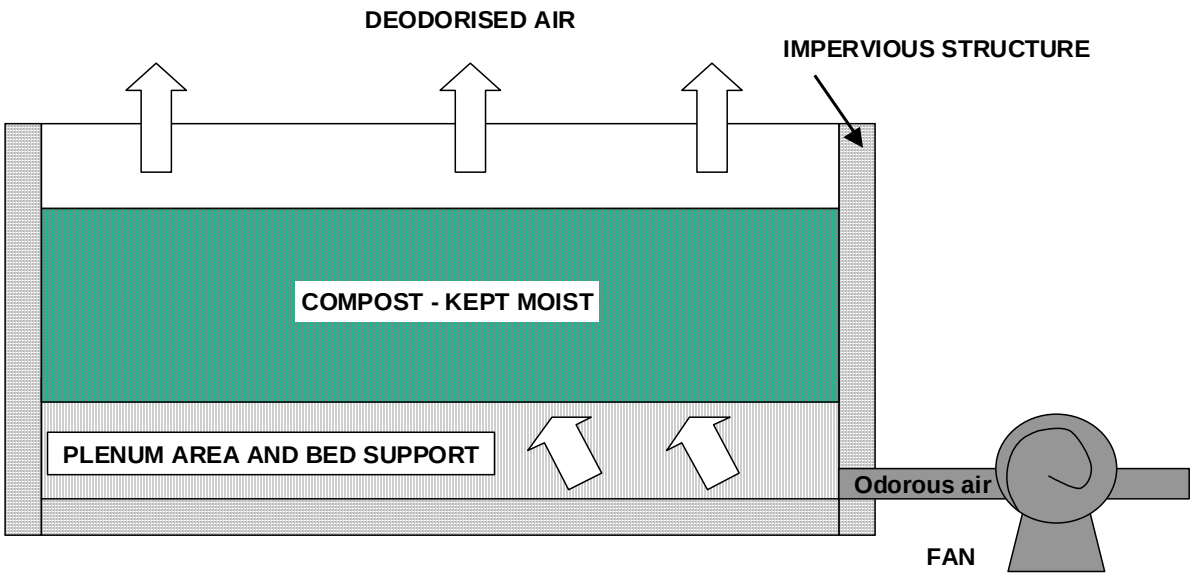
Die angewendeten Prozesse sind stark vom Produkt und seinen Spezifikationen bestimmt. Diese Aspekte sind deshalb anlagenspezifisch. Mischen und Formen, Brennen/Backen (Herstellung der Anoden), Imprägnieren, Graphitieren, die Produktformgebung sowie die Erfassungs- und Reinigungssysteme der Rauche/Dämpfe sind alle als angewandte Techniken beschrieben und deshalb als Techniken im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen. Im Wesentlichen sind die in diesem Kapitel diskutierten Prozesse, kombiniert mit einer der in Kapitel 2 dargestellten Abgasreinigungen, geeignet, um die Anforderungen eines stringenten Umweltschutzes sicherzustellen [tm 207, TGI 1999]. Die folgenden sind die wichtigsten zu berücksichtigenden Techniken: -

- Geschlossenes und abgesaugtes Feinzerkleinern und Mischen von Rohstoffen, Gewebefilter zur Abgasreinigung.
- Einsatz von Öfen mit geeigneter Absaugung der Prozessgase. Die Öfen sollten gezielt so gesteuert werden, dass ein Betrieb der Kühl- und Erwärmungsphasen mit maximaler Wärmerückgewinnung aus den Abgasen möglich ist.
- Zerstörung von Cyaniden, Teer und Kohlenwasserstoffen in einem Nachbrenner, sofern sie nicht durch andere Abgasreinigungstechniken entfernt wurden.
- Einsatz eines NO_x-armen Brenners oder Sauerstoff-Brennstoff-Brenners (oxy-fuel-firing). Steuerung der Feuerungen der Ofen zur optimierten Energienutzung und zur Reduzierung der PAK und NO_x-Emissionen.

- Geeignete Wartung der Öfen, um die Kapselung der Abgas- und Lüftungsleitungen aufrechtzuerhalten.
- Messtechnische Überwachung des Abgaserfassungssystems um Verstopfungen oder explosive Mischungen durch kondensierte Kohlenwasserstoffe zu identifizieren.
- Einsatz von nassen oder halbtrockenen Abscheidern zur Abscheidung von Schwefeldioxid, falls erforderlich.
- Koksschichtfilter oder der Trockensorption plus Gewebefilter.
- Elektrofilter zur Abscheidung von Teer, Kohlenwasserstoffen und PAK aus der Pechlagerung, den Misch-, Imprägnierungs-, Formgebungs- und Brenn/Backstufen. Einsatz eines Nachbrenners zur weitergehenden Abgasreinigung, sofern erforderlich.
- Einsatz von Biofiltern zur Entfernung von Geruchsstoffen, falls erforderlich (Spezialkohlenherstellung).
- Einsatz abgedichteter oder indirekter Kühlsysteme.

Eingesetzte Reagenzien	Inhaltsstoff im Abgas	Behandlungsmethode
Lösemittel, VOC	VOC	Kondensation. Aktivkohle, Biofilter
Freone, Halogenide	Cl_2, F_2, HF, HCl	Erfassung. Basische Waschsysteme
Salpetersäure	NO_x	Oxidieren und Absorbieren, Recycling, Waschsysteme
Teere, Peche	Kohlenwasserstoffe, PAK	Nachbrenner, Kondensation, Elektrofilter, Kohlefilter, Trockensorption mit Aluminiumoxid
Schwefel	SO_2	Nasse oder trockene Abgasreinigungssysteme
Polyacrylnitril (PAN)	HCN	Nachverbrennung

Tabelle 12.7: Behandlungsmethoden für gasförmige Inhaltsstoffe



(Compost,kept moist – Kompost, feucht gehalten; Deodorised air – geruchsneutralisierte Luft ; Fan – Gebläse; Impervious structure – undurchlässige Struktur; Odorous air – geruchsbelastete Luft; Plenum Area and Bed support – gefüllter Raum und Stützbett)

Abbildung 12.9: Beispiel für einen Biofilter

BEISPIEL 12.01 TROCKENE SORPTION VON FLUORIDEN UND PAK

Beschreibung: - Die Emissionen aus der Herstellung von unbehandelten Anoden (Grünanoden) und dem Brennen/Backen von Anoden können durch trockene Sorption kombiniert mit einer Staubabscheidung reduziert werden. Die Trockensorptionstechnik basiert auf der Grundlage, dass Schadstoffe an der Oberfläche eines partikelförmigen Mediums sorbiert werden. Fluoride, Kohlenwasserstoffe und besonders PAK neigen dazu, sich an die Partikel anzulagern. Die mit den Schadstoffen beladenen Partikel werden aus dem Abgas durch gewöhnliche Staubabscheider, wie Gewebefilter, abgeschieden.

Hauptumweltnutzen: - Abscheidung von Kohlenwasserstoffen, PAK und Staub

Betriebsdaten: - Aluminiumoxid wird häufig als Sorptionsmittel bei Aluminiumanlagen mit integrierter Anodenherstellungseinrichtung eingesetzt. Koksstaub und Kalk können ebenfalls als Sorptionsmittel eingesetzt werden. Das Sorptionsmittel wird häufig mittels Gewebefilter aus dem Abgas entfernt. Gewebefilter haben den Vorteil, dass sich eine zusätzliche Sorptionsschicht auf der Oberfläche der Filter bildet. Die Anwendung von Gewebefiltern ist durch die Feuchtigkeit und die Temperaturen des beladenen Rohgases beschränkt. Deshalb werden die Rohgase oftmals in einem Kühlturm vorbehandelt. Elektrofilter werden ebenfalls zur Vorbehandlung zur Abscheidung von Partikeln aus dem Rohgas vor der Trockensorption eingesetzt werden.

Das Adsorptionsmittel muss in Abständen aus dem System entfernt werden und wird häufig im Produktionsprozess verwendet. Aluminiumoxid kann in der Elektrolyse eingesetzt werden und Koksstaub zur Anodenherstellung. PAK und kondensierbare Kohlenwasserstoffe werden in den Prozessen bei hohen Temperaturen verbrannt. SO_2 wird zwar anfänglich abgeschieden, wird aber während der Verwendung des Sorptionsmittel wieder freigesetzt und dann in die Atmosphäre emittiert.

Die meisten Anlagen zur Aluminiumerzeugung wenden eine Trockensorption mit Aluminiumoxid mit kombinierter Staubabscheidung zur Reduzierung der Emissionen aus der Elektrolyse an. Häufig wird die Technikkombination auch für die Rohgase aus der Anodenherstellung eingesetzt. Andere Anlagen setzen Systeme basierend auf Koksstaub als Adsorptionsmittel ein. Dieses kann bei der Anodenherstellung (z.B. Herstellung freistehender Anoden) verwendet werden. Es sollte angemerkt werden, dass die Trockensorption zusammen mit einer Staubabscheidung oftmals im Rahmen einer Technikkombination (Kondensation, Trockensorption und in einigen Fällen Nass-Abscheider) angewendet wird, um die Emissionen der Anodenherstellung zu mindern.

Medienübergreifende Effekte: - Hängt von der Verwendung des Sorptionsmittels im Prozess ab. Die Trockensorption mit kombinierter Staubabscheidung führt zu einem zusätzlichen Energieverbrauch. Über den spezifischen Energieverbrauch dieser Techniken zur Reinigung der Abgase aus der Anodenherstellung konnten keine Informationen beschafft werden.

Wirtschaftlichkeit: - Basierend auf den Daten zweier ungenannter Anlagen, liegen die Betriebskosten der Trockensorption in der Bandbreite von 2 bis 5 Euro pro Tonne Aluminium.

Anwendbarkeit: - Trockensorption mit Aluminiumoxid – Anoden oder Pastenanlagen verbunden mit Primäraluminiumschmelzanlagen. Koksadsorption – Vorausgesetzt, der Koks (Adsorbens) kann im Prozess als pulver- oder körnig wiederverwendet werden.

Referenzanlagen: - Frankreich, Deutschland

Referenzliteratur: - [tm 100, Nl Al 1998]

BEISPIEL 12.02 EINSATZ EINES KONDENSATORS UND ELEKTROFILTERS

Beschreibung: - Während des Anodenbrennens/-backens emittierte flüchtige Kohlenwasserstoffe werden auskondensiert und die auskondensierten partikelförmigen Kohlewasserstoffe aus dem Rohgas entfernt. Da PAK dazu neigen sich an kondensierte Kohlenwasserstoffpartikel anzulagern, werden damit gleichzeitig die PAK-Emissionen gesenkt. Die Kondensation kann durch externe und/oder interne Kühlung mit Luft- und/oder Wassersystemen durchgeführt werden. Häufig wird eine Kondensation durch Konditionierung in Kühltürmen erreicht.

Die auskondensierten Kohlenwasserstoffpartikel können durch übliche Staubabscheider, wie z.B. Gewebefilter oder Elektrofilter, aus dem Rohgas entfernt werden.

Hauptumweltnutzen: - Abscheidung und Rückgewinnung der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar.

Medienübergreifende Effekte: - Günstiger Effekt: Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe zur Verwendung im Prozess. Energiekosten für die Kühlung.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber einige Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Vorbehandlungsstufe einiger Prozessabgasreinigungsstufen.

Referenzanlagen: - Deutschland

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell 1998]

BEISPIEL 12.03 EINSATZ REGENERATIVER NACHBRENNER.

Beschreibung: - Regenerative Nachbrenner werden für eine Reihe von Anwendungen eingesetzt. Der Prozess beruht auf einer alternierenden Durchleitung von Abgasen durch eine Reihe an Hilfszonen, in denen Erwärmen, Abkühlen und Reinigen stattfindet. Die verbrennbare Fraktion wird in der Erwärmungszone erhitzt und strömt in eine gewöhnliche Verweilkammer, wo die vollständige Verbrennung erfolgt. Die heißen Abgase strömen dann in eine Kühlzone, welche erwärmt und zur nächsten Erwärmungszone wird. Die Zonen werden durch ein Verteilersystem gewechselt, um eine Reinigung zu ermöglichen.

Hauptumweltnutzen: - Der Energiegehalt der Schadstoffe (Kohlenwasserstoffe und PAK) wird zur Erwärmung der Hilfsmaterialien genutzt. Dadurch wird ein autothermer Betrieb möglich.

Betriebsdaten: - Nicht verfügbar, aber Werte < 0,1 ng/Nm^3 für Dioxine werden für Anlagen bei Schachtöfen angegeben.

Medienübergreifende Effekte: -Autothermischer Betrieb.

Wirtschaftlichkeit: - Nicht verfügbar, aber einige Anlagen werden wirtschaftlich zumutbar betrieben.

Anwendbarkeit: - Anwendbar für unterschiedliche Prozesse. Das Grundprinzip ist sehr gut, aber beim Wechsel in die Reinigungsphase können Emissionen an unverbranntem Material auftreten, wenn die Ausführung mangelhaft ist. Es ist als in der Entwicklung befindlich für hohe Molekulargewichte und kondensierbare Kohlenwasserstoffe zu betrachten.

Referenzanlagen: - Deutschland, GB.

Referenzliteratur: - [tm 106, Farrell 1998]

12.3.3 Abwasser

Dies ist eine anlagenspezifische Angelegenheit. Eine Kreislaufführung wird in großem Umfang betrieben. Berichte über hohe Standards bei bestehenden Behandlungssystemen liegen vor. Alle Abwässer sollten behandelt werden, um Kohlenwasserstoffe und Feststoffe abzuscheiden. Cyanidhaltige Abfälle und Flüssigkeiten müssen ebenfalls behandelt werden. Die Techniken in Kapitel 2 sind zu berücksichtigende Techniken. In einer Reihe von Anlagen wird das Kühlwasser und das behandelte Abwasser, einschließlich des Regenwassers, im Prozess wiederverwendet oder recycelt.

12.3.4 Prozessrückstände

Die Techniken einer grundsätzlichen Abfallminimierung und Wiederverwendung von Prozessrückständen als Teil von BVT zu betrachten.

12.4 Beste Verfügbare Techniken

Zum Verständnis dieses Abschnitts und seines Inhalts, möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments und insbesondere zum fünften Abschnitt der Einleitung zurückkehren: „Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments.“ Die Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte oder Wertebereiche in diesem Abschnitt, wurden in einem iterativen Prozess in folgenden Schritten ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme der Branche; das sind für die Produktion von Kohle und Graphit PAK, Kohlenwasserstoffe, Staub, Rauche/Dämpfe, Geruchsstoffe, SO_2, Abwasser, Rückstände wie Filterstaub;
- Prüfung der wichtigsten Techniken zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Effekte, wichtigste treibende Kräfte zur Anwendung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IVU (IPPC) Büro und die zuständige Technische Arbeitsgruppe (TWG), spielten bei jedem dieser Schritte und in der Darstellungsform, die entscheidende Rolle.

Auf der Grundlage dieser Ermittlungen werden in diesem Abschnitt Techniken und -soweit wie möglich- mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt als für diesen Sektor geeignet betrachtet werden und in vielen Fällen die derzeitige Leistungsfähigkeit einiger Anlagen der Branche widerspiegeln. Sofern „mit den Besten Verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben werden, ist das so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- und –Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Dennoch können solche Werte in bestimmten Fällen aus besonderen Erwägungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwendeten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei der Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Abschnitt sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festlegung geeigneter, "BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen, doch sollten sie der Wirtschaft, den Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen festgelegt werden.

Die Besten Verfügbaren Techniken werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst und deshalb wird eine Prüfmethode der Techniken benötigt. Der verwendete Ansatz wird unten dargestellt.

Als erstes hängt die Auswahl des Prozesses stark von den hergestellten Produkten ab, insbesondere deren Größe und notwendigen Additiven.

Zweitens sollte der Prozess für den Einsatz der besten verfügbaren Abgaserfassungs und -reinigungsysteme geeignet sein. Der Prozess zur Erfassung und Reinigung von Rauchen/Dämpfen hängt von den Kennzeichen des Hauptprozesses ab; z.B. sind einige Prozesse leichter dicht zu kapseln.

Letztlich wurden Wasser- und Abfallprobleme berücksichtigt, insbesondere die Minimierung der Abfälle und die mögliche Wiederverwertung von Rückständen und Abwasser im Prozess oder in anderen Prozessen. Der Energieverbrauch der Prozesse und der Reinigungsverfahren ist ebenso ein Faktor, der bei der Auswahl des Prozesses zu beachten ist.

Im allgemeinen ist die Auswahl von BVT deshalb kompliziert und hängt von den o.g. Faktoren ab. Die unterschiedlichen Anforderungen bedeuten, dass BVT hauptsächlich durch die gewünschten Produkte und deren Eigenschaften beeinflusst wird.

Die folgenden Punkte fassen die empfohlene Methodik, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zusammen: -

- Ist der Prozess im industriellen Maßstab erprobt und verlässlich?
- Gibt es Einschränkungen bei den verarbeitbaren Einsatzstoffen?
- Die Einsatzstoffsorte und andere enthaltene Metalle beeinflussen die Prozessauswahl für bestimmte Produkte.
- Gibt es Produktionsmengenbeschränkungen? – z.B. eine geprüfte obere Grenze oder ein minimaler Durchsatz, um wirtschaftlich zu produzieren.
- Können neueste und effiziente Abgaserfassungs und –reinigungstechniken bei dem Prozess angewendet werden?
- Können durch Kombination von Prozess- und Reinigungsverfahren niedrigste Emissionswerte erreicht werden? Die damit verbundenen Emissionen werden später berichtet.
- Gibt es andere Aspekte wie Sicherheit, die auf den Prozess zu beziehen sind?

Zur Zeit der Berichterstellung können einige Prozess- und Reinigungskombinationen mit den höchsten Umweltstandards betrieben werden und die BVT-Anforderungen erfüllen. Die Prozesse unterscheiden sich im erreichbaren Durchsatz, den Einsatzstoffen und den herstellbaren Produkten. Somit bilden die als zu berücksichtigende Techniken beschriebenen Prozessstufen die Grundlage von BVT. Die in den Prozessen eingesetzten Erfassungs- und Abgasreinigungstechniken wurden in Kapitel 2 und in diesem Kapitel unter Techniken, die im

Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben. Werden sie in Kombination mit dem metallurgischen Prozess angewendet, erreicht man damit ein hohes Umweltschutzniveau.

Wie im allgemeinen Vorwort dieses Dokuments festgestellt, werden in diesem Abschnitt Techniken und Emissionen vorgeschlagen, die im allgemeinen als übereinstimmend mit BVT zu betrachten sind. Zweck ist es, generelle Indikatoren für Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die als angemessener Maßstab einer auf BVT basierenden Leistung zu betrachten sein können. Dazu werden Bereiche erreichbarer Werte angegeben, die im allgemeinen für neue und verbesserte Anlagen angewendet werden können. Bestehende Anlagen können Faktoren aufweisen, wie z.B. Raumangebot oder Höhenbeschränkungen, die die vollständige Anwendung der Techniken verhindern.

Die Werte verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit vom Zustand der Ausrüstung, der Wartung und der Prozesskontrolle der Reinigungseinrichtung. Der Betrieb des Hauptprozesses beeinflusst ebenfalls die Leistung durch zu erwartende schwankende Temperaturen und Abgasmengen und auch die Merkmale des Materialdurchsatzes durch einen Prozess oder den Chargenbetrieb. Die erreichbaren Emissionen sind deshalb nur eine Basis, von der aus neuere Anlagenleistungen beurteilt werden können. Die Prozessdynamik und andere anlagenspezifische Punkte müssen standortbezogen berücksichtigt werden. Die Beispiele im Abschnitt über Techniken, die im Sinne der Festlegung von BVT zu berücksichtigen sind, enthalten die Konzentrationen, die mit vorhandenen Prozessen verbunden sind.

12.4.1 Umschlag und Lagerung von Einsatzstoffen

Die getroffenen Schlussfolgerungen für die Besten Verfügbaren Techniken für den Umschlag und die Lagerung von Materialien ist in Abschnitt 2.17 dieses Dokuments angegeben und sind auch für die Materialien in diesem Kapitel anwendbar. Die folgende Tabelle fasst die Methoden zusammen, die als BVT zu berücksichtigen sind.

Materialien	Lagerung	Umschlag	Vorbehandlung	Kommentar
Kohle und Koks	Silos	Pneumatisch. Abgedeckte Fördereinrich-tungen, falls nicht staubend	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen	
Flüssigbrennstoff Pech und andere Öle. Lösemittel oder Harze	Tanks oder Fässer in Auffangbereichen	Sicherheitslei-tungen oder manuelles System	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen, Imprägnation	Ölerfassung, falls notwendig. Gaspendelung bei Tanks. Verwertung von Lösemitteln
Kohlenstoff- und Graphitstaub und körnige Materialien	Geschlossen.	Geschlossen mit Stauberfassung. Pneumatisch	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen	
Grobe Kohle- und Graphitkörner und –stücke	Überdachte oder offene Lagerboxen	Mechanisches Beladegerät	Feinzerkleinern oder Mahlen. Mischen	
Produkte: Formen Pulver	Überdachte oder offene Lagerung Fässer oder Säcke.		Imprägnierung	
Prozessrückstände zur Verwertung	Überdacht oder geschlossen, je nach Staubigkeit	Je nach Umständen		Geeignetes Ent-wässerungssystem
Abfälle zur Entsorgung	Überdachte oder geschlossene Lagerboxen oder dichte (Fässer), je nach Abfall	Je nach Umständen		Geeignetes Entwässerungs-system

Tabelle 12.8: Als BVT zu berücksichtigende Lagerungs-, Umschlags- und Vorbehandlungsmethoden

12.4.2 Prozessauswahl

Es ist nicht möglich, zu schließen, dass ein einziger Produktionsprozess auf diese Metallgruppe angewendet werden kann. Die Auswahl des Prozesses hängt sehr stark von den erforderlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Endproduktes ab. Die oben beschriebenen Techniken sind mit gut ausgeführten und betriebenen Abgasreingungssystemen in der Lage, eine vergleichbare Umweltschutzleistung zu erreichen.

12.4.3 Abgaserfassung und -reinigung

Die eingesetzten Rauche-/Dämpferfassungssysteme sollten Ofen- oder Reaktorabdichtsysteme (Kapselung) aufweisen und können so ausgelegt sein, dass ein geeigneter Ofenunterdruck aufrecht erhalten bleibt, um Austritte und diffuse Emissionen zu verhindern. Systeme mit permanenter Kapselung des Ofens oder Haubeneinsatz sind als BVT anzusehen. Ein Beispiel ist der Einsatz robuster Drehschieber an Beschickungssystemen. Eine sekundäre Erfassung der Rauche/Dämpfe ist teuer und verbraucht viel Energie, wird aber bei bestimmten Öfen benötigt. Das eingesetzte System sollte ein intelligentes Rauche-/Dämpfeerfassungssystem mit gezielter Absaugung an der Quelle für die Dauer der Rauche-/Dämpfeentwicklung sein.

Beste Verfügbare Techniken für Abgas- und Rauche-/Dämpfebehandlungssysteme sind solche, die eine Kühlung und möglichst eine Wärmenutzung vor dem Gewebefilter aufweisen. Gewebefilter aus modernen hochleistungsfähigen Materialien in einem gut konstruierten und gewarteten Apparat sind verfügbar. Sie enthalten Detektionssysteme, zur Filterrisserkennung und on-line-Abreinigungssysteme.

Eine Abgasbehandlung unter Einsatz schwefelhaltiger Additive für die Prozessstufen sollte eine Schwefelabscheidungsstufe einschließen. Prozesse die Kohlenwasserstoffe oder PAK erzeugen, wie z.B. Pech- , Tunnel- oder Einkammeröfen, sollten eine Nachverbrennung oder Trockensorption anwenden.

Die angewendeten Rückgewinnungssystem für Säuregas und Lösemittel, insbesondere bei den Spezialkohlenstoff- und Graphitprodukten und den damit verbundenen Staubrückgewinnungsstufen, sind die in Kapitel 2 dieses Dokuments beschriebenen. Die Systeme zur Erfassung der Rauche/Dämpfe sollten den in Abschnitt 2.6. beschriebenen Techniken für eine „beste Praxis“ entsprechen. Die Verwertung oder das Recycling von Filterstaub wird als Teil des Prozesses angesehen.

Weitere Abgasreinigungssysteme sind für andere Prozessabschnitte als anwendbar zu berücksichtigen und ein Überblick gibt die folgende Tabelle.

Quelle	Abgasreinigungsmethode	Inhaltsstoffe im Abgas
Umschlag und Lagerung von Materialien	Vermeidung, Kühler, Nachbrenner, Gaspendelung bei Tanks	Staub, Kohlenwasserstoffe und PAK. Potentiell bedeutend –
Mahlen/Feinzerkleinern	Zyklon und Gewebefilter	Staub Umschlag getrockneter Materialien –
Mischen und Formen	Nachbrenner. Koksfilter	Staub, Kohlenwasserstoffe und PAK. Umschlag getrockneter materialien –
Brennen/Backen von Anoden	Nachbrenner. Kühler, Kalk-/Kohleadsorption und Gewebefilter. Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter, sofern integriert in Primäraluminium-schmelzanlage	Staub, SO_2, Kohlenwasserstoffe und PAK Elektrofilter können zur Abscheidung kondensierbarer Stoffe verwendet werden
Brennen/Backen oder Wiederbacken sonstiger Elektroden	Kühler und beschichtete Filter. Nachbrenner (und Gewebefilter)	Staub, SO_2, Kohlenwasserstoffe und PAK Elektrofilter können zur Abscheidung kondensierbarer Stoffe verwendet werden. Hängt von der Abgaserfassung des Ofens ab
Waschen und Trockenen	Abgaserfassung und Biofilter	Geruchsstoffe, organische Lösemittel
Imprägnierung	Nachbrenner. Abgaserfassung und -filter (Kohle- oder Biofilter für Lösemittel)	Kohlenwasserstoffe und PAK, Geruchsstoffe, organische Lösemittel, Metallrauche/-dämpfe
Graphitieren	Abgaserfassung und Gewebefilter (Falls erforderlich SO_2-Wäscher)	Staub, SO_2. Hängt von der Abgas-erfassung des Ofens ab
Maschinelle Bearbeitung und Formgebung	Zyklon und Gewebefilter	Staub - erfasster Staub und Partikel werden als Rohstoff zurückgeführt
Anmerkung. Moderne, gut ausgelegte Elektrofilter sind in der Lage, die gleiche Leistung zu erreichen, wie eine Trockensorption		

Tabelle 12.9: Quellen und Behandlung von gereinigten und diffusen Emissionen aus der Kohle- und Graphitherstellung

12.4.3.1 Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft

Emissionen in die Luft umfassen die gefassten/behandelten Emissionen aus den verschiedenen Quellen und die diffusen oder nicht gefassten Emissionen dieser Quellen. Moderne, korrekt betriebende Abgasreinigungssysteme erzielen eine wirksame Abscheidung der Schadstoffe. Derzeitige Informationen deuten darauf hin, dass die diffusen Emissionen den höchsten Beitrag zu den Gesamtemissionen in die Luft ausmachen.

Für die gesamten Prozesse beruhen die Emissionen in die Luft auf Emissionen aus:

- Dem Umschlag und der Lagerung von Materialien,
- Den Vergleichmäßigungs- und Mischstufen,
- Der Brenn-/Back-, Imprägnierungs-, Graphitierungs- und der Endbearbeitungsstufe.

Diffuse Emissionen können sehr bedeutsam sein. Eine Voraussage lässt sich aus der Prozessgaserfassungseffizienz und durch eine umweltschutzbezogene Überwachung ableiten. (siehe Abschnitt 2.7).

PAK-Werte weisen gewisse Unsicherheiten auf. Es existieren einige standardisierte Methoden zur Messung und Protokollierung von PAK. Die folgenden Gruppen wurden für diesen Bericht verwendet: - VDI-Gruppe I (2), VDI-Gruppe II (7), VDI-Gruppe I+II (9), OSPAR 11 (11), EPA (16).

Niedrigmolekulare PAK sind sehr empfindlich hinsichtlich der Probenahme- und Testbedingungen und -durchführung. Deshalb besteht bei den EPA-Daten wegen einer möglichen unvollständigen Erfassung, eine größere Unsicherheit. Bei Abgasreinigungstechniken, die zur Abscheidung von PAK ausgeführt wurden, wird generell davon ausgegangen, dass eine ähnliche Abscheideeffizienz für alle berichteten Konventionen erzielt wird, obwohl die Zahlenwerte bei jeder Konvention unterschiedlich ist.

Die bei diesen Konventionen gemessenen und berichteten PAK-Verbindungen werden unten dargestellt.

PAK Verbindung	VDI-I	VDI-II	VDI-I+II	OSPAR 11	EPA
Naphthalen					X
Acenaphthylen					X
Acenaphthen					X
Fluoren					X
Phenanthren				X	X
Anthracen				X	X
Fluoranthen				X	X
Pyren					X
Benzo (a) pyren	X		X	X	X
Dibenzo (a,h) anthracen	X		X	X	X
Benzo (a) anthracen		X	X	X	X
Benzo (b) fluoranthen		X	X	X	X
Benzo (j) fluoranthen		X	X		
Benzo (k) fluoranthen		X	X	X	X
Chrysen		X	X	X	X
Indeno (1,2,3,-cd) pyren		X	X	X	X
Benzo(ghi)perylen				X	X
Benzo (b) naptho (2,1-d) thiophen		X	X		

Tabelle 12.10: Berichtete Konventionen für PAK

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Zyklon und/oder Taschenfilter	Hängt von den Staubeigenschaften ab
	< 30 mg/Nm^3	Getrennte Filtereinheiten nur für die Silolagerung	
Flüchtige Kohlenwasserstoffe	< 10 mg C/Nm^3	Kondensator, Adsorber. Gasrückpendelung während der Lieferung	
Kondensierbare Kohlenwasserstoffe	< 50 mg C/Nm^3		
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 12.11: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft bei der Lagerung und dem Umschlag von Koks und Pech

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Zyklon plus Gewebefilter	Hängt von den Staubeigenschaften ab
PAK (VDI I)	< 10 µg/Nm^3	Nachbrenner (CTO/RTO)*	
PAK (VDI I+II)	< 100 µg/Nm^3	Nachbrenner (CTO/RTO)* Adsorber/Trockensorption	
Gesamt Kohlen-wasserstoff	< 5 mg C/Nm^3	Nachbrenner*	
	< 25 mg C/Nm^3	Adsorber/Trockensorption	
SO_2	< 50 - 200 mg/Nm^3	Nasser oder halbtrockener alkalischer Abscheider	Wenn Schwefel zu der Mischung zugefügt wird oder der Brennstoff viel S enthält
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt. *Ein regenerative Nachverbrennung wurde bereits in einer Reihe von Anwendungen eingesetzt und hat einen geringeren Energiebedarf und kann ein geringeres Abgasvolumen aufweisen; allerdings ist das Verfahren noch in der Fortentwicklung. Das Messen und Berichten von PAK ist komplex. Die berichteten Werte basieren auf einer Anzahl verschiedener PAK die bestimmt und angegeben werden.			

Tabelle 12.12: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft in den Mahl/Schleif- und Mischungsstufen

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Gewebefilter	Hängt von den Staubeigenschaften ab
PAK (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm^3	*Kühler, Kalk-/Kohleadsorption und Gewebefilter	
PAK (EPA)	200 – 500 µg/Nm^3	Nachbrenner	
Flüchtige Kohlenwasserstoffe	< 10 - 25 mg C/Nm^3	Nachbrenner	
	< 10 - 50 mg C/Nm^3	*Kühler, Kalk-/Kohleadsorption und Gewebefilter	
Kondensierbare Kohlenwasserstoffe	< 1 - 5 mg C/Nm^3	Nachbrenner oder *Kühler, Kalk-/Kohleadsorption und Gewebefilter	

Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen.
Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.
Ein Elektrofilter kann für spezielle Anwendungen mit Spezialprodukten und/oder geringen spezifischen Ofenbeladungen eingesetzt werden. In diesen Fällen sollen die Emissionskonzentrationen gleich denen sein, die mit Trockensorptionstechniken erreicht werden.
Das Messen und Berichten von PAK ist komplex. Die berichteten Werte basieren auf einer Anzahl verschiedener PAK die bestimmt und angegeben werden. BaP wird als ein Indikator verwendet, das Verhältnis der einzelnen PAK variiert.
* Moderne, gut ausgelegte Elektrofilter sind in der Lage, die gleiche Leistung zu erreichen, wie Trockensorptionsverfahren.

Tabelle 12.13: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft bei der Herstellung von vorgebrannten Anoden, wo eine gemeinsame Abgasreinigung mit den Zellengasen der Schmelzanlage nicht möglich ist und beim Brennen/Backen, Imprägnieren und Wiederbacken, zur Herstellung von Kohle- und Graphitanoden

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 – 5 mg/Nm^3	Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter	Hängt von den Staubeigenschaften ab
BaP *	< 0,5 µg/Nm^3	Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter,	BaP ist ein Indikator
PAK (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm^3	Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter	
Gesamtkohlen-wasserstoff	< 1 - 10 mg C/Nm^3	Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter	
HF	< 0,2 mg/Nm^3	Trockensorption mit Aluminiumoxid und Gewebefilter	
Gesamtfluoride	< 0,5 mg/Nm^3		

Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die angegebenen Werte gelten für die zusammengeführten Abgase aus dem Zellenraum und der Anlage zur Anodenherstellung nach Behandlung in einer Trockensorption mit Aluminiumoxid /Gewebefilter.
Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.
* Das Messen und Berichten von PAK ist komplex. Die berichteten Werte basieren auf einer Anzahl verschiedener PAK die bestimmt und angegeben werden. BaP wird als ein Indikator verwendet, das Verhältnis der einzelnen PAK variiert.

Tabelle 12.14: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft bei der Herstellung von vorgebrannten Anoden in einem Prozess, in dem das Abgas gemeinsam mit dem Abgas einer Primäraluminiumschmelzanlage gereinigt wird

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
Staub	1 - 5 mg/Nm^3	Zyklon plus Gewebefilter	Hängt von den Staubeigenschaften ab
Gesamt Kohlen-wasserstoffe	< 10 mg C/Nm^3	Gewebefilter	Nur relevant, wenn ungereinigtes, frisches Material verwendet wird.
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 12.15: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft aus der maschinellen Bearbeitungs- und Graphitierungsstufe

Schadstoff	Wertebereich, verbunden mit der Anwendung von BVT	Anwendbare Techniken um diese Werte zu erreichen	Kommentare
VOC oder Lösemittel als C	< 20 mg/Nm^3	Einhausen, Kondensator, Kohle- oder Biofilter	
Cyanide	< 2 - 5 mg/Nm^3	Nachbrenner	Nur für Kohlefaser-produktion unter Verwendung von PAN
Anmerkung. Gilt nur für gefasste Emissionen. Die mit BVT verbundenen Emissionskonzentrationen sind Tagesmittelwerte basierend auf kontinuierlichen Messungen während des Betriebs. In den Fällen, wo kontinuierliche Messungen nicht praktikabel sind, stellt der Wert den Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Für die eingesetzte Minderungstechnik werden die Eigenschaften der Abgase und des Staubes bei der Auslegung des Systems und der korrekten Betriebstemperaturen berücksichtigt.			

Tabelle 12.16: Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissionen in die Luft in der Mischungs- und Imprägnierungsstufe sofern Lösemittel verwendet werden und bei der Kohlefaserproduktion

12.4.4 Emissionen ins Wasser

Alle oben beschriebenen Prozesse ermöglichen den Betrieb in geschlossenen Kreisläufen. Dies ist als BVT anzusehen. Bei einer neuen Anlage sind keine Emissionen ins Wasser zu erwarten. Schlämme aus den geschlossenen Kreisläufen und Abschlämmwasser sind Sonderabfälle.

12.4.5 Prozessrückstände

Rückstände aus den Produktionsprozessen sind für eine Nutzung im Prozess oder in anderen Prozessen geeignet.

12.4.6 Mit den Techniken verbundene Kosten

Angaben über Kosten wurden für eine Vielzahl von Prozessvarianten und Reinigungssystemen zusammengestellt. Die Kostenangabe ist sehr anlagenspezifisch und hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dennoch lassen die angegebenen Bereiche einen gewissen Vergleich zu. Die Daten sind in Anhang I dieses Dokuments dargestellt, damit die Kosten von Prozessen und Reinigungssystemen der gesamten Nichteisenmetallindustrie verglichen werden können.

12.5 Emerging Technologies

A regenerative afterburner has been used in a number of applications and requires less energy input for similar performance. The process depends on an alternate cycling of gases through a series of support zones when heating cooling and cleaning cycles take place. The basic principle is reported to be good but development is still taking place to improve the cleaning stage. There may be applications in other processes in this section when this work is complete.

13 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN

13.1 Zeitliche Abfolge der Arbeiten

Die Arbeiten an diesem BREF-Dokument begannen im Dezember 1997 mit der Ausarbeitung grundlegender Unterlagen, in denen der Geltungsbereich und die wichtigsten Umweltprobleme beschrieben wurden.

Die erste Sitzung der Technischen Arbeitsgruppe (TWG) fand vom 20. bis 23. Januar 1998 statt. An dieser sich über 4 Tage erstreckenden Beratung beteiligten sich Vertreter der Primärerzeugungs- und Sekundärerzeugungsbranche, so dass die Zusammensetzung der Teilnehmer die tatsächliche Struktur der Branche widerspiegelte. Man einigte sich auf den Geltungsbereich und die wichtigsten Probleme. Die 42 Metalle, um die es ging, wurden in 10 Gruppen unterteilt, für die die gleichen oder sehr ähnliche Produktionsverfahren zum Einsatz kommen.

Ein erster Entwurf einer Zusammenfassung der eingegangenen Berichte wurde im Oktober 1998 erstellt, und die Mitglieder der TWG machten ihre Anmerkungen dazu. Neue Daten und Berichte wurden eingereicht.

Im Juli 1999 wurde ein zweiter Entwurf des vollständigen Dokuments vorgelegt, und die Anmerkungen aus dieser Beratungsrunde führten zu zusätzlichen Daten und Berichten.

Die letzte Zusammenkunft der TWG fand vom 24. bis 26. November 1999 statt und ergab ein hohes Maß an Übereinstimmung. Einige Fragen, wie zum Beispiel die mit der Anwendung der BVT auf SO_2, Dioxine und flüchtige organische Verbindungen verbundenen Emissionswerte, wurden heftig debattiert. Zusätzliche während der Beratung und nach der Zusammenkunft der TWG gelieferte Informationen sind in dieses endgültige BREF eingearbeitet worden.

Dieses BREF stieß bei der TWG und den Teilnehmern an der 7. Sitzung dieses Informationsaustauschforums auf breite Zustimmung. Kritische Anmerkungen bezogen sich hauptsächlich auf Informationslücken und die Präsentation betreffende Aspekte (es wurde gefordert, BVT-verbundene Emissions- und Verbrauchswerte in die Zusammenfassung aufzunehmen).

Die wichtigsten Schlussfolgerungen zu den BVT für die verschiedenen Produktionsstufen und das metallurgische Verfahren sind in den sich mit den BVT befassenden Abschnitten der Kapitel 2 bis 12 enthalten.

13.2 Informationsquellen

Die 42 Metalle (plus Ferrolegierungen und Kohlenstoff sowie Graphit) wurden in 10 Gruppen unterteilt, und führende Fachleute der Branche wurden für 7 dieser Gruppen eingesetzt. Vertreter der Mitgliedsstaaten nahmen an den Beratungen dieser Fachgruppen teil und erwiesen sich als Quelle nützlicher Daten und Berichte. Die eingesetzten Fachleute zählen zu den weltweit versiertesten und erfahrensten. Die für Cu; Al; Zn/Pb; Edelmetalle; Ni/Co und Ferrolegierungen eingesetzten Fachgruppen legten Berichte zu Teilgebieten der Branche vor, die sich durch eine hohe Qualität auszeichneten.

Ausgezeichnete umfassende Berichte zu spezifischen Branchen innerhalb der Mitgliedsstaaten wurden von Deutschland (Cu und Pb/Zn), Finnland (Cu, Ni, Ferrolegierungen und Hütten-Zn), den Niederlanden (Hütten-Al und Hütten-Zn), Österreich (Sekundär-Cu und -Al) sowie Spanien (alle Branchen) eingereicht.

Existierende Berichte, die für die Europäische Kommission, das Vereinigte Königreich, die UNEP, die UN-Wirtschaftskommission für Europa, PARCOM, OSPARCOM, USEPA und Norwegen ausgearbeitet worden waren, wurden neben einer Reihe von Referenzmaterialien, die unter den Referenzen aufgeführt sind, verwendet.

60 Betriebsbesichtigungen und 21 Sitzungen der Fachgruppen erbrachten Daten zu Verfahrensbeschreibungen, zu erreichbaren Emissionen, zur Wirksamkeit von Techniken und zu Faktoren, die die Bereiche Überwachung, Management und Politik betreffen.

Durch die Kombination dieser Informationsquellen wurde es möglich, die Daten und Informationen gründlich zu überprüfen. Sämtliche Berichte wiesen eine sehr hohe Qualität auf, und die übergebenen Daten wurden für zuverlässig und genau befunden.

Wie bereits vermerkt, wurden während der Beratungsphase für den ersten und den zweiten Entwurf weitere Daten und Informationen geliefert. Auch nach der zweiten Zusammenkunft der TGW wurden weitere Informationen übergeben, die dazu beitrugen, ein überarbeitetes Verfahren für die Mitteilung von mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionswerten zu vervollkommnen.

13.3 Empfehlungen für die zukünftige Arbeit

Wie vorstehend ausgeführt, hatten die von den verschiedenen Quellen eingereichten Berichte eine hohe Qualität; dennoch erwiesen sich die Daten an einigen Stellen als lückenhaft. Es wurden Gebiete benannt, auf denen weitere Arbeiten durchgeführt werden müssen, die dazu beitragen sollen, mit den BVT verbundene Emissionswerte festzulegen oder die nächste überarbeitete Ausgabe dieses Dokuments zu erstellen. Dabei geht es im einzelnen um Folgendes:

- Es besteht die Notwendigkeit, das optimale Reinigungssystem und die damit verbundenen Werte für an die Luft abgegebene Emissionen von Gasen, die Quecksilberdämpfe enthalten, zu ermitteln. Entsprechende Arbeiten finden zur Zeit statt, und bis zum Herbst 2000 könnten Informationen vorliegen. Ein Bericht hierzu ist zu einem früheren Zeitpunkt erforderlich, damit diese Daten in die nächste überarbeitete Ausgabe dieses Dokuments aufgenommen werden können.

- Die Verwendung von Nachbrennern zur Eliminierung des gesamten Kohlenstoffs (flüchtige organische Verbindungen) hat sich in der Branche durchgesetzt. Zu den in jüngster Zeit eingeführten Entwicklungen zählt ein für gereinigtes Gas eingesetzter Regenerativnachbrenner. Dieser Brenner nutzt den Energiegehalt der zum Schluss anfallenden Abgase und reduziert damit den Bedarf an zusätzlichem Brennstoff, der zur Erhitzung des Gases auf die Reaktionstemperatur erforderlich ist. Für eine Sekundärkupferanlage wurden sehr gute Ergebnisse nachgewiesen, aus anderen Unterbranchen wird aber von unterschiedlichen Ergebnissen berichtet. Wie es heißt, beziehen sich die aus den anderen Branchen stammenden Daten auf frühe Versionen der Technik, und bis zum Frühjahr 2001 werden die Daten für weiterentwickelte Nachbrenner vorliegen. Diese Daten sollten mitgeteilt und in die nächste Ausgabe dieses Dokuments aufgenommen werden.

- Angaben zum Leistungsbereich der anderen Nachbrennersysteme werden für die nächste überarbeitete Ausgabe dieses Dokuments benötigt, um eine Bestätigung für die dabei anfallenden Emissionen der Nachbrenner oder optimierten Verbrennungssysteme zu erhalten. Zur Zeit liegt nur sehr spärliches Zahlenmaterial vor, und so wurden Angaben aus anderen Branchen verwendet, um die Datenbasis für dieses Dokument zu verbreitern.

- Diffuse Emissionen sind als die für diese Branche potentiell wichtigsten Luftemissionen benannt worden. Es müssen noch weitere Arbeiten zur Messung und Meldung der in den Anlagen auftretenden diffusen Emissionen sowie zu den Emissionsminderungen, die mit den in diesem Dokument aufgeführten Abgasreinigungsverfahren erreichbar sind, durchgeführt werden. Diese Daten sollten für die nächste Ausgabe dieses Dokuments zur Verfügung gestellt werden.

- Für die nächste Ausgabe dieses Dokuments sind noch weitere Daten zur Bestätigung der Leistungsfähigkeit der alkalischen Nass- und Feuchtwäscher für die Eliminierung von SO_2 erforderlich. Zur Zeit steht Material nur in sehr begrenztem Umfang zur Verfügung, und so wurden Angaben aus anderen Branchen verwendet, um die Datenbasis für dieses Dokument zu verbreitern.

- Es wurde berichtet, dass für die meisten Metallgruppen an neuen Techniken gearbeitet wird. In der nächsten Ausgabe dieses Dokuments sollte untersucht werden, inwieweit hier Fortschritte zu verzeichnen sind. Insbesondere die Verwendung reaktionsträger Anoden in der Primärproduktion von Aluminium scheint zwar nur langsam voranzukommen, könnte aber, wenn sich die Arbeiten als erfolgreich erweisen, in mehrerlei Hinsicht Vorteile für die Umwelt mit sich bringen.

- Für die nächste Ausgabe dieses Dokuments sollten Emissionsdaten für die Luft, das Wasser und Rückstände sowie Angaben zum Energieaufwand übergeben werden. Die Sammlung von Daten hierzu sollte so bald wie möglich beginnen und sich auch auf spezifische Volumenangaben für die Gase oder das Abwasser erstrecken (d. h. Volumen pro Tonne des Produkts), so dass die spezifischen Emissionen für die BVT-Verfahren und Prozessstufen berechnet werden können. Auch der Energieaufwand sollte auf dieser Grundlage angegeben werden. Die spezifischen Emissionsdaten werden es ermöglichen, einen Vergleich zwischen den verschiedenen Anlagen in den Mitgliedsstaaten anzustellen.

- Medienübergreifende Probleme sind in vielen Fällen benannt worden, die im Zusammenhang damit für dieses Dokument zur Verfügung gestellten Informationen weisen aber eventuell noch Lücken auf. In den Fällen, in denen dies möglich ist, sollten Anmerkungen zu medienübergreifenden Fragen, die bei den verschiedenen Verfahren eine Rolle spielen, für die nächste überarbeitete Ausgabe dieses Dokuments zur Verfügung gestellt werden.

- Die Messung der PAK basierte auf einer Reihe von Parametern, wie zum Beispiel BaP, Gesamt-PAK, VDI, OSPAR 11 in die Luft und Borneff 6 in das Wasser. In manchen Fällen wurde nicht mitgeteilt, worauf die mitgeteilten Werte beruhen. Neben den Daten für die nächste Ausgabe dieses Dokuments sollten auch Informationen über die gemessenen Bestandteile geliefert werden. Das Protokoll für die Messung und Mitteilung der PAK wird zur Zeit von einer OSPARCOM-Gruppe unter der Führung Norwegens überprüft.

- Die Prozesssteuerausrüstungen für einige Öfen und Prozesse, insbesondere für einige Hochöfen lassen sich noch weiter verbessern. Es wird empfohlen, diese Arbeiten durchzuführen und Berichte hierzu für die nächste Ausgabe dieses Dokuments zu liefern.

- Während des Informationstauschs standen keine vollständigen Daten und Informationen zu mittelständischen Unternehmen zur Verfügung. Diese Informationen sollten für die nächste Ausgabe des Dokuments bereitgestellt werden, damit die für diese Unternehmen typischen Gegebenheiten berücksichtigt werden können.

Es wird empfohlen, dieses Dokument in 4 Jahren zu überarbeiten, um dabei insbesondere die obigen Punkte zu berücksichtigen.

REFERENCES

[tm 1, Davy Consultants (UK) 1993]
HMIP (UK)
Davy Consultants (UK) 1993
Pollution Control for Magnesium Production Processes

[tm 2, McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993]
HMIP - UK
McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993
Pollution Control in the Secondary Aluminium Industry

[tm 3, McLelland and Partners Ltd., Surrey 1993]
HMIP - UK
McLelland and Partners Ltd., Surrey 1993
Pollution Control in the Titanium Industry

[tm 4, Hatch Associates Ltd 1993]
HMIP - UK
Hatch Associates Ltd 1993
Pollution Control for Secondary Lead Production

[tm 5, B R Lerwill, St. barbara Consultancy Services 1993]
HMIP - UK
B R Lerwill, St. barbara Consultancy Services 1993
Pollution Control in the Precious Metals Industry

[tm 6, McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993]
HMIP - UK
McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993
Pollution Control in the Primary Aluminium Industry

[tm 8, St. Barbara Consultancy Services 1993]
HMIP
St. Barbara Consultancy Services 1993
Pollution Control for the Refractory Metals Industries

[tm 9, Hatch Associates Ltd 1993]
HMIP - UK
Hatch Associates Ltd 1993
Pollution Control for the Tin, Bismuth and Silicon Industries

[tm 10, Hatch Associates Ltd. 1993]
HMIP - UK
Hatch Associates Ltd. 1993
Pollution Control for Cadmium and Mercury Production

[tm 11, Saint Barbara Consultancy Services 1993]
HMIP - UK
Saint Barbara Consultancy Services 1993
Pollution Control in the Cobalt and Nickel Industry

[tm 12, Hatch Associates Ltd 1993]
HMIP - UK
Hatch Associates Ltd 1993
Pollution Control for Primary Zinc Production

[tm 13, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Process for the Production of Zinc and Zinc Alloys

[tm 14, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Processes for the Production of Lead and Lead Alloys

[tm 15, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Processes for the Production of Refractory Metals

[tm 16, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Processes for the Production, Melting and Recovery of Camium, Mercury and their Alloys

[tm 17, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Processes for the Production of Aluminium

[tm 18, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Processes for the Production of Copper and Copper Alloys

[tm 19, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Processes for the Production of Precious Metals and Platinum Group Metals

[tm 20, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
The Extraction of Nickel by the Carbonyl Process and the Production of Cobalt and Nickel Alloys

[tm 21, HMIP - UK 1994]
HMIP - UK
HMIP - UK 1994
Tin and Bismuth Processes

[tm 22, DGXI 1991]
European Commission, DG XI
Technical BAT Note Heavy Metal Emissions from Non-Ferrous Industrial Plants

[tm 23, OSPARCOM 1996]
OSPAR
OSPAR 1996
Draft PARCOM Recommendation concerning BAT and Best Environmental Practice for the Primary Non-Ferrous metal Industry (Zinc, Copper, Lead and Nickel)

[tm 24, DFIU 1996]
DFIU-University Karlsruhe (D)
DFIU-University Karlsruhe (D) 1996
Emission control at stationary sources in Germany; part I - sulphur and nitrogen oxides

[tm 25, DFIU 1996]
DFIU-University Karlsruhe (D)
DFIU-University Karlsruhe (D) 1996
Emission control at stationary sources in Germany; part II - heavy metals

[tm 26, OSPARCOM 1996]
Oslo and Paris Commissions
Oslo and Paris Commissions 1996
Description of BAT for the Primary Production of Non-Ferrous Metals (Zinc, Copper, Lead and Nickel)

[tm 27, McLellan and Partners Ltd., Surrey 1993]
HMIP - UK
McLellan and Partners Ltd., Surrey 1993
Pollution Control in the Copper Industry

[tm 28, WRC 1993]
European Commission DG XI
M Barry, T F Zabel and C Young 1993
Study on the Technical and Economic Aspects of Measures to reduce (on the Basis of Best Available Technology) the Pollution of Water and Other Environmental Areas from the Non-Ferrous Metal Industry (Contract B6612-90-006931)

[tm 29, OSPARCOM 1997]
Oslo and Paris Commissions
Oslo and Paris Commissions 1997
Description of Existing Techniques and Best Available Techniques in the Aluminium Electrolysis Industry

[tm 30, EPA (IRL) 1996]
Environmental Protection Agency (IRL)
Environmental Protection Agency (IRL) 1996
Integrated Pollution Control Licensing - Batneec Guidance Note for the Extraction of Alumina

[tm 31, Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N) 1994]
Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N)
Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N) 1994
The Norwegian Aluminium Industry and the Local Environment

[tm 32, NL Al 1998]
Dutch Ministry of Environment, Dept. Air /Energy
Witteveen+Bos, Deventer (NL) 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Aluminium

[tm 33, Mantle 1988]
E C Mantle, Metallurgical & Environm. Consultant 1988
Potential for Air Pollution Emissions form the Aluminium Industry and the Best Available Technology for Abatement (final report)

[tm 34, US EPA 1995]
US EPA
US EPA 1995
EPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the Nonferrous Metals Industry

[tm 35, UNECE 1995]
Economic Commission for Europe
Heavy Metals Emissions - Long-range Transboundary Air Pollution

[tm 36, Panorama 1997]
European Commission - DG III
Panorama of EU Industry 1997 - An extensive review of the situation and outlook of the manufacturing and service industries in the EU

[tm 37, Mounsey 1995]
COPPER 95 International Conference
Mounsey, E.N. 1995
Copper Bearing Materials

[tm 38, Ausmelt 1995]
Ausmelt Ltd., Australia
EAF Dust Processing with Ausmelt Technology

[tm 39, Lightfoot 1994]
Ausmelt Ltd., Australia
Lightfoot, Brian 1994
Waste Treatment by Ausmelt Technology

[tm 40, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd, Australia
Treatment of Incinerator Ash in an Ausmelt Furnace System

[tm 41, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Treatment of Lead and Zinc Residues using the Ausmelt Process

[tm 42, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Application of Ausmelt Technology to the Recycling of Spent Pot Liner for the Aluminum Industry

[tm 43, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Short, W.E.; Sutton, D.J.; Swayn, G.P. 1996
Commercial application of Ausmelt's top submerged lance technology in the lead industry

[tm 44, Ausmelt 1997]
Ausmelt Ltd., Australia
Sofra, J.; Mounsey, E.N.; Piret, N.L. 1997
Technology in Secondary Copper Smelting and Converting

[tm 45, Floyd 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Floyd, J.M. 1996
The Third Decade of Top Submerged Lance Technology

[tm 46, Svens 1985]
Metal News, Vol 7
Svens, K. 1985
Outokumpu Mercury Recovery

[tm 47, Mahmound 1996]
International Precious Metals Institute
Dr. Mahmound I. El Guindy 1996
Precious Metals 1996 - Proceedings of the Twentieth International Precious Metals Conference, Newport Beach, California

[tm 48, Järvinen, O.]
Wenmec Systems Oy
Järvinen, O.
Wenmec/Outokumpu Technology Update of Current Developments for Anode Slime

[tm 49, Järvinen, O.]
Wenmec Systems Oy
Järvinen, O.
Current Developments for Anode Slime Precious Metals Treatment

[tm 50, Hyvärinen 1989]
Journal of Metals
Hyvärinen, O.; Lindroos, L.; Yllö, E. 1989
Recovering Selenium from Copper Refinery Slimes

[tm 51, Kuusisto 1986]
Outokumpu Oy
Kuusisto, R. 1986
Process Equipment for Electrolyte Purification and Anode Slime Treatment

[tm 52, Hyvärinen 1984]
113th AIME Annual Meeting
Hyvärinen, O. 1984
Selenium and Precious Metals Recovery from Copper Anode Slimes

[tm 53, newman, C.J.; Probert, T.I.; Weddick, A.J. 1998]
Kennecott Utah Copper Corporation, Magna, Utah
newman, C.J.; Probert, T.I.; Weddick, A.J. 1998
Kennecott Utah Copper Smelter Modernization

[tm 54, Asteljoki 1985]
Annual meeting of AIME, New York, Feb. 85
Asteljoki, J.; Kytö, M. 1985
Alternatives for Direct Blister Copper Production

[tm 55, Biswas]
Biswas, A.K.; Davenport, W.G.
Extractive Metallurgy of Copper

[tm 56, Kojo]
Kojo, I.V.; Riekkola-Vanhanen, M.
Copper Production by Leaching - Solvent Extraction - Electrowinning

[tm 57, Knuutila 1997]
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Finland
Knuutila, K. 1997
Nickel electrolysis process

[tm 58, Knuutila]
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Finland
Knuutila, K.; Hultholm, S.-E., Saxén, B
New Nickel Process Increasing Production

[tm 59, Kojo]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Kojo, I.V.; Mäkinen, T.; Hanniala, P.
Direct Outokumpu Nickel Flash Smelting Process (DON)

[tm 60, Hanniala 1994]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Hanniala, P. 1994
Outokumpu Flash Technology for the Existing Copper Smelters

[tm 61, Kytö 1996]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Kytö, M.; Kojo, I.V.; Hanniala, P. 1996
Outokumpu Flash Technology Meeting the Environmental and Business Challenges of the Next Century

[tm 62, Hanniala 1996]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Hanniala, P. 1996
Advances in Copper Smelting Technology: Aconomic and Quality Considerations

[tm 63, Helle]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Helle, L.; Kojo, I.
Copper production by flash-converting technology: process and equipment

[tm 64, Kennecott 1995]
Mining Environmental Management
Kennecott's smelter and refinery modernisation

[tm 65, Hanniala 1996]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Hanniala, P. 1996
The Environmental and Economic Benefits of the Outokumpu Flash Smelting Technology for Different Kinds of Concentrates

[tm 66, Outokompu 1997]
Outokompu Harjavalta Metals Oy
Sulphur Dioxide Emissions

[tm 67, George 1995]
Copper 95 - International Conference
George, D.B.; Gottling, R.J.; Newman, C.J. 1995
Modernization of Kennecott Utah copper smelter

[tm 68, Hanniala 1989]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Hanniala, T.P.T.; Sulanto, J.S. 1989
The Development Trends of the Outokumpu Flash Smelting Process for the Year 2000

[tm 69, Hanniala 1995]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland
Hanniala, P.; Kojo, I.V. 1995
Utilization of Outokumpu Flash Technology to meet Environmental Requirements

[tm 70, Mercury Expert Group 1998]
Minas de Almadén y Arrayanes, S.A.
Metalurgia del Mercurio - Métodos de Producción de Mercurio

[tm 71, various 1974]
Conference Barcelona 6 - 10.5.74
various 1974
Congreso Internacional del Mercurio (Tomo I, II),

[tm 72, Ajima 1994]
Metallurgical Review of MMIJ, Vol.11,No.1
Ajima, S.; Hayashi, M.; Shimizu, T. 1994
Copper Smelting and Refining at Naoshima

[tm 73, Shibasaki 1993]
Mitsubishi Materials Corp., Japan
Shibasaki, T.; Hayashi, M.; Nishiyama, Y. 1993
Recent Operation at Naoshima with a larger Mitsubishi Furnace Line

[tm 74, Mitsubishi 1993]
Mitsubishi Materials Corporation, Japan
The Mitsubishi Process - Technical and Environmental Advantages

[tm 75, Theodore 1992]
ETS International, Inc (USA)
Theodore, L.; Buonicore, A. 1992
Air Pollution Control Equipment

[tm 76, Startin 1998]
Cerafil (Ceramic Filter Elements), UK
Startin, A. 1998
Solve your gas filtration problems

[tm 77, Al Expert Group 1998]
European Aluminium Association EAA
Nordheim, E. 1998
Minutes from IPPC BREF Notes - Aluminium Expert Group Meeting - Brussels 27 April 1998

[tm 78, Soud 1993]
IEA Coal Research
Soud 1993
Particulate control handbook for coal-fired plants

[tm 79, Soud,]
IEA Coal Research (UK)
Soud, H.N.
Developments in particulate control for coal combustion

[tm 80, Warner, 1998]
CIM/CMMI/MIGA Montréal 98
Warner, N.A. 1998
Copper and Nickel Smelting With Virtually Zero Gas Emission - A Vision for the Future

[tm 81, Warner 1998]
TMS, Annual Meeting
Warner, N.A. 1998
Gas Recirculation and Endothermic Dissociation of Sulphur Trioxide for Smelting high Energy Sulphides with Technically Pure Oxygen

[tm 82, Warner, 1998]
AusIMM 98 - The Mining Cycle
Warner, N.A. 1998
Refined Zinc Metal Production at the Minesite

[tm 83, Ministerium in NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
Ministerium in NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Gießen in verlorenen Formen - Sandgußverfahren

[tm 84, Ministerium NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
Ministerium NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Gießen in Dauerformen - Druckgußverfahren

[tm 85, NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Schmelzen von Schwermetallen

[tm 86, Ministerium NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
Ministerium NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Schmelzen von Leitmetallen

[tm 87, Brueggemann 1998]
ASARCO Inc. (USA)
Brueggemann, M.; Caba, E. 1998
Operation of the Contop Process at the Asarco El Paso Smelter

[tm 88, Torres 1998]
Sulfide Smelting
Torres, W.E. 1998
Current Teniente Converter Practice at the SPL ILO Smelter

[tm 89, Arthur 1998]
ISASMELT
Arthur, P. 1998
MIM Process Technologies

[tm 90, Al Expert Group 1998]
EEA
Nordheim, E. 1998
Aluminium Expert Group Site Visits

[tm 91, OSPARCOM 1998]
Ospar Point Workshop
UBA (D) 1998
Revision of the Draft Decision on Limits for Emissions to the Atmosphere and Discharges into Water of Contaminants from the Primary Non-Ferrous Metal Industry

[tm 92, Copper Expert Group 1998]
Eurometaux (B)
Traulsen, H. 1998
Plant Information - Copper Industry (Draft)

[tm 93, OSPARCOM 1992]
Paris Commission
Paris Commission 1992
BAT for the Preparation of Anodes in the Primary Aluminium Industry

[tm 94, Ni Expert Group 1998]
Eurometaux
Laine, L. 1998
The Support of the Nickel and Cobalt Section of the BREF Note

[tm 95, García-Agocheaga 1998]
ASER (E)
García-Agocheaga, B. 1998
Zinc Recovery Processes

[tm 96, Laine, L. 1998]
Outokumpu (SF)
Laine, L. 1998
NI Production

[tm 97, Ma, T.; Sarvinis, J. et al. 1998]
Hatch Associates ltd. (CAN)
Ma, T.; Sarvinis, J. et al. 1998
Recent Developments in D.C. Furnace Design

[tm 98, Jones, R.T.; Curr, T.R. 1998]
Mintek (South Africa)
Jones, R.T.; Curr, T.R. 1998
Plasma Developments in Africa

[tm 99, Bontoux, L.; Leone, F. 1997]
IPTS, European Commission
Bontoux, L.; Leone, F. 1997
The Legal Definition of Waste and it's Impact on Waste Management in Europe

[tm 100, NL Al 1998]
V.R.O.M. (NL)
Lijftogt, J.A.; van Kuijk, A.H.J. et al 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Aluminium

[tm 101, NL Zn 1998]
V.R.O.M. (NL)
Lijftogt, J.A.; van Kuijk, A.H.J. et al 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Zinc

[tm 102, DFIU Lead 1998]
University Karlsruhe DFIU (D)
Hähre, S. 1998
Report on BAT in German Zinc and Lead Production (Draft)

[tm 103, Rodermund 1997]
Metaleurop Weser Zink (D)
Rodermund, R. 1997
New Gas Cleaning Technology in the Solution Purification of a Zinc Smelter

[tm 104, Various 1990]
Technology of Metalforming

[tm 105, PM Expert Group 1998]
Degussa (D)
Hasenpusch, W. 1998
Precious Metals

[tm 106, Farrell, 1998]
European IPPC Bureau
Farrell, F. 1998
Personal Discussions

[tm 107, Ullmann's 1996]
Ullmann's Encyclopedia
Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry

[tm 108, Winter 1992]
Umweltbundesamt (A)
Bericht über die Umweltsituation an ausgewählten langjährigen Industriestandorten

[tm 109, UNEP 1993]
UNEP
Raffinot, P.; Bozec, C. 1993
Environmental Management of Nickel Production

[tm 110, UNEP 1987]
United Nations Environment Programme (UNEP)
United Nations Environment Programme (UNEP) 1987
Environmental Aspects of Nickel Production

[tm 111, Salmon 1998]
Kennecott Utah Copper Corporation
Salmon, L. 1998
Emission Information

[tm 112, Various 1998]
European IPPC Bureau
Technical information from TWG -meeting presentations

[tm 113, Anthony 1997]
Minerals Industry International
Anthony, T.; Flett, D.S. 1997
Nichel Processing Technology: A Review

[tm 114, Shunan Denko, Japan 1998]
Shunan Denko, Japan
Shunan Denko, Japan 1998
High-Carbon Ferrochrome Smelting Process Cuts Electric Power Consumption

[tm 115, Outokumpu Oy (SF) 1998]
Outokumpu Oy (SF)
Outokumpu Oy (SF) 1998
Outokumpu oy Ferrochrome Process Results in Energy Savings

[tm 116, ALFED 1998]
ALFED (Aluminium Federation ltd) UK
ALFED (Aluminium Federation ltd) UK 1998
Secondary Aluminium Refining and Remelting

[tm 117, Copper Expert Group 1998]
Eurometaux
Eurometaux 1998
Fabrication of Semi-Finished Products from Copper and Copper Alloys

[tm 118, ETSU (UK) 1996]
ETSU (UK)
ETSU (UK) 1996
Waste heat recovery from high temperature gas streams

[tm 119, VDI 3467 1998]
VDI (D)
VDI (3467) 1998
Production of Carbon and Electrographite Materials

[tm 120, Lead and Zinc Expert Group 1999]
Eurometaux
Krüger, J. 1999
Proposal for a BREF-note for Pb, Zn, Cd, Sb (Part 1)

[tm 121, Hoogovens 1998]
Hoogovens (NL)
Laheye, R.; Burggraaf, D. 1998
Greenmelt: An Environmentally Sound Remelting Concept

[tm 122, McLellan 1998]
ETSU
McLellan 1998
Electromagnetic Pumping Improves the Efficiency of Melting Aluminium

[tm 123, McLellan 1998]
ETSU
McLellan 1998
Electromagnetic Pumping of Aluminium; Audit of Fluxless Melting Technology at Calder Aluminium Ltd., Willington

[tm 124, DFIU Cu 1999]
University Karlsruhe (DFIU)
Rentz, O,; Krippner, M.; Hähre, S. 1999
Report on BAT in German Copper Production (Final Draft)

[tm 125, ETSU 1994]
Dept. of the Environment
ETSU 1994
Oxy-Fuel Melting of Secondary Aluminium

[tm 126, Robson 1998]
UK Environment Agency
Robson, T.G.; Coleman, J. 1998
A Review of the Industrial Uses of Continuous Monitoring Systems: Metals Industry Processes

[tm 127, ETSU 1994]
ETSU
ETSU 1994
Energy Efficiency in the Provision and Use of Industrial Gases

[tm 128, Euro Alliages (B) 1998]
Euro Alliages (B)
Euro Alliages (B) 1998
Ferromolybdenum Notes

[tm 129, Madelin 1991]
EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy
Madelin, B; Ferquel, S.; Martin, J.L. 1991
Lead blast-furnace evolution: a new approach

[tm 130, Chadwick 1994]
Mining Magazine
Chadwick, J. 1994
Zaldivar Copper Mine

[tm 131, Davies 1998]
UK Environment Agency
Davies, N. 1998
Emissions from Carbon Fibre Production

[tm 132, Kola 1997]
XX International Mineral Processing Congress
Kola, R. et alles 1997
Depuration and upgrading of waelz oxides in a new hydrometallurgical plant

[tm 133, Eurometaux Copper Industry 1998]
Eurometaux Copper Industry
Eurometaux Copper Industry 1998
Draft Report from IPPC BAT Copper Experts Group Meeting, Hamburg July 1998

[tm 134, Nordheim 1998]
European Aluminium Association
European Aluminium Association 1998
Aluminium BREF Note - Primary Aluminium Section on Spent Potlinings

[tm 135, Ahmadzai, H. 1994]
Swedish EPA
Ahmadzai, H. 1994
Survey and Trends Pertaining to Control Methodologies in the Primary Smelting Industry

[tm 136, Torfs 1996]
Iron Control in Hydrometallurgy
Torfs, K.J. 1996
The Union Minière Goethite Process: Plant Practice and Future Prospects

[tm 137, Copper Expert Group 1998]
Metallurgiacal Consulting Traulsen GmbH
Eurometaux, Copper Industry 1998
Technologies Applied Outside the EU and New Technologies (draft 2nd version)

[tm 138, Gershel 1998]
EMCI
Gershel, T. 1998
Copper and its Alloys

[tm 139, Finland Zn 1999]
Finnish EPA
Fugleberg, S. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Zinc Production

[tm 140, Finland Cu 1999]
Finnish EPA
Riekkola-Vanhanen, M. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Copper Production and By-Production of Precious Metals

[tm 141, Niemelä, P. 1999]
Finnish EPA
Niemelä, P. 1999
Finnish Epert Report on BAT in Ferrochromium Production

[tm 142, Finland Ni 1999]
Finnish EPA
Riekkola-Vanhanen, M. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Nickel Production

[tm 143, Ferro-Alloy-Expert-Group 1998]
Euroalliages (B)
Ferro-Alloy-Expert-Group 1998
BAT for Ferro-Alloy-Production

[tm 144, Elkem Asa 1998]
Elkem Asa
Elkem Asa 1998
Company Profile Including Development in Stack Emission Filtration Technology

[tm 145, Boin, U.; Linsmeyer, T.; Neubacher, F.; Winter, B. 1998]
UBA (A)
Boin, U.; Linsmeyer, T.; Neubacher, F.; Winter, B. 1998
Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie

[tm 146, Byrdziak 1998]
Environment & Innovation in Mining & Mineral Tech.
Byrdziak, H.; Dobrzanski, J.; Garbaczewski, J. 1998
Environmental Measures by the Polish Copper Industry

[tm 147, Binder, F.; Ettmayer, P.; Schaschel, E. 1986]
Carl Hanser Verlag München Wien
Binder, F.; Ettmayer, P.; Schaschel, E. 1986
Chemische Technologie

[tm 148, Dairymple, I. 1999]
EA Technology ltd. Chester (UK)
Dairymple, I. 1999
Setting New Standards of Performance and Economy for Effluent Treatment and Heavy an Precious Metal Recovery

[tm 149, Kemmer, F. N. 1988]
Nalco Chemical Company
Kemmer, F. N. 1988
The Nalco Water Handbook (second edition)

[tm 150, FL Smidth (DK) 1992]
FL Smidth (DK)
FL Smidth (DK) 1992
GSC Processing of Carbonate Rocks

[tm 151, Kolbeinsen, L. et al. 1995]
INFACON (N)
Kolbeinsen, L. et al. 1995
Energy Recovery in the Norwegian Ferro Alloy Industry

[tm 152, Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. 1998]
Tapir Forlag, Trondheim (N)
Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. 1998
Production of High Silicon Alloys

[tm 153, Wintersto, D.]
Elkem ASA (N)
Wintersto, D.
Company Profile Including Development in Stack Emission Filtration Technology

[tm 154, Nestaas, I.; Lindstad, T.; Kolbeinsen, L.]
DNV Industri Norge AS (N)
Nestaas, I.; Lindstad, T.; Kolbeinsen, L.
Results of a Comprehensive Survey of Emissions of Air Pollutants from Ferrosilicon and High Purity Silicon Metal Furnaces

[tm 155, Tveit, H.]
INFACON 8
Tveit, H.
Environmental Aspects of the Ferro Alloy Industry

[tm 156, Lindstad, T.]
INFACON 8
Lindstad, T.
CO_2-Emissions and the Ferroalloys Industry

[tm 157, Lindstad, T.; Kolbeinsen, L. 1994]
SINTEF, Trondheim (N)
Lindstad, T.; Kolbeinsen, L. 1994
10th International Ferro-Alloys Conference

[tm 158, Monsen, B.; Lindstad, T.; Tuset, J.K.]
SINEF, Trondheim (N)
Monsen, B.; Lindstad, T.; Tuset, J.K.
CO_2 Emissions from the Production of Ferrosilicon and Silicon metal in Norway

[tm 159, VDI 3478 1996]
VDI (D)
VDI 3478 (D) 1996
Biologische Abgasreinigung - Biowäscher und Rieselbettreaktoren Biological Waste Gas Purification - Bioscrubbers and Trickle Bed Reactors

[tm 160, Winter, B., Stubenvoll, J.; Wiesenberger, H. 1999]
UBA (A)
Winter, B., Stubenvoll, J.; Wiesenberger, H. 1999
Stand der Technik in der Sekundärkupfererzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie

[tm 161, Petersen 1999]
Umweltbehörde, Hamburg (D)
Petersen, K. 1999
Determination of specific emission values (BAT)

[tm 162, Coulton, G. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co. ltd.
Coulton, G. 1999
IPPC BREF Notes- Refractory Metals (Chromium) and Ferro Alloys (Ferro Titanium)

[tm 163, Steudtner 1998]
TÜV Ecoplan, Umwelt GmbH, Mönchengladbach (D)
Steudtner 1998
Bericht über die Durchführung von Emissionsmessungen im Rahmen des Projektes RWO an den Dachreitern der Konverterhalle sowie des Nebenhaubenfilters (Esse 48) in der Rohhütte Werk Ost bei der Firma Norddeutsche Affinerie Hamburg

[tm 164, Bobeth 1999]
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Bobeth, A. 1999
Precious Metals

[tm 165, Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1999]
Haldor Topsoe A/S (DK)
Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1999
Topsoe WSA Technology for Desulphurization of Off-gas from Pb and Zn Smelters

[tm 166, Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1996]
Haldor Topsoe A/S (DK)
Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1996
Topsoe WSA Technology for Desulphurization of SO2 Gas from PB Sintering Machine at Metaleurop, Noyelles-Godault, France

[tm 167, Bendixen, O. R. 1997]
TOPSOE Technologies (DK)
Bendixen, O. R. 1997
H_2SO_4 from Low Strength Gases

[tm 168, Neuhaus, W. 1999]
Global Symposium on Recycling, Waste Treatment etc
Neuhaus, W. 1999
Enforcement Programme Concerning Avoidance and Recycling of Waste at non-ferrous Metal Smelting Plants and Foundries in North-Rhine Westphalia

[tm 169, Clark, J.H. 1995]
Blackie Academic & Professional
Clark, J.H. 1995
Chemistry of Waste Minimization

[tm 170, U.S. Department of Commerce, Springfield (USA) 1995]
National Technical Information Service (NTIS)
U.S. Department of Commerce, Springfield (USA) 1995
Revitalize the US Silicon/Ferrosilicon Industry Through Energy-Efficient Technology, Final Report, Addendum Furnace Modeling

[tm 171, Steil 1999]
DFIU, University Karlsruhe (D)
Steil, H.U.; Hähre, S. 1999
Personal Communication

[tm 172, Cunningham, L.D. 1997]
U.S.G.S.
Cunningham, L.D. 1997
Columbium (Niobium) and Tantalum

[tm 173, Papp, J.F. 1997]
U.S.G.S.
Papp, J.F. 1997
Chromium

[tm 174, Jones, T.S. 1997]
U.S.G.S.
Jones, T.S. 1997
Manganese

[tm 175, Shedd, K.B. 1997]
U.S.G.S.
Shedd, K.B. 1997
Tungsten

[tm 176, Blossom, J.W. 1997]
U.S.G.S.
Blossom, J.W. 1997
Molybdenum

[tm 177, Gambogi, J. 1997]
U.S.G.S.
Gambogi, J. 1997
Titanium

[tm 178, Blossom, J.W. 1997]
U.S.G.S.
Blossom, J.W. 1997
Rhenium

[tm 179, Hedrick, J.B. 1997]
U.S.G.S.
Hedrick, J.B. 1997
Zirconium

[tm 180, Fenton, M. 1997]
U.S.G.S.
Fenton, M. 1997
Ferroalloys

[tm 181, Winter 1998]
UBA (A)
UBA (A) 1998
Emissionserklärung Treibacher Chemische Werke

[tm 182, International Tungsten Industry Association (UK) 1999]
International Tungsten Industry Association (UK)
International Tungsten Industry Association (UK) 1999
BREF Note for Tungsten

[tm 183, Encyclopaedia Britannica 1996]
Encyclopaedia Britannica
Encyclopaedia Britannica 1996
Extraction and Processing Industries

[tm 184, London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd.
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999
Titanium Sware Degreasing Plant

[tm 185, London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd.
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999
Production of Chromium Metal

[tm 186, ABB (S) 1999]
ABB (S)
ABB (S) 1999
Information on Systems for Pollution Control

[tm 187, Elkem (N) 1999]
Elkem (N)
Elkem (N) 1999
Energy recovery from hot gas in ferroalloy and silicon industry

[tm 188, SFPO (F) 1999]
SFPO (F)
SFPO (F) 1999
Energy balance

[tm 189, Kramer, D. 1997]
U.S.G.S.
Kramer, D. 1997
Magnesium

[tm 190, Ober, J.A. 1997]
U.S.G.S.
Ober, J.A. 1997
Lithium

[tm 191, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Radial Flow Scrubber for Dedusting, Cooling, Gas Absorption

[tm 192, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Electrostatic Precipitators

[tm 193, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Corrosion-Proof Wet Precipitators

[tm 194, Lurgi 1997]
Lurgi GmbH
Low Pressure Pulse Technology

[tm 195, SFPO 1999]
SFPO
Dedusting Equipment of the Casting Area on BF Nr. 7 of SFPO

[tm 196, Elkem 1998]
Elkem-Spigerverket a/s, Oslo, Norway
Semi-Closed Furnace with waste Heat Boiler and Filter

[tm 197, Mezger 1999]
Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemb.
Mezger, G. 1999
German Aluminium Expert Group

[tm 198, Lurgi AG, Frankfurt/M. (D) 1991]
Lurgi AG, Frankfurt/M. (D)
Lurgi AG, Frankfurt/M. (D) 1991
Cleaning of Process and Waste Gases

[tm 199, Finkeldei, L. 1999]
Finkeldei, L.
Finkeldei, L. 1999
Personal Discussions

[tm 200, Kantola, E. 1999]
Lapin Ympäristökeskus
Kantola, E. 1999
Dust emissions from closed electric arc furnaces for ferro-chrome production

[tm 201, Velten 1999]
Norddeutsche Affinerie
Velten 1999
Primary Smelter, Converter Secondary Hood System

[tm 202, EnviroSense 1995]
EnviroSense
Closed Ferro-Alloy Furnace with Dry Removal

[tm 203, Amundsen 1999]
Norsk Hydro ASA
Amundsen 1999
Primary magnesium production techniques

[tm 204, Amundsen 1999]
Norsk Hydro ASA
Amundsen 1999
Primary magnesium production techniques

[tm 205, Sadaci S.A. (B) 1999]
Sadaci S.A. (B)
Sadaci S.A. (B) 1999
Production of Sulphuric Acid with a WSA plant

[tm 206, TGI 1999]
Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente
Tecnología y Gestión de la Innovación S.A. 1999
Metalurgia no Férrea, Epígrafes 2.5.a, 2.5b

[tm 207, TGI 1999]
Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente (E)
Tecnologia y Gestión de la Innovación S.A. (E) 1999
Fabricación de Carbono y Electrografito

[tm 208, Alwast, H. et al. 1998]
Ministerium NRW (D)
Alwast, H. et al. 1998
Abschlußbericht zur Untersuchung der NE-Metall-Schmelzanlagen und NE-Metall-Gießereien

[tm 209, Stephens, R.L. 1999]
Journal of Metals
Stephens, R.L. 1999
Innovations in Smelter Gas Control

[tm 210, Copper Expert Group 1999]
Eurometaux Copper Industry Expert Group
Traulsen, H.
Information on the Copper Industry Section 6 and 7

[tm 211, Noyes 1994]
Robert Noyes
Unit Operations in Environmental Engineering

[tm 212, Noyes 1993]
Robert Noyes
Pollution Prevention Technology Handbook

[tm 213, PRAM 1999]
OSPARCOM
Progress Report 3-7 May 1999

[tm 214, Vaartjes 1999]
Chemisch 2 Weekblad 8
Jarosite Processing

[tm215, Mining Engineering 1999]
Newman, Probert, Weddick
Kennecott Utah Modernisation

[tm 216, Gryllia 1999]
Greek Directorate for the Environment
Olympias Project

[tm 217, VDI 2442 1987]
VDI (D)
VDI (2442) 1987
Waste gas treatment by Thermal Combustion

[tm 218, VDI 2443 1995]
VDI (D)
VDI (2443) 1995
Waste gas purification by oxidative gas scrubbing

[tm 219, VDI 3674 1998]
VDI (D)
VDI (3674) 1998
Waste gas treatment by adsorption

[tm 220, VDI 3476 1990]
VDI (D)
VDI (3476) 1990
Catalytic exhaust gas purification

[tm 221, VDI 3677 1997]
VDI (D)
VDI (3677) 1997
Filtering separators

[tm 222, VDI 3678 1998]
VDI (D)
VDI (3678) 1998
Electrostatic precipitators

[tm 223, VDI 3679 1998]
VDI (D)
VDI (3679) 1998
Wet separators for particle separation

[tm 224, VDI 3927 1998]
VDI (D)
VDI (3927) 1998
Abatement of halide, sulphur oxides and nitrogen oxides in off-gases from combustion processes

[tm 225, VDI 3460 1997]
VDI (D)
VDI (3460) 1997
Emission Control, Thermal treatment of waste

[tm 226, VDI 2102 1999]
VDI (D)
VDI (2102) 1999
Emission Control, secondary copper smelting and refining plants

ANNEX I SPECIFIC COST DATA FOR METAL PRODUCTION AND ABATEMENT

This annex compiles data to allow cost evaluations for some process and abatement installations. The data given focuses on the process plant and main consumption data. Site-specific cost factors have been eliminated as far as possible. The information gives an order of magnitude of the cost range and allows a limited comparison of costs between techniques.

Data is not available for all of the metal groups and so this data is presented as an annex so that some costs e.g. for furnaces, abatement etc can be referred to for these groups. Costs are mainly presented on the basis of cost per annual tonne of production. Reference is made where possible to the size of the process or of the abatement plant so that the data can be used to provide rough estimates for sectors that may not be represented.

Several sources presented data and all give the specific investment cost per tonne of metal produced per year. The data was supplied in a variety of currencies effective at the time of purchase. For the sake of direct comparisons, these currencies have been converted into Euros, using the exchange rate that was effective on 16th June 1999 – 1.06 $ = 1 € (Euro). The various exchange rates that operated since 1950 are given below so that the original costs can be derived if required.

Year	DM / £	DM / US $	US $ / £	DM / ECU *	US $ / ECU *
1950	11.76	4.20	2.80	-	-
1960	11.71	4.17	2.81	-	-
1970	8.74	3.65	2.40	-	-
1980	4.23	1.82	2.33	2.48	1.36
1990	2.88	1.62	1.79	2.07	1.26
1993	2.48	1.65	1.50	1.90	1.15
1996	2.35	1.50	1.56	1.90	1.27
1998	2.91	1.76	1.66	1.97	1.12

* since 1979 only.

Table I.1: Some currency exchange rates

The cost data shown in this annexe are an order of magnitude indication only.

Some sources also reported financing and operating costs for the particular installation. These may not be applicable to other sites because the costs of individual operations would include a substantial percentage of site and corporate specific cost components.

I.1 Influences on cost data

Some of the site-specific influences on costs referred to above are listed as follows: -

- Transport:
    - Feed material transport costs (effect on treatment and refining charge).
    - Transport costs for product(s).

- Direct operating costs:
    - Labour legislation, climatic conditions, arrangement of unit operations (in-plant transport costs), energy availability, available infrastructure, special environmental protection requirements.

- Sales costs:
    - Market access, infrastructure, climatic conditions.

- Capital costs:
    - Feed material shipment options, market access and market conditions/product sale, corporate structure.

- Investment costs:
    - Climatic conditions, available infrastructure, energy and consumables, specific local environmental protection requirements.

The above factors indicate that it is very difficult to give reliable cost data which could be used in a more general sense without the danger of misleading results. A complete and reliable economic calculation /evaluation can only be done for a site-specific investment. Only on such a basis is definite cost data available. For example the following factors have an overwhelming influence on the economics of a project and cannot always be estimated in this annex –

- treatment and refining charges for concentrate,
- costs for concentrate, flux etc. and other purchases,
- purchase price (after deductions) of secondary materials,
- purchase price for refined metal,
- sale of by-products like sulphuric acid or similar,
- the selected country (taxes, labour, disposal and energy costs, inflation),
- the specific site (transport of pure materials and products),
- the infra-structure (availability of energy, water, oxygen, maintenance),
- the plant capacity,
- type and composition of feed,
- time schedule and time of investment,
- financing of the investment,
- costs for construction and erection (inland execution).

Where costs are known accurately for specific installations they have been included but they are provided separately so that site variation can be taken into account. Comments have also been made where possible to illustrate how cost variations e.g. waste disposal costs, can account for a significant variation in the costs.

I.2 Specific Investment Costs for Copper Process Plants

As explained above, the investment costs for copper plants are influenced also by a number of site-specific factors and not only by the process technology and abatement techniques selected. The following tables give some technology-related data.

The tables indicate for green-field plants: -

- the year of investment or cost determination;
- the key plant sections covered;
- the production capacity related to the cost indication.

The normal plant related abatement techniques are included in the cost indication. The investment costs are indicated as specific cost per tonne of copper. The cost data shown are to be understood as an order of magnitude indication. Not included are costs for land, finance, inside and outside plant infrastructure, owner's costs during construction and all other investments, which are not directly connected with the plant sections mentioned.

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1977	2250 – 2450	Anode copper 70000 t/a	Material handling/storage, partial roasting & electric furnace smelting, PS converter, anode plant, EF slag cleaning, double catalysis acid plant
1980	2450 – 2650	Anode copper, 150000 –160000 t/a	Material handling/storage, Outokumpu flash, PS converter, anode plant, EF slag cleaning, double catalysis acid plant.
1981	1700 – 1850	Anode copper, 280000 t/a	Material handling/storage, Outokumpu flash, PS converter, anode plant, EF slag cleaning, double catalysis acid plant.
1981	2850 – 3000	Anode copper 100000 t/a	Material handling storage, Mitsubishi continuous smelting, anode plant, double contact acid plant.
1981	2250 – 2550	Anode copper 120000 t/a	Material handling/storage, Inco flash, PS converter, anode plant, double catalysis acid plant.
1992	2150 – 2250	Anode copper 150000 t/a	Material handling/storage, ISA Melt, PS converter, anode plant, EF slag cleaning, double catalysis acid plant.
1994	2250 – 2350	Anode copper 285000 t/a	Material handling/storage, Outokumpu flash smelter, Flash converter, anode plant, double catalysis acid plant. Slag flotation not included.
1995	2350 – 2750	Anode copper 120000 t/a	Material handling/storage, Outokumpu flash, PS converter, anode plant, EF slag cleaning, double catalysis acid plant.
1997	1950 - 2150	Anode copper 160000 t/a	Material handling storage, Mitsubishi continuous smelting, anode plant, double contact acid plant.
1998	2550 – 2650	Anode copper 303000 t/a	Outokumpu flash smelter, Flash converter, anode plant, double catalysis acid plant.
1998	2950 – 3150	Anode copper 200000 t/a	Material handling storage, Mitsubishi continuous smelting, anode plant, double contact acid plant.
Note. * Cost indications are in year indicated without consideration of escalation or adjustment! Original costs were in $ and have been converted using € = 1.06$.			

Table I.2: Primary copper smelter / acid plant complexes
Source Copper industry – [tm 92, Copper Expert Group 1998, Copper Conference 1999]

Ronnskar Project,

Description of Project components: -:

- Extension to quay for raw materials unloading.
- Enclosed conveyors for raw material handling.
- Mixing plant and conveyors.
- Outokumpu flash furnace.
- Converter aisle with 3 Pierce-Smith converters of 250 t capacity.
- Ventilation air extraction system and fabric filter.
- Fire refining and anode casting plant - 45 t/h extra capacity.
- 33% increase in copper electro-refinery, evaporator to produce copper sulphate.
- Refurbishment of sulphuric acid plants to handle 280000 Nm^3/h. Mercury removal stage.
- Process instrumentation.
- Civil engineering costs.

Operational data:

Recent information is available for a specific process upgrade. In this instance the published costs are given below. Plant under construction 1999 – 100000 t/a extra production of copper.

Economics:

Total project cost - 2billion Swedish crowns (224 million **€).** Anticipated pay back period 6.5 years.

Source – Boliden

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity t/a	Plant sections included
1990	1300 – 1500	Anode copper 50000 t/a	Material handling/storage, shaft furnace, converter, anode plant.
1990	1100 – 1300	Anode copper 80000 – 100000 t/a	Material handling/storage, electric furnace, converter, anode plant.
1991	1250 – 1400	Anode copper, 60000 t/a	Material handling/storage, TBR furnace, anode plant. *)

Note. *) The technical concept is different from the process now used at Metallo Chimique and Elmet. Cost indications are in year indicated without consideration of escalation or adjustment! Original costs were in $ and have been converted using € = 1.06$. Source Copper industry - tm 92, Copper Expert Group 1998.

Table I.3: Secondary copper smelters

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1976	470	Cathode copper 380000 t/a	Conventional process concept with starter sheets and mechanisation
1987	550 – 600	Cathode copper 40000 t/a	ISA Process concept with permanent cathodes.
1990	400 – 450	Cathode copper 180000 t/a	ISA Process concept with permanent cathodes.
1993	450 – 480	Cathode copper 150000 t/a	ISA Process concept with permanent cathodes.
1994	650	Cathode copper 280000 t/a	Retrofit/expansion of an existing refinery based on the Kidd Creek concept with permanent cathodes
1996	400 – 450	Cathode copper 200000 t/a	ISA Process concept with permanent cathodes.
Note. Cost indications are in year indicated without consideration of escalation or adjustment! Original costs were in $ and have been converted using € = 1.06$.			

Table I.4: Electrolytic copper refineries
Source Copper industry – [tm 92, Copper Expert Group 1998]

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1992	180 – 200	Copper wire-rod 220000 t/a	Continuous Southwire type rod line with shaft furnace for melting
1995	280 – 320	Copper wire-rod 80000 t/a	Continuous Southwire type rod line with shaft furnace for melting
1995	290 – 330	Copper wire-rod 80000 t/a	Continuous Contirod type rod line with shaft furnace for melting
Note. Cost indications are in year indicated without consideration of escalation or adjustment! Original costs were in $ and have been converted using € = 1.06$.			

Table I.5: Copper wire-rod plants
Source Copper industry – [tm 92, Copper Expert Group 1998]

I.3 Specific investment costs for primary and secondary aluminium processes

Primary Aluminium Smelters

The following ranges are given as investment costs for conversions that are identified as possible options for upgrading existing plants or a modern new plant.

Side Worked Prebaked(SWPB) to Point Feeder Prebaked(CWPB-pf):	400 –1000 € per tonne yearly production capacity
Centre Worked Prebaked to Point Feeder Prebaked:	100 – 200 € per tonne yearly production capacity
Vertical Stud Søderberg(VSS) to Point Feeder Prebaked:	2500-4000 €ε per tonne yearly production capacity
Conventional VSS to modernised VSS:	100- 250 € per tonne yearly production capacity
New Point Feeder Prebaked (green site):	4000-5000 € per tonne yearly production capacity

The conversion of SWPB or VSS to Point Feeder Prebaked can in most cases never be achieved to a standard comparable to a completely new PFPB plant.

The operating cost for a primary smelter depends entirely on the factors given above, and will according to reports from various consultants be in the range 950 – 1500 € per. tonne, excluding capital costs.

Investment costs for abatement equipment will again depend on site-specific conditions, since this will determine the extent of additional equipment and work necessary in addition to the actual equipment installation. The following ranges can be given.

Dry scrubbing unit:	150 – 250 € per year tonne production
SO_2 seawater scrubber for pot gases:	40 – 70 € per year tonne production
SO_2 alkali scrubber for pot gases:	100 – 200 € per year tonne production

Cost data for secondary smelters

Process equipment costs:

Rotary furnace:	15 – 60 € per year tonne

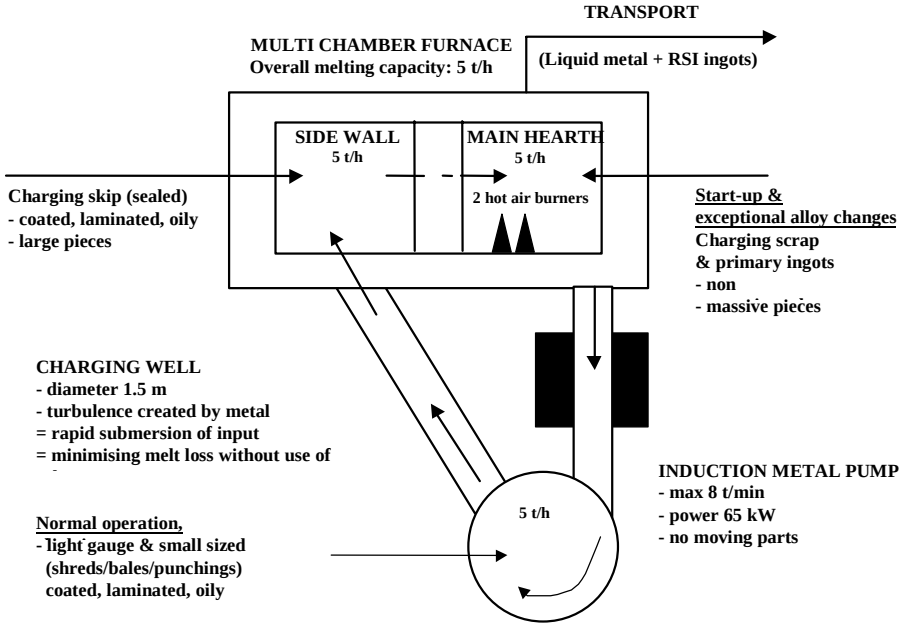
Abatement equipment costs:

Bag house filter system:	30 – 75 € per year tonne
Ceramic filter system:	< 30 € per year tonne

Use of metal pumping system in a secondary smelter.

Description:

Reverberatory furnace with side well, charge well and pumped metal system.



Main environmental benefits

Potential elimination of salt flux. Greater range of raw materials than simple reverberatory furnace, improved capture of furnace gases.

Operational data:

Improvement in metal yield from 83 to 88%., reduction in energy costs

Economics:

Cost (1997)of 30 tonne furnace and EMP system £1800000 (2.73 million €),
Estimated cost savings (energy, improved yield, flux savings and treatment savings) £832000 (1.26 million €) per year.
Pay back 2.2 years.
Cost of pumping system and charge well ~ £300000 (456000 €).

Applicability:

New and upgraded furnaces.

Example plants:

Belgium and UK

Reference literature:

[tm 123, ETSU 1998. tm 122, McLelan 1998]

I.4 Specific investment costs for Pb-Zn processes

The following tables give some data for primary and secondary lead smelters, for electrolytic Zinc plants as well as Pb-Zn shaft furnaces, for a waelz kiln, a fuming plant and H_2SO_4-plants. Costs are given in US$ per t/a metal produced. Again the exchange rate US$ to local currency is very important, which is time dependant.

The data presented includes
- the year where those cost figures have been evaluated
- the volume of delivery
- the size of the smelter
- the specific investment costs per tonne of metal

In case of Pb-Zn-shaft furnaces the investment costs are related to Zn production alone as well as to total Zn + Pb production. The costs only show the order of magnitude for such investments.

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1980	660	100000 t/a Pb	sinter machine, Shaft furnace, H_2SO_4, lead refining
1990	400	60000 t/a Pb	Secondary, Plastics separation, Smelting, lead refining
1990	635	30000 t/a Pb	Secondary, Plastics separation, Smelting, lead refining (Same order of magnitude for CX-system)
1997	625	100000 t/a Pb	QSL-plant, H_2SO_4, without lead refining (Kivcet and TBRC process should show similar investment costs)
1997	330	30000 t/a Pb	Secondary shaft furnace, lead refining
1997	145	100000 t/a Pb	Lead refining

Table I.6: Lead processes
[tm 120, TU Aachen 1999]

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1980	1580	100000 t/a Zn	Roasting, leaching, purification, electrolysis, H_2SO_4 plant, foundry
1996	1530	100000 t/a Zn	Roasting, leaching, purification, electrolysis, H_2SO_4 plant, foundry
1997	1450	100000 t/a Zn	Roasting, leaching, purification, electrolysis, H_2SO_4 plant, foundry

Table I.7: Zinc processes
[tm 120, TU Aachen 1999]

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1980	1550	100000 t/a Zn, 40000 t/a Pb	sinter-roasting, ISF, H_2SO_4 plant, Zn-refining
1996	1380	100000 t/a Zn, 40000 t/a Pb	sinter-roasting, ISF, H_2SO_4 plant, Zn-refining
1996	2080	100000 t/a Zn	sinter-roasting, ISF, H_2SO_4 plant, Zn-refining
1997	1790	100000 t/a Zn, 40000 t/a Pb	sinter-roasting, ISF, H_2SO_4 plant, Zn-refining
1997	2580	100000 t/a Zn	sinter-roasting, ISF, H_2SO_4 plant Zn-refining
1994	2800	85000 t/a Zn, 35000 t/a Pb	sinter-roasting, ISF, H_2SO_4 plant, Zn-refining

Table I.8: Zinc and lead processes
[tm 120, TU Aachen 1999]

Year	Installed Cost € per t/a production capacity.	Product made and Design Capacity in t/a	Plant sections included
1980	480	21000 t/a Waelz Oxide	waelz kiln, cooler, filter
1997	415	20000 t/a slag	Drying, fuming, waste heat boiler, PSA, filter

Table I.9: Zinc residues
[tm 120, TU Aachen 1999].

I.5 Cost Data for Abatement Techniques

I.5.1 Air abatement copper industry

The techniques applied for cleaning the off-gases and ventilation gases from copper operations are directed towards elimination of particulate and gaseous matter including SO_2 and SO_3. Examples for widely applied gas cleaning systems /equipment are: Dry gas cleaning: Electrostatic precipitator (EP), fabric filters (bag-houses), cassette type filters, ceramic filters, etc.

The following data is given for waste heat boiler, hot and wet EPs, gas cooling and cleaning.

The data for complete sulphuric acid plants is given later.

Application: Smelting Furnace Waste Heat Boiler	
Design basis:	
Gas temperature: Inlet: Outlet:	 1300 – 1350 °C 300 – 400 °C
Gas flow	100000 Nm³/h
Steam production	35 t/h
Total installed costs: **Million €**	**7.0 – 8.0**

Table I.10: Indirect Gas Cooling - Energy Recovery

Application: Smelter SO_2 gas cleaning		
	Flash furnace EP	**Flash furnace EP**
Design basis: Operating temperature Gas flow Dust inlet Dust outlet Efficiency	 300 –400 °C 43000 Nm³/h 10 - 20 g/Nm³ 150 - 200 mg/Nm³ 99.9%	 300 – 400 °C 61000 Nm³/h 10 – 15 g/Nm³ 200 - 300 mg/Nm³ 99.8%
EP characteristics:	4 fields, 3000 m² collection area, single unit	3 fields, 4800 m² collection area, single unit
Equipment supply costs: Total = **Million €**	**1.0 *)**	**2.0 *)**
Main consumption: Electricity	 250 kW installed	 400 kW installed
Note. *) Civil work, erection, etc. excluded; for installed costs approx. 80 – 100% will have to be added.		

Table I.11: Dry EP Gas Cleaning
SOURCE: Lurgi Umwelt GmbH

Bag house, fabric filter			
Application:	**Shaft furnace, converter & anode furnace**	**TBRC**	**Cooler & fabric filter**
Design basis: Operating temperature Gas flow Dust outlet	 ~ 100 °C 750000 Nm³/h < 10 mg/Nm³	 ~ 100 °C 730000 Nm³/h < 10 mg/Nm³	 ~ 100 °C 70000 Nm³/h < 10 mg/Nm³
Total installed cost: Million €	**20 *)**	**14 **)**	**2 – 2.5 ***)**
Main consumption: Electricity Others	 2.5 - 3 kWh/1000 Nm³ 1 g/Nm³ lime ****)	 2 – 3 kWh/1000 Nm³	 1.5 – 4 kWh/1000 Nm³
Note. *) Including ductwork and stack. **) Excluding duct work and stack. ***) Total installed cost including gas cooler and stack. ****) For anode furnace gas stream			

Table I.12: Fabric filters
[tm 92, Copper Expert Group 1998]

Wet Electrostatic Precipitator for SO_2 gas treatment	
Type:	Two wet EPs in line
Application:	Final SO_2 gas cleaning for further treatment.
Design basis: Operating temperature Gas flow Precipitation efficiency for Dust Arsenic H_2SO_4	 27 °C inlet 88.00 Nm³/h 99% 99% 99%
Total equipment supply costs: **Million €**	**2.0 *)**
Main consumption: Electricity	112 kW
Note. *) Civil work, erection, etc. excluded; for installed costs approx. 60 - 80% will have to be added.	

Table I.13: Wet EP gas Cleaning
SOURCE: Lurgi Umwelt GmbH

Wet Gas Cooling and Cleaning System for Smelter SO2 gases		
System:	**Wet gas cleaning for furnace SO_2 gas**	**Wet gas cooling and cleaning section for combined SO_2 in furnace and converter gases**
System equipment:	1 radial flow scrubber, 1 ID fan, 2 in-line wet EPs with a 2000 m² total collection area, acid cooler and acid circulation pumps, 1 cooling tower, 900 m³/h cooling media circulation.	2 radial flow scrubbers, 3 lines with 2 in-line wet EPs with 7000 m² total collection area, acid cooler and acid circulation pumps, 2 cooling towers, 2200 m³/h cooling media circulation.
Design basis: Operating temperature Gas flow Precipitation efficiency for: - Dust Arsenic Mist	 390 °C inlet, 35 °C outlet 96000 Nm³/h 96 – 97% 99.0 % > 99.5%	 370 °C inlet, 27 °C outlet 250000 Nm³/h 96 – 97% 99.0 % > 99.5%
Equipment supply costs: Million €	**7.5 - 8 *)**	**16 - 17 **)**
Electricity consumption:	828 kW	1250 kW
Note. *) Civil work, erection, etc. excluded; for installed costs approx. 60 - 80% will have to be added. **) Civil work, erection, etc. excluded; for installed costs approx. 70 - 100% will have to be added.		

Table I.14: Wet EP gas cleaning
SOURCE: Lurgi Umwelt GmbH

The following cost data is given for abatement systems used in secondary copper processes and is provided by Austria. The costs are given in Austrian Schillings (ATS) and Euros (**€**), site specific investment, operating and disposal costs are given [tm 160, Winter Cu 1999].

Regenerative afterburner installation with reactor and bag filter treating off-gases from a shaft furnace.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 20000 Nm^3/h.	Quantity of metal produced 18000 t/a Black Copper Operating hours 6300 h/a	
Output data: - < 0.1 ng/Nm^3 PCDD/F		
Description: Regenerative afterburner installed after a fabric filter treating 20000 Nm^3/h of de-dusted gas with a reduction of 98% for dioxins.		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	12 +/-20%	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	1.24	
Proportional investment costs incl. Interest		**68.64 (4.99 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs = 0.24 Million ATS/a)	2	**13.33 (0.97 €/t)**
Proportional costs		
Support fuel MJ/t	1342	80.52
Electrical energy consumption (kWh/t) at 0.9 ATS/kWh	13.5	12.15
Total costs		**~ 175 (12.72 €/t)**

Table I.15: Afterburner, reactor and fabric filter
Source: - Austrian cost data in [tm 160, Winter Cu 1999]

Afterburner placed between a shaft furnace and waste heat boiler.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 20000 Nm^3/h.	Quantity of metal produced 18000 t/a Black copper Operating hours 6300 h/a	
Description: 98% removal of dioxins		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	8 +/-20%	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	0.82	
Proportional investment costs incl. Interest		**45.76 (3.33 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2	**8.89 (0.65 €/t)**
Proportional costs		
Support fuel MJ/t	1304	78.24
Electrical energy consumption (kWh/t)	16.0	5.4
Total costs		**~ 138 (10.03 €/t)**

Table I.16: Afterburner
Source: - Austrian cost data in [tm 160, Winter Cu 1999]

Wet de-sulphurisation process to remove sulphur dioxide from scrap converter off-gases.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 35000 Nm^3/h. Average input SO_2 ~2300 mg/Nm^3, peak 4000 mg/Nm^3	Quantity of metal produced 12000 t/a raw copper Operating hours 1200 h/a	
Output data: - Annual average SO_2 < 50 mg/Nm^3 - peak < 200 mg/Nm^3		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	25	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	2.54	
Proportional investment costs incl. Interest		**214.51 (15.59 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2	**41.67 (3.03 €/t)**
Proportional costs		
Cost of CaO kg/t at 1 ATS/kg	6.74	6.74
Disposal cost of gypsum kg/t at 0.2 ATS/kg	22.99	4.6
Electrical energy consumption (kWh/t) at 0.9 ATS/kWh	16.39	14.75
Total costs		**~ 282 (20.49 €/t)**

Table I.17: Wet de-sulphurisation
Source: - Austrian cost data in [tm 160, Winter Cu 1999]

Semi-dry de-sulphurisation process to reduce sulphur dioxide from an anode furnace.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 80000 Nm^3/h. Pressure-drop 20 mbar. SO_2 ~500 mg/Nm^3	Quantity of metal produced 60000 t/a anode copper Operating hours 7000 h/a	
Output data: - SO_2 ~ 50 mg/Nm^3, 95% reduction of PCDD/F		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	30 +/- 20%	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	3.09	
Proportional investment costs incl. Interest		**51.48 (3.74 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	3	**15 (1.09 €/t)**
Proportional costs		
CaO kg/t Cu	7.35	7.35
Carbon kg/t Cu	1.87	6.53
Combustion air	23.33	3.97
Disposal kg/t Cu	13.42	26.83
Electrical energy consumption (kWh/t)	14.08	12.67
Total costs		**~ 124 (9.01 €/t)**

Table I.18: Semi-dry scrubber
Source: - Austrian cost data in [tm 160, Winter Cu 1999]

Activated carbon final filter for black copper production.		
Input data: - Volume of exhaust gas 20000 Nm^3/h. Pressure drop 25 mbar	Quantity of metal produced 18000 t/a Black copper. Operating hours 6300 h/a	
Output data: - PCDD/F < 0.1 ng/Nm^3		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	12	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	1.24	
Proportional investment costs incl. Interest		**68.64 (4.99 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2	**13.33 (0.97 €/t)**
Proportional costs		
Consumption and disposal of activated carbon kg/t at 6.5 ATS/kg	1.4	9.1
Electrical energy consumption (kWh/t) at 0.9 ATS/kWh	17.51	15.76
Total costs		**~ 107 (7.78 €/t)**

Table I.19: Activated carbon filter
Source: - Austrian cost data in [tm 160, Winter Cu 1999]

Selective catalytic reduction to reduce oxides of nitrogen.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 20000 Nm^3/h.	Quantity of metal produced 18000 t/a Black copper. Operating hours 6300 h/a	
Output data: - NO_x < 100 mg/Nm^3, 98% reduction of PCDD/F		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	10	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	1.03	
Proportional investment costs incl. Interest		**57.2 (4.16 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2	**11.11 (0.81 €/t)**
Proportional costs		
Cost of Ammonia kg/t at 1.8 ATS/kg	2.07	3.73
Replacement catalyst m^3/a at 200000 ATS/m^3	0.5	5.56
Energy for reheat MJ/t at 60 ATS/GJ	284	17.01
Electrical energy consumption (kWh/t) at 0.9 ATS/kWh	19.03	17.13
Total costs		**~ 112 (8.14 €/t)**

Table I.20: SCR
Source: - Austrian cost data in [tm 160, Winter Cu 1999]

I.5.2 Air abatement – aluminium industry

The following cost data is given for abatement systems used in secondary aluminium processes and is provided by Austria. The costs are given in Austrian Schillings (ATS) and Euros (**€**), site specific investment, operating and disposal costs are given [tm 145, Winter Al 1998].

Simple flow injection process using a fabric filter.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 40000 Nm^3/h containing ~ 600 mg/Nm^3 dust, 500 mg SO_2/Nm^3,. 300 mg HCl/Nm^3 and 50 mg HF/Nm^3.	Quantity of metal produced 40000 t/a Al Operating hours 5500 h/a	
Output data: - < 5 mg / Nm^3 dust < 300 mg SO_2/Nm^3, < 30 mg HCl/Nm^3 and < 5 mg HF/Nm^3.		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure Investment costs (Million. ATS) Number of years Rate of interest (%) Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a) **Proportional investment costs incl. Interest**	 15 15 6 1.54	 **38.61 (2.81 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	 3	 **11.25 (0.82 €/t)**
Proportional costs Consumption of CaO (kg/t metal) Electrical energy consumption (kWh/h)	 22 102	 22 14.03
Technology costs		**86 (6.25 €/t)**
Disposal of filter dust (kg/t metal)	35 - 60	**70 - 240 (5.09 - 17.44 €/)**
Total costs		**~ 156 - 326 (11.34 - 23.69 €/t)**

Table I.21: Dry scrubber and fabric filter
[tm 145, Winter Al 1998]

The range of the total costs is influenced by the variability of the disposal cost for filter dust. This factor will be a significant variable over EU.

Semi-dry reduction process using spray absorber, fabric filter and absorbent re-circulation.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 40000 Nm^3/h,. ~ 600 mg/Nm^3 dust, 1000 mg SO_2/Nm^3, 300 mg HCl/Nm^3 and 50 mg HF/Nm^3	Quantity of metal produced 40000 t/a Al Operating hours 5500 h/a	
Output data: - < 5 mg $/Nm^3$ dust < 200 mg SO_2/Nm^3, < 10 mg HCl/Nm^3, < 1 mg HF/Nm^3 and < 0.1 ng $PCDD/F/Nm^3$.		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	20	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	2.06	
Proportional investment costs incl. Interest		**51.48 (3.74 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	3	**15 (1.09 €/t)**
Proportional costs		
Consumption of CaO (kg/t metal)	22	22
Consumption of activated carbon (kg/t metal)	1	3.5
Electrical energy consumption (kWh/h)	110	15.13
Technology costs		**107.11 (7.78 €/t)**
Disposal of filter dust (kg/t metal)	35 - 60	**70 - 240 (5.09 - 17.44 €/t)**
Total costs		**~ 180 - 350 (13.08 - 25.44 €/t)**

Table I.22: Semi-dry scrubber and fabric filter
[tm 145, Winter Al 1998]

The range of the total costs is influenced by the variability of the disposal cost for filter dust. This factor will be a significant variable over EU.

Semi-dry reduction process using spray absorber, fabric filter and absorbent re-circulation for sulphur dioxide free gas.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 40000 Nm^3/h,. ~ 600 mg/Nm^3 dust.	Quantity of metal produced 40000 t/a Al Operating hours 5500 h/a	
Output data: - < 5 mg /Nm^3 dust, < 0.1 ng PCDD/F/Nm^3.		
Description		**Costs ATS/t metal (€/t metal)**
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	14	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	1.44	
Proportional investment costs incl. Interest		**36.04 (2.62 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	3	**10.5 (0.76 €/t)**
Proportional costs		
Consumption of $NaHCO_3$ (kg/t metal) at 3ATS/kg	12	36
Electrical energy consumption (kWh/h) at 1 ATS/kWh	110	15.13
Technology costs		**97.67 (7.1 €/t)**
Disposal of filter dust (kg/t metal)	15 - 30	**15 - 30 (1.09 - 2.18 €/t)**
Total costs		**~ 110 - 130 (7.99 - 9.45 €/t)**

Table I.23: Semi-dry scrubber and fabric filter
[tm 145, Winter Al 1998]

The range of the total costs is influenced by the variability of the disposal cost for filter dust. This factor will be a significant variable over EU. In this particular example the filter dust is based on sodium bicarbonate and sodium chloride and is suitable for processing in a salt recovery process.

Wet processes using electrostatic precipitator and scrubber.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 40000 Nm^3/h ~ 600 mg dust/Nm^3, 1000 mg /Nm^3 SO_2, 300 mg HCl/Nm^3 and 50 mg HF/Nm^3	Volume of metal produced 40000 t/a Al Operating hours 5500 h/a	
Output data: - ~5 - 15 mg dust/Nm^3, < 50 mg SO_2/Nm^3, < 5 mg HCl/Nm^3 and < 1 mg HF/Nm^3		
		Costs ATS/t metal (€/t metal)
Input factors for annual expenditure Investment costs (Million. ATS) Number of years Rate of interest (%) Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a) **Proportional investment costs incl. interest**	 17 15 6 1.75	 43.76 **(3.18 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2	**8.5** **(0.62 €/t)**
Proportional costs Water consumption (m^3/t metal) and wastewater disposal Consumption of CaO (kg/t metal) Electrical energy consumption (kWh/h)	 0.3 11 90	 1.5 - 9 11 12.38
Technology costs		**77.14 - 84.64 (5.61 - 6.15 €/t)**
Disposal of filter dust (kg/t metal) Disposal of neutralisation sludge (kg/t metal)	10 - 35 15	20 - 140 **(1.45 –10.17 €/t)** 22.5 - 45 **(1.64 - 3.28 €/t)**
Total costs		**~ 120 - 270 (8.72 - 19.62 €/t)**

Table I.24: Wet scrubber and EP
[tm 145, Winter Al 1998]

The range of the total costs is influenced by the variability of the disposal cost for filter dust and sludge. This factor will be a significant variable over EU.

Combination of semi-dry process with series scrubber using a spray absorber and fabric filter.		
Input data: - Volume of exhaust gas of 40000 Nm^3/h, 600 mg/Nm^3 dust, 1000 SO_2/Nm^3, 300 mg HCl/Nm^3 and 50 mg HF/Nm^3.	Quantity of metal produced 40000 t/a Al Operating hours 5500 h/a	
Output data: - < 5 mg $dust/Nm^3$, < 50 mg SO_2/Nm^3, < 5 mg HCl/Nm^3, < 1 mg HF/Nm^3 and the reduction of dioxin to under 0.1 ng/Nm^3.		
		Costs **ATS/t metal** (€/t metal)
Input factors for annual expenditure		
Investment costs (Million. ATS)	22	
Number of years	15	
Rate of interest (%)	6	
Annual repayment incl. Interest (Million. ATS/a)	2.27	
Proportional investment costs incl. Interest		**56.63** **(4.16 €/t)**
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	3	**16.5** **(1.2 €/t)**
Proportional costs		
Consumption of CaO (kg/t metal)	11	11
Consumption of activated carbon (kg/t metal)	1	3.5
Electrical energy consumption (kWh/h)	160	22
Technology costs		**109.63** (7.97 €/t)
Disposal of filter dust (kg/t metal)	25 - 50	**50 - 200** **(3.63 - 14.53 €/t)**
Total costs		~160 - 310 (11.63 - 22.53 €/t)

Table I.25: Semi-dry scrubber and fabric filter
[tm 145, Winter Al 1998]

The range of the total costs is influenced by the variability of the disposal cost for filter dust. This factor will be a significant variable over EU.

I.5.3 Sulphuric acid plants

Gas Cooling and Cleaning Section, Double Contact Sulphuric Acid Plant. Applied to copper smelter		
Gas cooling and cleaning system: Equipment supplied:	Wet gas cooling and cleaning section for combined SO_2 gas of furnace and converter gases 2 radial flow scrubber, 3 lines with 2 in-line wet EPs, acid cooler and acid circulation pumps, 2 cooling tower, 2200 m³/h cooling media circulation	Wet gas cooling and cleaning section for combined SO_2 gas of furnace and converter gases 1 reversed jet scrubber, 1 cooling tower, 3 lines first stage wet EPs, 2 lines second stage wet EPs, acid cooler, SO2 stripper, acid circulation pumps, 2 cooling towers, 6 – 24 m³/h weak acid effluent
Contact acid plant: Equipment supplied:	Double catalysis sulphuric acid plant Single strand, 4 pass converter with inter-pass absorption after the 2nd pass	Double catalysis sulphuric acid plant Single strand, 5 pass converter with inter-pass absorption after the 3rd pass
Design basis gas cleaning: Operating temperature Gas flow Precipitation efficiency for dust	 370 °C inlet, 27 °C outlet 91000 – 123000 Nm³/h 96.7%	 370 °C inlet, 27 °C outlet 45000 – 115000 Nm³/h 96.7%
Design basis contact plant: Gas flow SO_2 Conversion SO_2/SO_3 H_2SO_4 production	 91000 – 123000 Nm³/h 10 – 15.1% (av. 13%) > 99.5% 1700 t/d	 45000 – 115000 Nm³/h 6 – 11.3% > 99.5% 1350 t/d
Installed costs: **Million €**	 **44 – 45**	 **51 – 52**
Main consumption: Electricity Fuel oil Natural gas Catalyst Labour	*) 75 – 80 kWh/t acid 3 - 4 Nm³/t acid 0.02 –0.04 l/t acid 0.1 h/t acid	*) 55 – 60 kWh/t acid 2 – 3 kg/t acid 0.02 –0.04 l/t acid 0.1 h/t acid

*) reference t acid = nominal design production

Table I.26: Copper smelter sulphuric acid plants
Source Copper industry - tm 92, Copper Expert Group 1998

Sulphuric acid plants Lead / Zinc smelters			
Year	**Components**	**Cost** **€ per t/a of acid**	**Acid production**
1995	Double contact plant	40	800000 t/a acid
1996	Double contact plant + Hg removal	155 120	100000 t/a acid 200000 t acid
1997	Double contact plant + Hg removal	130 100	100000 t/a acid 200000 t acid

Table I.27: Sulphuric acid plants
Source lead/zinc industry - Tm 120, TU Aachen 1999

I.5.4 Effluent treatment systems

Neutralisation of weak acid from a sulphuric acid plant and other acidic process water	
System equipment:	Thickeners, tanks, pumps, filter press
Application:	Weak acid resulting from an SO_2 gas flow of 200000 Nm³/h
Design basis: Flow	32 m³/h weak acid
Installed cost: **Million €**	**2.5*)**
Main consumption: Electricity Lime milk (10%) H_2SO_4 (10% $FeSO_4.7\ H_2O$	 200 kW 15 m³/h 0.8 m³/h 80 kg/h
Note. *) Civil work, erection, etc. excluded; for installed costs approx. 90 - 110% will have to be added. SOURCE: Lurgi Umwelt GmbH	

Table I.28: Weak acid neutralisation

ANNEX II INTERNATIONAL REGULATIONS (OVERVIEW)

In this section, a rough overview of important regulations on an international level effecting the copper production industry is given. International regulations and agreements have been worked out on different levels. Besides the European level, the different international committees of the United Nations like UNEP, UNCED, UNECE, WHO, IFCS have to be mentioned and the implications of the Kyoto and Montreal Protocols taken into account. In addition, the OECD is working in the field of environmental protection. Important international regulations, effecting the pollution of the different environmental media are [tm 124, DFIU Cu 1999]: -

II.1 Long Range Treaty on Air Pollution (LRTAP)

International efforts to reduce the adverse effects of the transboundary acidification on forests, aquatic ecosystems, and human health, by way of internationally co-ordinated emission reductions, were undertaken in the 1979 Convention on Long Range Trans-boundary Air Pollution (LRTAP). After coming into force in 1983, the LRTAP Convention was augmented by: -

(1) The 1984 Protocol on long-term financing;
(2) The 1985 Helsinki Protocol reducing sulphur emissions or their transboundary fluxes by at least 30%;
(3) The 1988 Sofia Protocol on the freezing of the emission of nitrogen oxides;
(4) The 1991 Geneva Protocol on the control of the emission of volatile organic compounds; and
(5) The 1994 Oslo Protocol on the further reduction of the emission of sulphur dioxide.
(6) The 1998 Aarhus Protocols on Persistent Organic Compounds (POPs) and on Heavy Metals.

II.2 Basel Conventions

The Basel Conventions declare the responsibility of OECD states regarding the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal. It was adopted in March 1989 and entered into force in May 1992. In 1996, more than 100 countries plus the EC are parties to the Convention. The conventions comprise Technical Guidelines for waste management activities. In this guidelines materials are divided into substances with a ban for export (list A) and substances, which still can be exported to non-OECD countries. A decision adopted by the parties in 1994 prohibits with immediate effect the export from OECD countries of hazardous wastes destined for final disposal in non-OECD countries. The decision also phased out similar exports destined for recycling or recovery operations before banning them completely on 31 December 1997.

II.3 OECD-Council decision on Trans-frontier Movements of Hazardous Wastes

As a reaction of the "Basel Convention" of the United Nations, the council of the OECD ratified the council decision C 88(90). A three-tiered system was proposed to delineate controls to be applied to transfrontier movements: Wastes destined for recovery operations included on the green list would move among OECD Member countries toward recovery operations subject to all existing controls normally applied in commercial transactions. A notification procedure would exist for wastes destined for recovery operations included in the yellow list and wastes destined for recovery operations included in the amber list or red list would be subject to stricter or more rigorous controls.

II.4 Protection of the aquatic environment

There are several international activities concerning the protection of the aquatic environment. The most important ones are the Oslo Paris Commission (OSPARCOM) for the protection of the maritime environment of the North Sea and the Northeast Atlantic and the Helsinki commission of the countries bordering the East Sea (HELCOM) for the protection of their maritime environment.

In addition, there exist several international agreements on the pollution prevention of the main European seas (Nordseeschutzkonferenz), lakes (Bodensee) and rivers (e.g. Rhine (IKSR), Elbe(IKSE), Donau (IKSD), Oder (IKSO)). For example, there are two international agreements dating from 1978 concerning the pollution prevention of the River Rhine referring to chemical contamination and chlorides.

II.5 Global Environment Monitoring System (WHO/UNEP)

UNEP and WHO operate the GEMS (Global Environment Monitoring System) environmental pollution monitoring programmes for urban air quality (AIR), food, human exposure assessment location (HEAL), and water. The objectives of GEMS as defined at its inception are:

- to strengthen monitoring and assessment capabilities in the participating countries,
- to increase the validity and comparability of environmental data and information,
- top produce global/regional assessments in selected fields and compile environmental information at a global level.

II.6 Member State emission Limit Values

Contaminant	Country	Industry	Unit	Limit value[5)]
Dust	Belgium	Pb Other non-ferrous	mg/Nm^3 mg/Nm^3	10 20
	France	Zn/Pb pyro Zn/Pb pyro	mg/Nm^3 kg/h	10 2.5
	Germany	Non-Ferrous Pb	mg/Nm^3 mg/Nm^3	20 10
	Netherlands	Zn Sn General Ind.	mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	30.0 5 25
	Norway	Zn Cu, Ni	kg/h kg/h	50.0 2.0
	Spain	Zn Pb (general) Pb (refining) General Ind. Cu smelting Cu refining Cu hydrometallurgy	mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	50 50 10 150 150 300 300
	Sweden	Cu, Pb,Zn Cu, Pb,Zn Cr-Ni-Pb-Zn Cr-Ni, Pb-Zn	mg/Nm^3 t/y kg/t feedmat t/y	20 250 0.1 7
Arsenic	France	Zn/Pb pyro	kg/h	0.01
	Germany	All	mg/Nm^3	1[1)]
	Sweden	Cu, Pb,Zn	t/y	8
Cadmium	France	Zn/Pb pyro	kg/h	0.2
	Germany	All	mg/Nm^3	0.1[6)]
	Netherlands	Non-Ferrous	mMg/Nm^3	0.2
	Norway	Cu	kg/h	2.0
	Spain	Non-Ferrous	mg/Nm^3	17.0
	Sweden	Zn, Cu, Pb	t/y	0.8
Cobalt	Germany	All	mg/Nm^3	1[1)]
Chromium	Germany	All	mg/Nm^3	5[1)]
Copper	Germany	All	mg/Nm^3	5[3) 4)]
	Spain	Non-Ferrous	mg/Nm^3	5
	Sweden	Cu smelting Cu refining Cu hydromet.	mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	150 300 300
		Zn, Cu, Pb	t/y	10

Table continued on following page.

Contaminant	Country	Industry	Unit	Limit value[5)]
Mercury	France	Zn/Pb pyro	kg/h	0.01
	Germany	All	mg/Nm^3	0.2[2)]
	Sweden	Zn, Cu, Pb Cr, Ni, Pb, Zn	t/y g/t feed mat	0.35 0.4
Manganese	Germany	All	mg/Nm^3	5[3)]
Nickel	Germany	All	mg/Nm^3	1[1)]
Lead	France	Zn/Pb pyro Zn/Pb pyro	kg/h t/y	0.5[3)] 50
	Germany	All	mg/Nm^3	5
	Spain	Pb (flow < 300 m/min) Pb(flow > 300 m^3/min)	mg/Nm^3 mg/Nm^3	80 10
	Sweden	Zn, Cu, Pb	t/y	30
Antimony	Germany	All	mg/Nm^3	5[3)]
	Sweden	Zn, Cu, Pb	t/y	8
Selenium	Germany	All	mg/Nm^3	1[1)]
Tin	Germany	All	mg/Nm^3	5[3)]
	Netherlands	Non-Ferrous	mg/Nm^3	5
Tellurium	Germany	All	mg/Nm^3	1[1)]
Thallium	Germany	All		0.2[2)]
Zinc	France	Zn/Pb pyro	kg/h	0.15
	Sweden	Zn, Cu, Pb	t/y	40

Table II.1: Atmospheric pollution - Emission limits for dust and metallic contaminants [tm 026, OSPARCOM 1998]

H In Germany: -

[1)] The sum of Arsenic, Cobalt, Nickel, Selenium, Chrome(VI) and Tellurium (if the mass flow is 5 g/h or more) shall not exceed 1 mg/Nm³.

[2)] The sum of Cadmium, Mercury and Thallium (if the mass flow is 1 g/h or more) shall not exceed 0.2 mg/Nm³.

[3)] The sum of Lead, Chromium (total), Mangnese, Copper, Antimony, Tin, (and some more), (if the mass flow is 25 g/h or more) shall not exceed 5 mg/Nm³.

[4)] Smelting of cathode copper in a shaft furnace: emission of copper shall not exceed 10 mg/Nm³.

[5)] For compliance with the limit values the following rules apply:

a) No daily average shall exceed the limit value.
b) 97% of the half-hour averages shall not exceed 120% of the limit value.
c) No half-hourly average shall exceed 200% of the limit value.

[6)] The emission limit value for cadmium and its compounds was tightened to 0.1 mg/Nm^3 (if the mass flow is 0.5 g/h or more) on 37th conference of the federal ministers of the environment 21/22 November 1991

Contaminant	Industry	Abated release concentration (mg/Nm^3)
Total particulate matter	Zn, Pb Ni (carbonyl process) Ni (other processes)	10 30 10
Pb	Zn, Pb	2
As + Se + Te	Zn, Pb	1
Sb + Cu + Sn	Zn, Pb	2
Cd + Hg + T1	Zn, Pb	0.5

(Addendum): Atmospheric pollution - Achievable release levels for new plant using BAT (UK) [tm 026, OSPARCOM 1998]

Component		NE-Metallverordung BGBI.II 1/1998 Concentration mg/Nm^3
Dust		20
Total C_{org} of which Benzo(α) pyrene		50 0.1
SO_2		300 (1,2) 500 (3)
CO		100 (1) 175 (2) 250 (3)
NO_2		250 (1) 350 (2) 500 (3)
Emission in vapour or particulate form	Pb, Zn, Cr (except Cr VI), Cu, Mn, V, Sn	5 in total
	Cu	10 (7)
	As, Co, Ni, CrVI, Se, Te	I in total
	Cd, Be, Hg, Tl of which: - Cd Be + Hg	0.2 in total 0.05 0.1

Addendum 2 - Austrian Emission Limit Values

Compound	Country	Industry	Unit	Limit value[4)]
Sulphuric acid mist	Norway	Cu, Ni	kg/h	0.75
	Spain	Non-ferrous	mg/Nm^3	150
	Sweden	Zn, Cu, Pb	t/y	40
Sulphur dioxide	Belgium	Non-ferrous	mg/Nm^3	800
	France	Zn/Pb pyro Zn/Pb pyro	t/y kg/t H_2SO_4	10000 10
	Netherlands	Zn	mg/Nm^3	1200
	Norway	Cu, Ni	kg/h	32.5
	Spain	Cu Non-Ferrous	mg/Nm^3 mg/Nm^3	1500 1425
	Sweden	Zn, Cu, Pb	t/y	5000
Sulphur trioxide Sulphur dioxide +	Netherlands	Zn	mg/Nm^3	100
	Germany*	Non-Ferrous Raw Metal Production All others	mg/Nm^3 mg/Nm^3	800 [1)] 500[1)]
	Norway	Zn	kg/h	10
Chloride	Norway	Cu, Ni	kg/h	1.5
Chlorine	Germany*	Al-smelters All others	mg/Nm^3 mg/Nm^3	3 5[2)]
Hydrochloric acid	Germany*	General	mg/Nm^3	30[3)]
	Norway	Cu, Ni	kg/h	2.5
	Spain	Cu Non-Ferrous	mg/Nm^3 mg/Nm^3	300 460
Nitrogen oxides	Germany*	All	mg/Nm^3	500[1)]
Carcinogenic substances	Germany*	All[5)] Class I Class II Class III	 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	 0.1[6)] 1[7)] 5[8)]
Organic substances	Germany*	All[5)] Class I Class II Class III	 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	 20[9)] 100[10)] 150[11)]

Table II.2: Atmospheric pollution - Emission limits for non-metallic contaminants [tm 026, OSPARCOM 1998]

* for Germany: - [1)]If the mass flow is 5 kg/h or more.
[2)] The sum of Bromine, Chlorine, Fluorine, (and their compounds), (if the mass flow is 50 g/h or more) shall not exceed 5 mg/Nm.
[3)] If the mass flow is 0.3 kg/h or more.
[4)]For compliance with the limit values the following rules apply:
a) No daily average shall exceed the limit value.
b) 97% of the half-hour averages shall not exceed 120% of the limit value.
c) No half-hourly average shall exceed 200% of the limit value.
[5)] Dependent of harmfulness
[6)] If the mass flow is 0.5 g/h or more.
[7)] If the mass flow is 5 g/h or more.
[8)] If the mass flow is 25 g/h or more.
[9)] If the mass flow is 0.1 kg/h or more.
[10)]If the mass flow is 2 kg/h or more.
[11)]If the mass flow is 3 kg/h or more.

Contaminant	Industry	Abated release concentration
Oxides of sulphur (as SO_2)	Zn, Pb	800
Oxides of nitrogen (as NO_2)	Ni	300
Fluorides (as HF)	Ni	5

Table 2 (Addendum): Atmospheric pollution. Non-metallic contaminants - Achievable release levels for new plant using BAT (UK)
[tm 026, OSPARCOM 1998]

Contaminant	Country	Conditions	Industry	Unit	Limit value
Silver	Belgium	Total	All	mg/l	0.1
	Germany	Qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn	mg/l	0.1[2)]
Aluminium	Germany	Qualified random sample or 2 hour mixed sample	Al_2O_3 Al smelters	kg/t kg/t	0.009 0.02
Arsenic	Belgium	Total	All	mg/l	1
	Germany	Qualified random sample or 2 hour mixed sample	All	mg/l g/t(*)	0.1[2)] 2[1) 2)]
	Norway	Monthly average	Cu, Ni	kg/d	4
	Sweden		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	20 0.001
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	0.5
Cadmium	Belgium	Total existing plants Monthly average, existing Plants Total, new plants Monthly average, new plants Total	Zn, Pb Zn, Pb Zn, Pb Zn, Pb Cu, Ni, Sn	mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l	0.9 0.3 0.5 0.2 1
	France		Zn	mg/l	0.5
	Germany	Qualified random sample or 2 hour mixed sample	All	mg/l g/t	0.2[2)] 3[1) 2)]
	Norway	Monthly average	Cu, Ni Zn roasting & H_2SO_4 production Zn leaching plant	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	0.01 0.2 0.03 0.2 0.3
	Sweden		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	0.4 0.001
	Spain	Monthly average Daily average	All Dissolved metal	mg/l mg/l	0.2 0.4
Cobalt	Belgium	Dissolved	All	mg/l	3
	Germany	Qualified random sample or 2 hour mixed sample	All	mg/l	1[2)]
	Norway	Monthly average	Cu, Ni	kg/d	2.5

I Data from Sweden are per plant.

Table continued on following page

Contaminant	Country	Conditions	Industry	Unit	Limit value
Chromium	Belgium	dissolved total	All All	mg/l mg/l	2 5
	Germany	total	Pb, Cu, Zn	mg/l g/t	0.5[2)] 10[1) 2)]
	Spain	Cr (III)	All Dissolved metal	mg/l	2
	Belgium	Cr (VI)	All	mg/l	0.2
	Germany	Cr (VI) random sample	Pb, Cu, Zn	mg/l	0.1[3)]
	Norway	Cr (VI) monthly average	Cu, Ni	kg/d	0.01
	Spain	Cr (VI)	All Dissolved metal	mg/l	0.2
	Sweden		Cr-Ni-Pb-Zn	t/y	0.025
Copper	Belgium	dissolved dissolved total total	Zn Pb Ni Cu Zn Pb Ni Cu	mg/l mg/l mg/l mg/l	2 3 4 6
	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	All	mg/l g/t	0.5[2)] 10[1) 2)]
	Norway	monthly average	Cu, Ni Zn roasting & H_2SO_4 production Zn leaching plant	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	10 0.2 0.03 0.2 0.3
	Sweden		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	2 0.04
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	0.2
Unbound Cyanide	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	All	mg/l	0.1[3)]
Hydrocarbons	Germany	qualified random sample or2 hour mixed sample	Al-smelting Al-casting & semi finished products process	kg/t kg/t	0.02 0.05
Iron	Belgium	dissolved total	All All	mg/l mg/l	2 20
	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	All	kg/t	0.1
	Norway	monthly average	Cu, Ni	kg/d	40
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	2

(*) KG/T IN GERMANY MEANS KILOGRAMS OF CONTAMINANT PER TONNE OF METAL PRODUCED

Table continued on following page

Contaminant	Country	Conditions	Industry	Unit	Limit value
Mercury	Belgium	total	All	mg/l	0.1
	Germany	qualified random sample or2 hour mixed sample	All	mg/l g/t	0.05[2)] 1.0[1) 2)]
	Norway	monthly average	Cu, Ni Zn roasting & $H2SO_4$ prodn Zn leaching plant	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	0.01 0.1 0.02 0.03 0.05
	Sweden		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	0.1 0.01
	Spain	monthly average daily average	All Dissolved metal All	mg/l mg/l	0.05 0.10
Nickel	Belgium	dissolved	All	mg/i	3
	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn	mg/i g/t	0.5[2)] 15[1) 2)]
	Norway	monthly average	Cu, Ni	kg/d	15
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	2
	Sweden		Cr-Ni-Pb-Zn	t/y	0.01
Lead	Belgium	total	All	mg/l	2
	Germany	qualified random sample or2 hour mixed sample	All	mg/l g/t	0.5[2)] 15[1) 2)]
	Norway	monthly average	Cu, Ni	kg/d	1.0
	Sweden		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	2 0.01
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	0.2
Free chlorine	Germany	random sample	Al (wastewater from off-gas treatment after chlorine refining	mg/l	0.5[3)]
Fluoride	France		Zn	mg/l	10
Fluoride	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Al smelters Al casting & semi prodn	kg/t kg/t	0.3 0.3
Sulphide (dissolved)	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn	mg/l	1[2)]
Tin	Belgium	dissolved	All	mg/l	2[2)]
	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn	mg/l	2
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	10
Thallium	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn	mg/l	1

Table continued on following page

Contaminant	Country	Conditions	Industry	Unit	Limit value
Zinc	Belgium	dissolved total	All All	mg/l mg/l	3 7
	France	total	Zn	mg/l	1
	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn	mg/l g/t	1[2)] 30[1) 2)]
	Norway	monthly average	Cu, Ni Zn roasting & H_2SO_4 production Zn leaching plant Zn electrolysis and discarding	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d kg/d	4 5 0.75 5 7.5 30
	Sweden		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	8 0.1
	Spain		All Dissolved metal	mg/l	3
Cd+Zn+Cu+Fe+ Cr+Ni	France		Zn	mg/l	10
Ni+Cr+Cu+As+ Pb	Belgium	dissolved	All	mg/l	8
pH	Norway		Zn leaching	pH	9 - 11
	Spain			pH	5.5 - 9.5
Suspended solids	France		Zn	mg/l	30
	Spain		All	mg/l	80
Hexachloro benzene	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Al (wastewater from off-gas treatment after chlorine refining	mg/l	0.003
Toxicity to fish, as dilution factor T_F	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn		4
AOX	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Al, Pb, Cu, Zn	mg/l	1
COD	France		Zn	mg/l	40
	Germany	qualified random sample or 2 hour mixed sample	Pb, Cu, Zn Al_2O_3 Al smelters Al casting & semi finished	kg/t	1.5 0.5 0.3 0.5
	Spain			mg/l	160

Table II.3: Water pollution - Limit values for discharges into water [tm 026, OSPARCOM 1998]

For Germany: - [1)] additional requirement at a production capacity > 10 t/d
[2)] before mixing with other wastewater,
[3)] at the place of wastewater generation

Contaminant	Industry	Abated release concentration (µg/litre)
Cadmium	Zn, Pb	100
Mercury	Zn, Pb	20

Table 3 (Addendum) - Water pollution. Achievable release levels for new plant using BAT (UK)
[tm 026, OSPARCOM 1998]

	daily average	half hourly average	average of sampling
total dust	10 mg/Nm³	30 mg/Nm³	
organic matter	10 mg C/m³	20 mg C/m³	
CO	50 mg CO/m³	100 mg CO/m³	
gaseous inorganic compounds of chlorine	10 mg HCl/m³	60 mg HCl/m³	
gaseous inorganic compounds of fluorine	1 mg HF/m³	4 mg HF/m³	
SO_2 and SO_3	50 mg SO_2/m³	200 mg SO_2/m³	
NO and NO_2	200 mg NO_2/m³	400 mg NO_2/m³	
∑ Cd, Tl compounds			0.05 mg metal/m³
Hg compounds	0.03 mg Hg/m³	0.05 mg Hg/m³	
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn compounds			0.5 mg metal/m³
∑ PCDD/F			0.1 ng TE/m³

Table II.4: German emission limit values for incineration processes

In general, these values are applicable to all installations or parts of installations where waste is being burned. Hence these limit values are partly being applied for thermal treatment of input material in several branches of secondary production of non-ferrous metals (e.g. lead, precious metals, nickel). If only parts of the input to the installation is classifies as waste, the limit value will be calculated taking into account the present limit values, the limit values for the originate metal production, and the input percentage of waste.