



*Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu
Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej*

**Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla instalacji dla
instalacji do produkcji i obróbki metali żelaznych**

Poradnik pod redakcją Tomasza Szczudło i Sebastiana Burnego

Opracowanie wykonano na zlecenie:

Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska

Wykonawca opracowania:

Europejskie Centrum Doskonalenia Kadr

Zleceniodawca:
Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Finansujący:
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej
ul. Konstruktorska 3a
02-673 Warszawa

**Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla instalacji dla
instalacji do produkcji i obróbki metali żelaznych**

Redakcja:
mgr inż. Tomasz Szczudło
mgr Sebastian Burny

Spis Treści

Spis rysunków	4
Spis tabel	5
1 Wstęp.....	8
2 Instalacje do produkcji surówki lub stali (wytop pierwotny lub wtórny) w tym do odlewnia ciągłego, o zdolności produkcyjnej ponad 2.5 t/h	13
2.1 Wielkie piece	13
2.1.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla procesów wielkopiecowych	13
2.1.2 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	23
2.2 Stalownie konwertorowe	24
2.2.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla stalowni konwertorowych.	26
2.2.2 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	33
2.3 Stalownie elektryczne.....	35
2.3.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla stalowni elektrycznych.	35
2.3.2 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	42
3 Walcowanie gorące o zdolności produkcyjnej powyżej 20 t surowej stali na godzinę ...	44
3.1 Techniki stosowane w kształtowaniu na gorąco.....	45
3.1.1 Piece grzewcze i piece do obróbki cieplnej	45
3.1.2 Usuwanie zgorzeliny	48
3.1.3 Wstępny przerób. Walcowanie kęsisk płaskich i kwadratowych	48
3.1.4 Walcowanie wyrobów płaskich.....	49
3.1.5 Walcowanie wyrobów długich.....	50
3.1.6 Walcowanie rur	52
3.2 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla walcowania na gorąco	55
3.2.1 Emisja do powietrza	56
3.2.2 Transfer odpadów	57
3.2.3 Transfer ścieków	59
3.2.4 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	60
4 Nakładanie metalicznych powłok ochronnych o wielkości wsadu powyżej 2 t surowej stali na godzinę.....	61
4.1 Cynkowanie ogniowe (zanurzeniowe)	61
4.1.1 Techniki stosowane w cynkowaniu ogniowym	61
4.1.2 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla cynkowania ogniowego.	67
4.2 Powlekanie ogniowe ciągle	72
4.2.1 Techniki stosowane w powlekaniiu ogniowym ciągłym	72
4.2.2 Emisje.....	78
4.2.3 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	84

5	Instalacje do odlewania metali żelaznych o zdolności produkcyjnej ponad 20 ton na dobę	85
5.1	Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla żeliwiaków.....	88
5.1.1	Emisje do powietrza	88
5.1.2	Transfer odpadów	107
5.1.3	Uwolnienia i transfery zanieczyszczeń w ściekach.....	110
5.1.4	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	113
6	Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR).....	116
6.1	Bilans zanieczyszczeń dla wielkich pieców działających w ramach hut zintegrowanych.....	117
6.2	Bilans zanieczyszczeń dla stalowni elektrycznych	118
6.3	Bilans zanieczyszczeń dla walcowania na gorąco	119
6.4	Bilans zanieczyszczeń dla cynkowania i ciągłego powlekania	120
6.5	Bilans zanieczyszczeń dla odlewni.....	121
7	Metody określania wielkości uwolnień oraz transferu zanieczyszczeń	122
7.1	Metody obliczeniowe	122
7.1.1	Uwolnienia do powietrza	122
7.1.2	Metody obliczania i szacowania wielkości uwolnień do wody i transferu zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstawania.....	132
7.2	Metodyki pomiarowe określania wielkości uwolnień oraz transferu zanieczyszczeń.	133
7.2.1	Metody określania uwolnień do powietrza	133
7.2.2	Metody określania uwolnień do wody oraz transferów zanieczyszczeń w ściekach, poza miejsce powstawania	136
8	Instrukcja monitorowania uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów, zapewniająca kompletność, spójność i wiarygodność pozyskiwanych danych, zarówno w odniesieniu do emisji zorganizowanej jak i niezorganizowanej, pod kątem wypełniania sprawozdania PRTR	141
9	Przykładowe sprawozdanie PRTR	145

Spis rysunków

Rysunek 1	Piec wglębny	46
Rysunek 2	Piec przepychowy	46
Rysunek 3	Piec pokroczny	47
Rysunek 4	Piec z trzonem obrotowym.....	47
Rysunek 5	Schemat walcowni gorącej taśm (blach taśmowych).....	49
Rysunek 6	Schemat walcowni blach grubych.....	50
Rysunek 7	Schemat walcowni kształtowników	51
Rysunek 9	Walcownia z walcarką trzpieniową.....	53
Rysunek 10	Walcowania z walcarką z automatycznym duo	54
Rysunek 11	Schemat procesu wytapiania żeliwa i obróbki metalurgicznej ciekłego metalu. .	86
Rysunek 12	Schemat procesu wytapiania stali na odlewy i obróbki metalurgicznej ciekłego metalu	87

Spis tabel

Tabela 1 Rodzaje działalności z zakresu produkcji i przetwórstwa żelaza i stali objęte zakresem rozporządzenia PRTR	9
Tabela 2 Zanieczyszczenia powietrza, dla których brak jest metod określania wielkości uwolnień, uznanych na poziomie międzynarodowym	12
Tabela 3 Zanieczyszczenia powietrza charakterystyczne dla nagrzewnic dmuchu wielkopieczowego wraz z występującymi w zakładach europejskich poziomami emisji.....	15
Tabela 4 Przykład danych monitoringowych emisji niektórych zanieczyszczeń z nagrzewnic dmuchu wielkopieczowego.....	16
Tabela 5. Typowy skład surowego gazu wielkopieczowego	17
Tabela 6 Typowy skład oczyszczonego gazu wielkopieczowego	18
Tabela 7 Zanieczyszczenia z hali lejniczej.....	19
Tabela 8 Odpady powstające w związku z funkcjonowaniem wielkich pieców wraz z metodami ich zagospodarowania oraz określania ilości.	20
Tabela 9 Zawartość zanieczyszczeń w wodzie wykorzystywanej do oczyszczania gazu wielkopieczowego przed jej oczyszczeniem.....	21
Tabela 10 Współczynniki emisji oraz stężenia zanieczyszczeń w ściekach z granulacji żużla wielkopieczowego	22
Tabela 11 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza	23
Tabela 12 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających w procesie wielkopieczowym.	24
Tabela 13 Rodzaje zanieczyszczeń i wielkości emisji do powietrza z konwertora tlenowego z tłumionym spalaniem.	28
Tabela 14 Emisje do powietrza ze stalowni konwertorowej.....	29
Tabela 15 Odpady powstające w stalowniach konwertorowych.	31
Tabela 16 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w stalowniach konwertorowych.....	32
Tabela 17 Zanieczyszczenia w ściekach ze stalowni konwertorowej.....	33
Tabela 18 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza ze stalowni konwertorowych.	33
Tabela 19 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających w stalowniach konwertorowych.....	34
Tabela 20 Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza z elektrycznego pieca łukowego wraz z przykładami osiągniętych poziomów emisji.....	36
Tabela 21 Zanieczyszczenia charakterystyczne dla pozapiecowej obróbki stali.	38
Tabela 22. Odpady wytwarzane podczas produkcji stali w piecach łukowych	39
Tabela 23 Odpady powstające w stalowniach elektrycznych.	39
Tabela 24 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w stalowniach elektrycznych	40
Tabela 25. Zanieczyszczenia w ściekach ze stalowni elektrycznych.....	41
Tabela 26 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza ze stalowni elektrycznych.....	42
Tabela 27 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających w stalowniach elektrycznych.	43

Tabela 28 Przegląd strumienia masy dla walcowania na gorąco	56
Tabela 29 Źródła uwolnień do atmosfery w czasie walcowania na gorąco	57
Tabela 30 Wykaz odpadów technologicznych oraz sposób ich zagospodarowania	57
Tabela 31 Ilości odpadów w walcowniach.	58
Tabela 33 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z walcowania na gorąco.....	60
Tabela 34 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających podczas walcowania na gorąco	60
Tabela 35 Przebieg procesu w typowej ocynkowni	62
Tabela 36 Przegląd strumienia masy dla cynkowania ogniowego.....	68
Tabela 37 Przykładowe godzinowe wielkości emisji dla cynkowni o wydajności 4 Mg wsadu na godzinę (bez instalacji pomocniczych).....	69
Tabela 38 Przykładowe roczne wielkości emisji dla cynkowni o wydajności 8 Mg wsadu na godzinę (bez instalacji pomocniczych)	70
Tabela 39 Odpady wytwarzane w ocynkowniach w Polsce oraz zakres wielkości ich powstawania w kg/Mg wsadu.	71
Tabela 40 Przegląd strumienia masy dla linii ciągłego powlekania	79
Tabela 41 Wielkość przykładowej maksymalnej emisji zanieczyszczeń.	80
Tabela 42 Przykładowe maksymalne i średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach.....	81
Tabela 43 Odpady powstające w procesie cynkowania	82
Tabela 44 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów.	83
Tabela 45 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z cynkowania i ciągłego powlekania.....	84
Tabela 46 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków z cynkowania i ciągłego powlekania.	84
Tabela 47 Wartości emisji pyłu w surowym gazie żeliwiakowym z różnych rodzajów pieców	90
Tabela 48 Skład pyłu żeliwiakowego.....	90
Tabela 49 Przykładowy skład niedopalonych gazów odlotowych.....	91
Tabela 50 Emisja z żeliwiaków z gorącym i zimnym dmuchem, pracujących z różnymi systemami odpylającymi; dane przeliczone dla 11% O ₂	92
Tabela 51 Charakterystyka pieców indukcyjnych	93
Tabela 52 Poziom emisji pyłu i rozkład ziarnowy pyłu zawieszzonego PM z pieca indukcyjnego	93
Tabela 53 Skład chemiczny pyłów emitowanych z pieca indukcyjnego	94
Tabela 54 Typowe wartości emisji dla pieców indukcyjnych pracujących w odlewni z uwzględnieniem urządzeń oczyszczających.	94
Tabela 55 Charakterystyka pieców obrotowych	95
Tabela 56 Skład chemiczny pyłów emitowanych z pieca indukcyjnego	95
Tabela 57 Emisje do powietrza z pieca obrotowego do wytapiania żeliwa.....	96
Tabela 58 Charakterystyka elektrycznych pieców łukowych.	98
Tabela 59 Skład chemiczny pyłu z elektrycznych pieców łukowych pracujących w odlewniach staliwa.	98
Tabela 60 Typowe wartości poziomów emisji z elektrycznych pieców łukowych.	99
Tabela 61 Emisje z różnych technologii wykonywania form i rdzeni.	100
Tabela 62 Współczynniki emisji dla procesu wykonywania form	102
Tabela 63 Współczynniki emisji dla procesu wykonywania rdzeni	102

Tabela 64 Emisje podczas operacji zalewania, wybijania i chłodzenia	103
Tabela 65 Współczynniki emisji przy odlewaniu żeliwa do form z mas z żywicą utwardzaną	105
Tabela 66 Wskaźniki emisji pyłu	106
Tabela 67 Odpady wytwarzane w operacjach odlewania.	107
Tabela 68 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w odlewniach żeliwa i staliwa.	109
Tabela 69 Rodzaje zanieczyszczeń w ściekach pochodzących z odlewni.	110
Tabela 70 Zanieczyszczenia występujące w ściekach pochodzących z mokrego odpylania żeliwiaków.	112
Tabela 71 Parametry ścieków jednej z krajowych odlewni	113
Tabela 72 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z operacji odlewania.	113
Tabela 73 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z procesów wytwarzanie form i rdzeni	114
Tabela 74 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z procesów odlewania, chłodzenia i wybijania form.....	115
Tabela 75 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków z instalacji odlewniczych....	115
Tabela 76 Wskaźniki emisji charakteryzujące cały proces wytopu w wielkich piecach od załadunku do etapu odlewania ciekłego metalu.	123
Tabela 77 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla wielkich pieców uwzględniające zastosowaną technologię – odzysk ciepła.	124
Tabela 78 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla wielkich pieców uwzględniające zastosowaną technologię – elektrofiltr	125
Tabela 79 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla wielkich pieców uwzględniające zastosowaną technologię – filtr tkaninowy o średniej sprawności.	126
Tabela 80 Wskaźniki emisji CO, NO _x i SO _x z procesu spalania z nagrzewnic dmuchu wielkopieczowego.....	126
Tabela 81 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla stalowni konwertorowej w średnim wieku zaopatrzonej w elektrofiltr i mokrą płuczkę oraz limitowany wychwyty emisji wtórnej pyłu.	127
Tabela 82 Wskaźniki emisji dla stalowni konwertorowej wyposażonej w elektrofiltr.....	128
Tabela 83 Uśrednione wskaźniki emisji charakterystyczne dla elektrycznych pieców łukowych.	129
Tabela 84 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla elektrycznych pieców łukowych wyposażonych w elektrofiltr.	130
Tabela 85 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla elektrycznych pieców łukowych wyposażonych w filtr tkaninowy.	131
Tabela 86 Metody określania uwolnień do powietrza	133
Tabela 86 Metody określania uwolnień do wody oraz transferów zanieczyszczeń w ściekach, poza miejsce powstawania	136

1 Wstęp

Rozporządzenie WE Nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniającego dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE (Dz. Urz. UE L 33 z 04.02.2006), zwanego dalej rozporządzeniem PRTR, nakłada na operatorów szeregu instalacji przemysłowych obowiązek corocznego przekazywania właściwym organom administracji, informacji nt. uwolnień i transferu zanieczyszczeń, które powstają w związku z funkcjonowaniem tychże instalacji.

Zgodnie z art. 5 rozporządzenia PRTR operatorzy zakładów, którzy prowadzą przynajmniej jeden rodzaj działalności spośród określonych w załączniku I do tego rozporządzenia, mają obowiązek podawania określonych informacji, jeśli zostaną przekroczone obowiązkowe progi wydajności przedstawione w załączniku I, oraz progi uwolnienia określone w załączniku II rozporządzenia (kolumny 1a, 1b i 1c). Obowiązek raportowania dotyczy również przypadków, gdy dochodzi do transferu odpadów (ponad 2 tony odpadów niebezpiecznych lub 2000 ton odpadów innych niż niebezpieczne) i zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejscem powstawania (przekroczenie wartości progowych podanych w załączniku II (kolumna 1b)).

Niniejszy poradnik ma za zadanie ułatwić prowadzącym instalacje do produkcji i przetwórstwa żelaza i stali wypełnienie tego obowiązku.

Należy tu podkreślić, że poradnik ten nie stanowi prawa a jest jedynie zbiorem wytycznych oraz zawiera informacje dotyczące danej branży. Mają one usprawnić proces przygotowywania sprawozdań na potrzeby PRTR. Podawane w nim propozycje metod obliczania emisji zanieczyszczeń mają charakter instruktażowy i nie powinny być stosowane wprost bez uwzględnienia specyfiki danej instalacji przemysłowej.

Zakres obowiązywania rozporządzenia PRTR obejmuje 65 rodzajów działalności w tym produkcję i przetwórstwo żelaza i stali w podziale na następując procesy:

Tabela 1 Rodzaje działalności z zakresu produkcji i przetwórstwa żelaza i stali objęte zakresem rozporządzenia PRTR

Nr z załącznika I rozp. PRTR	Rodzaj działalności	Próg wydajności
2a	Instalacje do prażenia lub spiekania rud metali	-
2b	Instalacje do produkcji surówki lub stali (wytop pierwotny lub wtórny), w tym do odlewnia ciągłego	Zdolność produkcyjna 2.5 t/h
2c	Instalacje do obróbki metali żelaznych	
	(i) Walcowanie gorące	Zdolność produkcyjna 20 t surowej stali na godzinę
	(ii) Kuźnie z młotami	Energia młota 50 kJ, stosowana moc cieplna 20 MW
	(iii) Nakładanie metalicznych powłok ochronnych	Wielkość wsadu 2 t surowej stali na godzinę
2d	Odlewanie metali żelaznych	Zdolność produkcyjna 20 t/d

Zakres poradnika obejmuje wyłącznie instalacje należące do działalności 2b, 2c (i) i (iii) oraz 2d wymienione w załączniku I do rozporządzenia WE Nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń.

Pominięcie instalacji do prażenia lub spiekania rud metali oraz kuźni z młotami wiąże się z niewielką ilością tego typu instalacji funkcjonujących na terenie kraju.

W przypadku produkcji i przetwórstwa żelaza i stali zakres obowiązywania rozporządzenia PRTR pokrywa się dokładnie z zakresem obowiązywania dyrektywy 2008/1/WE z dnia 15 stycznia 2008 r. dotyczącej zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (IPPC). Dlatego też na potrzeby poradnika dokonano identyfikacji uwolnień na podstawie pozwoleń zintegrowanych oraz dopuszczonych do udostępniania wniosków o wydanie pozwolenia zintegrowanego. Ponadto źródłem informacji były Dokumenty Referencyjne BAT dla produkcji żelaza i stali, przetwórstwa żelaza i stali oraz generalnych zasad monitoringu oraz fachowa literatura branżowa.

Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla instalacji do produkcji i przetwórstwa metali żelaznych zawiera informacje dotyczące wszystkich wyżej wymienionych procesów, pod kątem:

- Identyfikacji źródeł uwalniania zanieczyszczeń oraz transferu zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów poza miejsce wytworzenia,
- Typowych dla poszczególnych rodzajów działalności zanieczyszczeń, których dotyczy obowiązek raportowania,
- Metodyki określania wielkości uwolnień.

Identyfikacja źródeł uwalniania powinna stanowić pierwszy krok podczas przygotowywania sprawozdania PRTR, gdyż pozwoli stwierdzić, czy zakład w ogóle podlega obowiązkowi raportowania, a jeżeli tak, to czy obowiązek ten dotyczy całego zakładu czy tylko wybranych instalacji. Na terenie zakładu może być kilka instalacji, z czego nie wszystkie muszą podlegać rozporządzeniu PRTR (spełniać założenia z załącznika nr I do rozporządzenia PRTR), a zatem zanieczyszczenia powstające w tych instalacjach nie będą wymagały sprawozdawania.

Podczas identyfikacji źródeł uwolnień z terenu zakładu należy pamiętać, że w sytuacji, gdy jeden operator prowadzi kilka przedsięwzięć w ramach tego samego rodzaju działalności z załącznika I, w tym samym zakładzie, w tym samym miejscu, parametry tych przedsięwzięć sumują się. Zdolności produkcyjne poszczególnych przedsięwzięć należy zsumować na poziomie rodzajów działalności z załącznika I.

Przedmiotowy poradnik przy każdym z opisanych w nim procesów produkcji oraz przetwórstwa żelaza i stali zawiera orientacyjną listę zanieczyszczeń typowych dla poszczególnych rodzajów działalności. Wykaz⁷ substancji został przygotowany w oparciu o Wytyczne Komisji Europejskiej dotyczące wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i transferu zanieczyszczeń, a także dokumenty referencyjne BAT oraz wnioski i wydane dla zakładów z branży pozwolenia zintegrowane. Należy przy tym pamiętać, że powinny być uwzględnione wszystkie zanieczyszczenia wymienione w załączniku II, które są związane z procesami prowadzonymi w danym zakładzie i w związku z tym mogą wystąpić w uwolnieniach z tego zakładu i transferach ścieków poza miejsce powstawania. To

⁷ Jest to wykaz orientacyjny a rodzaje substancji uwalnianych z poszczególnych instalacji mogą się nieznacznie różnić od tych zamieszczonych w poradniku. W większości przypadków do określenia czy dane zanieczyszczenie jest uwalniane w ilości przekraczającej wartość progową wystarczają badania prawdopodobieństwa.

ograniczenie nie dotyczy tylko substancji limitowanych w pozwoleniach emisyjnych dla zakładu (pozwolenie zintegrowane czy pozwolenie wodnoprawne).

Zgłoszeń uwolnień i transferów dokonuje się na podstawie pomiarów, obliczeń lub szacowania uwolnień (oznaczanych odpowiednio jako M, C i E).

W poradniku przedstawione zostały znormalizowane metodyki pomiarowe (M) przypisane do konkretnych procesów i emitowanych zanieczyszczeń, jak również propozycje metod obliczeniowych (C) opartych na wskaźnikach emisji. Metody szacunkowe (E) są używane, gdy wielkości uwolnień są określane w oparciu o pewne założenia lub opinie ekspertów, w razie braku uznanych metodyk szacowania emisji lub wytycznych dobrej praktyki. Szacowanie jest stosowane w praktyce dość rzadko np. w odniesieniu do uwolnień przypadkowych.

Klasyfikacja metod monitorowania zgodnie z PRTR opiera się na dwóch rodzajach stosowanych metodyk:

- Metodykach uznanych na poziomie międzynarodowym,
- Metodach równoważnych, innych niż metodyki uznane na poziomie międzynarodowym.

Zgodnie z Wytycznymi Komisji Europejskiej dotyczącymi wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i transferu zanieczyszczeń stosowanie metod równoważnych jest dozwolone, ale tylko pod pewnymi warunkami:

- Prowadzący instalację używa jednej lub kilku metod pomiarowych, obliczeniowych lub szacowania, już określonych przez właściwy organ w licencji lub pozwoleniu dla danego zakładu (podawany kod metody: **PER**),
- Dla danego zanieczyszczenia i zakładu została określona (krajowa lub regionalna), wiążąca na mocy aktu prawnego metoda pomiaru, obliczania lub szacowania, (podawany kod metody: **NRB**),
- Prowadzący instalację wykazał, że stosowana alternatywna metoda pomiaru jest odpowiednikiem istniejących znormalizowanych metod pomiarowych wg CEN/ISO (podawany kod metody: **ALT**),
- Prowadzący instalację używa metody równoważnej i wykazał jej skuteczność za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), zgodnie z normą ISO 17025 i publikacją ISO Guide 33 wraz z akceptacją ze strony właściwego organu (podawany kod metody: **CRM**),

- Stosowaną metodyką jest metoda bilansu masy, która została zatwierdzona przez właściwy organ (podawany kod metody: **MAB**),
- Stosowaną metodyką jest ogólnoeuropejska właściwa dla branży metoda obliczeniowa opracowana przez rzeczoznawców technicznych, która została dostarczona do: Komisji Europejskiej (env-eper@ec.europa.eu/env-prtr@ec.europa.eu), Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska (eper@eea.eu.int/prtr@eea.eu.int) oraz do odpowiednich organizacji międzynarodowych (np. IPCC: www.ipcc-nggip.iges.or.jp/mail; EKG ONZ/EMEP: <http://tfeip-secretariat.org/unece.htm>). Metodyka ta może być stosowana, jeżeli nie została odrzucona przez organizację międzynarodową (podawany kod metody: **SSC**).

Inne metodyki mogą być stosowane tylko wtedy, jeżeli metodyki uznane na poziomie międzynarodowym lub metodyki równoważne nie są dostępne (podawany kod metody: **OTH**).

Należy zwrócić uwagę, że dla substancji wymienionych w tabeli 2 brak jest, w chwili obecnej, metod uznanych na poziomie międzynarodowym. Dlatego też, jeżeli operator instalacji wykonuje pomiary emisji do powietrza którejs z przedmiotowych substancji na podstawie własnej metodyki, to w sprawozdaniu PRTR należy oznaczyć ją kodem OTH. Ponadto operator instalacji może być zostać zobowiązany w decyzji administracyjnej regulującej kwestie korzystania ze środowiska (np. w pozwoleniu zintegrowanym) do wykonywania okresowych pomiarów emisji tych substancji (wszystkich poza N₂O i SF₆). W takim przypadku w sprawozdaniu PRTR metodę należy oznaczyć kodem PER.

Tabela 2 Zanieczyszczenia powietrza, dla których brak jest metod określania wielkości uwolnień, uznanych na poziomie międzynarodowym

Lp.	Nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	Nazwa substancji
1	1	metan (CH ₄),
2	5	podtlenek azotu (N ₂ O),
3	6	amoniak (NH ₃),
4	10	sześciofluorek siarki (SF ₆),
5	24	cynk i jego związki (jako Zn),
6	57	trichloroetylen,
7	86	pył zawieszony (PM 10)

2 Instalacje do produkcji surówki lub stali (wytop pierwotny lub wtórny) w tym do odlewnia ciągłego, o zdolności produkcyjnej ponad 2.5 t/h

Model wytapiania i odlewania stali obejmuje roztopianie wsadu i odfosforowanie kąpieli w piecach stalowniczych (konwertorach lub elektrycznych piecach łukowych), dalszą obróbkę ciekłej stali poza piecami w specjalnych urządzeniach (zwaną obróbką pozapiecową lub kadziową) i odlewanie stali metodą ciągłą.

Obecnie w świecie dominują dwa sposoby wytwarzania stali. Pierwszy sposób wytwarzania realizowany jest w hutach zintegrowanych wytwarzających surówkę żelaza w wielkich piecach i przerabiających ją na stal w konwertorach tlenowych z udziałem złomu stalowego. Druga metoda wytwarzania stali realizowana jest w procesie elektrycznym w stalowniach elektrycznych wyposażonych w piece łukowe.

2.1 Wielkie piece

Wielki piec jest układem zamkniętym, do którego w sposób ciągły przez gardziel pieca za pomocą układu zasypowego, który równocześnie zapobiega ucieczce gazu wielkopiecowego, są ładowane materiały żelazonośne (kawałkowa ruda żelaza, spiek i/lub pelety), dodatki (materiały żuzłotwórcze takie jak kamień wapienny) oraz środki redukujące (koks).

Podstawowym składnikiem wsadu wielkopiecowego jest spiek żelaza wytwarzany w spiekalniach rud hut zintegrowanych. Jako uzupełnienie wsadu stosuje się również bogate w żelazo grudki i rudy kawałkowe oraz kamień wapienny i dolomit jako składniki żuzłotwórcze. Wielkie piece, niebędące w strukturze hut zintegrowanych pracują wyłącznie na grudkach żelaza i rudach surowych.

Główne operacje w procesie wytopu surówki żelaza to ładowanie surowców (wsadu), wytwarzanie gorącego dmuchu, proces wielkopiecowy, bezpośrednie podawanie środków redukujących, spust, przetwarzanie żuzła.

2.1.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla procesów wielkopiecowych

Oddziaływania wielkich pieców na poszczególne komponenty środowiska przedstawiają się w następujący sposób:

Emisje do powietrza

- spaliny z nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego,
- emisje z operacji ładowania,
- gaz wielkopiecowy (jako emisja pośrednia),
- emisje z hali lejniczej,
- emisje z procesu przetwarzania żużlu.

Strumienie odpadów

- pył z procesu spustu,
- pył i szlam z oczyszczania gazu BF,
- żużel z wielkiego pieca.

Ścieki

- woda nadmiarowa z odpylania gazu BF,
- ścieki z procesu granulacji żużlu,
- zrzuty z obiegów wody chłodzącej.

2.1.1.1 Emisja do powietrza

2.1.1.1.1 Emisje spalin z nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego⁸

Nagrzewnice dmuchu wielkopiecowego są zwykle opalane gazem wielkopiecowym (BF), często w połączeniu z gazem koksowniczym (COG) i/lub gazem ziemnym.

Strumień gazów spalinowych z nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego przypadających na jeden wielki piec wynosi około 100 000 - 500 000 Nm³/godz. Emisje SO₂ mieszczą się w zakresie od 1,6 do 154 g/t wyprodukowanej ciekłej stali co odpowiada stężeniom od 4 do 154 mg/Nm³, gdy nagrzewnice są opalane wzbogaconym gazem BF. W przypadku mieszaniny gazu BF i nieodsiarczonego COG współczynnik emisji może wynosić do 400 g SO₂/t ciekłej stali, a stężenie SO₂ w spalinach od 267 do 1000 mg/Nm³.

Nagrzewnice dmuchu wielkopiecowego są głównym źródłem emisji NO_x, które powstają w wyniku oddziaływania wysokich temperatur w nagrzewnicy. Emisje mieszczą się w zakresie od 6 do 173 g/t wyprodukowanej ciekłej stali. Stężenia emisji mogą zmieniać się od 19 do 115 mg/Nm³.

Emisje pyłu z nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego ogółem są mniejsze od 12 mg/Nm³. Jest to równoważne w przybliżeniu 0,4 - 18 g/t ciekłej stali.

⁸ Podane poziomy emisji są zgodne z ostatnim draftem dokumentu referencyjnego BAT dla produkcji żelaza i stali opublikowanym w czerwcu 2011 r.

Emisje CO są znaczne w przypadku występowania wewnętrznych komór. Trudne do uniknięcia pęknięcia w obmurowaniu z cegły ogniotrwalej oznaczają, że gaz wielkopieczowy może przedostać się bez spalania do spalin i może być emitowany w stężeniach do 2891 mg CO/Nm³, co jest równoważne 2700 g CO/t ciekłej stali. W przypadku zewnętrznych komór spalania ze sterowanym procesem spalania stężenie wynosi poniżej 50 mg CO/Nm³.

W tabeli 3 przedstawiono zanieczyszczenia powietrza powstające w związku z funkcjonowaniem nagrzewnic dmuchu wielkopieczowego wraz z zakresami stężeń uzyskiwanymi na europejskich instalacjach tego typu.

Tabela 3 Zanieczyszczenia powietrza charakterystyczne dla nagrzewnic dmuchu wielkopieczowego wraz z występującymi w zakładach europejskich poziomami emisji.

Zanieczyszczenie	Zakres osiągniętych stężeń [mg/Nm³] (średnie roczne)
Pył	<0.1 – 12
CO	4,11 – 2891
NO _x	19 – 115
SO _x	4 – 154
Hg	0.003
Cd, Tl	0.0057 *
Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V	0.24 *
HF	<0.08
HCl	3 *
PCDD/F	0.002 – 0.004 (ng/Nm ³)
* wartości odnoszą się do poziomów maksymalnych	

W tabeli 4 zestawiono zmierzone w krajowych zakładach wielkości emisji niektórych zanieczyszczeń emitowanych z nagrzewnic.

Tabela 4 Przykład danych monitoringowych emisji niektórych zanieczyszczeń z nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego.

Zanieczyszczenie	Emisje do powietrza [kg/h]	
	Emisja max. [kg/h]	Emisja śred. [kg/h]
Pył zawieszony	0,265	0,0885
SO ₂	1,26	0,99
NO ₂	6,775	2,255
HF	0,0046	0,0016
HCN	0,00205	0,00074

2.1.1.1.2 Emisje z operacji ładowania i transportu

Ze względu na to, że ciśnienie w piecu jest wyższe niż ciśnienie atmosferyczne, stosuje się uszczelniony system ładowania oparty na ładowaniu „stożkowym” lub „bezzożkowym”.

Wszystkie składniki występujące w gazie wielkopiecowym mogą być emitowane w tym miejscu, jednakże głównymi składnikami są tlenek węgla i pył. W przypadku, gdy stosuje się nowoczesne systemy polegające na odzysku gazu, możliwe jest uzyskanie znacznie niższych emisji pochodzących z procesów zasypywania i transportu.

2.1.1.1.3 Gaz wielkopiecowy

Gaz wielkopiecowy wychodzący z wielkiego pieca zawiera różne zanieczyszczenia głównie tlenki żelaza, metale ciężkie oraz węgiel, ale również tlenek i dwutlenek węgla, wodór, opary cynku, związki siarki, amoniak, związki cyjanku, węglowodory i węglowodory aromatyczne. Emisja surowego gazu może zachodzić przez powietrzny zawór upustowy, zarówno przy zakłóceniach pracy wielkiego pieca, jak również przy normalnej pracy, np. podczas mokrego oczyszczania gazu wielkopiecowego.

Gaz wielkopiecowy jest wychwytywany, oczyszczany i ponownie wykorzystywany jako paliwo w przy wytwarzaniu dmuchu w nagrzewnicach lub opalaniu baterii koksowniczych, dlatego też nie ma on większego wpływu na zanieczyszczenie powietrza. Tym niemniej może dochodzić do sytuacji, że nadmiar niewykorzystanego gazu wielkopiecowego spalany jest w pochodniach, czemu towarzyszy emisja pyłu oraz fluorowodoru HF.

Zawartość pyłu w surowym gazie wielkopiecowym różni się znacznie w zależności od zakładu i zależy również w dużym stopniu od warunków procesu, wahając się od 5,5 do 40 kg/t produkowanej ciekłej stali, natomiast po oczyszczeniu gaz zawiera zwykle mniej niż 10 mg/Nm³ pyłu.

W tabeli 5 przedstawiono zestawienie typowych komponentów gazu wielkopieczowego oraz poziomy emisji charakterystyczne dla gazu surowego (przed oczyszczeniem).

Tabela 5. Typowy skład surowego gazu wielkopieczowego

Składniki gazu wielkopieczowego	Wartość	Jednostka	Właściwy współczynnik	Jednostka
Produkcja gazu BF	1,0 – 7,0	[$1 \cdot 10^5$ Nm ³ /godz.	1200-2000	[Nm ³ /t ciekłego metalu]
Pył	3500-30000	[mg/Nm ³]	7000-40000	[g/t ciekłego metalu]
Węglowodory (C _x H _y)	67-250	[mg/Nm ³]	130-330	[g/t ciekłego metalu]
Związki cyjanku (jako CN ⁻)	0,26-1,0*	[mg/Nm ³]	0,5-1,3	[g/t ciekłego metalu]
Amoniak (NH ₃)	10-40	[mg/Nm ³]	20-50	[g/t ciekłego metalu]
Metale ciężkie	niedostępne	[mg/Nm ³]	niedostępne	[g/t ciekłego metalu]
WWA**				[g/t ciekłego metalu]
Benzo(a)piren	0,08-0,28	[mg/Nm ³]	0,15-0,36	
Fluoranten	0,15-0,56	[mg/Nm ³]	0,30-0,72	
Tlenek węgla (CO)	20-28	[obj.%]	300-700	[kg/t ciekłego metalu]
Dwutlenek węgla (CO ₂)	17-25	[obj.%]	400-900	[kg/t ciekłego metalu]
Wodór (H ₂)	1-5	[obj.%]	1-7,5	[kg/t ciekłego metalu]
* emisje w trakcie wydmuchu mogą być znacznie wyższe				
** wiele innych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest również obecnych w gazie wielkopieczowym				

Proces oczyszczania gazu BF zwykle składa się z wstępnego usuwania większych cząstek, a następnie z mokrego odpylania mającego na celu usunięcie drobnych cząstek (i metali ciężkich), SO₂ oraz związków cyjanku. Podczas dwóch etapów oczyszczania gazu BF zarówno pył, jak również związane z nim związki, takie jak większość metali ciężkich i WWA są usuwane z wysoką skutecznością. W tabeli 6 przedstawiono typowy skład oczyszczonego gazu wielkopieczowego.

Tabela 6 Typowy skład oczyszczonego gazu wielkopiecowego

Oczyszczone składniki gazu wielkopiecowego	Stężenie	Jednostka	Współczynnik	Jednostka
Produkcja gazu BF	1,0-7,0	1·10 ⁵ Nm ³ /godz	1200-2000	[Nm ³ /t ciekłego metalu]
Pył	1-10	[mg/Nm ³]	1-20	[g/t ciekłego metalu]
Węglowodory (C _x H _y)	niedostępne	[mg/Nm ³]	niedostępne	[g/t ciekłego metalu]
H ₂ S	14	[mg/Nm ³]	17-26	[g/t ciekłego metalu]
Związki cyjanku (jako CN ⁻)	niedostępne	[mg/Nm ³]	niedostępne	[g/t ciekłego metalu]
Amoniak (NH ₃)	niedostępne	[mg/Nm ³]	niedostępne	[g/t ciekłego metalu]
Metale ciężkie				
Mn	0,10-0,29	[mg/Nm ³]	0,22-0,37	[g/t ciekłego metalu]
Pb	0,01-0,05	[mg/Nm ³]	0,02-0,07	
Zn	0,03-0,17	[mg/Nm ³]	0,07-0,22	
Tlenek węgla (CO)	20-28	[obj.%]	300-700	[kg/t ciekłego metalu]
Dwutlenek węgla (CO ₂)	17-25	[obj.%]	400-900	[kg/t ciekłego metalu]
Wodór (H ₂)	1-5	[obj.%]	1-7,5	[kg/t ciekłego metalu]

W Unii Europejskiej najpowszechniej stosowaną technologią w drugim etapie oczyszczania gazu wielkopiecowego jest mokre odpylanie, podczas którego powstaje strumień zanieczyszczonych ścieków, zawierający zawiesinę (np. węgla i metali ciężkich), związki cyjanku, związki azotu itp. Oddzielony pył stwarza problem z odpadami ze względu na metale ciężkie, a w szczególności cynk. Podczas gdy pył gruboziarnisty jest zawracany do spiekalni, szlam z mokrego odpylania jest zwykle odwadniany i albo zawracany do spiekalni (zwykle poprzez hydrocyklon), albo wykorzystywany do wyrównywania powierzchni terenu.

2.1.1.1.4 Emisje z hali lejniczej

Zanieczyszczenia powietrza powstają na hali lejniczej głównie przy kontakcie żuźla i surówki z tlenem z otoczenia. Emisje pyłu w sytuacjach gdy nie zastosowano urządzeń odpylających, wynoszą od 400 do 1500 g/t wyprodukowanej ciekłej stali. Emisje pyłu zależą od zastosowanych technologii ich obniżania i skuteczności odpylania. W wielu przypadkach stosowane są filtry workowe uzyskujące skuteczność odpylania na poziomie mniejszym

od 10 mg pyłu/Nm³. Współczynniki emisji pyłów zmieniają się od 0,5 do 45 g/t surówki, przy średniej wynoszącej 32 g pyłu/t surówki. Ponadto pewne ilości SO₂ są emitowane w procesie odlewania, z płynnego żużla i surówki – zgodnie z danymi Eurofer z 2007 r., przedział ten wynosi od 7 do 195 g/t surówki. Emisje z hali lejniczej to również metale ciężkie, z których szczególnie istotne jest żelazo.

W tabeli 7 przedstawiono zestawienie zanieczyszczeń powstających w hali lejniczej wraz z poziomami emisji uzyskiwanymi na instalacjach w UE⁹.

Tabela 7 Zanieczyszczenia z hali lejniczej.

Zanieczyszczenia	Emisja max.	Emisja min.	Jednostki
Pył	41,95	0,42	[g/t ciekłego metalu]
SO ₂	193,80	7,34	[g/t ciekłego metalu]
NO _x	2,08	2,08	[g/t ciekłego metalu]
CO	35,63	21,52	[g/t ciekłego metalu]
Cr	10,41	2,76	[mg/t ciekłego metalu]
Mn	53,02	45,12	[mg/t ciekłego metalu]
Ni	10,61	1,99	[mg/t ciekłego metalu]
Pb	24,33	2,19	[mg/t ciekłego metalu]
Zn	12,9	3,81	[mg/t ciekłego metalu]
Hg	200,3	55,50	[µg/t ciekłego metalu]
As	299,8	205,69	[µg/t ciekłego metalu]
Cd	223,3	65,3	[µg/t ciekłego metalu]

2.1.1.1.5 Emisje z procesów przetwarzania żużla

W przypadku chłodzenia płynnego żużla następuje emisja rozproszonego H₂S oraz SO₂, która może się znacząco zmieniać w zależności od zastosowanych procesów utylizacji. Emisje mogą się różnić znacznie między zakładami, między cyklami przerobu żużla oraz w obrębie jednego cyklu. Dlatego też istnieje szeroki zakres dostępnych współczynników emisji, które w przypadku granulacji żużla wynoszą od 1 do 320 g H₂S/t ciekłej stali i od 1 do 150 g SO₂/t ciekłej stali. Jeżeli żużel nie jest wystawiony na działanie wody, lecz jest chłodzony powietrzem, występują nieznaczne, ale długotrwałe emisje, głównie SO₂.

2.1.1.2 Transfer odpadów

Funkcjonowanie wielkich pieców wiąże się z powstawaniem odpadów technologicznych takich jak pył i szlam wielkopiecowy, skrzepy surówkowe czy odsiew koksu i spieku. Ponadto remonty wyłożenia ogniotrwałego generują odpady w postaci materiałów ogniotrwałych.

⁹ [200, Commission 2001] [244, Plickert 2007] [346, Eurofer 2007].

2.1.1.2.1 Pył z odlewania

Pył powstający na hali lejniczej po oddzieleniu na urządzeniach odpylających jest zazwyczaj przenoszony do linii spiekalniczej. W zależności od zastosowanych urządzeń z hali spiekalniczej można odciągnąć od 0,6 do 5,1 kg pyłu na tonę ciekłego metalu.

2.1.1.2.2 Pył i szlam z oczyszczania gazu wielkopieczowego

W przypadku gdy gaz wielkopieczowy jest oczyszczany dwuetapowo, najpierw przez wychwycenie większych cząstek w cyklonach, a następnie drobnych cząstek w płuczce wodnej, powstają odpady w postaci suchego pyłu i szlamu w ilościach odpowiednio 3,5 – 18 kg/t ciekłego metalu oraz 2 – 22 kg/t ciekłego metalu. Pył jest z reguły zawracany do linii spiekalniczej, natomiast szlam z uwagi na wysoką zawartość cynku i ołowiu może być jedynie częściowo wykorzystywany w procesie spiekania.

2.1.1.2.3 Żużel wielkopieczowy

Ilość żużla powstającego w wielkich piecach różni się w zależności od rodzaju użytych surowców i mieści się w zakresie od 175 do 350 kg/t ciekłego metalu. Żużel jest najczęściej składowany lub przekazywany podmiotom zewnętrznym i wykorzystywany np. do produkcji cementu.

W tabeli poniżej zestawiono odpady powstające w technologii wielkich pieców wraz z metodami określania ich ilości i metod dalszego zagospodarowania.

Tabela 8 Odpady powstające w związku z funkcjonowaniem wielkich pieców wraz z metodami ich zagospodarowania oraz określania ilości.

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Żużle z procesów wytapiania	10 02 01	R	M	Ważenie
Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 07	10 02 08	D	M	Ważenie
Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 03	10 02 14	R	M	Ważenie
Inne nie wymienione odpady	10 02 99	R	M	Ważenie
Mineralne oleje hydrauliczne nie zawierające związków chlorowcoorganicznych	13 02 05*	R	M	Ważenie
Oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory i nośniki ciepła zawierające PCB	13 03 01*	D	M	Ważenie
Mineralne oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory oraz nośniki ciepła nie zawierające związków chlorowcoorganicznych	13 03 07*	R	M	Ważenie
Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	16 11 04	R	M	Ważenie

2.1.1.3 Uwolnienia i transfer zanieczyszczeń w ściekach

Woda w procesie wielkopiecowym jest zużywana w znacznych ilościach do oczyszczania gazu wielkopiecowego, co powoduje jej zanieczyszczenie związkami takimi, jak cynk, ołów, cyjanki, sole zasadowe oraz amoniak i fenole. Zawartość zanieczyszczeń w wodzie wykorzystywanej do oczyszczania gazu wielkopiecowego przedstawia tabela 9¹⁰

Tabela 9 Zawartość zanieczyszczeń w wodzie wykorzystywanej do oczyszczania gazu wielkopiecowego przed jej oczyszczeniem.

Zanieczyszczenie	Stężenie [mg/l]
CN ⁻	0.1 – 50
Cl	73.6*
F	1.74*
SO ₄ ²⁻	42*
NH ₄ ⁺	2 – 200
S	0 – 5
Fe	6,77*
Mn	0,48*
Zn	0,1 – 29,36
Pb	0,01 – 5
Na	19,19*
Fenole	0,1 – 5
* wartość średnia	

Zanieczyszczona woda jest następnie schładzana, oczyszczana i zwracana do obiegu. Przepustowość takiego układu wynosi zazwyczaj 0,1-3,5 m³/t ciekłego metalu i zależy w dużej mierze od jakości surowców, gdyż wysoka zawartość soli w materiale wsadowym może wiązać się ze zwiększonym zapotrzebowaniem na wodę podczas mokrego oczyszczania.

Duże ilości wody są wykorzystywane również do chłodzenia wielkich pieców: krąży ona jednak w obiegach zamkniętych.

Ścieki technologiczne pochodzą również z procesu granulacji żużla i w zależności od dostępności wody ich ilość może wahać się od 0,125 do 10 m³/ t ciekłego metalu. Poniższa tabela przedstawia zestawienie zanieczyszczeń charakterystycznych dla tego procesu wraz ze współczynnikami emisji oraz stężeniami zanieczyszczeń w ściekach.

¹⁰ Dane dotyczące stężeń substancji w ściekach pochodzą z analizy przeprowadzanej w latach 1990 – 1992 dotyczącej sześciu wielkich pieców o pojemności 837 – 1680 m³, produkujących od 280 do 400 kg żużla/t gorącego metalu. [232, Brouhon et al. 1990] [233, Poos et al. 1993].

Tabela 10 Współczynniki emisji oraz stężenia zanieczyszczeń w ściekach z granulacji żużla wielkopiecowego ¹¹

Parametr	Jednostka	Średnia	Zakres (min-max)	Współczynniki emisji	Jednostka
Zużycie wody				3,57	m ³ /t ciekłego metalu
Pb	µg/l	2,52	<2 – 6,40	7,13	mg/t ciekłego metalu
Cr	µg/l	2,41	<2 – 6,90	7,13	mg/t ciekłego metalu
Cu	µg/l	4,06	<2 - 9,50	13,55	mg/t ciekłego metalu
Zn	µg/l	20,92	<20 – 38	71,31	mg/t ciekłego metalu
Cd	µg/l	0,20	<0,20 – 0,23	0,71	mg/t ciekłego metalu
Ni	µg/l	3,74	<2 – 10	11,23	mg/t ciekłego metalu
Fe	mg/l	0,44	0,03 – 2,60	0,64	g/t ciekłego metalu
Cl	mg/l	262,96	140 - 402	941,26	g/t ciekłego metalu
Związki halogenoorganiczne, (AOX)	µg/l	21,63	<10 – 66	58,83	g/t ciekłego metalu
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	mg/l	5,51	3,10 – 11,3	17,83	g/t ciekłego metalu
Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO)	mg/l	4,70	3,10 – 8,70	14,26	g/t ciekłego metalu
ChZT	mg/l	22,17	14 – 27	80,22	g/t ciekłego metalu
Zawiesina ogólna	mg/l	27,11	0,6 – 145	21,04	g/t ciekłego metalu

Jednocześnie należy podkreślić, że pomimo wykorzystywania znacznych ilości wody w procesie wielkopiecowym zrzuty ścieków do kanalizacji wstępują bardzo rzadko, głównie w sytuacjach awaryjnych.

¹¹ Wielkości emisji wykorzystane w tabeli pochodzą z dokumentu referencyjnego BAT dla produkcji żelaza i stali.

2.1.2 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W tej części poradnika zestawiono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza oraz zanieczyszczeń w ściekach dla wytopu żelaza w technologii wielkich pieców.

Tabela 11 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza

Zanieczyszczenia	Próg PRTR [kg/rok]	Źródło
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenek węgla (CO) Dwutlenek węgla (CO ₂) Ołów i jego związki (jako Pb) Chrom i jego związki (jako Cr) Nikiel i jego związki (jako Ni) Cynk i jego związki (jako Zn) Kadm i jego związki (jako Cd) Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH) Polichlorowane dwufenyle (PCB) Amoniak (NH ₄)	50 000 500 000 100 000 000 200 100 50 200 10 50 0,1 10 000	Operacje ładowania i transportu (odciągi z nad zasobników oraz urządzeń transportujących)
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO) Ołów i jego związki (jako Pb) Chrom i jego związki (jako Cr) Nikiel i jego związki (jako Ni) Cynk i jego związki (jako Zn) Rtęć i jej związki (jako Hg) Kadm i jego związki (jako Cd) Arsen i jego związki (jako As)	50 000 150 000 100 000 500 000 200 100 50 200 10 10 20	Hala lejnicza (odciągi z nad otworów spustowych, koryt spustowych oraz punktów zlewania surówki)
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO) Dwutlenek węgla (CO ₂) Ołów i jego związki (jako Pb) Chrom i jego związki (jako Cr) Nikiel i jego związki (jako Ni) Rtęć i jej związki (jako Hg) Kadm i jego związki (jako Cd) Fluor i jego związki nieorganiczne Cyjanowódór (HCN) Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) PCDD/F jako Teq	50 000 150 000 100 000 500 000 100 000 000 200 100 50 10 10 5000 200 10 000 0,0001	Nagrzewnice
Pył zawieszony (PM ₁₀) Fluor i jego związki nieorganiczne	50 000 5000	Oczyszczanie/ spalanie gazu wielkopiecowego
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenek węgla (CO)	150 000 500 000	Granulacja żużla

Tabela 12 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających w procesie wielkopiecowym.

Zanieczyszczenie	Próg PRTR
Ołów i jego związki (jako Pb)	20
Chrom i jego związki (jako Cr)	50
Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
Cynk i jego związki (jako Zn)	100
Kadm i jego związki (jako Cd)	5
Arsen i jego związki (jako As)	5
Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
Fenole (jako całkowity C)	20
Całkowity węgiel organiczny (TO-C) (jako całkowity C lub COD/3)	50 000
Związki halogenoorganiczne, (AOX)	1000
Cyjanki (jako całkowity CN)	50
Fluorki (jako całkowity F)	2000

2.2 Stalownie konwertorowe

Proces konwertorowy polega na produkcji stali poprzez utlenianie niepożądanych pierwiastków, za sprawą przedmuchiwania tlenem ciekłej surówki żelaza. W tym procesie są utleniane przede wszystkim pierwiastki takie, jak węgiel, krzem, mangan, fosfor i siarka. Celem tego procesu jest redukcja zawartości węgla do konkretnego poziomu (z ok. 4 – 5% do 0,01 – 0,4%), dopasowanie składu innych potrzebnych pierwiastków, usunięcie zanieczyszczeń w największym możliwym zakresie.

Konwertor tlenowy stanowi duży stalowy zbiornik otwarty od góry i wyłożony zasadowymi materiałami ogniotrwałymi. Nad zbiornikiem znajduje się chłodzony wodą system odciągów odprowadzający gazy ze zbiornika w celu ich oczyszczenia. Utlenianie w konwertorach zachodzi pod wpływem tlenu wdmuchiwanego od góry na powierzchnię ciekłego metalu za pomocą chłodzonych wodą lanc – jest to tzw. konwertor LD (Linz–Donawitz) wykorzystywany zazwyczaj w przypadku surówki o niskiej zawartości fosforu. Ponadto są stosowane konwertory z dmuchem kombinowanym (TBM), który pozwala na wdmuchiwanie do kąpielii poza tlenem gazów obojętnych takich, jak azot czy argon oraz topników i paliw. W modelu TBM tlen wdmuchiwany jest lancą od góry przy jednoczesnym podawaniu od dołu, w przeciwnym kierunku, gazów obojętnych.

Materiał wsadowy stanowi przede wszystkim ciekła surówka dostarczana z wielkich pieców i złom stalowy. Materiałami żużłotwórczymi są wapno palone, dolomit palony i surowy,

kawałkowy żużel stalowniczy. W charakterze czynnika schładzającego kąpiel metalową stosuje się rudę żelaza i żużel magnetyczny. Udział złomu w masie wsadu zazwyczaj wynosi 20 %, ale może nawet sięgać 25% i zależy zasadniczo od parametrów stosowanej surówki, sposobu świeżenia oraz rodzaju składników żużlotwórczych. Ciekły metal przed podaniem do konwertora może być wstępnie oczyszczany z siarki, fosforu i krzemu. O ile usuwanie dwóch ostatnich pierwiastków z surówki jest z uwagi na wysokie koszty rzadko spotykane, to odsiarczanie jest procesem dość powszechnym. Najpowszechniejsza jest metoda odsiarczania oparta o węgiel wapniowy, która stopniowo zajmuje miejsce wcześniej stosowanego procesu sodowego usuwania odpadów ze względu na niższą emisję do powietrza. Zastosowanie mieszaniny węgla wapniowego, magnezu i wapna pozwala na odsiarczenie gorącego metalu do ostatecznych poziomów poniżej 0,001%, bez względu na początkową zawartość siarki.

Podmuch tlenu powoduje, że w konwertorze dochodzi do utlenienia niektórych pierwiastków obecnych w surówce. Gdy parametry ciekłej stali, takie jak skład chemiczny i temperatura, są odpowiednie, następuje jej spust do kadzi odlewniczej (zazwyczaj po uprzedniej rafinacji). W dalszej kolejności żużel z konwertora transportowany jest do dołów, w których ochładza się i krzepnie. Ze skrzepniętego żużla oddzielane są zawarte w nim cząstki stali, a sam żużel trafia na składowisko lub jest powtórnie wykorzystywany.

Po spuście stali z konwertora ma miejsce proces jej pozapiecowej obróbki zwany rafinacją pozapiecową, którego celem jest:

- Mieszanie i homogenizacja,
- Regulacja składu chemicznego,
- Ograniczenie zawartości siarki w stali i jej odtlenienie,
- Ujednoczenie temperatury i składu chemicznego w całej objętości karpielei,
- Usunięcie niepożądanych gazów, takich jak wodór i azot,
- Separacja wytrąceń niemetalicznych.

W szerokim zakresie dostępnych technologii pozapiecowej obróbki stali wyróżnia się procesy z podgrzewaniem i bez podgrzewania oraz procesy odbywające się w warunkach obniżonego ciśnienia lub w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Stanowiska obróbki kadziowej w stalowniach masowych wymagają stosowania systemu wytwarzającego próżnię lub podgrzewania łukiem elektrycznym (albo obu jednocześnie).

Kiedy ostateczna jakość stali zostanie osiągnięta, stal jest przewożona w kadzi odlewniczej do maszyn odlewniczych. Jeszcze kilka lat temu, standardową metodą było odlewanie płynnej stali do trwałych form (wlewków) w sposób przerywany. Dzisiaj najpowszechniejszą metodą

jest ciągle odlewane, w którym stal jest odlewana w ciągle pasmo. Daje to wiele korzyści takich, jak oszczędności energii, zmniejszenie emisji i zmniejszenie zużycia wody, wysokie wartości uzysków i wysoką wydajność.

2.2.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla stalowni konwertorowych.

Produkcja stali w konwertorach tlenowych wiąże się z następującymi oddziaływaniami na środowisko:

Emisje do powietrza

- Emisje ze wstępnego oczyszczania surówki,
- Emisje z konwertora,
- Emisje z rafinacji pozapiecowej,
- Emisje z odlewania stali.

Strumienie odpadów

- Żużel z odsiarczania,
- Żużel z konwertora,
- Żużel z rafinacji pozapiecowej,
- Rozpryski,
- Pyły z oczyszczania gazu konwertorowego na sucho (gdy jest stosowane) lub z oczyszczania innych gazów odlotowych (np. gazy odlotowe z procesu odsiarczania, z odpylania wtórnego oraz z rafinacji pozapiecowej),
- Szlam z oczyszczania na mokro gazu konwertorowego (gdy jest ono stosowane),
- Żużel z ciągłego odlewania,
- Zgorzelina walcownicza z ciągłego odlewania,
- Gruz.

Ścieki z

- Mokrego oczyszczania gazu konwertorowego,
- Operacji odlewania stali.

2.2.1.1 Emisje do powietrza

2.2.1.1.1 Emisja z wstępnego oczyszczania surówki

W każdym z trzech etapów wstępnego oczyszczania surówki występują emisje pyłu. Zawartość pyłu w gazach odlotowych wytwarzanych w procesie odsiarczania, który następuje po oddzieleniu żużla i ważeniu, wynosi do 10000 mg/Nm³ lub 1000 g/t stali. Poziomy emisji SO_s z procesu wstępnego oczyszczania surówki mogą wynosić od 20 do 100 mg/Nm³.

2.2.1.1.2 Emisje z konwertorów

Podczas wdmuchiwania tlenu z konwertora uwalniany jest gaz konwertorowy. Gaz ten zawiera tlenek węgla, i duże ilości pyłu (składającego się głównie z tlenków metali, łącznie z metalami ciężkimi), względnie małe ilości tlenków siarki (SO₂) i tlenków azotu (NO_x). Oprócz tego są emitowane także bardzo małe ilości polichlorowanych dibenzodiosksyn/dibenzofuranów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA.

Gaz konwertorowy jest następnie spalany w celu odzyskania zgromadzonej w nim energii. Proces ten może przebiegać jako spalanie częściowe/pełne albo spalanie tłumione.

W pełnym (lub otwartym) systemie spalania, gaz z pieca konwertora jest spalany w przewodzie gazu odlotowego. Otwór między piecem konwertora i głównym układem odciągu (lub gazu konwertorowego) umożliwia doprowadzenie powietrza z otoczenia i stąd częściowe lub pełne spalanie gazu konwertorowego. W takim przypadku, gaz z procesu zawiera około 15-20 kg pyłu na tonę płynnej stali i około 7 kg tlenku węgla na tonę płynnej stali.

W przypadku, gdy stosuje się spalanie tłumione, ruchoma osłona chłodzona wodą jest obniżana nad gardziel konwertora. W ten sposób spalanie tlenku węgla w przewodzie gazu odlotowego zostaje stłumione i można prowadzić proces odzyskiwania tlenku węgla. Brak azotu (zakłada się, że dopływ powietrza jest odcięty) oznacza, że możliwe są wyższe prędkości wdmuchiwania tlenu, a tym samym zostaje zmniejszony czas trwania całego procesu. W poniższej tabeli zestawiono emisje do powietrza charakterystyczne dla konwertorów tlenowych.

Tabela 13 Rodzaje zanieczyszczeń i wielkości emisji do powietrza z konwertora tlenowego z tłumionym spalaniem.

Zanieczyszczenie		Wielkość emisji	Jednostka
Pył z operacji dmuchu tlenu			
▪ Bez urządzeń redukujących		15 – 20	[kg/t płynnej stali]
▪ Po głównym odpyleniu gazu konwertorowego		0,3 – 55	[g/t płynnej stali]
▪ Pył odfiltrowany		12 – 23	[kg/t płynnej stali]
Pyl z operacji ładowania i spustu			
▪ Bez urządzeń redukujących		200 – 1000	[g/t płynnej stali]
▪ Po odpylaniu pomocniczym		2 – 60	[g/t płynnej stali]
▪ Niewychwycony przez odciąg		8 - 120	[g/t płynnej stali]
Metale ciężkie	Al	0,60 – 068	[g/t płynnej stali]
	As	< 0,02	[g/t płynnej stali]
	Cd	0,07 – 0,20	[g/t płynnej stali]
	Cr	< 0,04	[g/t płynnej stali]
	Cu	0,04	[g/t płynnej stali]
	Fe	2,8 – 83	[g/t płynnej stali]
	Hg	< 0,02	[g/t płynnej stali]
	Mg	1,45 – 2,40	[g/t płynnej stali]
	Mn	2,70 – 60	[g/t płynnej stali]
	Pb	1,5 – 2,9	[g/t płynnej stali]
Zn	8,2	[g/t płynnej stali]	
SO ₂		0,4 – 5,5	[g/t płynnej stali]
NO _x		5 – 20	[g/t płynnej stali]
CO		7 – 16	[kg/t płynnej stali]
Fluorowodór *		0,008 – 0,01	[g/t płynnej stali]
WWA		0,08 – 0,16	[mg/t płynnej stali]
PCDD/F		< 0,001 – 0,11	[μg I-TEQ/t płynnej stali]
* jeżeli fluoryt (CaF ₂) jest dodawany jako topnik w procesie odsiarczania surówki, emisje fluorków mogą być znacznie wyższe			

Podczas operacji ładowania wsadu do konwertora i spuszczenia płynnej stali, nie cały pył jest wychwytywany przez odciąg pomocniczy. Dlatego też małe ilości pyłu są emitowane przez dach budynku, w którym pracuje konwertor (25-100g/t płynnej (surowej) stali). Rzeczywista wielkość emisji zależy głównie od skuteczności odciągania i sekwencji ładowania złomu i płynnej surówki.

2.2.1.1.3 Osiągane poziomy emisji z instalacji

Emisje do powietrza z opisanych powyżej procesów jak również rafinacji i odlewania stali, a więc charakterystyczne dla całej stalowni konwertorowej, zostały zamieszczone w tab. 14.¹²

Tabela 14 Emisje do powietrza ze stalowni konwertorowej.

Zanieczyszczenie	Wielkość emisji	Jednostka
Pył*	14 - 143	[g/t płynnej stali]
Cr*	0,01 – 0,075	[g/t płynnej stali]
Fe	45,15	[g/t płynnej stali]
Cu*	< 0,01 – 2,72	[g/t płynnej stali]
Pb*	0,17 – 0,98	[g/t płynnej stali]
Cd*	0,2 – 2,316	[g/t płynnej stali]
Ni*	0,57 – 2,316	[g/t płynnej stali]
Zn*	66,154	[g/t płynnej stali]
Mn*	0,3 – 1,56	[g/t płynnej stali]
NO _x	8,2 – 55 (100)	[g/t płynnej stali]
SO _x	3,79 – 13,40	[g/t płynnej stali]
CO ₂	22,6 – 174	[kg/t płynnej stali]
CO **	393 – 7200 (18000)	[g/t płynnej stali]
HF	0,12 – 0,76	[g/t płynnej stali]
CH ₄	0,215	[g/t płynnej stali]
WWA	10	[mg/t płynnej stali]
PCDD/F	0,043 – 0,094	[μg I-TEQ/t płynnej stali]
* wartości mogą być wyższe w przypadku mniej skutecznych metod wtórnego odpylania		
** szeroki zakres wartości ze względu na różne technologie utylizacji gazu		

¹² Wielkości emisji stanowią dane monitoringowe z europejskich zakładów zebrane na potrzeby rewizji dokumentu referencyjnego BAT dla produkcji żelaza i stali

2.2.1.2 Transfer odpadów

2.2.1.2.1 Żużel z procesu odsiarczania

Jest to materiał niejednorodny, który tylko częściowo uległ stopieniu. Dość wysoka zawartość siarki i niezadowalające własności mechaniczne sprawiają, że żużel z procesu odsiarczania nie stanowi idealnego tworzywa do ponownego wykorzystania. Częściowo jest on stosowany w pracach ziemnych lub w barierach dźwiękochłonnych.

2.2.1.2.2 Żużel konwertorowy

Żużel z procesu wytwarzania stali metodą konwertorowo tlenową daje największy udział w odpadach z tego procesu. Może on być powtórnie wykorzystany przez zawrócenie go do procesu produkcji stali. Może być również zastosowany do produkcji nawozów sztucznych lub do budowy dróg.

2.2.1.2.3 Pył gruboziarnisty z oczyszczania gazu konwertorowego

Pył gruboziarnisty jest oddzielany z gazu konwertorowego w przypadku oczyszczania gazu konwertorowego na sucho lub jako szlam w przypadku oczyszczania na mokro (np. w płuczce zwężkowej). Składowanie tego pyłu na hałdach jest rzadko spotykane, po przygotowaniu jest on zwykle zawracany do procesu konwertorowo tlenowego lub jest recyklowany do linii spiekania.

2.2.1.2.4 Pył drobnoziarnisty i szlam z oczyszczania gazu konwertorowego

Pył drobnoziarnisty w porównaniu z gruboziarnistym zawiera znacznie większe ilości cynku i ołowiu, ponieważ głównym źródłem tych metali jest złom wprowadzany do konwertora. Z tego powodu pył ten jest zazwyczaj kierowany na hałdy.

2.2.1.2.5 Żużel i zgorzelina walcownicza z ciągłego odlewania

Odpady te są zwykle zawracane do linii spiekania

2.2.1.2.6 Gruz

Odpad ten może być zawracany do konwertora lub wykorzystywany powtórnie do produkcji nowego tworzywa ogniotrwałego.

W tabeli 15 zestawiono rodzaje odpadów charakterystycznych dla stalowni konwertorowej.

Tabela 15 Odpady powstające w stalowniach konwertorowych.

Kod odpadu	Rodzaj odpadu	Miejsce powstawania
10	Odpady z procesów termicznych	
10 02	Odpady z hutnictwa żelaza i stali	
10 02 01	Żużle z procesów wytapiania	Proces konwertorowy
		Proces podgrzewania wytopów w piecu kadziowym
		Proces rozlewania stali
		Proces ciągłego odlewania stali
10 02 08	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 07	Proces konwertorowy
		Proces podgrzewania wytopów w piecu kadziowym
		Proces rozlewania stali
		Proces ciągłego odlewania stali
10 02 14	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 13	Proces mokrego oczyszczanie gazu konwertorowego
10 02 80	Zgary z hutnictwa żelaza	Proces ciągłego odlewania stali
		Czyszczenie wlewnic
10 02 99	Inne niewymienione odpady	Proces konwertorowy
		Proces obróbki pozapiecowej
		Proces rozlewania stali
		Proces ciągłego odlewania stali
10 09	Odpady z odlewnictwa żelaza	
10 09 14	Odpadowe środki wiążące inne niż wymienione w 10 09 13	Proces produkcji odlewów
16	Odpady nieujęte w innych grupach	
16 11	Odpady z okładzin piecowych i materiały ogniotrwale	
16 11 04	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwale z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	Proces konwertorowy
		Proces obróbki pozapiecowej
19	Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych	
19 08	Odpady z oczyszczalni ścieków nieujęte w innych grupach	
19 08 13*	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych	Oczyszczanie wody chłodzącej i ścieków z brudnego obiegu COS
19 08 14	Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych inne niż wymienione w 19 08 14	Oczyszczanie wody chłodzącej i ścieków z brudnego obiegu COS

W tabeli 16 przedstawiono metody zagospodarowania odpadów powstających w stalowniach konwertorowych wraz z metodami określania ich ilości.

Tabela 16 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w stalowniach konwertorowych.

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Żużle z procesów wytapiania	10 02 01	R	M	Ważenie
Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 07	10 02 08	D	M	Ważenie
Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 13	10 02 14	R	M	Ważenie
Zgary z hutnictwa żelaza	10 02 80	R	M	Ważenie
Inne niewymienione odpady	10 02 99	R	M	Ważenie
Odpadowe środki wiążące inne niż wymienione w 10 09 13	10 09 14	R	M	Ważenie
Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	16 11 04	D	M	Ważenie
Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych	19 08 13*	D	M	Ważenie
Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych inne niż wymienione w 19 08 14	19 08 14	R	M	Ważenie

2.2.1.3 Uwolnienia i transfery zanieczyszczeń w ściekach.

Ścieki powstające w stalowniach konwertorowych to nadmiarowe wody z obiegów brudnych służących zarówno do oczyszczania gazu konwertorowego, jak również chłodzenia natryskowego maszyn do ciągłego odlewania stali. Znajdująca się w obiegu woda stosowana do bezpośredniego oczyszczania i chłodzenia pierwotnych gazów odlotowych wydobywających się z konwertorów staje się silnie zanieczyszczona przez substancje stałe tworzące zawiesiny i rozpuszczające się w wodzie. Ścieki te mogą zawierać substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, takie jak sole alkaliów, związki ołowiu, cynku oraz fluorki. Stężenie związków stałych rozpuszczonych w wodzie wykorzystywanej do oczyszczania gazów może być bardzo różne w zależności od pracy konwertora i ilości wody wypuszczanej z obiegu.

Przykładową charakterystykę ścieków powstających w stalowniach konwertorowych przedstawia tabela 17.

Tabela 17 Zanieczyszczenia w ściekach ze stalowni konwertorowej.

Parametr	Wartość	Jednostka
<i>Zużycie wody</i>	<i>0,53</i>	<i>m³/t ciekłej stali</i>
CN ⁻	0,113	mg/l
Cl	1105	mg/l
SO ₄ ²⁻	300	mg/l
Fenole	0,16	mg/l
Części rozpuszcz.	2887	mg/l
Zn	3,2	mg/l
Fe	16	mg/l
Zawiesina	69	mg/l

2.2.2 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W tej część poradnika zestawiono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza oraz transferu zanieczyszczeń w ściekach, dla stalowni konwertorowych.

Tabela 18 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza ze stalowni konwertorowych.

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Przygotowanie wsadu
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Cynk i jego związki (jako Zn)	200	
Kadm i jego związki (jako Cd)	10	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Miedź i jej związki (jako Cu)	100	
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Arsen i jego związki (jako As)	20	
Kadm i jego związki (jako Cd)	10	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Miedź i jej związki (jako Cu)	100	
Rtęć i jej związki (jako Hg)	10	
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Fluor i jego związki (jako HF)	5000	
Metan (CH ₄)	100 000	
Polichlorowane dwufenyle (PCB)	0,1	
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH)	50	
PCDD/F jako Teq	0,0001	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Piec kadziowy
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Nikiel i jego związki (jako Ni)	50	
Cynk i jego związki (jako Zn)	200	
Kadm i jego związki (jako Cd)	10	
Miedź i jej związki (jako Cu)	100	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Obróbka pozapiecowa
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Nikiel i jego związki (jako Ni)	50	
Cynk i jego związki (jako Zn)	200	
Kadm i jego związki (jako Cd)	10	
Miedź i jej związki (jako Cu)	100	
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Fluor i jego związki (jako HF)	5000	
Cyjanowodór (HCN)	200	
PCDD/F jako Teq	0,0001	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Odlewanie stali w maszynie COS
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Nikiel i jego związki (jako Ni)	50	
Cynk i jego związki (jako Zn)	200	
Kadm i jego związki (jako Cd)	10	
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	

Tabela 19 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających stalowniach konwertorowych

Zanieczyszczenie	Próg
Całkowity fosfor	5000
Chlorki jako całkowity Cl	2 000 000
Ołów i jego związki (jako Pb)	20
Chrom i jego związki (jako Cr)	50
Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
Cynk i jego związki (jako Zn)	100

Zanieczyszczenie	Próg
Kadm i jego związki (jako Cd)	5
Arsen i jego związki (jako As)	5
Miedź i jej związki (jako Cu)	50
Fenole (jako całkowity C)	20
Cyjanki (jako całkowity CN)	50
Fluorki (jako całkowity F)	2000

2.3 Stalownie elektryczne

Bezpośrednie stapienie tworzyw zawierających żelazo, takich jak złom, jest zwykle wykonywane w elektrycznych piecach łukowych, które odgrywają coraz większą rolę w hutach stali. Złom stalowy jest podstawowym surowcem wsadowym (jest to głównie złom pochodzący zarówno ze zbiórki, jak i z poszczególnych wydziałów huty) do elektrycznych pieców łukowych.

2.3.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla stalowni elektrycznych.

Emisje do powietrza

- Gazy odlotowe z pieca,
- Gazy odlotowe pochodzące z procesów towarzyszących – emisje wtórne (np. przygotowanie złomu ładowanie złomu, spuszczenie stali czy uwolnienia spowodowane przez nieszczelności pieca),

Strumienie odpadów

- Żużel z produkcji stali,
- Materiały ogniotrwałe,
- Pył z oczyszczania gazów odlotowych.

Ścieki

- Odcieki ze składowania złomu,
- Odcieki z mokrych metod oczyszczania gazów odlotowych,
- Ścieki z ciągłego odlewania.

2.3.1.1 Emisje od powietrza

2.3.1.1.1 Emisje z elektrycznych pieców łukowych

Głównym składnikiem emisji do powietrza są gazy odlotowe z pieca łukowego stanowiące do 95% emisji całkowitej. Zanieczyszczenia znajdujące się w tych gazach to pył, metale ciężkie, SO₂, NO_x, LZO, chlorobenzen, PCB, WWA i PCDD/F. Emisje wtórne mogą

zawierać dokładnie taki sam wachlarz zanieczyszczeń. Należy zwrócić uwagę, że niektóre metale ciężkie, a w szczególności rtęć, występują w fazie gazowej i nie są powiązane z cząstkami stałymi. Dlatego też ich emisja nie będzie ograniczana przez urządzenia odpylające.

Piece łukowe wyposażone są zazwyczaj w dodatkowy otwór, przez który następuje odciąg emisji z pieca. Ponadto niektóre hale, w których znajdują się piece, posiadają też swój system oczyszczania powietrza (np. okapy odciągowe). W ten sposób również większość emisji wtórnych z ładowania i spustu oraz z nieszczelności pieca może być przechwytywana. Jeżeli obróbka pozapiecowa jest wykonywana w tym samym budynku, mogą być zbierane również emisje pochodzące z tej obróbki.

W tabeli 20 znajduje się zestawienie zanieczyszczeń emitowanych do powietrza z procesu produkcji stali w elektrycznych piecach łukowych wraz z osiąganymi poziomami emisji¹³.

Tabela 20 Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza z elektrycznego pieca łukowego wraz z przykładami osiągniętych poziomów emisji.

Parametr	Jednostka	Wielkość emisji
Przepływ gazów odlotowych	milion m ³ /h	1 – 2
	[m ³ /t płynnej stali]	8 tys. – 10 tys.
pył	[g/t płynnej stali]	4 – 300
	mg/m ³	0.35 – 52
Hg	[mg/t płynnej stali]	2 – 200
Pb	[mg/t płynnej stali]	75 – 2850
Cr	[mg/t płynnej stali]	12 – 2800
Ni	[mg/t płynnej stali]	3 – 2000
Zn	[mg/t płynnej stali]	200 - 24000
Cd	[mg/t płynnej stali]	1 - 148
Cu	[mg/t płynnej stali]	11 – 510
HF	[mg/t płynnej stali]	0.04 - 15000
HCL	[mg/t płynnej stali]	800 – 35250
SO ₂	[g/t płynnej stali]	5 – 210
NO _x	[g/t płynnej stali]	13 – 460

¹³ Wskazane wielkości emisji stanowią dane monitoringowe z dużej grupy europejskich instalacji. Źródło: [140, Eurofer 2009] [200, Commission 2001] [220, Eurofer 2008] [234, Poland 2007] [367, Prüm et al. 2005] [371, Eurofer 2007] [372, Czech TWG member 2008].

Parametr	Jednostka	Wielkość emisji
CO	[g/t płynnej stali]	50 – 4500
CO ₂	[kg/t płynnej stali]	72 – 180
Ogólny węgiel organiczny	[g C/t płynnej stali]	35 – 260
Benzen	[mg/t płynnej stali]	30 – 4400
Chlorobenzen	[mg/t płynnej stali]	0.2 – 12
WWA	[mg/t płynnej stali]	9 – 970
PCB	[mg/t płynnej stali]	0.01 – 5
PCDD/F	[µg I-TEQ/t płynnej stali]	0.04 – 6

Bardzo szerokie zakresy emisji niektórych zanieczyszczeń podane w powyższej tabeli mogą wynikać przede wszystkim z różnic pomiędzy instalacjami polegających na rodzaju i sprawności urządzeń ograniczających emisję, niedokładności pomiarowych, różnym składzie materiału wsadowego czy rodzaju produkowanej stali.

2.3.1.1.2 Emisje z obróbki pozapiecowej

Po spuście z pieca płynny metal zostaje przetransportowany na stanowisko obróbki pozapiecowej (piecokadz). Zadaniem linii technologicznej jest obróbka pozapiecowa stali wytopionej w piecu elektrycznym - łukowym, polegająca na odgazowaniu (próżniowym), odsiarczaniu i ujednorodnieniu składu chemicznego stali. Następnie zachodzi proces odlewania stali. Metodę konwencjonalną (tradycyjną) odlewania stali do wlewnic stosuje się obecnie

w przypadku wymaganych szczególnych gabarytów wlewków kuziennych, w przypadku specjalnych zamówień i jako kanał awaryjny. Podstawową metodą odlewania stali jest metoda ciągła polegająca na zasilaniu kontrolowaną ilością ciekłej stali, chłodzonego wodą miedzianego krystalizatora o odpowiednim przekroju poprzecznym a następnie cięciu na pasma palnikami.

Podstawowym zanieczyszczeniem jest tutaj pył, w tabeli poniżej zestawiono zanieczyszczenia charakterystyczne dla poszczególnych procesów.

Tabela 21 Zanieczyszczenia charakterystyczne dla pozapiecowej obróbki stali.

Proces	Zanieczyszczenie
Obróbka pozapiecowa	Pył, SO ₂ , NO _x , CO, CO ₂ , Pb, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cr, CN, F, Cu, Mn, V, Sn

Należy tu dodać, że podczas wstępnego podgrzewania złomu może wystąpić zwiększona emisja LZO oraz PCDD/F.

2.3.1.2 Transfer odpadów

2.3.1.2.1 Żużel z produkcji stali

Większość żużli powstających przy produkcji stali węglowych i stali niskostopowych jest składowana na hałdach. W przypadku stali wysokostopowych ilość powtórnie wykorzystywanego żużla jest znacznie większa. Również większość żużli z obróbki cieplnej w kadzi i obróbki pozapiecowej (również żużel z odwęglania w argonie i tlenie oraz z odwęglania próżniowo - tlenowego) jest w większości odstawiany na hałdy.

2.3.1.2.2 Pyły z odpylania gazów odlotowych

Pył unoszony w spalinach i zbierany w urządzeniach odpylających może być recykulowany w celu odzysku żelaza i zateżenia zawartości cynku do poziomu około 25–30% umożliwiającego jego wykorzystanie jako nośnika tego metalu w hutach cynku. Przeważająca część pyłów z procesu elektrycznego trafia do cementowni jako wsad do procesu wypalania klinkieru oraz do huty cynku.

2.3.1.2.3 Materiały ogniotrwałe

Zużyte materiały ogniotrwałe to odpad powstający w czasie zmiany wymurówki kadzi i pieców. Są one zazwyczaj sortowane i przekazywane do ponownego przerobu w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Część odpadu po przesortowaniu jest wykorzystywana ponownie na dalsze warstwy wymurówki, pozostała ilość nienadająca się do ponownego użycia jest przekazywana do przerobu i wykorzystania np. w drogownictwie.

W poniższej tabeli przedstawiono ogólny wykaz odpadów wytwarzanych w procesie produkcji stali w elektrycznych piecach łukowych wraz z ilościami odpadów opisanymi w dokumencie referencyjnym BAT.

Tabela 22. Odpady wytwarzane podczas produkcji stali w piecach łukowych

Odpady	Ilość odpadów [kg/t płynnej stali]
Żużel z pieca elektrycznego	100 – 150
Żużel z kadzi	10 – 30
Pyły z oczyszczania gazów odlotowych	10 – 46
Zużyte materiały ogniotrwałe	2 – 25

Szczegółowy wykaz odpadów wytwarzanych w stalowniach elektrycznych wraz z kodem odpadu i oznaczeniem miejsca powstawania prezentuje tabela 23.

Tabela 23 Odpady powstające w stalowniach elektrycznych.

Kod odpadu	Rodzaj odpadu	Źródło powstawania odpadu
10	Odpady z procesów termicznych	
10 02	Odpady z hutnictwa żelaza i stali	
10 02 01	Żużle z procesów wytapiania	Wytop w elektrycznym piecu łukowym
		Proces obróbki pozapiecowej (rafinacja)
10 02 08	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 07	Odpad z suchego odpylania gazów odlotowych z pieca do wytapiania stali i urządzeń do obróbki pozapiecowej oraz z maszyny do cięcia gazowego pasma na COS.
10 02 10	Zgorzelina walcownicza	Chłodzenie pasma na COS
10 02 15	Inne szlamy i osady pofiltracyjne	Oczyszczanie wody chłodzącej z brudnego obiegu VOD (szlam zawiera duże ilości tlenku żelaza)
10 02 80	Zgary z hutnictwa żelaza	Utlenianie w piecu łukowym
		Proces obróbki pozapiecowej
		COS (chłodzenie pasma, cięcie pasma palnikiem)
10 02 99	Inne niewymienione odpady (np. elektrody)	Wytop w elektrycznym piecu łukowym
		Obróbka pozapiecowa
12	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych	
12 01	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych	
12 01 02	Cząstki i pyły żelaza oraz jego stopów	COS
16	Odpady nieujęte w innych grupach	
16 11	Odpady z okładzin piecowych i materiały ogniotrwałe	
16 11 04	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	Wytop w elektrycznym piecu łukowym
		Proces obróbki pozapiecowej
19	Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych	

Kod odpadu	Rodzaj odpadu	Źródło powstawania odpadu
19 08	Odpady z oczyszczalni ścieków nieujęte w innych grupach	
19 08 13*	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych	Oczyszczanie wody chłodzącej i ścieków z brudnego obiegu COS
19 08 14	Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych inne niż wymienione w 19 08 14	Oczyszczanie wody chłodzącej i ścieków z brudnego obiegu COS
19 12	Odpady z mechanicznej obróbki odpadów (np. obróbki ręcznej, sortowania, zgniatania, granulowania) nieujęte w innych grupach.	
19 12 12	Inne odpady z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione 19 12 11	Odzysk złomu stalowego, w procesie rozładunku dostaw złomu, przygotowywania koszy wsadowych, czyszczenia placu złomu (zanieczyszczenia niemetaliczne)

W tabeli 24 przedstawiono metody zagospodarowania odpadów powstających w stalowniach elektrycznych wraz z metodami określania ich ilości.

Tabela 24 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w stalowniach elektrycznych

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Żuźle z procesów wytapiania	10 02 01	R	M	Ważenie
Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 02 07	10 02 08	R	M	Ważenie
Zgorzelina walcownicza	10 02 10	R	M	Ważenie
Inne szlamy i osady pofiltracyjne	10 02 15	D	M	Ważenie
Zgary z hutnictwa żelaza	10 02 80	R	M	Ważenie
Inne niewymienione odpady (np. elektrody)	10 02 99	D	M	Ważenie
Cząstki i pyły żelaza oraz jego stopów	12 01 02	R	M	Ważenie
Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	16 11 04	R	M	Ważenie
Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych	19 08 13*	D	M	Ważenie
Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych inne niż wymienione w 19 08 14	19 08 14	D	M	Ważenie
Inne odpady z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione 19 12 11	19 12 12	R	M	Ważenie

2.3.1.3 Uwolnienia i transfery zanieczyszczeń w ściekach.

Woda jest wykorzystywana w piecach łukowych zarówno do chłodzenia paneli bocznych oraz dachu, jak również do zraszania elektrod. Zgodnie z informacjami przedstawionymi w dokumencie referencyjnym BAT piec łukowy o wydajności 70 t/h wykorzystuje 1000 m³/h wody chłodzącej. Jeżeli woda krąży w obiegu zamkniętym, brak jest uwolnień zanieczyszczeń w ściekach.

Ścieki mogą powstawać również z oczyszczania wody z chłodzenia wtórnego na instalacjach COS. Mogą one zawierać zendrę walcowniczą (1–3 g/l) oraz olej/smar. Zwykle taka woda odpadowa jest oczyszczana razem z innymi strumieniami z walcowni.

Dodatkowym źródłem zanieczyszczeń mogą być mokre urządzenia oczyszczania gazów odlotowych.

Również woda drenażowa ze składowania złomu stanowi źródło zanieczyszczeń odprowadzanych w ściekach z instalacji. Odprowadzana woda może być skażona, szczególnie w przypadku złomu zawierającego oleje lub emulsje.

W tabeli 25 zaprezentowano przykładową charakterystykę ścieków odprowadzanych ze stalowni elektrycznych.

Tabela 25. Zanieczyszczenia w ściekach ze stalowni elektrycznych

Parametr	Wartość	Jednostka
Kadm	<0,05	mg/l
chrom ogólny	0,014	mg/l
chrom sześciowartościowy	<0,01	mg/l
Cynk	0,157	mg/l
Miedź	0,108	mg/l
Nikiel	<0,2	mg/l
Ołów	<0,2	mg/l
Chlorki	1000	mg/l
Siarczany	500	mg/l
Węglowodory ropopochodne	0,5	mg/l

Ze względu na fakt że ścieki odprowadzane są zmieszonym strumieniem ich skład w zależności od zakładu może być bardzo różny. Powyższa tabela zawiera zestawienie zanieczyszczeń wraz z przybliżonymi stężeniami oszacowanymi na podstawie analizy wniosków i wydanych pozwoleń zintegrowanych obejmujących stalownie elektryczne.

2.3.2 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W tej części poradnika zestawiono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza oraz transferu zanieczyszczeń w ściekach, dla stalowni elektrycznych.

Tabela 26 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza ze stalowni elektrycznych.

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO)	50 000 150 000 100 000 500 000	Przygotowanie materiałów wsadowych
Pył zawieszony (PM ₁₀) Ołów i jego związki (jako Pb) Chrom i jego związki (jako Cr) Nikiel i jego związki (jako Ni) Cynk i jego związki (jako Zn) Rtęć i jej związki (jako Hg) Kadm i jego związki (jako Cd) Arsen i jego związki (jako As) Fluor i jego związki (jako HF) Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO) Dwutlenek węgla (CO ₂) Benzen Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH) Polichlorowane dwufenyle (PCB) PCDD/F jako Teq	50 000 200 100 50 200 10 10 20 5000 10 000 150 000 100 000 500 000 100 000 000 1000 50 0,1 0,0001	Wytop w piecu elektrycznym
Pył zawieszony (PM ₁₀) Ołów i jego związki (jako Pb) Chrom i jego związki (jako Cr) Nikiel i jego związki (jako Ni) Cynk i jego związki (jako Zn) Miedź i jej związki (jako Cu) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO) Dwutlenek węgla (CO ₂) Fluor i jego związki (jako HF) Cyjanowodór (HCN) PCDD/F jako Teq	50 000 200 100 50 200 100 150 000 100 000 500 000 100 000 000 5000 200 0,0001	Obróbka pozapiecowa
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO)	50 000 150 000 100 000 500 000	Wytwornice pary i wygrzewanie kadzi lejniczej

Tabela 27 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających stalowniach elektrycznych.

Zanieczyszczenie	Próg
Całkowity fosfor	5000
Chlorki jako całkowity Cl	2 000 000
Ołów i jego związki (jako Pb)	20
Chrom i jego związki (jako Cr)	50
Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
Cynk i jego związki (jako Zn)	100
Kadm i jego związki (jako Cd)	5
Arsen i jego związki (jako As)	5
Miedź i jej związki (jako Cu)	50
Fenole (jako całkowity C)	20
Cyjanki (jako całkowity CN)	50
Fluorki (jako całkowity F)	2000

3 Walcowanie gorące o zdolności produkcyjnej powyżej 20 t surowej stali na godzinę

Walcowanie na gorąco należy do podstawowych procesów stosowanych w hutniczej przeróbce plastycznej metali.

W jego wyniku rozmiar, kształt oraz struktura materiału, jego właściwości mechaniczne i fizykochemiczne zmieniają się poprzez wielokrotne gnioły nagrzanego metalu pomiędzy napędzanymi elektrycznie walcami.

Proces walcowania na gorąco wymaga wsadu o odpowiedniej temperaturze. Temperatura ta zależy głównie od gatunku przerabianej stali, rodzaju walcowni i walcowanego wyrobu. W hutach wyposażonych w instalacje produkujące stal dąży się do zachowania ciągłości procesu, czyli nie studzenia wsadu po procesie odlewania i bezpośredniego przekazania go do procesu walcowania (tzw. gorący wsad). W takim przypadku wsad jest jedynie dogrzewany tak, aby uzyskać jednakową temperaturę na jego przekroju poprzecznym.

W pozostałych przypadkach wsad musi zostać podgrzany od temperatury otoczenia do temperatury walcowania, tj. zazwyczaj do ok. 1050 – 1300 C.

Negatywnym zjawiskiem w trakcie procesu walcowania na gorąco jest tworzenie się na powierzchni obrabianego materiału tzw. zgorzeli, czyli warstwy tlenków żelaza. Jest ona materiałem kruchym, który nie odkształca się plastycznie i musi być usuwana. Zazwyczaj po piecu grzewczym stosuje się wodny zbijacz zgorzeli, a w dalszej części procesu zgorzeli najczęściej odpada samoistnie na skutek przeginania lub skręcania walcowanego pasma.

Wejściowa forma i kształt stali poddawanej walcowaniu na gorąco jest różna, są to: wlewki lane, kęsiska płaskie, kęsiska kwadratowe, kęsy, profile wstępne dwuteowe – w zależności od wyrobu, jaki ma zostać wyprodukowany.

W procesach walcowania na gorąco wytwarzane są następujące rodzaje wyrobów:

- wyroby płaskie (blachy taśmowe walcowane na gorąco, blachy grube walcowane w walcowniach nawrotnych kwarto);
- wyroby długie (pręty ciężkie ≥ 80 mm, kształtowniki ciężkie ≥ 80 mm, szyny, pręty lekkie < 80 mm, kształtowniki lekkie < 80 mm, pręty zbrojeniowe, walcówka);
- rury (rury bez szwu, rury ze szwem).

Walcownie gorące realizują zazwyczaj następujące procesy technologiczne:

- kondycjonowanie wsadu (oczyszczanie płomieniowe, szlifowanie),
- ogrzewanie do temperatury walcowania,
- zbijanie zgorzeliny,
- walcowanie (walcowanie wstępne łącznie z redukcją szerokości, walcowanie na wymiar końcowy i własności),
- wykańczanie (okrawanie brzegów, rozcinanie, cięcie poprzeczne).

3.1 Techniki stosowane w kształtowaniu na gorąco

3.1.1 Piece grzewcze i piece do obróbki cieplnej

Do walcowania na gorąco wsad stalowy musi być równomiernie podgrzewany do odpowiedniej temperatury walcowania pomiędzy 1050 i 1300 °C.

Zależnie od rodzaju materiału wsadowego i procesu walcowania, grzanie przeprowadza się w piecach:

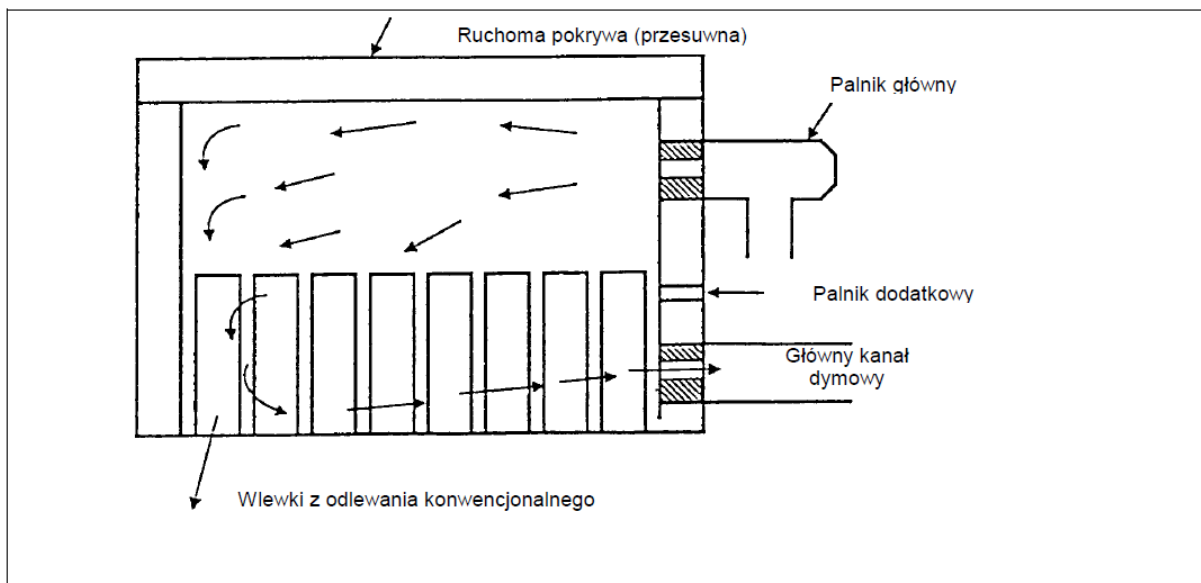
- Wgłębnych (nieprzelotowych),
- przepychowych
- pokrocznych,
- z obrotowym trzonem

Są one opalane bezpośrednio zazwyczaj olejem, gazem ziemnym lub gazami hutniczymi, takimi jak gaz koksowniczy (COG) i gaz wielkopiecowy (BFG). Zależnie od mediów grzejnych będą występować różne emisje gazów odlotowych.

Piece nieprzelotowe są często stosowane dla stali specjalnych i odkuwek. Przykładem pieca nieprzelotowego jest **piec wgłębny**, stosowany do grzania wlewków z odlewania konwencjonalnego, kęsisk płaskich i innego wsadu. Składa się on z komór wyłożonych materiałami ogniotrwałymi, w których wsad jest ustawiany pionowo (wlewki z odlewania konwencjonalnego) lub poziomo (kęsiska płaskie). Ruchoma pokrywa umożliwia ładowanie wsadu i wyciąganie go do walcowania. Dla zachowania energii cieplnej wlewki mogą być ładowane bezpośrednio po wyciągnięciu z wlewnic. Typowa pojemność pieca wynosi 50 do 170 ton, przy mocy cieplnej 9,5 MW_{th} i wydajności 10,7 t/h.

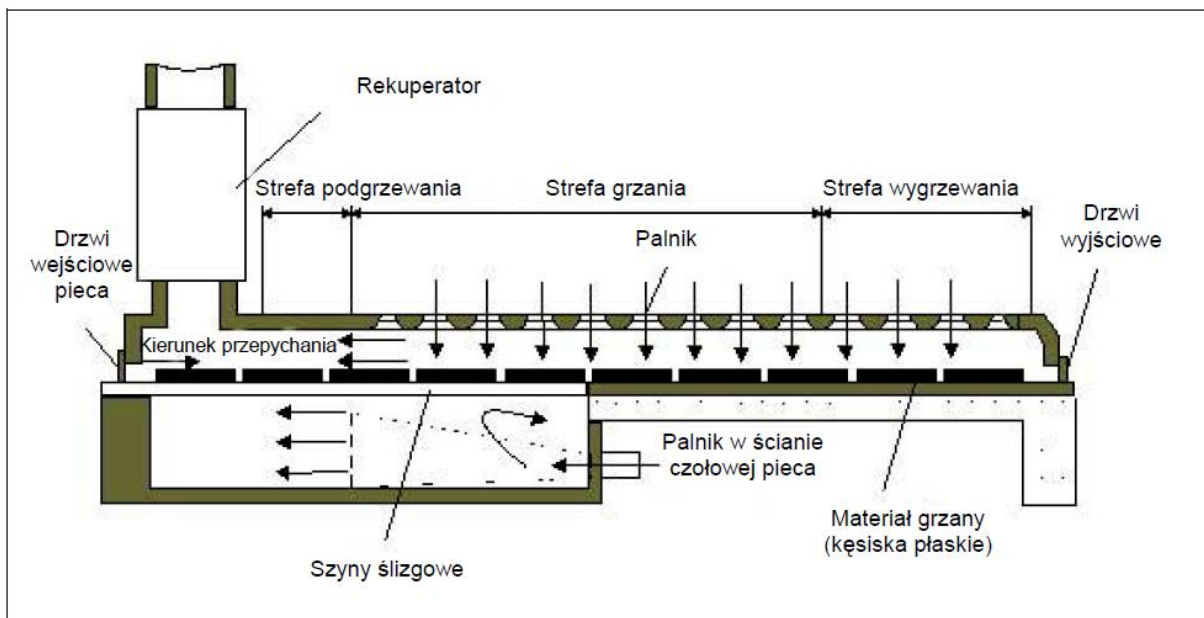
Piece wgłębne nie mają już powszechnego zastosowania, ponieważ coraz więcej walcowni pracuje w sposób ciągły (z gorącym wsadem).

Rysunek 1 Piec wglębny

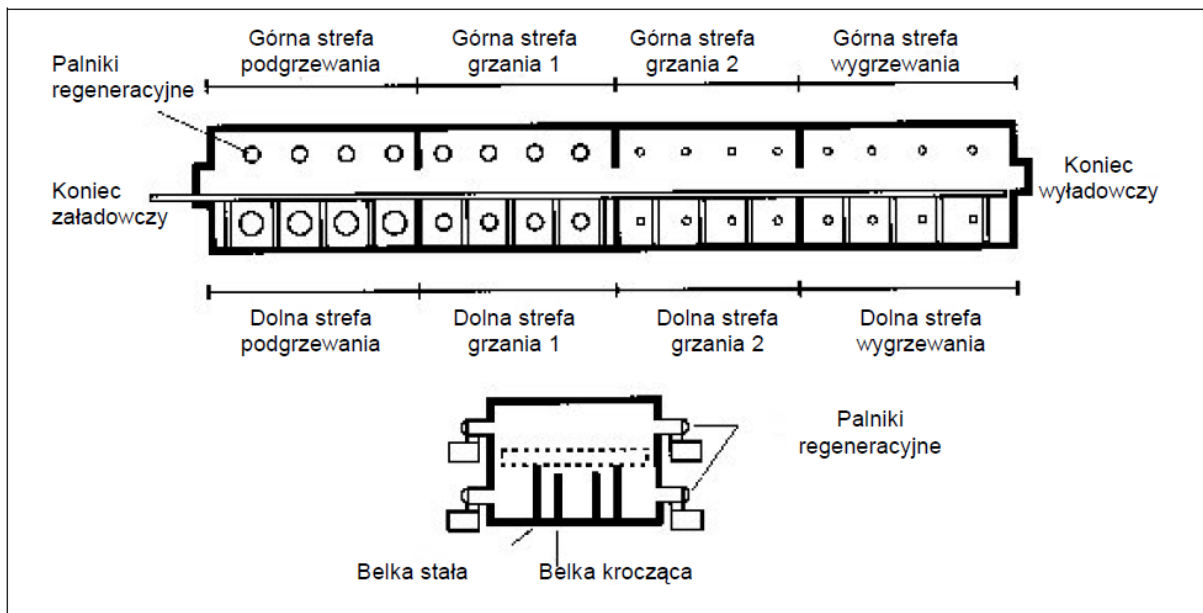


Piece **przepychowe** i **pokroczne** są zasilane wsadem w sposób ciągły – w tych pierwszych wsad jest przepychany przez kolejny wsad, zaś tych drugich – przez belki kroczące. Piece opalane są zazwyczaj gazem ziemnym lub gazami hutniczymi, takimi jak gaz koksowniczy (COG) i gaz wielkopiecowy (BFG). Obecnie największymi pracującymi piecami są piece pokroczne z mocą cieplną około 125 MW_{th} i piece przepychowe o mocy cieplnej 200 MW_{th}.

Rysunek 2 Piec przepychowy

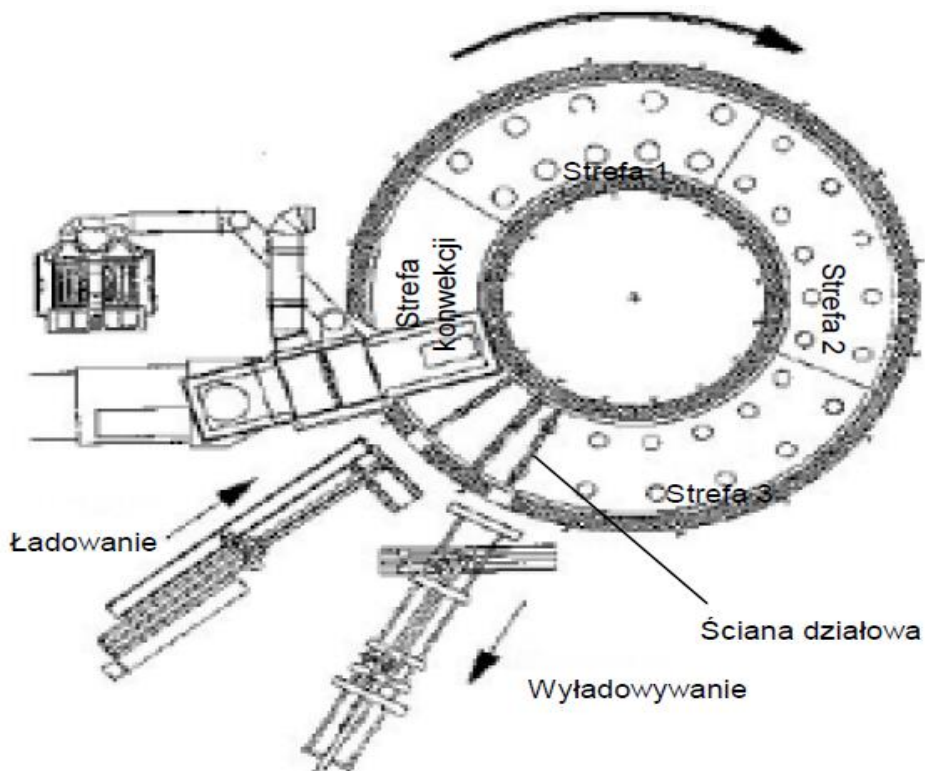


Rysunek 3 Piec pokroczny



W **piecu z trzonem obrotowym** materiał wsadowy jest umieszczony na trzonie obrotowym. Podczas kampanii pieca (trzon się obraca) materiał jest grzany i wyładowywany po zakończeniu obrotu. Ten typ pieca stosowany jest często w walcowniach rur.

Rysunek 4 Piec z trzonem obrotowym



Poza ww. piecami do nagrzewania wsadu stosuje się także piece do obróbek cieplnych: normalizowania, nagrzewania przed hartowaniem, odpuszczania wyrobów zahartowanych. Opalane są one zazwyczaj gazem ziemnym lub gazami hutniczymi, takimi jak gaz koksowniczy (COG) i gaz wielkopiecowy (BFG).

3.1.2 Usuwanie zgorzeliny

Przed właściwym walcowaniem z wsadu musi być usunięta zgorzelina tworząca się podczas grzania, aby uniknąć jego zanieczyszczenia i zmiany właściwości fizyko-chemicznych. Powszechnie stosowaną metodą usuwania zgorzeliny jest jej łamanie i zbijanie za pomocą strumienia wody pod wysokim ciśnieniem. Woda robocza o ciśnieniu od 120 do 250 bar (wyjątkowo 600 bar) jest podawana na powierzchnię materiału przez płaskie dysze. Podczas całego procesu walcowania są stosowane następujące techniki:

- Pierwotne zbijanie zgorzeliny w wysokociśnieniowych zbijaczach zgorzeliny, zainstalowanych przed wejściem do zespołu klatek wstępnych;
- Zbijanie zgorzeliny w zespole klatki walcowniczej za pomocą rur rozgałęźnych wody zbijania;
- Zbijacz zgorzeliny na wejściu do zespołu klatek wykańczających, służący do usuwania zgorzeliny wtórnej, to jest zgorzeliny tworzącej się na taśmie wstępnej na samotoku transportowym zespołu klatek wykańczających;
- Pary natrysków zbijających zgorzelinę klatek walcowniczych, zainstalowanych na wejściu do pierwszej klatki zespołu klatek wykańczających.

Spotykana jest także technika mechanicznego usuwania zgorzeliny, przy którym przywarta zgorzelina jest mechanicznie rozbijana w lekkim przepuszczeniu (przeważnie w klatkach duo) a następnie usuwana strumieniem wody lub mechanicznie (za pomocą szczotek).

3.1.3 Wstępny przerób. Walcowanie kęsisk płaskich i kwadratowych

Jak wspomniano wyżej, w niektórych przedsiębiorstwach hutniczych nie zachodzi ciągle odlewanie (tzw. gorący wsad) i wymagane jest stosowanie konwencjonalnych procesów przygotowania wsadów do walcowania z wlewków klasycznych. Są one przerabiane w walcowniach wstępnego przerobu i stanowią następnie wsad do walcowni wyrobów płaskich oraz wyrobów długich.

Wsad (wlewki ciągle/klasyczne) poddawany walcowaniu jest podgrzewany do temperatury walcowania w piecach wgłębnym, a następnie jest transportowany samotokami,

pozycjonowany za pomocą manipulatorów i wprowadzany w kotłnię walcowniczą. Materiał jest wielokrotnie obracany o 90° wokół własnej osi podłużnej podczas serii przepustów.

Walcowane półwyroby są obcinane na obu końcach za pomocą nożyc i dzielone na zamówione długości. Wady powierzchniowe wyrobu mogą być usuwane za pomocą oczyszczania ogniowego.

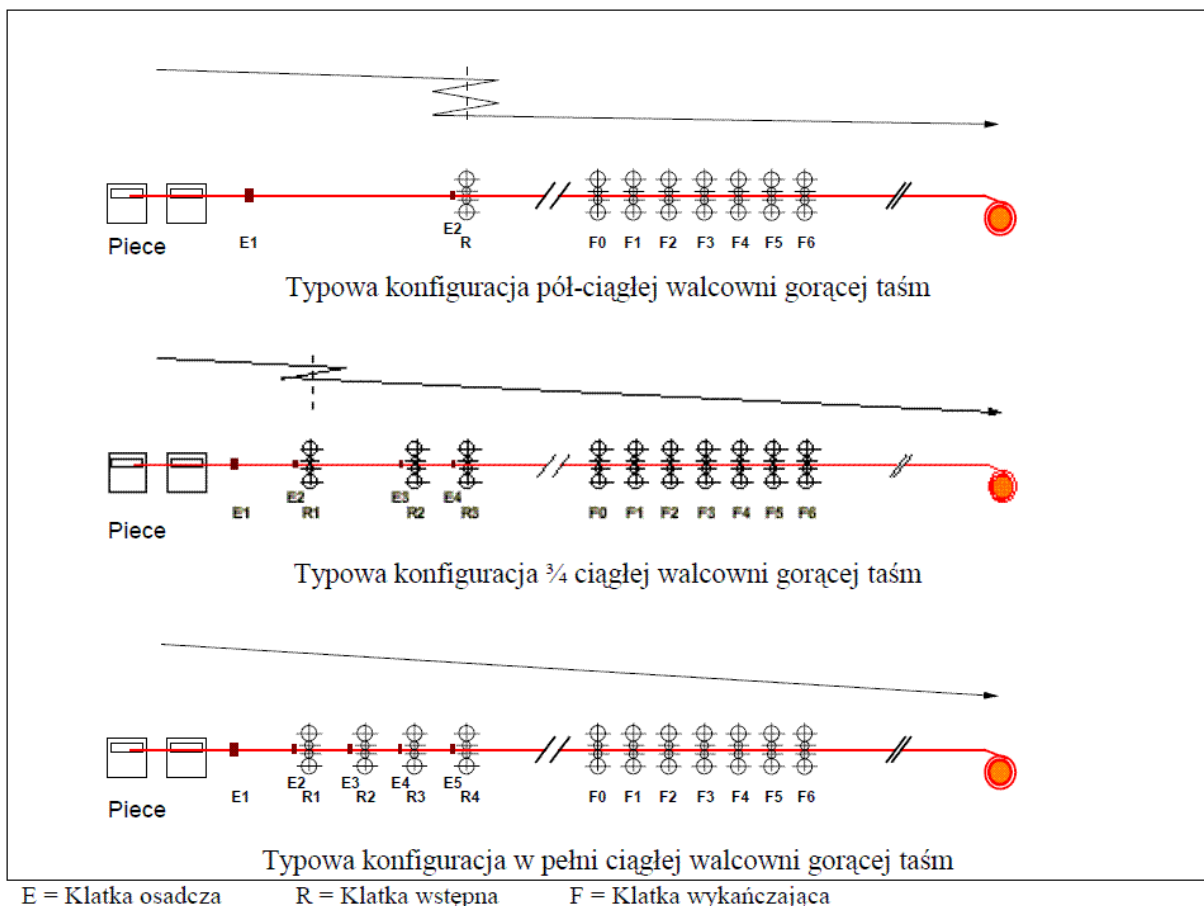
3.1.4 Walcowanie wyrobów płaskich

Wyroby płaskie walcowane na gorąco w polskim hutnictwie można podzielić na blachy grube oraz blachy taśmowe.

Walcownie gorących blach taśmowych można podzielić na trzy typy, zależnie od ich konfiguracji:

- pół-ciągła
- $\frac{3}{4}$ ciągła
- ciągła

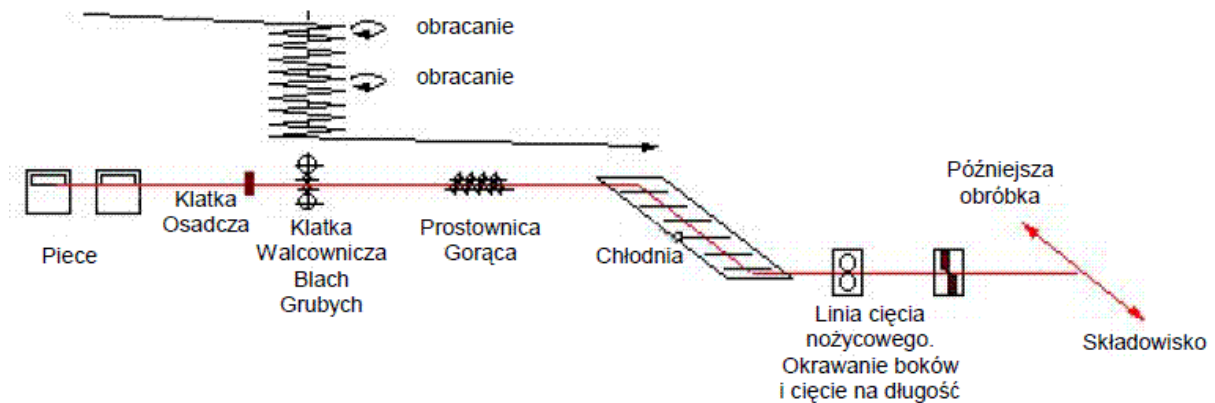
Rysunek 5 Schemat walcowni gorącej taśm (blach taśmowych).



Rozgrzane w piecu pokrocznym lub przepychowym kęsisko płaskie podlega zbijaniu wodą pod ciśnieniem w celu usunięcia zgorzliny, a następnie walcowane jest wstępnie za pomocą

grupy wstępnej walcarek lub we wstępnej walcierce nawrotnej. Następnie w grupie klatek wykańczających walcowany jest na końcową grubość. Dalej walcowane pasmo chłodzone jest w chłodni laminarnej, a następnie zwijane w krąg.

Rysunek 6 Schemat walcowni blach grubych



W walcowni blach grubych wkład po podgrzaniu i zbitciu zgorzeli podlega walcowaniu w klatce nawrotnej, przy czym w fazie walcowania poszerzającego obracany jest o 90°. Po uzyskaniu żądanej grubości pasmo jest prostowane, chłodzone i cięte na wymiary.

3.1.5 Walcowanie wyrobów długich

Walcownie gorących wyrobów długich można podzielić (ze względu na rodzaj produkcji) na walcownie:

- duże (kształtowniki ciężkie, szyny, pręty ciężkie)
- średnie (kształtowniki ciężkie i lekkie, pręty ciężkie i lekkie)
- średnio-małe i małe (pręty i kształtowniki lekkie, pręty zbrojeniowe)
- walcówki (walcówka)

We wszystkich ww. walcowniach wsad po podgrzaniu do temperatury walcowania w piecu pokrocznym poddawany jest usuwaniu zgorzeli.

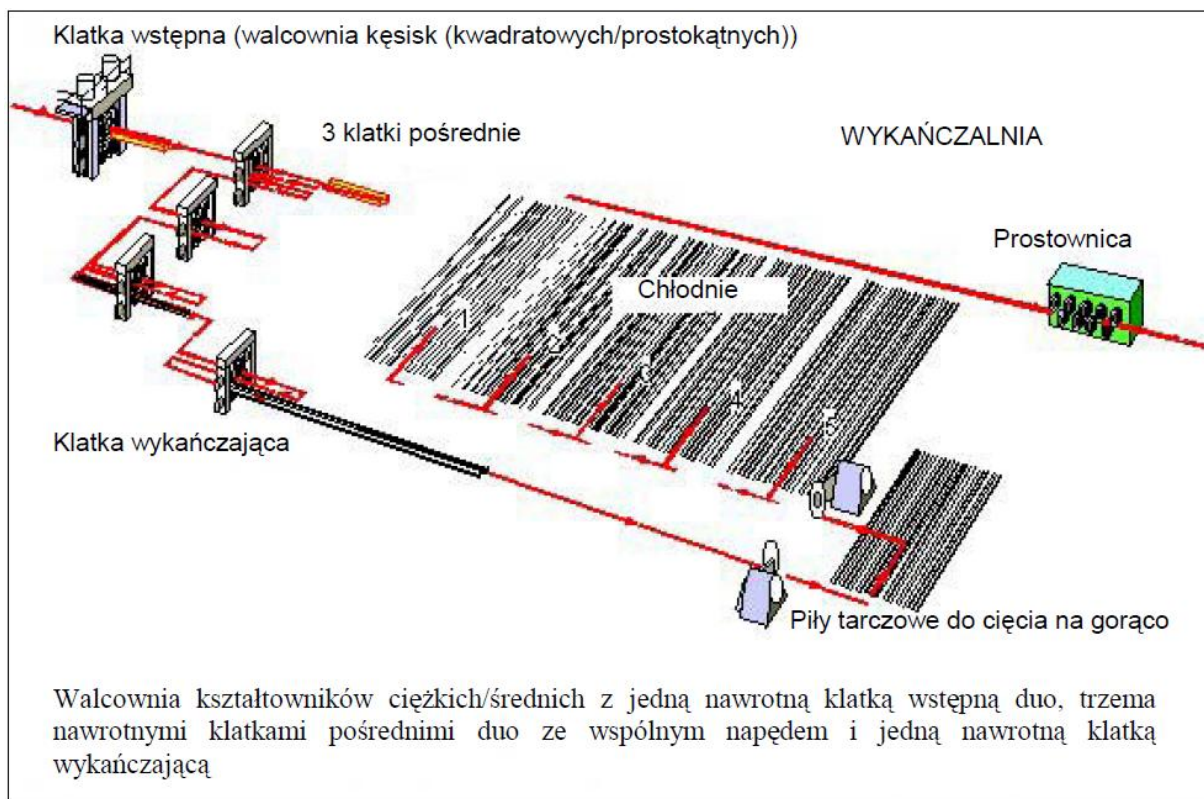
Następnie w walcowniach dużych, średnich oraz średnio-małych kształtowników i prętów walcowany jest w klatkach duo z walcami pionowymi i poziomymi, które nadają kształt odpowiedni dla aktualnie walcowanego profilu.

W **walcowni dużej**, po przejściu przez linię walcowniczą, pasmo jest następnie cięte i chłodzone, a po wystudzeniu prostowane i cięte.

W **walcowni średniej** oraz **średnio-malej** pasmo przechodzi przez trzy układy klatek walcowniczych: wstępną, pośrednią i zespół układu ciągłego. Następnie jest ono cięte i chłodzone, a po wystudzeniu prostowane i cięte.

Pręty i walcówka są wyrobami walcowanymi na gorąco, o stosunkowo małych przekrojach poprzecznych, produkowanymi w kręgach lub w długościach prostych. Operacja walcowania jest przeprowadzana w walcach brzdowych, aby wyrobowi nadać pożądany kształt końcowy.

Rysunek 7 Schemat walcowni kształtowników

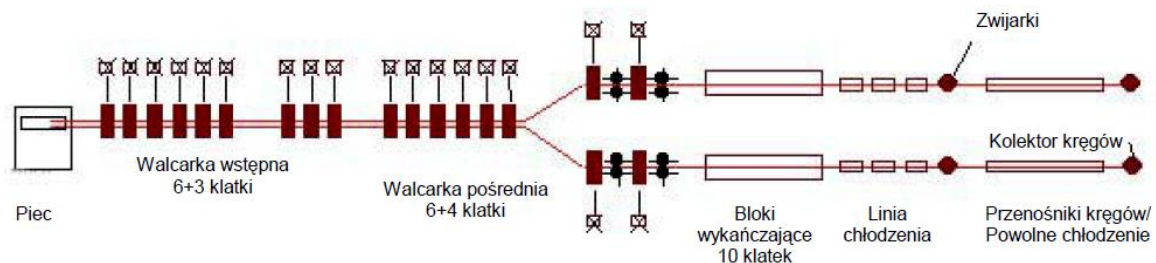


W **walcowni prętów zbrojeniowych**, po usunięciu zgorzeliny, wsad jest walcowany w trzech zespołach klatek walcowniczych: wstępnej, pośredniej i wykańczającej. W celu uzyskania wysokiej wytrzymałości na rozciąganie (proces TEMPCORE), pręty zbrojeniowe są często obrabiane cieplnie przez intensywne chłodzenie wodne bezpośrednio w linii produkcyjnej. Innym sposobem zwiększania wytrzymałości prętów zbrojeniowych na rozciąganie jest

obróbka mechaniczna po chłodzeniu - pręty są deformowane przez skręcanie poza ich umowną granicę plastyczności aż do uzyskania pożądanej wytrzymałości na rozciąganie.

W **walcowni walcówki**, po usunięciu zgorzeliny, wsad jest walcowany w grupie wstępnej i grupach pośrednich oraz w bloku wykańczającym. Następnie jest przeprowadzana bezpośrednia obróbka cieplna walcówki za pomocą linii chłodzenia wodnego, usytuowanej pomiędzy końcowymi klatkami walcowniczymi i zwijarkami; następnie kręgi ułożone na przenośnikach taśmowych są chłodzone powietrzem. Kontrolowany przepływ powietrza nadaje walcówce mikrostrukturę pożądaną dla dalszej przeróbki (chłodzenie STELMOR).

Rysunek 8 Przykład 2-żyłowej, 30-klatkowej walcowni walcówki z chłodzeniem STELMOR



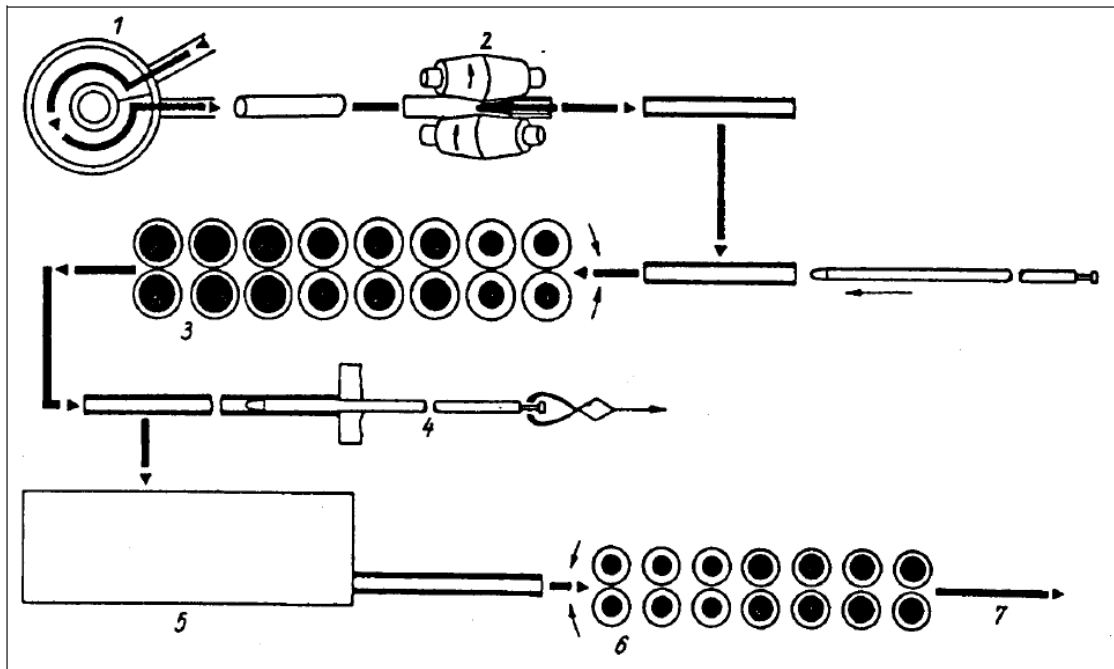
3.1.6 Walcowanie rur

Walcowanie rur można podzielić ze względu na technologię wykonania na bezszwowe (walcownie z walcarką trzpieniową lub z automatyczną klatką duo) i zgrzewane.

Produkcja **rur bezszwowych** składa się z następujących etapów produkcyjnych:

- Nagrzewanie wsadu,
- Dziurowanie (prasa dziurująca lub walcowanie skośne),
- Wydłużanie/Rozciąganie,
- Walcowanie na gorąco,
- Obróbka cieplna.

Rysunek 8. Walcownia z walcarką trzpieniową

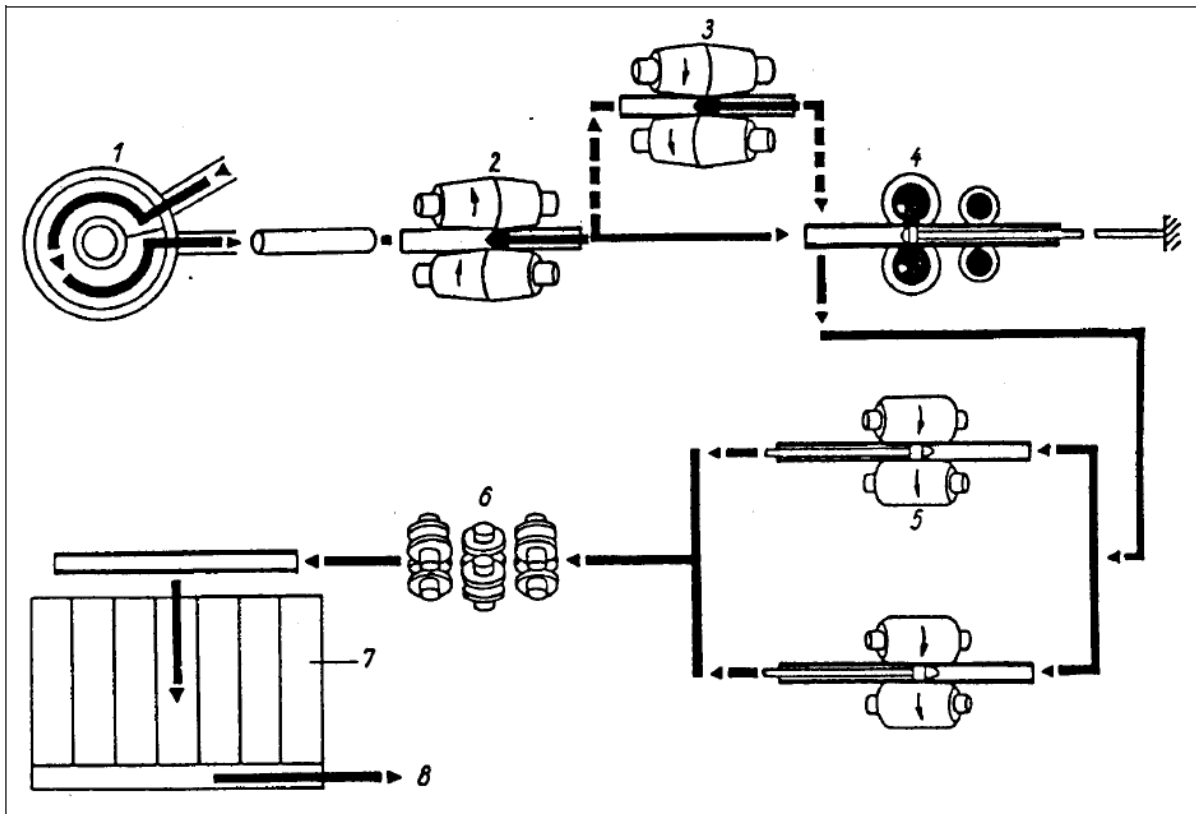


- | | |
|--|--|
| 1. Piec z trzonem obrotowym | 5. Piec grzewczy |
| 2. Walcarka dziurująca z walcami skośnymi | 6. Walcarka rozciągająca-redukująca (przesunięcie 60°) |
| 3. Walcarka trzpieniowa (przesunięcie 45°) | 7. Na chłodnię i do linii wykańczających |
| 4. Wyciągacz trzpieni | |

W walcowniach z **walcarką trzpieniową** wsadem do produkcji rur stalowych są kęsy lub kęsiska z okrągłymi przekrojami poprzecznymi (najczęściej). Wsad jest grzany do temperatury walcowania w piecu z trzonem obrotowym, potem jest usuwana zgorzelina, a następnie produkowany jest kęs (blok) drążony przez dziurowanie. Stosuje się w tym procesie walce skośne, obracające się w tym samym kierunku, po których materiał z powstałym otworem przekazywany jest na walcarkę redukującą z trzpieniem, a następnie rozwałcowany w celu wyciągnięcia trzpienia. Po tych procesach powstałe pasmo jest zredukowane w walcierce wykańczającej, chłodzone, cięte i prostowane.

W walcowniach z **automatyczną kłatką duo** wsad może być walcowany na trzpieniu w automatycznej walcierce redukującej duo lub wydłużany bez trzpienia w walcierce skośnej, następnie obtaczany z trzpieniem i po jego usunięciu kalibrowany. Powstałe pasmo jest następnie chłodzone, cięte i prostowane.

Rysunek 9. Walcowania z walcarką z automatycznym duo



- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Piec z trzonem obrotowym | 5. Obtaczarka |
| 2. Walcarka dziurująca z walcami skośnymi | 6. Walcarka kalibrująca |
| 3. Walcarka wydłużająca z walcami skośnymi | 7. Chłodnia |
| 4. Automatyczne duo do rur bez szwu | 8. Do wykańczalni |

Rury zgrzewane (ze szwem) na gorąco produkowane są najczęściej z szerokiej taśmy lub z blachy grubej. W zasadzie proces produkcyjny obejmuje zginanie taśmy lub blachy grubej na rurę szczelinową i zamknięcie szczeliny przez zgrzewanie (prądem lub dodatkowymi palnikami).

3.2 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla walcowania na gorąco

W procesie walcowania na gorąco występują następujące emisje gazów odlotowych, ścieków i pyłu/produktów ubocznych:

Emisje spalin

- emisje z maszynowego czyszczenia ogniowego,
- emisje ze szlifowania powierzchni wsadu,
- emisje z pieców grzewczych,
- emisje z pieców do obróbki cieplnej.

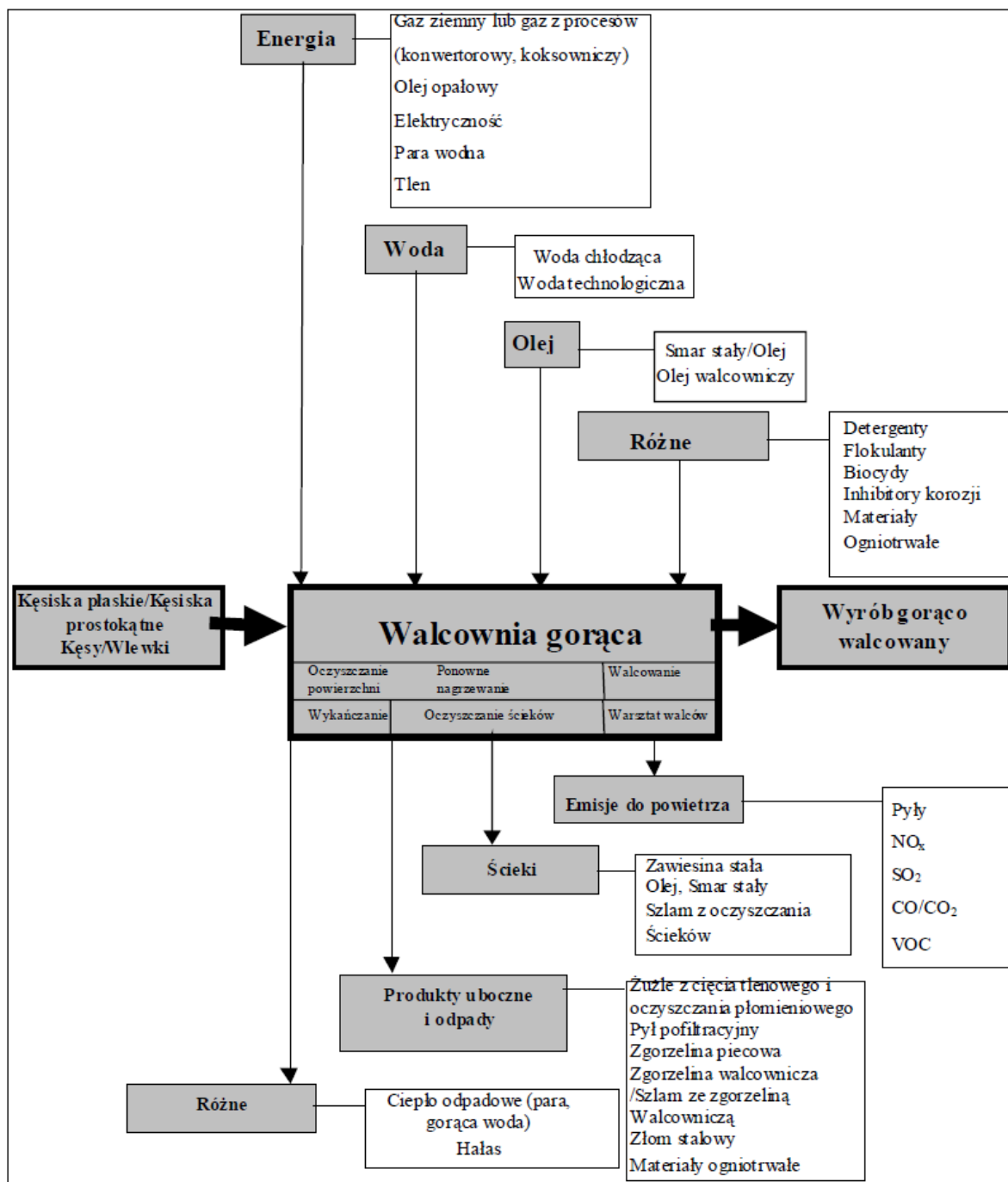
Emisje odpadów stałych/ produktów ubocznych

- zgorzelina z pieców,
- zgorzelina niezaolejona,
- zgorzelina zaolejona,
- odpady metaliczne,
- pył i szlamy z urządzeń odpylających itp.,
- materiały ogniotrwałe.

Emisje ścieków

- ścieki zawierające zgorzelinę i olej,
- ścieki zawierające zawiesiny cząstek stałych i olej,
- zrzuty z obiegów wody chłodzącej.

Tabela 28 Przegląd strumienia masy dla walcowania na gorąco



3.2.1 Emisja do powietrza

Walcowanie na gorąco łączy się z emisją do atmosfery wielu zanieczyszczeń pyłowych (zwłaszcza NO_x, SO_x oraz węglowodory alifatyczne). Jednakże dzięki zastosowaniu odpowiednich technologii tj. palników niskoemisyjnych, zastosowaniu gazu ziemnego wysokometanowego itp. emisje zanieczyszczeń są zredukowane do optymalnych wartości.

W tabeli poniżej podano źródła uwolnień do atmosfery wraz z ich charakterystyką.

Tabela 29 Źródła uwolnień do atmosfery w czasie walcowania na gorąco

Lp.	Źródło	Zanieczyszczenia	Wartości podane w dokumencie referencyjnym BAT
1.	Maszynowe oczyszczanie ogniowe	Pył, w tym zawierający: Chrom (Cr) Nikel (Ni) Mangan (Mn) Ołów (Pb) Miedź (Cu) Tlenki azotu (NO _x) Tlenek węgla (CO)	1-80 g/Mg (5-115 mg/m ³) 0,5-10 g/kg 1-5 g/kg 5-20 g/kg 1,7-2,3 g/kg 7,5-8,6 g/kg ok. 35 mg/m ³ ok. 60 mg/m ³
2.	Szlifowanie	Pył ze stali niskowęglowej Pył ze stali nierdzewnej Chrom (Cr) Nikiel (Ni) Mangan (Mn)	<30-100 mg/m ³ <50 mg/m ³ 100 g/kg 6-20 g/kg 4-10 g/kg
3.	Piece grzewcze oraz piece do obróbki cieplej	Pył Pył z pieców przepychowych Tlenki azotu (NO _x): palniki konwencjonalne palniki z niską emisją palniki regeneracyjne Ditlenek siarki SO ₂ Tlenek węgla (CO)	1-10 g/kg (4-20 mg/Nm ³) 200-1400 g/Mg 80-360 g/Mg (200-700 mg/Nm ³) 2-600 g/Mg 150-500 g/Mg 1000-4000 g/Mg (250-900 mg/Nm ³) 0,3-600 g/Mg (0,6-1300 mg/Nm ³) 5-850 g/Mg (100-170 mg/Nm ³)

3.2.2 Transfer odpadów

Podstawowym odpadem stałym powstającym w procesie walcowania na gorąco jest zgorzelina walcownicza. Oprócz niej powstaje jeszcze wiele innych odpadów, takich jak: mułki zendrowe, złom poprodukcyjny, żużel grzewczy z pieców, okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe, oleje przekładniowe i smary, sorbenty, szlamy z obróbki metali i odpady poszlifierskie, zawierające substancje niebezpieczne z procesów szlifowania walców.

Tabela 30 Wykaz odpadów technologicznych oraz sposób ich zagospodarowania

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Zgorzelina walcownicza	10 02 10	Zawracanie w zakładzie, Wykorzystanie zewnętrzne Hałda
Pył i szlamy z urządzeń odpylających	10 02 12	Zawracanie w zakładzie Wykorzystanie zewnętrzne, Hałda

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Szlamy z oczyszczania ścieków	10 02 13*	Zawracanie w zakładzie Wykorzystanie zewnętrzne Sprzedaż Hałda
Materiały ogniotrwałe	16 11 04	Zawracanie do obiegu Wykorzystanie zewnętrzne Sprzedaż Hałda
Metaliczne odpady	10 02 99	

Tabela 31 Ilości odpadów w walcowniach.

Źródło	Zanieczyszczenia	Wartości podane w dokumencie referencyjnym BAT
Szlifowanie	Zgorzelina sucha	0,2-35 kg/Mg
Piece grzewcze oraz piece do obróbki cieplnej	Zgorzelina z walcowni: nawrotnej kwarto blachy zgniatacz/kesów/dużej walcówki	0,5-18 kg/Mg 0,1-11 kg/Mg 0,5-47 kg/Mg 0,-20 kg/Mg
Zbijanie zgorzeliny	Zgorzelina niezaolejona z walcowni: nawrotnej kwarto blachy zgniatacz/kesów/dużej walcówki	1,6-23 kg/Mg 10-20 kg/Mg 9-38 kg/Mg
	Zgorzelina zaolejona z walcowni: nawrotnej kwarto blachy zgniatacz/kesów/dużej walcówki prętów i kształtowników	1-36 kg/Mg 2,7-30 kg/Mg 0,4-28 kg/Mg 0-20 kg/Mg 0,5-20 kg/Mg
Walcowanie	Metaliczne odpady	7-150 kg/Mg

W tabeli 32 przedstawiono metody zagospodarowania odpadów powstających podczas walcowania na gorąco wraz z metodami określania ich ilości.

Tabela 32 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w walcowniach

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Zgorzelina walcownicza	10 02 10	R	M	Ważenie
Pył i szlamy z urządzeń odpylających	10 02 12	D	M	Ważenie

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Szlamy z oczyszczania ścieków	10 02 13*	D	M	Ważenie
Materiały ogniotrwałe	16 11 04	R	M	Ważenie
Metaliczne odpady	10 02 99	D	M	Ważenie

3.2.3 Transfer ścieków

W procesie walcowania na gorąco systemy zasilania wodnego i oczyszczania ścieków są przeważnie skomplikowane. Istnieją 3 różne sposoby obiegu wody w instalacji:

- Otwarty – woda pobierana z zbiornika wodnego, przepływ ze urządzenia, spust do wód powierzchniowych
- Pół- zamknięty - woda pobierana ze zbiornika wodnego, przepływ z urządzenia, ponowne użycie, spust przelewu do wód powierzchniowych
- Zamknięty – cała woda krąży po instalacji, dodatkowe ujęcia wody tylko w momencie uzupełnień po stracie przez parowanie i zrzucanie.

W procesie walcowania na gorąco ścieki najczęściej zawierają olej oraz zgorzelinę. Zdarzają się też substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska.

Po zebraniu ścieków i poddaniu ich wstępnemu oczyszczaniu być mogą emitowane, w zależności od produkcji:

- węglowodory (0,2-10 mg/dm³),
- siarczany,
- chlor (0,1-0,5 mg/dm³), i chlorki,
- azot amonowy,
- rodanki (SCN) i cyjanki (CN),
- detergenty,
- żelazo (0,3-2 mg/dm³),
- metale ciężkie: ołów (Pb <0,1 mg/dm³), rtęć (Hg <0,01 mg/dm³), miedź (Cu 0,009-0,26 mg/dm³), cynk (Zn 0,004-0,35 mg/dm³), kadm (Cd <0,05 mg/dm³), nikiel (Ni 0,01-2 mg/dm³), chrom (Cr < 0,18 i Cr⁶⁺0,01 mg/dm³).

3.2.4 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W tej części poradnika zestawiono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza oraz transferu zanieczyszczeń w ściekach, dla walcowania na gorąco.

Tabela 32 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z walcowania na gorąco.

Zanieczyszczenia	Próg PRTR [kg/rok]	Źródło
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Maszynowe czyszczenie ogniowe
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Nikiel i jego związki (jako Ni)	50	
Cynk i jego związki (jako Zn)	200	
Miedź i jej związki (jako Cu)	100	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Szlifowanie
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Nikiel i jego związki (jako Ni)	50	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Piecze grzewcze oraz piecze do obróbki cieplnej
Tlenki siarki (SO ₂ /SO _x)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	

Tabela 33 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków powstających podczas walcowania na gorąco.

Zanieczyszczenie	Próg PRTR [kg/rok]
Kadm i jego związki (jako Cd)	5
Chrom i jego związki (jako Cr)	50
Miedź i jej związki (jako Cu)	50
Rtęć i jej związki (jako Hg)	1
Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
Ołów i jego związki (jako Pb)	20
Cynk i jego związki (jako Zn)	100
Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
Wielopierscienowe węglowodory aromatyczne (PAH)	5
Cyjanki (jako całkowity CN)	50
Całkowity azot	50 000

4 Nakładanie metalicznych powłok ochronnych o wielkości wsadu powyżej 2 t surowej stali na godzinę

Pod pojęciem procesu określonym w Rozporządzeniu PRTR jako nakładanie metalicznych powłok ochronnych o wielkości wsadu powyżej 2 t surowej stali na godzinę należy rozumieć przede wszystkim zdefiniowane w Dokumencie Referencyjnym BAT dla najlepszych dostępnych technik w przetwórstwie żelaza i stali techniki:

- cynkowania ogniowego (znanurzeniowego),
- powlekania ogniowego ciągłego.

W Polsce funkcjonuje ponad 20 podmiotów zajmujących się nakładaniem metalicznych powłok ochronnych, które przekraczają próg wydajności określony na poziomie 2 Mg surowej stali na godzinę i są objęte obowiązkiem raportowania.

Należy zwrócić uwagę, iż pozostałe procesy prowadzące do nakładania powłok kwalifikują się do punktu 2f w Załączniku I do Rozporządzenia PRTR jako instalacje do powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych przy użyciu procesu elektrolitycznego lub chemicznego o pojemności wani procesowych 30 m³ i nie są one przedmiotem niniejszego Poradnika.

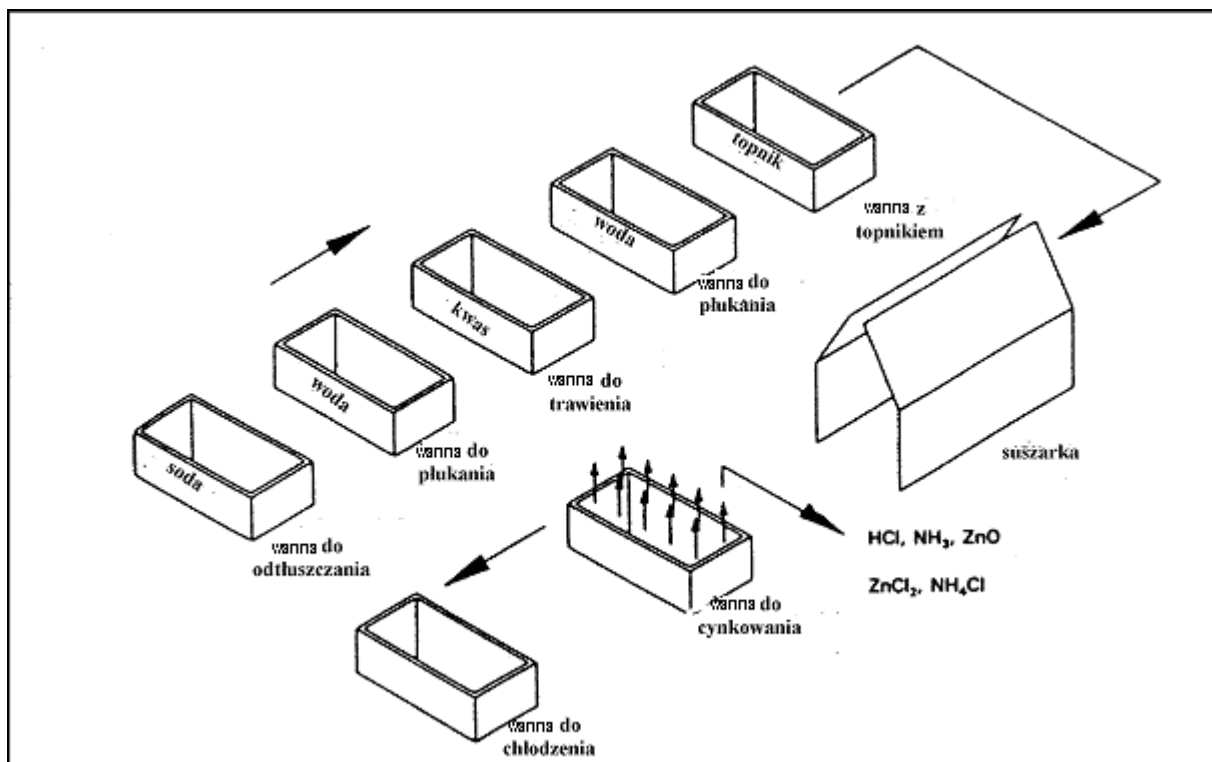
4.1 Cynkowanie ogniowe (zanurzeniowe)

4.1.1 Techniki stosowane w cynkowaniu ogniowym

Cynkowanie ogniowe jest stosowaną metodą zabezpieczania konstrukcji stalowych przed korozją. Przeważającą część działalności w tej branży stanowi cynkowanie usługowe, w którym procesowi cynkowania poddawane jest wiele różnych wyrobów dla różnych klientów. Wymiary wyrobów, ich ilość oraz przeznaczenie mogą być znacząco różne. Przedmioty pokrywane w ocynkowniach specjalizujących się w cynkowaniu partiami (nieciągłym), to wyroby stalowe, takie jak gwoździe, śruby i inne bardzo małe przedmioty (np. małe kratownice), elementy konstrukcji, elementy budowlane, lekkie słupki i wiele innych. Czasami w starszych zakładach również rury są cynkowane partiami. Cynkowane wyroby stalowe są stosowane w budownictwie, transporcie, rolnictwie, przesyłaniu energii i wszędzie tam, gdzie długotrwała ochrona przed korozją ma zasadnicze znaczenie.

Sam proces składa się z kilku, technologicznie zaawansowanych etapów pośrednich, w wyniku których na drodze odtłuszczenia, trawienia i topnikowania uzyskuje się czystą powierzchnię gotową do zanurzenia w kąpeli cynkowej.

Tabela 34 Przebieg procesu w typowej ocynkowni



Układy ocynkowni można podzielić także ze względu na rodzaj konstrukcji części do wstępnej obróbki.

W ocynkowniach z otwartą obróbką wstępną wanny do wstępnej obróbki i do innych procesów zlokalizowane są w jednej nawie. W tym przypadku, w celu uniknięcia emisji par kwasu i związanej z tym korozji instalacji, temperatura roztworu w wannach trawialniczych równa jest temperaturze otoczenia.

W ocynkowniach z zamkniętą obróbką wstępną, trawienie prowadzone jest w podwyższonych temperaturach, ilość wanien trawialniczych jest mniejsza, a czas trawienia krótszy. Opary wydobywające się z wanien trawialniczych są zbierane i niekiedy oczyszczane w odpowiednich urządzeniach oczyszczających.

W szczególnych przypadkach wanna do cynkowania może pracować w podwyższonej temperaturze, wówczas zamiast wanien stalowych stosowane są wanny z wymurówką ceramiczną. Ta odmiana procesu znana jest pod nazwą cynkowania wysokotemperaturowego.

4.1.1.1 Kompletowanie wsadu

Pierwszy etap procesu polega na mechanicznym usunięciu niejednorodności przylegających do powierzchni cynkowanego przedmiotu. Zanieczyszczenia tj. piasek, rdza, zgorzelina, żużel czy pozostałości starej powłoki, usuwane są metodą obróbki strumieniowo-ścierniej, tj. przy wykorzystaniu sprężonego powietrza wzbogaconego w materiał ścierny (tj. staliwo, żeliwo, ziarna cięte z drutu stalowego). Inną metodą jest obróbka wibrościerna, tj. na mokro z dodatkiem substancji chemicznych, środków ściernych i żywic syntetycznych o zróżnicowanych kształtach i efektywności ścierania. Specyficzną odmianą obróbki ścierniej jest bębnowanie, w którym oddziaływanie materiału ściernego na powierzchnię stalową zachodzi w urządzeniu mieszającym podczas ruchów rotacyjnych bębna.

4.1.1.2 Odtłuszczenie

Elementy stali przed zanurzeniem w kąpeli cynkowej muszą być wolne od tłuszczu, substancji woskowatych, śladów emulsji i smarów, które uniemożliwiają reakcję żelaza z cynkiem. Etap odtłuszczenia ma na celu uzyskanie chemicznie czystej powierzchni, na której powstanie stop stali z cynkiem.

Powstające w rezultacie nietrwale emulsje wypływają na powierzchnię wanny i mogą być usunięte przez grawitacyjne separatory, zgarniacze lub mikrofiltrację.

Kąpiel to najczęściej roztwór wodorotlenku sodu (1 - 10 %) i innych alkalicznych odczynników, takich jak techniczny węglan sodowy, krzemian sodu, skondensowane fosforany alkaliczne, boraks, specjalne substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty), czynniki emulgujące i czynniki dyspergujące.

Alternatywnym sposobem jest odtłuszczenie kwasowe z wykorzystaniem rozcieńczonych mocnych kwasów nieorganicznych, takich jak kwas solny lub fosforowy z dodatkami. Dodatki te powodują powstawanie trwałych emulsji, które utrudniają konserwację kąpeli przez utrudnianie zgarniania, rozdzielania, odwirowywania lub ultrafiltracji.

Niedokładne odtłuszczenie może prowadzić do odparowywania zanieczyszczeń organicznych podczas zanurzania w wannie do cynkowania, co z kolei może być źródłem problemów eksploatacyjnych z filtrami i utrudnia lub uniemożliwia recykling wytrąconych pyłów.

Odtłuszczenie w znaczący sposób przyczynia się do skrócenia czasu trwania kolejnej fazy procesu (trawienia), zmniejszenia stopnia zanieczyszczania kąpeli trawiącej, redukcji kosztów i nakładów pracy, ograniczenia zużycia kwasu solnego, topniku oraz cynku.

4.1.1.3 Trawienie

Trzeci etap cynkowania obejmuje trawienie powierzchni. Pozwala ono na skuteczne usunięcie substancji niemetalicznych (tj. naskórka odlewniczego i walcowniczego, zgorzeliny i innych produktów korozji) powstałych podczas walcowania i wyżarzania elementów konstrukcyjnych. Najbardziej popularnym sposobem trawienia jest kąpiel w kwasie solnym.

Ocynkownie dysponują zwykle zestawem wanien trawialniczych z kwasem o różnym stężeniu od 2 do 16%, normalnie, gdy kąpiel jest świeżo przygotowana stężenie wynosi 12 do 16 %. W celu zabezpieczenia wyrobów stalowych przed przetrawieniem, szczególnie jeśli trawione są wyroby ze stali o wysokiej wytrzymałości, i w celu ochrony wanny trawialniczej, do kąpeli dodawane są inhibitory (np. heksametylenotetramina).

W wyjątkowych sytuacjach, kiedy usunięcie piasku z elementów żeliwnych poprzez trawienie w kwasie chlorowodorowym nie przynosi oczekiwanych efektów, można zastosować roztwór kwasu fluorowodorowego, bądź mieszaninę kwasów chlorowodorowego i fluorowodorowego.

Trawienie w zakładach z otwartą obróbką wstępną prowadzone jest zwykle w temperaturze otoczenia. W zakładach, w których obróbka wstępna jest przeprowadzana w wannie zamkniętej, trawienie prowadzone jest przy wyższej temperaturze roztworu trawiącego. W zależności od temperatury i stężenia kąpeli trawiącej oraz temperatury trawionych wyrobów, z wanny trawialniczej mogą być emitowane opary. Powstające i wydobywające się podczas trawienia pęcherzyki wodoru mogą unosić także kropelki kwasu.

4.1.1.4 Płukanie

Płukanie czas eksploatacji kąpeli stosowanych w procesie, zmniejsza ilość ścieków i zwiększa możliwość ponownego wykorzystania produktów ubocznych. Wyroby stalowe, po odtłuszczeniu i trawieniu, płukane są przez zanurzenie w wannie z wodą, czasami w wodzie podgrzanej. Woda płucząca może być wykorzystana do przygotowywania świeżej kąpeli trawiącej lub odtłuszczającej i jest to sposób recyklingu (ponownego wykorzystywania wody) oraz zmniejszania ilości odprowadzanych ścieków.

4.1.1.5 Topnikowanie

Wytrawiona w kwasie stal przechodzi do kolejnej fazy zwanej topnikowaniem. Etap ten polega na zanurzeniu elementów stalowych w roztworze wodnym chlorku cynku i chlorku amonu ($ZnCl_2$ i NH_4Cl), w celu zapewnienia prawidłowego przebiegu reakcji chemicznych zachodzących podczas cynkowania.

Zadaniem topników jest oczyszczenie powierzchni stalowych ze śladowych ilości tlenków, co skutecznie minimalizuje ryzyko utlenienia stali przed jej wprowadzeniem do płynnej kąpeli cynkowej

Nakładanie topnika prowadzone jest w dwojaki sposób: na sucho lub na mokro. W metodzie suchej chlorek amonu stanowi 15% roztworu, a w mokrej sole występują w proporcji 1:3. Zawartość żelaza w roztworze ma ważne znaczenie dla kontroli przebiegu procesu, jego ekonomiki i dla ochrony środowiska. Wysokie stężenie żelaza w kąpeli topnika (spowodowane wynoszeniem z wanny trawialniczej) ma także wpływ na jakość powłoki cynkowej.

4.1.1.6 Suszenie

Po obróbce w kąpeli topnikowej elementy stalowe zostają poddane suszeniu w temperaturze 120°C - 150°C. Jest to etap wymagający wysokiej precyzji i szczególnej ostrożności. Ważne jest stałe kontrolowanie temperatury układu. Gwałtowna zmiana warunków termicznych może wywołać zapalenie substancji chemicznych wchodzących w skład topnika i wpłynąć na zmniejszenie skuteczności obróbki. Suszenie powinno być przeprowadzone sprawnie i szybko, by zapobiec trawieniu żelaza i powstawaniu związków żelazowych wpływających niekorzystnie na procesy z udziałem topników.

4.1.1.7 Cynkowanie ogniowe

Wyroby stalowe z naniesionym topnikiem zanurzane są powoli w kąpeli stopionego cynku o temperaturze 445°C - 475°C. W tych warunkach cynk i żelazo ulegają bardzo szybkiej reakcji chemicznej, co skraca czas zanurzenia powierzchni stalowych w ciekłym cynku do kilku minut.

Zwykle kadzie ogrzewane są zewnętrznie palnikami gazowymi lub olejowymi. Ogrzewanie palnikami nurnikowymi lub palnikami z osłonami stosowane jest, gdy temperatura roztopionego cynku wynosi około 460°C (i nie można zastosować wanny stalowej) lub gdy powierzchnia ścian wanny jest niewystarczająca do przekazywania odpowiedniej ilości ciepła do roztopianego metalu.

Na drodze dyfuzji, czyli przenikania atomów cynku w zewnętrzną warstwę stali, powstaje powierzchniowy stop żelazo-cynk zawierający różny stosunek obydwu składników. Zewnętrzna warstwa powłoki odzwierciedla skład kąpeli cynkowniczej zastosowanej w procesie.

Kąpiel cynkowa zawiera zwykle również bardzo małe ilości innych metali, które stanowią zanieczyszczenie cynku lub są dodawane jako dodatki stopowe. Typowa kąpiel zawiera:

- Cynk 98.9 % wagowych
- Ołów 1.0 % wagowych
- Żelazo 0.03 % wagowych
- Glin 0.002 % wagowych
- Kadm 0.02 % wagowych
- Ślady innych metali (np. cyna, miedź)

Dodawane są aluminium i ołów, ponieważ wpływają one na grubość i wygląd powłoki.

Niektóre zakłady prowadzą tzw. cynkowanie wysokotemperaturowe, zwykle w temperaturze około 530°C, wykorzystując do tego procesu wanny z wymurówką. Proces ten jest konieczny dla niektórych gatunków stali ze specjalnymi dodatkami stopowymi.

W trakcie cynkowania powstają dymy, dlatego wanny do cynkowania instalowane są w przewietrzanych lub wyposażonych w systemy odciągowe pomieszczeniach. Powietrze jest zwykle odciągane i odprowadzane do oczyszczania, mającego na celu odzysk cennych składników (głównie składników topnika). W niektórych przypadkach zbierany pył jest wysyłany na składowiska.

W wyniku reakcji cynku ze stalą w kąpeli cynkującej powstają stopy cynkowo-żelazowe, które nazywane są twardym cynkiem. Zbiera się on na dnie wanny, skąd jest okresowo usuwany, gdyż nadmiar twardego cynku może prowadzić do zakłóceń w procesie i przyczynić się do przegrzewania zewnętrznie ogrzewanych wanien.

Na powierzchni kąpeli tworzą się także kożuchy cynku. Jest to utleniony cynk z topnikiem, który powtórnie wykorzystywany jest najczęściej w zakładzie bądź w celu odzysku cynku jest odsyłany do zakładów na zewnątrz.

4.1.1.8 Chłodzenie i rozformowanie wsadu

Wyroby są ochładzane w wannie z wodą i następnie przeglądane. Drobne niedokładności są poprawiane; uchwyty, do których były podczepione, usuwane; same wyroby przygotowywane do wysyłki. Niektóre wyroby, dla uzyskania specjalnych właściwości, są hartowane po cynkowaniu ogniowym w wodzie. Wyroby mogą być pokrywane emulsją oleju lub mogą być chromianowane, co stanowi osłonę przed białym nalotem.

4.1.2 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla cynkowania ogniowego.

W procesie cynkowania ogniowego występują następujące emisje gazów odlotowych, ścieków i pyłu/produktów ubocznych:

Emisje spalin

- emisje z obróbki wstępnej,
- emisje z cynkowania (zanurzania),
- emisje z systemów ogrzewania wanien,
- emisje z instalacji pomocniczych.

Emisje odpadów stałych/ produktów ubocznych

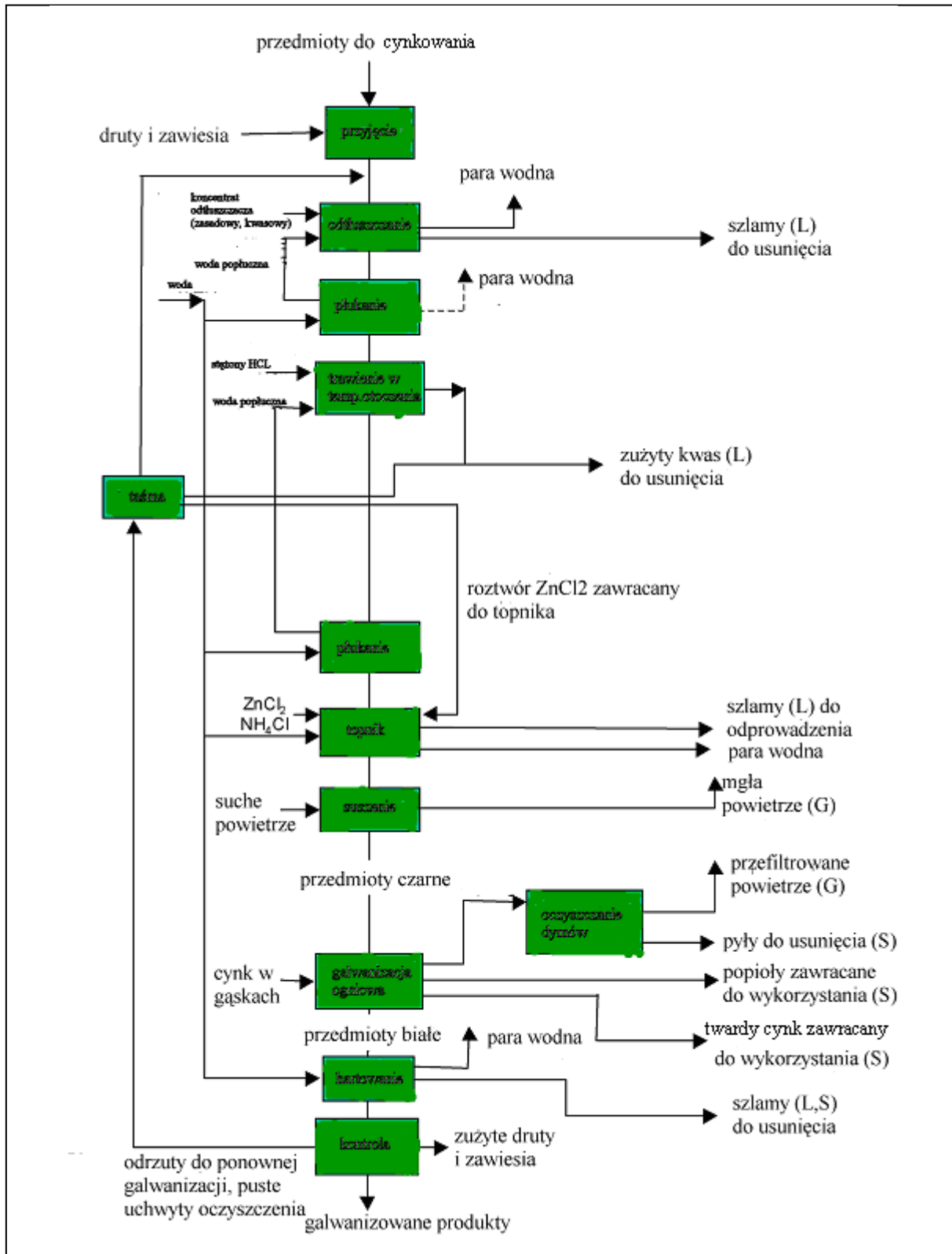
- żużel i popioły zawierające cynk (twardy cynk),
- zużyte roztwory stosowane w procesie,
- szlamy pochodzące z konserwacji kadzi,
- ciecze pochodzące z ociekania produktów.

Emisje ścieków

- ścieki pochodzące z wanien płuczących i mycia podłóg.

Na zużycie materiałów, emisję zanieczyszczeń oraz ilość odpadów z ocynkowni ma wpływ wiele różnych czynników. Rozbieżności w tym zakresie, w odniesieniu do poszczególnych ocynkowni, wynikają z różnic pomiędzy przedmiotami poddawanych cynkowaniu (różniącymi się tak wielkością, jak i kształtem, a przede wszystkim czystością); wynikają też z różnych rodzajów stosowanych wanien i różnic między stosowanymi urządzeniami do ogrzewania; wynikają też z odmienności w przebiegu procesu i różnic w stopniu regeneracji oraz ponownego wykorzystania materiałów w procesie.

Tabela 35 Przegląd strumienia masy dla cynkowania ogniowego



4.1.2.1 Emisje do powietrza

Źródłem emisji do powietrza substancji gazowo-pyłowych jest proces cynkowania ogniowego, wraz z procesami przygotowawczymi prowadzonymi w instalacji.

Urządzenia będące źródłami uwolnień:

- wanny z kąpielami technologicznymi i wodą do płukania oraz studzenia
 - Pył (ogółem i PM10), SO₂, NO₂, CO, chlorowódor, kwas siarkowy
- suszarka i piec cynkowniczy
 - Pył (ogółem i PM10, w tym zawierający cynę, ołów, cynk, nikiel, mangan, żelazo, miedź, kadm), SO₂, NO₂, CO, chlorowódor, amoniak
- instalacje pomocnicze (kotłownia, stacja dystrybucji roztworów, stacja neutralizacji ścieków, stacja regeneracji topnika)

Tabela 36 Przykładowe godzinowe wielkości emisji dla cynkowni o wydajności 4 Mg wsadu na godzinę (bez instalacji pomocniczych)

Źródło	Rodzaj substancji	Wielkość emisji [kg/h]
Wanna cynkownicza	pył ogółem	0,0962
	w tym pył PM10	0,0962
	cyna w pyle PM10	0,0006
	ołów w pyle PM10	0,0004
	cynk w pyle PM10	0,0957
	nikiel w pyle PM10	0,0003
	mangan w pyle PM10	0,0002
	żelazo w pyle PM10	0,0036
	miedź w pyle PM10	0,0032
	kadm w pyle PM10	0,00004
wanny przygotowania powierzchni	chlorowódor	0,2589
	amoniak	0,3574
	kwas siarkowy	0,2589
piec cynkowniczy i suszarka	pył ogółem	0,0036
	w tym pył PM10	0,0036
	dwutlenek siarki	0,0114
	dwutlenek azotu	0,1548
	tlenek węgla	0,4160

Tabela 37 Przykładowe roczne wielkości emisji dla cynkowni o wydajności 8 Mg wsadu na godzinę (bez instalacji pomocniczych)

Rodzaj substancji	Wielkość emisji [Mg/rok]
Pył ogółem	1,433
Pył zawieszony PM-10 w tym metale w pyle:	1,433
cynk	0,4241
nikiel	0,00051
żelazo	0,0138
chrom	0,00011
miedź	0,00169
ołów	0,00028
kadm	0,00001
Dwutlenek azotu	5,5282
Dwutlenek siarki	0,2833
Tlenek węgla	1,1212
Chlorowodór	3,1366
Amoniak	0,4171

Wskaźniki emisji wg Dokumentu BREF:

- odciągane gazy z wanien: 1500 - 12000 m³/t
- trawienie:
 - Pył 1 mg/m³
 - Chlorowodór 0,1-5 mg/m³
- kąpiel cynkowa:
 - Pył 40-600 g/t, 10-100 mg/m³
 - Cynk 2-20 mg/m³
 - Chlorowodór 1-2 mg/m³
 - Ołów (pomijalny)

4.1.2.2 Emisje do wody

Ścieki przemysłowe powstają przede wszystkim ze zużycia wody pochodzącej z płukania produktu w procesie cynkowania.

Po ich zebraniu i poddaniu wstępnemu oczyszczaniu mogą być emitowane:

- zawiesina ogólna (ok. 500 mg/dm³),
- fosfor ogólny (ok. 1 mg P/dm³),
- cynk (ok. 5 mg Zn/dm³),
- chlorki (ok. 1000 mg Cl⁻/dm³),
- węglowodory (ok. 50 mg/dm³).

4.1.2.3 Odpady

Najważniejsze odpady w procesie cynkowania powstają w wyniku wymiany zużytych kąpielii trawiących i odtłuszczających, wymiany i regeneracji topnika, zbierania pozostałości produkcyjnych z kąpielii cynkowych i wanien oraz czynności związanych z obsługą procesu i eksploatacją urządzeń.

Tabela 38 Odpady wytwarzane w ocynkowniach w Polsce oraz zakres wielkości ich powstawania w kg/Mg wsadu.

Lp.	nazwa odpadu	kod odpadów	zakres [kg/Mg]	
1	Kwasy trawiące	11 01 05	2,570	80,000
2	Odpady zawierające kwasy inne niż wymienione w 11 01 05	11 01 06	0,003	25,210
3	Alkalia trawiące	11 01 07	0,003	2,867
4	Szlamy i osady pofiltracyjne zawierające substancje niebezpieczne	11 01 09	0,367	18,000
5	Szlamy i osady pofiltracyjne inne niż wymienione w 11 01 09	11 01 10	0,015	4,202
6	Wody popłuczne zawierające substancje niebezpieczne	11 01 11	0,030	44,886
7	Odpady z odtłuszczania zawierające substancje niebezpieczne	11 01 13	0,003	30,000
8	Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne	11 01 98	0,025	7,500
9	Twardy cynk	11 05 01	2,492	21,000
10	Popiół cynkowy	11 05 02	0,367	56,289
11	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych	11 05 03	0,133	0,450
12	Zużyty topnik	11 05 04	0,667	12,000

4.2 Powlekanie ogniowe ciągłe

W niniejszym poradniku przedstawiono opis technologiczny na przykładzie istniejącej krajowej instalacji powlekania ogniowego ciągłego z chemicznym systemem czyszczenia i piecem samotokowym.

Instalacje powlekania ogniowego ciągłego są często elementem linii technologicznej walcowania na zimno lub ciągnięcia drutu w dużych zakładach hutniczych i są kwalifikowane jako instalacje pomocnicze w odpowiednich wydziałach. W takich wypadkach emisja z samego procesu powlekania ogniowego ciągłego stanowi składową część emisji instalacji podstawowej (np. walcowni zimnej).

Większość podmiotów oferujących powlekanie drutu jako samodzielny proces wykorzystuje metody galwaniczne, dlatego kwalifikuje się je do punktu 2f w Załączniku I do Rozporządzenia PRTR jako instalacje do powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych przy użyciu procesu elektrolitycznego lub chemicznego o pojemności wani procesowych 30 m^3 i nie są one przedmiotem niniejszego Poradnika.

Biorąc powyższe pod uwagę przedstawiono jedynie krótki opis powlekania ciągłego w technologii Sendzimira stanowiącej część wydziału walcowni blach oraz powlekania drutu.

4.2.1 Techniki stosowane w powlekanii ogniowym ciągłym

W procesie powlekania ogniowego stal jest przepuszczana w systemie ciągłym przez ciekły metal. Między nimi zachodzi reakcja wytwarzania stopu prowadząca do dobrego wiązania pomiędzy powłoką i podłożem.

Metale nadające się do stosowania w powlekanii ogniowym są to takie metale, które posiadają wystarczająco niską temperaturę topnienia, aby nie wywoływać żadnych zmian cieplnych w wyrobie stalowym, jak na przykład: aluminium, ołów, cyna i cynk.

Zwykle linie ciągłego powlekania dla cienkiej blachy stalowej zawierają następujące etapy:

- Oczyszczanie powierzchni za pomocą obróbki chemicznej i/lub cieplnej
- Obróbka cieplna
- Zanurzenie w kąpeli metalowej
- Obróbka wykańczająca.

Ocynkownie ciągłe drutu mają następujące etapy:

- Wytrawianie
- Roztapianie
- Cynkowanie
- Wykańczanie.

4.2.1.1 Linia ciągłego powlekania ogniowego na przykładzie instalacji do nakładania powłok cynkowych na taśmy stalowe

4.2.1.1.1 Czyszczenie w procesie obróbki chemicznej i elektrochemicznej

Czyszczenie może odbywać się w drodze **obróbki chemicznej (i elektrochemicznej)**.

Zadaniem **obróbki chemicznej i elektrochemicznej** jest oczyszczenie powierzchni pasma taśmy z pozostałości emulsji walcowniczych oraz usunięcie nalotów korozji powierzchniowej. Obróbka odbywa się w trzech wannach:

- **Wanna do mycia wstępnego**

W wannie na obie strony stalowej taśmy natryskiwany jest roztwór wodny soli myjącej. W skład kąpielii myjącej wchodzi destylat lekki traktowany wodorem, substancje powierzchniowo czynne i wodorotlenek sodu. Następnie mokra taśma przechodzi przez rolki szczotkujące usuwające zanieczyszczenia z powierzchni taśmy. Na wyjściu z wanny znajdują się rolki wyżymające, które usuwają nadmiar roztworu myjącego.

Kąpiel myjąca jest wymieniana raz na dwa tygodnie przy każdym postoju technologicznym instalacji. Stężenie kąpielii jest kontrolowane poprzez pomiar przewodności właściwej roztworu.

- **Wanna do czyszczenia elektrochemicznego**

Wanna wypełniona jest roztworem, w którym zanurzone są dwie elektrody anoda i katoda. W skład kąpielii wchodzi destylat lekki traktowany wodorem, substancje powierzchniowo czynne i wodorotlenek sodu. Obecność pola elektrycznego powoduje, że w wannie zachodzi elektroliza – cząsteczki zanieczyszczeń unoszone są z powierzchni taśmy na pęcherzykach gazu. Na wyjściu z wanny znajdują się rolki wyżymające, które usuwają nadmiar roztworu.

Roztwór wymieniany jest raz na dwa tygodnie przy każdym postoju technologicznym instalacji. Stężenie roztworu jest kontrolowane poprzez pomiar przewodności właściwej roztworu.

- **Wanna płuczająca**

W wannie firmy odbywa się końcowe mycie taśmy stalowej. Obie strony taśmy są zraszane wodą z dysz natryskowych, a następnie taśma przechodzi przez rolki szczotkujące. Na wyjściu z wanny nadmiar wody usuwany jest przy pomocy rolek wyżymających.

Wanny posiadają wspólny układ odciągowo-redukujący ujmujący gazy z nadwanien. Oczyszczona taśma stalowa jest następnie suszona poprzez nadmuch gorącego powietrza w suszarce. Wyczyszczona i sucha taśma stalowa kierowana jest do pieca gdzie poddawana jest obróbce cieplnej.

4.2.1.1.2 Obróbka cieplna taśmy stalowej

Obróbka cieplna taśmy stalowej ma na celu ujednoczenie jej wewnętrznej struktury i zapewnienie jej wymaganych właściwości fizycznych i mechanicznych.

Oczyszczona taśma stalowa układem transportującym kierowana jest do **pieca samotokowego**.

W **piecu samotokowym** wyróżnić można pięć stref:

- **Strefa podgrzewcza**, w której taśma stalowa jest podgrzewana do temperatury około 300⁰C ciepłem odzyskanym ze spalania nadmiaru gazu w palnikach strefy grzewczej pieca.
- **Strefa grzewcza pieca zwana piecem do wstępnego podgrzewania**, w której taśma stalowa nagrzewana jest w strumieniu otwartego ognia do temperatury 500-750⁰C.
- **Strefa wyżarzania taśmy stalowej**, w której taśma poddawana jest procesowi wyżarzania rekrytalizującego lub normalizującego w zależności od przeznaczenia taśmy po ocynkowaniu. Atmosferę ochronną pieca zabezpieczającą taśmę przed korozją, stanowi mieszanina wodoru i azotu. Temperatura taśmy wynosi od 550⁰C do 820⁰C.
- **Strefa wytrzymania i kontrolowanego chłodzenia**, której zadaniem jest utrzymanie taśmy w założonej temperaturze w zależności od prowadzonego procesu.
- **Strefa kontrolowanego studzenia taśmy stalowej**, która służy do regulacji temperatury taśmy do wymaganej wartości przed wejściem do kąpielii cynkowej. Medium chłodzące stanowi mieszanka wodorowo –azotowa schładzana za pomocą wymiennika ciepła.

4.2.1.1.3 Nakładanie powłok cynkowych

Nakładanie powłok cynkowych jest realizowane w wannach wypełnionych stopem cynku.

Przy pomocy rolek prowadzących taśma przechodzi przez wannę ze stopem cynkowym. Pomiar grubości cynku przeprowadzany jest na gorąco miernikami izotopowymi, a następnie ocynkowana taśma poddawana jest obróbce wykańczającej.

Przykładowy skład chemiczny kąpiel:

Cynk	-	99,9%
Aluminium	-	0,12 – 0,20%
Ołów	-	do 0,01%
Żelazo	-	0,01 - 0,05%

4.2.1.1.4 Obróbka wykańczająca taśmy po ocynkowaniu

Ocynkowana taśma kierowana jest do pieca indukcyjnego, gdzie warstwa cynku nałożona na taśmę jest nadtapiana i dochodzi do dyfuzji atomów żelaza w warstwę cynku, dzięki czemu tworzy się powłoka żelazo – cynk. Następnie pasmo taśmy chłodzone jest w chłodni powietrznej i kierowane do pieca, gdzie utrzymywany jest przyrost temperatury zadany w piecu indukcyjnym.

Następnie taśma przechodzi przez chłodnie powietrzne i chłodnie wodne. W chłodni wodnej całe pasmo zanurzane jest w wodzie zdemineralizowanej. Po opuszczeniu chłodni taśma kierowana jest do suszarki powietrznej. Osuszona taśma poddawana jest przeróbce plastycznej na walcierce.

Zabiegiem mającym na celu zabezpieczenie powierzchni taśmy przed białą korozją jest pasywacja chromowa. W skład preparatu do pasywacji wchodzi trifuorek chromu (III), kwas fosforowy (V) i kwas fluorowodorowy. Taśma z nałożoną powłoką chromową suszona jest w suszarce.

4.2.1.1.5 Konfekcjonowanie ocynkowanej taśmy stalowej

Otrzymana taśma ocynkowana poddawana jest kontroli i ocenie stanu jej powierzchni. Taśma ocynkowana może być dodatkowo pokrywana warstwą oleju mineralnego. Ostatnim etapem jest zwijanie taśmy na dwóch zwijarkach pracujących przemiennie. Produktem końcowym jest taśma ocynkowana bezkwiatowa do zastosowania bezpośredniego lub z przeznaczeniem do procesu powlekania lakierami.

4.2.1.2 Cynkowanie blachy stalowej – typu Sendzimira

Instalacja cynkowania ogniowego typu Sendzimira przeznaczona jest do produkcji blach ocynkowanych ogniowo w arkuszach lub kręgach o zróżnicowanej kategorii tłoczności, zróżnicowanej grubości pokrycia cynkiem, o powierzchni zabezpieczonej na czas transportu poprzez pasywację i/lub oliwienie.

Wsadem dla cynkowni jest blacha ze stali niskowęglowej walcowana na zimno.

4.2.1.2.1 Czystczenie w procesie obróbki cieplnej

Taśma poprzez rolki ciągnące kierowana jest do pieca utleniającego, gdzie następuje wypalenie resztek oleju walcowniczego, nagrzanie taśmy do temperatury 280-480°C i utworzenie cienkiej warstwy tlenków żelaza.

4.2.1.2.2 Obróbka cieplna taśmy stalowej

Taśma przechodzi do pieca redukcyjnego, w którym zachodzą procesy redukcji tlenków powierzchniowych i rekrytalizacja struktury po zgnioście wywołanym procesem walcowania na zimno.

Atmosferę pieca redukcyjnego stanowi mieszanina wodoru (75%) i azotu (25%) uzyskana w wyniku termicznej dysocjacji amoniaku. Taśma po przejściu przez strefy chłodzenia ma temperaturę 480-510°C, wyższą o 30-40°C niż temperatura kąpielii cynkowej.

4.2.1.2.3 Nakładanie powłok cynkowych

Taśma kierowana jest do wanny cynkowniczej. Taśma, wchodząc do kąpielii cynkowej, studzi się, oddając część swego ciepła kąpielii.

Po wyjściu blachy z kąpielii cynkowej następuje regulacja grubości powłoki cynkowej za pomocą zdmuchiwanie zimnym powietrzem. Ocynkowana taśma kierowana jest na chłodnię z intensywnym nadmuchem zimnego powietrza, a następnie do wanny z wodą, dzięki czemu zostaje ochłodzona do temperatury 30-60°C.

Po ochłodzeniu blacha poddawana jest procesowi pasywacji w wannie do obróbki chemicznej w wodnym roztworze kwasu chromowego.

Blacha ocynkowana po pasywacji poddawana jest dalszym procesom technologicznym lub konfekcyjnym wynikającym ze specyfiki wydziału, którego częścią jest instalacja cynkowania ogniowego.

Wyżej opisana przykładowa instalacja cynkowania ogniowego funkcjonująca na terenie Polski jest źródłem emisji do powietrza jedynie pyłu. Jej udział w całkowitej emisji pyłu w odniesieniu do całkowitej emisji z walcowni zimnej, której jest częścią, wynosi poniżej 5 %.

4.2.1.3 Powlekanie ogniowe drutu

Drut jest powlekany ogniowo głównie cynkiem i stopami cynku (np. Galfan 95 % Zn, 5 % Al); głównym zadaniem powłok tego rodzaju jest ochrona przed korozją.

Linia ciągłego powlekania ogniowego dla drutu składa się z następujących etapów produkcyjnych:

Ciągle wytrawianie drutu

Po obróbce cieplnej lub jako etap startowy dla powlekania ogniowego, drut jest wytrawiany w celu usuwania resztek powierzchniowych dla poprawienia wyglądu lub dla przygotowania powierzchni pod nakładanie powłok.

Jest to zwykle wykonywane w linii albo przez zanurzanie drutu w kąpeli kwasowej, albo przez poddawanie drutu procesowi elektrolitycznemu w elektrolizerze dwubiegunowym wypełnionym solą obojętną.

Przy wytrawianiu kwaśnym drut jest oczyszczany przez ciągle jego przepuszczanie przez jedną lub więcej kąpeli z kwasu solnego; czasami stosowany jest kwas H_2SO_4 .

Szybsze wytrawianie i większe prędkości drutu są realizowane przez zwiększenie długości kąpeli, przez podwyższenie temperatury HCl, przez zwiększenie stężenia kąpeli lub przez zastosowanie wytrawiania wspomaganego elektrolitycznie. Opary HCl z kąpeli trawiących są zbierane i usuwane przez płukanie.

Po trawieniu drut jest przepuszczany przez kaskadę płuczącą.

Pokrywanie topnikiem

W celu nadania powłoce cynkowej dobrej przyczepności drut jest przepuszczany przez kąpiel topnikową, którą stanowi ogrzewany roztwór wodny $ZnCl_2$ i NH_4Cl (czysty $ZnCl_2$ jest stosowany do powlekania cyną). Nadmiar topnika jest usuwany z drutu przez wycieranie. Przed powlekaniami drut jest osuszany. Przy większych średnicach drutu jego ciepło wewnętrzne (w wyniku nagrzania w kąpeli topnikowej) jest wystarczające do osuszania. Drut musi być suchy przed wejściem do kąpeli topnikowej, ażeby zapobiec wyciskaniu cieczy na wlocie do kąpeli cynkowej.

Takie same topniki są stosowane do cynkowania stacjonarnego, jednakże stężenie jest najczęściej dużo niższe. Dla powłok cynkowych stosowana jest zazwyczaj mieszanina $ZnCl_2/NH_4Cl$ (czysty $ZnCl_2$ jest stosowany do powlekania cyną).

Cynkowanie ogniowe

Drut jest przepuszczany przez kąpiel cynkową (430 - 470 °C). W kąpeli cynkowej wytwarzana jest warstwa dyfuzyjna żelazo-cynk, składająca się z podwarstw kilku stopów Fe-Zn. Warstwa cynku jest tworzona na wierzchu tych podwarstw w momencie, gdy drut opuszcza kąpiel cynkową.

W celu minimalizacji tworzenia się tlenków cynku i strat energii, na kąpiel cynkową (na jej część) może być nakładana warstwa ochronna materiału granulowanego lub pokrywa. Za kąpielą cynkową drut jest schładzany powietrzem lub wodą do temperatury otoczenia. Powlekanie ogniowe innymi metalami lub stopami jest realizowane w taki sam sposób.

Wykańczanie

Dla ochrony przed tworzeniem się tak zwanej białej rdzy (powierzchniowa korozja warstwy cynku) nakładana jest ostatecznie warstwa wosku.

4.2.2 Emisje

W procesie cynkowania ogniowego występują następujące emisje gazów odlotowych, ścieków i pyłu/produktów ubocznych:

Emisje spalin

- emisje z obróbki wstępnej,
- emisje z cynkowania (zanurzania),
- emisje z systemów ogrzewania,
- emisje z instalacji pomocniczych.

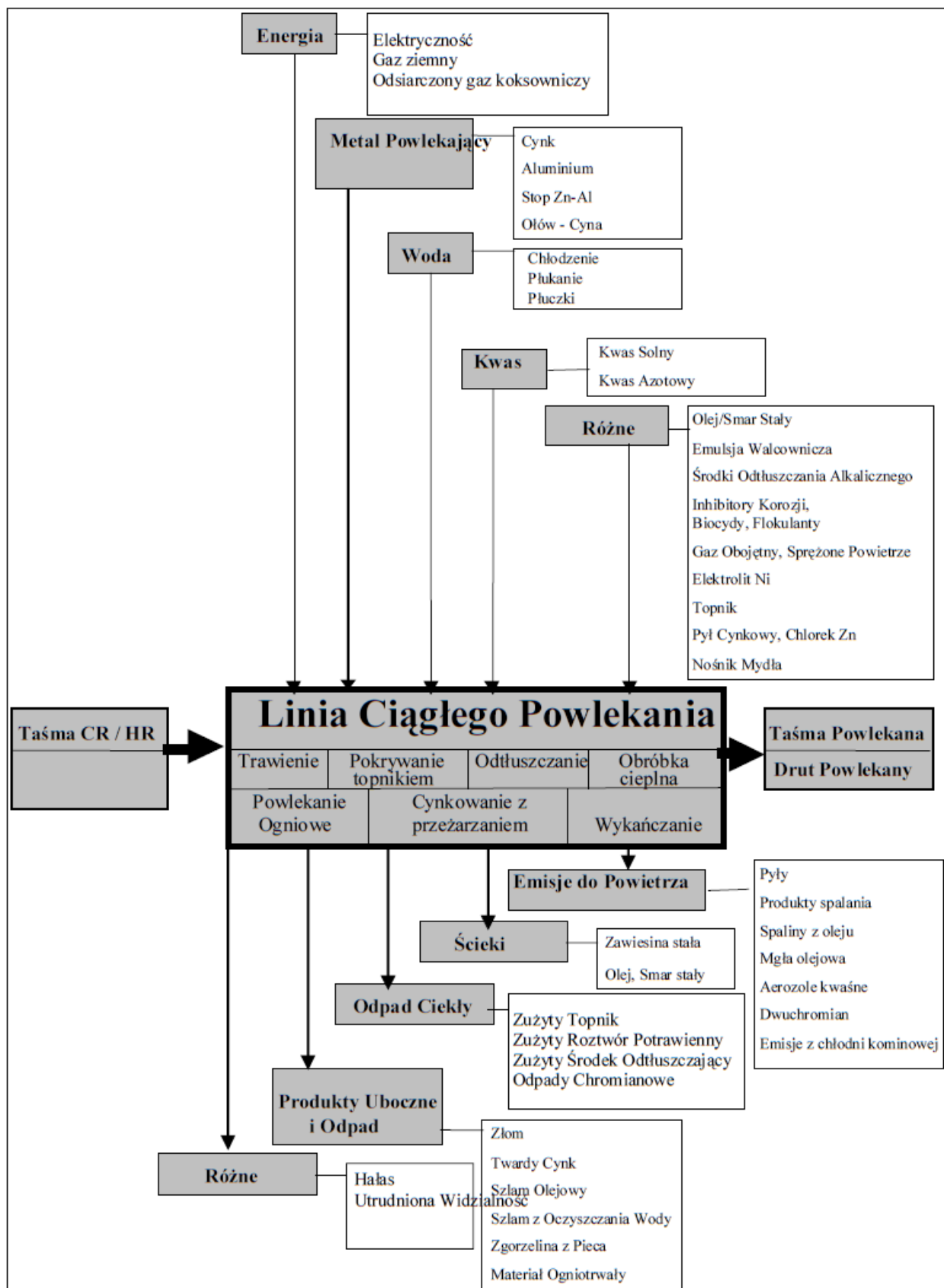
Emisje odpadów stałych/ produktów ubocznych

- zużel i popioły zawierające cynk (twardy cynk),
- zużyte roztwory stosowane w procesie,
- szlamy pochodzące z konserwacji kadzi,
- ciecze pochodzące z ociekania produktów.

Emisje ścieków

- ścieki pochodzące z kąpeli płuczających.

Tabela 39 Przegląd strumienia masy dla linii ciągłego powlekania



4.2.2.1 Emisje do powietrza

W instalacja do obróbki metali żelaznych przez nakładanie powłok metalicznych źródłem emisji zanieczyszczeń do powietrza są:

- proces obróbki chemicznej i elektrochemicznej taśmy stalowej,
- obróbka cieplna taśmy stalowej,
- nakładanie powłok cynkowych,
- obróbka wykańczająca blachy po ocynkowaniu.

Proces obróbki chemicznej i elektrochemicznej taśmy stalowej

Źródło emisji zanieczyszczeń do powietrza stanowią:

- wanna do mycia wstępnego,
- wanna do czyszczenia elektrochemicznego,
- wanna płuczająca.

Obróbka cieplna taśmy stalowej

Źródło emisji zanieczyszczeń do powietrza stanowią:

- strefa podgrzewcza pieca do nagrzewania taśmy stalowej zwana piecem wstępnym,
- strefa grzewcza pieca do nagrzewania taśmy stalowej zwana piecem do wstępnego podgrzewania, w której taśma nagrzewana jest w strumieniu otwartego ognia do temperatury 500-750⁰C,
- Strefa wyżarzania taśmy stalowej.

Obróbka wykańczająca blachy po ocynkowaniu

- Piec, gdzie prowadzi się stabilizację temperatury blachy ocynkowanej,
- Suszarka pasywacji.

Tabela 40 Wielkość przykładowej maksymalnej emisji zanieczyszczeń.

Źródło emisji/	Substancje	Wielkość emisji zanieczyszczeń		
		kg/h	mg/Nm ³	g/Mg stali
wanna do mycia wstępnego	Pył zawieszony Węglowodory alifatyczne	0,041	5,0	0,9
wanna do czyszczenia elektrochemicznego		0,041	5,0	0,9
wanna płuczająca				
strefa podgrzewcza pieca do nagrzewania taśmy stalowej	Pył zawieszony	0,01	5,0	0,22
	NO ₂	0,082	40	1,8
	CO	0,82	400	18,1
strefa grzewcza pieca do nagrzewania taśmy stalowej	Pył zawieszony	0,285	5	6,4
	NO ₂	3,42	60	75,0
	CO	11,4	200	249

Źródło emisji/	Substancje	Wielkość emisji zanieczyszczeń		
		kg/h	mg/Nm ³	g/Mg stali
strefa wyżarzania pieca do nagrzewania taśmy stalowej	Pyl zawieszony	0,042	5	0,9
	SO ₂	0,042	5	0,9
	NO ₂	2,94	350	64,2
	CO	1,68	200	36,7
Podgrzewanie awaryjnej wanny do upłynniania cynku	Pyl zawieszony	0,005	5	0,003
	SO ₂	0,005	5	0,003
	NO ₂	0,372	400	0,23
	CO	0,186	200	0,12
piec do stabilizacji temperatury blachy ocynkowanej	Pyl zawieszony	0,014	1	0,0042
	NO ₂	0,14	10	0,042
	CO	0,14	10	0,042
suszarka pasywacji	Pyl zawieszony	0,02	1	0,45
	Chrom ⁺³	0,008	0,4	0,18
	Fluor	0,018	0,9	0,4

4.2.2.2 Emisje do wody

Instalacje są źródłem wytwarzania ścieków przemysłowych powstających w procesie przygotowania taśm stalowych do nakładania powłok metalicznych i organicznych. Ścieki te powstają okresowo podczas wymiany kąpieli myjących. Wytwarzane ścieki mają charakter alkaliczny - zawierają destylat lekki traktowany wodorem (25 %), substancje powierzchniowo czynne (25 %), wodorotlenek sodu (25 %), zanieczyszczenia rdzy oraz węglowodory.

Tabela 41 Przykładowe maksymalne i średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach

L.p.	Nazwa wskaźnika	Jednostka	Wartość		Dopuszczalne
			max	średnia	
1.	pH		9,07	7,5	6,5-9,5
2.	Temperatura	°C	30	22,4	35
3.	Zawiesina	mg/dm ³	323,5	60,0	500
4.	Chlorki	mg/dm ³	118,22	33,3	1 000
5.	Siarczany	mg/dm ³	135,38	37,0	500
6.	Żelazo	mg/dm ³	8,74	4,0	10
7.	Cynk	mg/dm ³	3,46	0,2	5
8.	Chrom ⁺⁶	mg/dm ³	0,15	0,01	0,2
9.	Chrom ogólny	mg/dm ³	0,50	0,09	1,0
10.	CHZT	mgO ₂ /dm ³	16,77	9,0	800
11.	BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	16,08	7,5	400
12.	Węglowodory ropopochodne	mg/dm ³	7	2,5	15

4.2.2.3 Odpady

Najważniejsze odpady w procesie cynkowania ciągłego powstają w wyniku wymiany zużytych kąpielii, wymiany i regeneracji topnika, zbierania pozostałości produkcyjnych z kąpielii cynkowych i wanien oraz czynności związanych z obsługą procesu i eksploatacją urządzeń.

Tabela 42 Odpady powstające w procesie cynkowania

Kod	Rodzaj odpadu	Podstawowy skład i właściwości odpadu	Ilość [Mg/rok]
06 04 04*	Odpady zawierające rtęć	Zużyte urządzenia pomiarowe i kontrolne zawierające rtęć np. termometry.	0,05
11 01 06*	Odpady zawierające kwasy inne niż wymienione w 11 01 13	Roztwór do pasywacji chromowej wymieniany okresowo.	1
11 01 07*	Alkalia trawiące	Przeterminowane preparaty alkaliczne stosowane do sporządzania kąpielii myjących zawierające NaOH, środki pow. czynne, poliglikoloestry.	1
11 01 12	Wody popłuczne inne niż wymienione w 11 01 11	Wody z mycia poszczególnych elementów instalacji, z płukania wanien procesowych.	5
11 01 14	Odpady z odfłuszczenia inne niż wymienione w 11 01 13	Szlamy powstające podczas obróbki chemicznej i elektrochemicznej taśmy stalowej. Podstawowym składnikiem odpadu jest żelazo w postaci tlenku i wodorotlenku	30
11 05 01	Cynk twardy	Odpad powstający podczas nakładania powłok cynkowych na taśmy stalowe zawierający stopy cynku i aluminium.	1 500
11 05 03*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych	Tkaniny filtracyjne z filtrów tkaninowych w postaci tkanin poliestrowych zanieczyszczonych pyłem i innymi zanieczyszczeniami stałymi powstającymi podczas czyszczenia walców walcarki wygładzającej.	0,6
12 01 01	Odpady z toczenia i piłowania żelaza oraz jego stopów	Uszkodzone początki i końce taśmy stalowej oraz obcinki powstające podczas regulacji szerokości taśmy stalowej. Skład odpadu stanowią stopy żelaza z węglem i śladowo z Mn, Si, Ni i Cr	12 000
13 01 13*	Inne oleje hydrauliczne	Zużyte oleje stosowane w układach hydraulicznych instalacji.	2
15 02 02*	Sorbenty, materiały filtracyjne (w tym filtry olejowe nie ujęte w innych grupach) tkaniny do wycierania (np. szmaty, ścierki) i ubrania ochronne zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi (np. PCB)	Pochodzące z czyszczenia zabrudzonej aparatury, brudnych urządzeń elektrycznych, czyściwa nasączone olejem, naftą, benzyną, zabrudzone ubrania ochronne pracowników, rękawice ochronne, wkłady masek przeciwpyłowych.	2
15 02 03	Sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania i ubrania ochronne inne niż wymienione w 15 02 02	Są to szmaty pochodzące z czyszczenia zabrudzonej aparatury, brudnych urządzeń elektrycznych, zabrudzone ubrania ochronne pracowników i rękawice ochronne. W skład odpadu wchodzi głównie materiały tekstylne z surowców naturalnych takich jak wełna, bawełna, lub len oraz sztucznych (poliester, PCV, anilana) zanieczyszczone substancjami nienależącymi do kategorii związków niebezpiecznych	2
16 11 04	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	Cegła ogniotrwała i wełna mineralna z pieca do obróbki cieplnej wymieniana okresowo przy remoncie instalacji. W skład cegły ogniotrwałej wchodzi: krzemionka, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O. Wełna mineralna to włókna szklane zaimpregnowane lepiszczem organicznym (mieszanką kleju skórnoego, lateksu i żywicy termoutwardzalnych).	40

W tabeli 43 przedstawiono metody zagospodarowania odpadów powstających podczas procesów cynkowania i ciągłego powlekania wraz z metodami określania ich ilości.

Tabela 43 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów.

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Kwasy trawiące	11 01 05	R	M	Ważenie
Odpady zawierające kwasy inne niż wymienione w 11 01 13	11 01 06	R	M	Ważenie
Alkalia trawiące	11 01 07	R	M	Ważenie
Szlamy i osady pofiltracyjne zawierające substancje niebezpieczne	11 01 09	R	M	Ważenie
Szlamy i osady pofiltracyjne inne niż wymienione w 11 01 09	11 01 10	R	M	Ważenie
Wody popłuczne zawierające substancje niebezpieczne	11 01 11	R	M	Ważenie
Wody popłuczne inne niż wymienione w 11 01 11	11 01 12	R	M	Ważenie
Odpady z odtłuszczenia zawierające substancje niebezpieczne	11 01 13	R/D	M	Ważenie
Odpady z odtłuszczenia inne niż wymienione w 11 01 13	11 01 14	R	M	Ważenie
Cynk twardy	11 05 01	R	M	Ważenie
Popiół cynkowy	11 05 02	R	M	Ważenie
Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych	11 05 03	R/D	M	Ważenie
Zużyty topnik	11 05 04	R	M	Ważenie
Odpady z toczenia i piłowania żelaza oraz jego stopów	12 01 01	R/D	M	Ważenie
Inne oleje hydrauliczne	13 01 13	R/D	M	Ważenie
Sorbenty, materiały filtracyjne (w tym filtry olejowe nie ujęte w innych grupach) tkaniny do wycierania (np. szmaty, ścierki) i ubrania ochronne zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi (np. PCB)	15 02 02	R/D	M	Ważenie
Sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania i ubrania ochronne inne niż wymienione w 15 02 02	15 02 03	R/D	M	Ważenie
Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	16 11 04	R	M	Ważenie

4.2.3 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W tej części poradnika zestawiono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza oraz transferu zanieczyszczeń w ściekach, dla cynkowania i ciągłego powlekania.

Tabela 44 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z cynkowania i ciągłego powlekania

Zanieczyszczenia	Próg PRTR [kg/rok]	Źródło
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Wanna cynkownicza
Kadm i jego związki (jako Cd)	10	
Miedź i jej związki (jako Cu)	100	
Nikiel i jego związki (jako Ni)	100	
Ołów i jego związki (jako Pb)	200	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Wanny przygotowania powierzchni
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Amoniak (NH ₃)	10 000	
Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl)	10 000	
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Piece cynkownicze i suszarki
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Chrom i jego związki (jako Cr)	100	
Fluor i jego związki nieorganiczne	5 000	

Tabela 45 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków z cynkowania i ciągłego powlekania.

Zanieczyszczenie	Próg PRTR [kg/rok]
Chrom i jego związki (jako Cr)	50
Cynk i jego związki (jako Zn)	100
Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
Wielopierscienowe węglowodory aromatyczne (PAH)	5
Całkowity azot	50 000
Całkowity fosfor	5 000

5 Instalacje do odlewania metali żelaznych o zdolności produkcyjnej ponad 20 ton na dobę

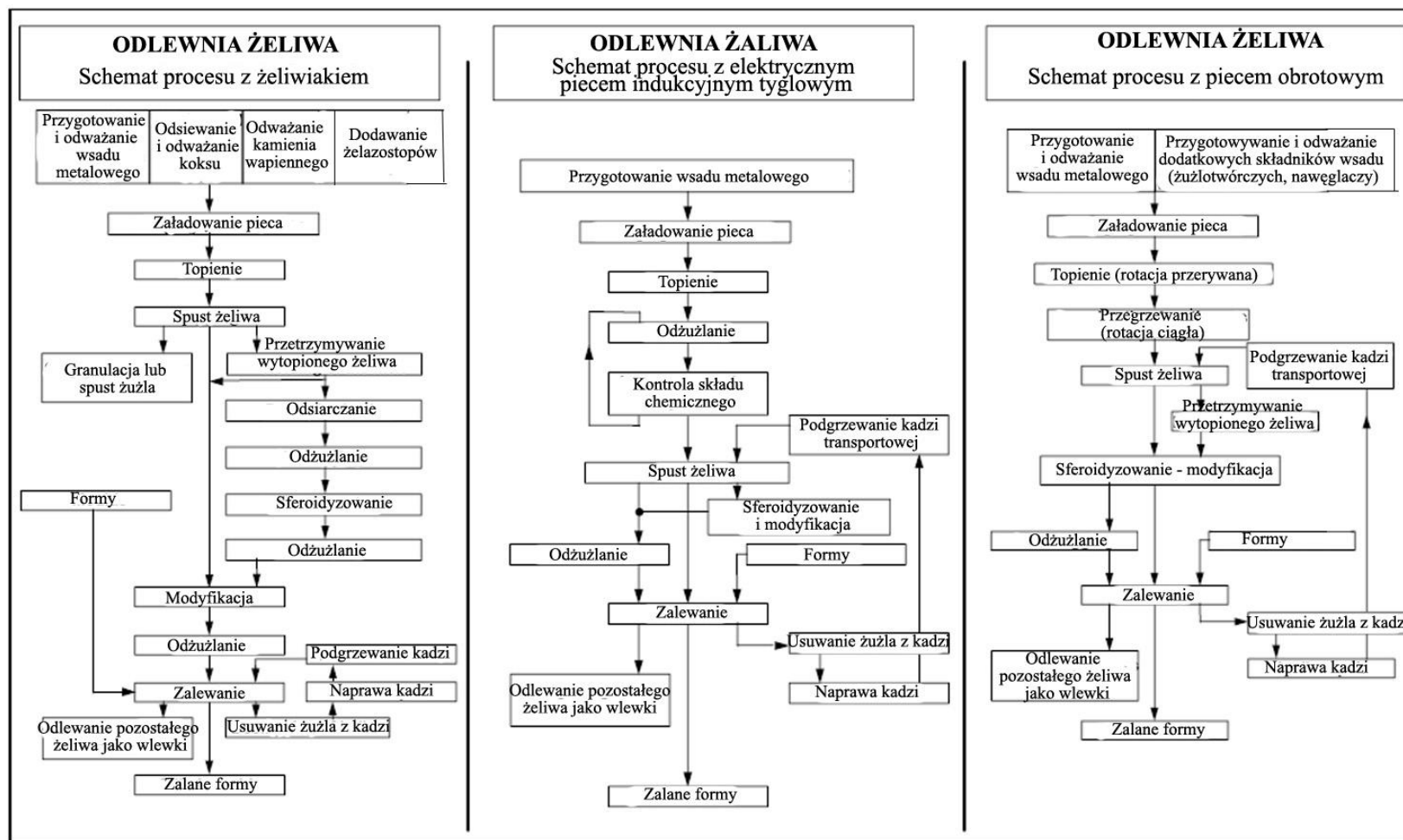
Główny podział w odlewnictwie to podział na odlewnie stopów żelaza i odlewnie stopów metali nieżelaznych. Poradnik ten poświęcony jest procesom produkcji i przetwórstwa metali żelaznych, więc zakres tego rozdziału został zawężony do odlewania żeliwa i stali.

Żeliwo można wytapiać w żeliwiakach, w elektrycznych piecach indukcyjnych (zwykle tyglowych, bardzo rzadko w piecach indukcyjnych kanałowych) lub w płomieniowych piecach bębnowych. Elektryczne piece łukowe stosuje się bardzo rzadko do wytapiania żeliwa. Proces wytopu składa się, ogólnie rzecz biorąc, z etapów: topienia – spustu – obróbki metalurgicznej w stanie ciekłym - odlewania. Schematy procesu odlewania żeliwa w zależności od rodzaju zastosowanego pieca przedstawiono na rysunku 1.

W przypadku stali przeznaczonej na odlewy (staliwa), wytop prowadzony jest zwykle w elektrycznych piecach łukowych lub w tyglowych piecach indukcyjnych. Po stopieniu metal może być poddawany procesom świeżenia (tj. usunięcia nadmiaru węgla, krzemu, siarki i fosforu) i odtleniania (tj. redukcji tlenków metali), w zależności od jakości materiałów wsadowych i wymaganej jakości staliwa. Schematy procesu odlewania staliwa w zależności o rodzaju zastosowanego pieca przedstawiono na rysunki 2.

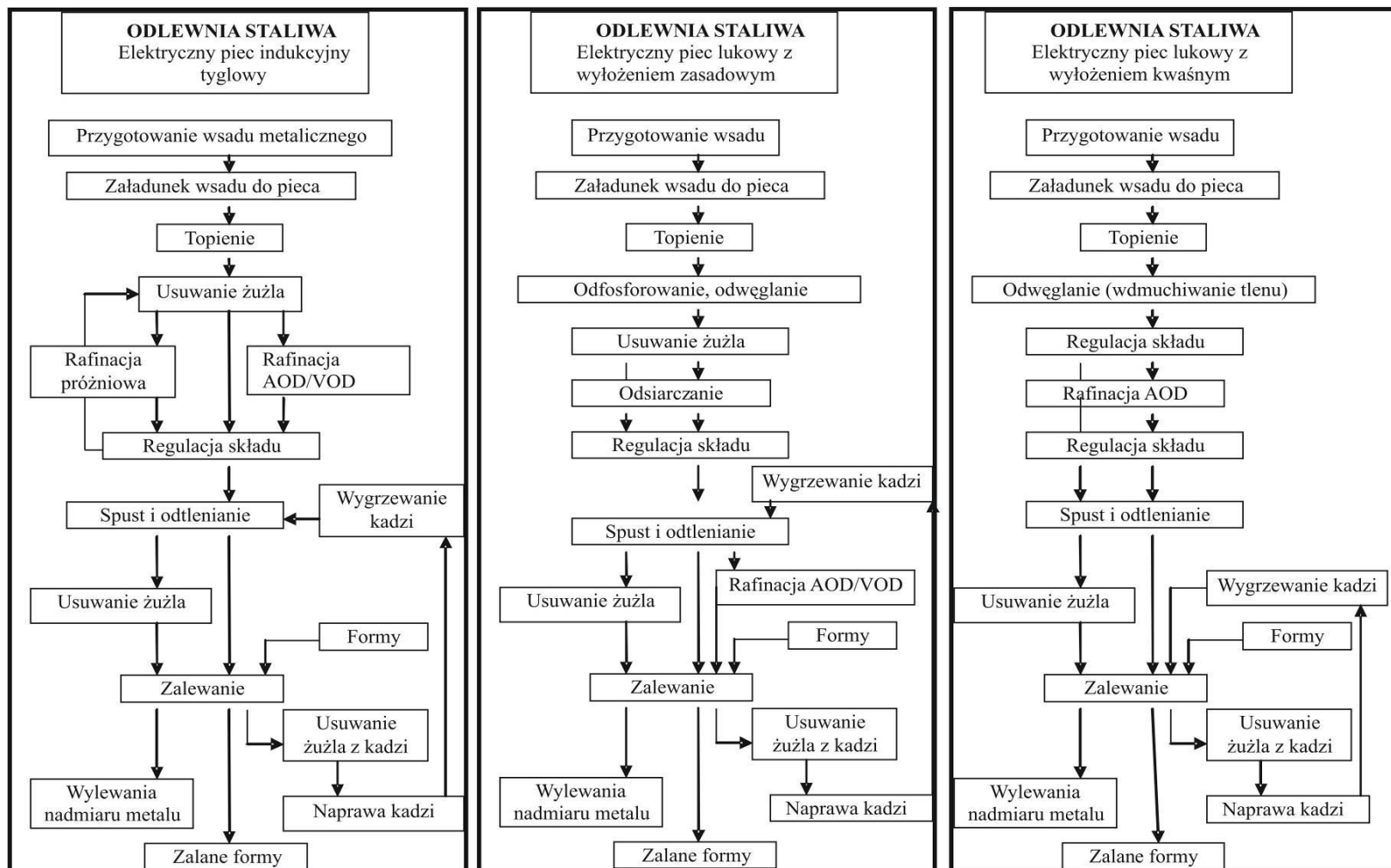
W poradniku zostaną omówione emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów charakterystyczne dla odlewni żeliwa i staliwa z uwzględnieniem rodzajów stosowanych pieców.

Rysunek 10. Schemat procesu wytapiania żeliwa i obróbki metalurgicznej ciekłego metalu¹⁴.



¹⁴ Źródło: Dokument referencyjny BAT w kuźnictwie i odlewnictwie

Rysunek 11 Schemat procesu wytapiania stali na odlewy i obróbki metalurgicznej ciekłego metalu¹⁵



¹⁵ Źródło: Dokument referencyjny BAT w kuźnictwie i odlewnictwie

5.1 Emisje zanieczyszczeń oraz powstające strumienie odpadów, charakterystyczne dla żeliwiaków.

5.1.1 Emisje do powietrza

5.1.1.1 Wytop żeliwa

Odlewnie żeliwa wymagają metalu o określonym składzie chemicznym i temperaturze, który jest dostarczany na linie formierskie w określonym czasie i w określonej ilości, stosownie do zmiennych warunków pracy nowoczesnych, elastycznych linii. Wsad metalowy składa się zwykle ze złomu obiegowego, złomu żeliwnego i stalowego oraz surówki, wraz z dodatkami stopowymi, takimi jak: FeSi, FeP bądź Fen. Metal wytapia się zwykle w żeliwiaku lub w elektrycznym piecu indukcyjnym. Piece indukcyjne zyskują na znaczeniu w porównaniu z żeliwiakami. Piece indukcyjne tyglowe stosuje się do topienia, a piece indukcyjne kanałowe wyłącznie do przetrzymywania, szczególnie we współpracy z żeliwiakami, w tzw układach duplex. Zastosowanie znajdują, choć znacznie rzadziej, piece obrotowe z palnikami gazowymi i olejowymi. Do krótkotrwałego przetrzymywania, transportu i obróbki metalu w stanie ciekłym służą kadzie.

5.1.1.1.1 Żeliwiaki

Żeliwiak jest piecem szybowym, wyłożonym materiałem ogniotrwałym, w którym wsad metalowy jest podgrzewany gazami pochodzącymi ze spalania koksu, które zachodzi w dolnej części szybu (w strefie spalania). Powietrze potrzebne do spalania koksu, dostarczane przez wentylator, jest wdmuchiwane do szybu żeliwiaka przez odpowiednią liczbę dysz. Wsad metalowy (surówka, złom stalowy i żeliwny, złom obiegowy), koks, pierwiastki stopowe (np. FeSi, Si, C), środki żuźlotwórcze (SiO_2) i topniki (np. CaCO_3) są wprowadzane do pieca przez okno wsadowe w górnej części szybu. Gazy żeliwiakowe, unosząc się ku górze, wymieniają ciepło z wsadem, zanim opuszczą piec przez jego komin.

Po osiągnięciu przez podgrzany wsad strefy spalania metalowe składniki wsadu topią się dzięki wysokiej temperaturze gazu, a koks wsadowy zaczyna się spalać w obecności tlenu. Krople ciekłego metalu spływają w dół przez koks wypełniający do kotliny (obszaru szybu poniżej poziomu dysz). Wszystkie zanieczyszczenia są odprowadzane wraz z żużlem, który składa się głównie z SiO_2 , CaO, Al_2O_3 i FeO. Topniki zmniejszają temperaturę topnienia i lepkość żużla. Dzięki mniejszej gęstości od metalu żużel wypełnia w kotlinie obszar nad ciekłym żelwem. Po osiągnięciu przez ciekły metal odpowiedniego poziomu w kotlinie zostaje otwarty otwór spustowy dla metalu. Metal wypływa w sposób ciągły przez otwór

i kanał spustowy (bądź rynnę spustową) do oddzielnego zbiornika bądź do kadzi. Alternatywnie, ciekły metal może spływać w sposób ciągły do pieca przetrzymującego.

Żużel jest spuszcany oddzielnie poprzez odpowiednią rynnę spustową umieszczoną na poziomie wyższym od poziomu rynny spustowej dla żeliwa. Jest on gromadzony okresowo w zbiornikach albo granulowany w sposób ciągły w strumieniu wody, bądź przy zastosowaniu specjalnej instalacji do suchej granulacji.

Wykorzystywane są żeliwiaki z zimnym dmuchem gdzie powietrze dmuchu ma temperaturę otoczenia oraz żeliwiaki z gorącym dmuchem powietrza (podgrzewanie rekuperacyjne lub zewnętrzne), gdzie powietrze dmuchu podgrzewane jest do temperatury 400-600 °C, rzadziej do 900 °C. Zastosowanie tego drugiego rozwiązania przyczynia się do ograniczenia emisji CO oraz zwiększenia sprawności cieplnej pieca.

Wsad żeliwiakowy składa się z różnych materiałów, z których liczne mogą zawierać luźne cząstki zgorzeliny, piasku bądź metali nieżelaznych. Koks wsadowy, podobnie jak topnik mogą się rozpadać w czasie opadania w dół szybu. Pękanie i ścieranie mechaniczne podczas przygotowywania wsadu oraz podczas załadowywania pieca są źródłem powstawania drobnych cząstek, które mogą być natychmiast uwalniane do powietrza. Ponadto ścieranie wykładziny pieca przez elementy wsadu powoduje uwalnianie zanieczyszczeń pyłowych. Również powstający ze spalania koksu popiół w zakresie, który nie przejdzie do żużla, może stanowić źródło powstawania zanieczyszczeń pyłowych. Wszystkie te rodzaje cząstek stałych, o ile pozwala na to ich masa jednostkowa, są unoszone przez gazy żeliwiakowe, powstające w strefach spalania i zgazowania koksu. W skład gazów odlotowych wchodzi również tlenki metali takie jak ZnO, PbO itd., w zależności jakie metale występują w złomie stalowym lub żeliwnym wsadu; dotyczy to np. złomu ocynkowanego lub pokrytego farbą. Emisja zwiększa się w miarę zwiększania zużycia koksu wsadowego, w miarę podwyższenia temperatury dmuchu i stopnia dotlenienia dmuchu. Wprowadzane ze wsadem zanieczyszczenia, takie jak olej i tłuszcz, drewno, tekstylia i guma, przechodząc do gazów odlotowych w postaci oleistych oparów; wraz z niedopalonymi substancjami organicznymi. Tak więc stopień czystości i charakter złomu wpływają istotnie na charakter emisji.

Spalanie koksu generuje gazy zawierające CO₂, CO i SO₂. Zmniejszenie zużycia koksu (w wyniku zwiększenia sprawności cieplnej) lub (częściowa bądź całkowita) zamiana koksu na gaz ziemny pomagają zmniejszyć w istotnym stopniu zawartość tych substancji w gazach odlotowych.

Pył emitowany z żeliwiaka powstaje głównie z koksu, krzemionki, rdzy i kamienia wapiennego. Zakres wartości emisji cząstek stałych jest bardzo szeroki. Wartość emisji cząstek stałych zależy od typu stosowanego żeliwiaka.

Zakresy emisji pyłu dla różnych rodzajów żeliwiaków przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 46 Wartości emisji pyłu w surowym gazie żeliwiakowym z różnych rodzajów pieców

Rodzaj żeliwiaka	Emisja pyłów (kg/tonę wsadu metalowego)	Zużycie koksu (kg/t wsadu metalowego)
Z zimnym dmuchem	5 -13	110 -140
Z gorącym dmuchem	4 -10	95 -130
Z gorącym dmuchem Bezwykładzinowy	5 -12	115 -135
Bezkoksowy	0.8	0

Typowy skład pyłu żeliwiakowego przedstawiono w tabeli 47.

Tabela 47 Skład pyłu żeliwiakowego

Substancja	Skład (%)	
	[32, CAEF, 1997]	[158, Charbonnier, i in., 1998]
Tlenek żelaza	30 - 60	15 - 25
SiO ₂	± 25	15 - 30
Pył koksu	3 - 15	b.d.
MnO	3-10	2-5
Al ₂ O ₃	1-3	2-5
MgO	1-3	0-2
CaO	<1	5- 10
S	<2	b.d.
ZnO, zależnie od wsadu	<3	0 - 30 Zn*
PbO, zależnie od wsadu	<1	0- 5 Pb*

* W formie tlenków i krzemianów; odpowiednio dla pyłów bogatych w Zn

Gazy powstające podczas spalania koksu zawierają głównie N₂, CO₂, H₂O i CO oraz mniejsze ilości SO₂. W konwencjonalnych żeliwiakach, gdzie gazy odlotowe są zbierane powyżej okna wsadowego, występuje różnica ilościowa pomiędzy gazami spalinowymi poniżej i powyżej okna wsadowego, ponieważ powietrze z zewnątrz jest porywane przez otwarte okno wsadowe. Wywołuje to znaczne zmiany w natężeniu przepływu powietrza.

Jeżeli gazy żeliwiakowe są dostatecznie podgrzane i zawierają odpowiednią ilość CO, to gazy te mogą ulec samorzutnemu dopaleniu za pomocą ssanego powietrza. ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) i temperatura może wzrosnąć do 900°C. Wówczas w gazach odlotowych zawartość CO będzie mała lub nie będzie go w ogóle. Jeżeli nie zachodzi dopalanie, wówczas wychwycone powietrze będzie powodować ochładzanie do temperatury 100 – 300°C i równowaga CO/CO₂ pozostanie niezmienną. Wielkość emisji CO w niedopalonych gazach odlotowych z żeliwiaków koksowych wynosi 50-100 kg/t.

W tabeli poniżej przedstawiono przykładowy skład niedopalonych gazów odlotowych podany w BREF-ie dla kuźni i odlewni.

Tabela 48 Przykładowy skład niedopalonych gazów odlotowych

Substancja	Objętość (%)
CO ₂	10-18
CO	5 - 15
H ₂	<1
SO ₂	<0.05
N ₂	reszta

Dane dotyczące emisji głównych składników gazów spalinowych podano w tabeli 50; zamieszczono tam dane dla żeliwiaków z gorącym i zimnym dmuchem o różnej wydajności topienia. W tabeli zaznaczono również, czy gazy odlotowe są zbierane poniżej czy powyżej okna wsadowego. Należy tu również dodać, że w przypadku żeliwiaków z zimnym dmuchem w gazach odlotowych mogą występować niemetanowe lotne związki organiczne.

Tabela 49 Emisja z żeliwiaków z gorącym i zimnym dmuchem, pracujących z różnymi systemami odpylającymi; dane przeliczone dla 11% O₂.

Rodzaj żeliwiaka	Wydajność (tona/h)	Miejsce ujęcia gazów	Przepływ (m ³ /h)	Układ odpylający	Pył mg/Nm ³	SO ₂ mg/Nm ³	CO mg/Nm ³	NO _x mg/Nm ³	PCDD /PCDF	HF mg/Nm ³	O ₂ % obj.
Gorący dmuch ¹⁾	19	UC	29000	Venturi ¹⁾	41	21	17798	21	b.d.	b.d.	11
Gorący dmuch	20	UC	40000	Dezintegrator	5	57	712	11	b.d.	b.d.	11
Gorący dmuch	24	UC	46445	Filtr workowy	1.1-1.4	20	14-17	70 – 75	b.d.	7	11
Gorący dmuch	25	UC	35000	Venturi	36	28	21	16	b.d.	b.d.	11
Gorący dmuch	60	UC	75000	Dezintegrator	5	58	9	7	b.d.	b.d.	11
Zimny dmuch	3.2	AC	12000	Filtr workowy	10	401	5084	16	b.d.	1	11
Zimny dmuch	5	AC	23000	Filtr workowy	6	434	28558	63	b.d.	b.d.	11
Zimny dmuch	8	AC	20000	Filtr workowy	20	401	936	36	b.d.	b.d.	11
Zimny dmuch	9	UC	22000	Filtr workowy	4	105	17286	60	b.d.	b.d.	11
¹⁾ pracujący ze starym rekuperatorem											
UC: pobór gazu poniżej otworu wsadowego; AC: pobór gazu powyżej otworu wsadowego											
Wszystkie dane są uśrednionym wynikiem ciągłych całodziennych pomiarów; b.d. – brak danych											

5.1.1.1.2 Piece indukcyjne

Istnieje kilka rodzajów pieców indukcyjnych (piece indukcyjne tyglowe, piece indukcyjne kanałowe), funkcjonowanie wszystkich jest jednak oparte na wykorzystywaniu silnego pola magnetycznego, generowanego podczas przepływu prądu elektrycznego przez cewkę opasującą piec. Pole magnetyczne wywołuje powstanie prądu elektrycznego w metalu znajdującym się w obszarze jego działania, a opór elektryczny tego metalu przekształca energię elektryczną w ciepłą, powodującą nagrzewanie, topienie i przegrzewanie metalu. Piece indukcyjne są budowane w dużym zakresie pojemności. Ponieważ nie ma w nich bezpośredniego kontaktu między metalem i źródłem ciepła, można w nich przetapiać stal, żeliwo i metale nieżelazne, dobierając odpowiednio rodzaj wykładziny.

W poniższej tabeli zestawiono parametry charakteryzujące wytóp w piecu indukcyjnym

Tabela 50 Charakterystyka pieców indukcyjnych

Materiały wchodzące	Materiały wychodzące
<ul style="list-style-type: none">• materiał żelazonośny (surówka, złom stalowy, wióry, złom własny...)• pierwiastki stopowe (żelazostopy...)• środki nawęglające, topnik• energia (elektryczna)• woda chłodząca	<ul style="list-style-type: none">• stop odlewniczy (żeliwo, staliwo)• pył• związki organiczne i metale ciężkie• CO• żużel• zużyte materiały ogniotrwałe

Literaturowa wartość emisji pyłu zawieszonego waha się od 0,06 do 1 kg/tonę wsadu metalowego, ale obecnie można przyjąć poziom emisji 0,04 – 3 kg/tonę. Najwyższy poziom emisji ma miejsce podczas załadunku i na początku cyklu topienia.

W tabeli 51 podano poziomy emisji pyłu z uwzględnieniem jego rozkładu ziarnistego

Tabela 51 Poziomy emisji pyłu i rozkład ziarnowy pyłu zawieszonego PM z pieca indukcyjnego

Oczyszczanie gazów spalinowych	Objętość (m³/h)	Pył całkowity (mg/m³)	PM₁₀ (%)	PM_{2,5} (%)
Okap i filtr tkaninowy	10400	około 0.4	78	50

Skład chemiczny pyłu zawieszonego emitowanego podczas wytapiania żeliwa przedstawia poniższa tabela.

Tabela 52 Skład chemiczny pyłów emitowanych z pieca indukcyjnego

Zanieczyszczenie	Zawartość, % mas.
FeO + Fe ₂ O ₃	30 - 70
SiO ₂ (zależy od materiału wykładziny)	5 - 25
MnO	<5
Al ₂ O ₃ (zależy od materiału wykładziny)	3 - 10
CaO	<1
ZnO (zależy od wsadu)	<5
Tlenki metali (zależy od wsadu)	<0.1
Straty prażenia	0 - 10

Wytop w piecach indukcyjnych powoduje mniejszą emisję zanieczyszczeń do powietrza niż wytop w żeliwniakach. Przede wszystkim nie występuje emisja spowodowana spalaniem paliw kopalnych. Przy zastosowaniu specjalnych układów takich, jak boczne odciąg, ruchome okapy lub częściowe przykrycie pieca, możliwe jest wychwycenie gazów odlotowych ze skutecznością do 95%. Przy zastosowaniu suchych metod odpylania możliwe jest uzyskanie poziomu emisji pyłów poniżej 5 mg/Nm³

Typowe wielkości emisji przedstawiono w tabeli 53

Tabela 53 Typowe wartości emisji dla pieców indukcyjnych pracujących w odlewni z uwzględnieniem urządzeń oczyszczających.

Zanieczyszczenie	kg/Mg metalu	Emisja mg/m³
Pył	0.012 – 0.185	1 – 13,2
SO ₂	0 – 0,3	-
NO _x	0,0012 – 0,315	1,87 – 4,1
CO	0,0047 – 2,723	16,3 – 7,7
Pb	0,000199	-
Cd	0,00675	-
Mn	0,00054	-

Przy załadunku do zimnego pieca zaoliwionego złomu lub wiórów, w gazach odlotowych mogą pojawić się pary związków organicznych, które nie zostaną dopalone, ponieważ tworzą się one na początku cyklu topienia.

Ponieważ rozmiary niniejszego opracowania są ograniczone do obszaru odlewni, dlatego też nie uwzględniono danych dotyczących emisji pyłów powstających przy wytwarzaniu energii elektrycznej.

Piece indukcyjne dozujące, jak w ogóle piece indukcyjne kanałowe, są urządzeniami cieplnymi typu zamkniętego. W związku z tym problematyka, dotycząca emisji gazów i pyłów ma tu mniejsze znaczenie niż w przypadku pieców indukcyjnych tyglowych.

5.1.1.1.3 Piece obrotowe

Piece obrotowe z racji stosowanego paliwa, szczególnie gazu ziemnego lub propanu, charakteryzują się dużą czystością prowadzonego procesu. Istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość emisji jest tu również stopień zanieczyszczenia złomu. W polskich odlewniach tego typu piece stosowane są sporadycznie.

W poniższej tabeli zestawiono dane charakteryzujące piece obrotowe.

Tabela 54 Charakterystyka pieców obrotowych

Materiały wchodzące	Materiały wychodzące
<ul style="list-style-type: none"> • materiał żelazonośny (surówka, wióry, złom stalowy, złom obiegowy...) • pierwiastki stopowe (żelazostopy...) • substancje nawęglające, topnik • energia (gaz, olej, elektryczność) • woda chłodząca 	<ul style="list-style-type: none"> • stop odlewniczy (żeliwo) • pył • dymy organiczne i metalowe • żużel • zużyte materiały ogniotrwałe

Przy prawidłowo prowadzonym procesie topienia gazy opuszczające piec nie powinny zawierać innych składników, poza CO₂ i H₂O. Przeciętna emisja pyłu z pieca bębnowego może wynosić od 0,3 do 2,9 kg/Mg materiału wsadowego.

Składu chemicznego pyłu zawieszono emitowanego podczas wytapiania żeliwo przedstawia poniższa tabela.

Tabela 55 Skład chemiczny pyłów emitowanych z pieca indukcyjnego

Zanieczyszczenie	Zawartość % mas.
Tlenki żelaza	50 – 75
MnO	<1
SiO ₂	<1
MgO	1 – 2
Cr ₂ O ₃	<0.5
ZnO	<1
Pb	<0.5
Sn	0.2
Straty prażenia	5 – 10

Spalanie gazu ziemnego może wprowadzić do gazów również niewielkie ilości tlenków azotu. Przy odpowiednim doborze palnika zawartość NO_x nie przekracza 2kg/Mg. Ilość powstającego NO_x jest znaczna przy utleniających warunkach pracy płomienia, natomiast jest mała, gdy warunki są redukcyjne. Pomiary wykazały zawartość NO_x w gazach odlotowych na poziomie 50 do 250 ppm dla pieca 5 tonowego. Przybliżona emisja CO₂ wynosi 120 kg/tonę wsadu metalowego. Jeżeli stosowane paliwo zawiera siarkę, to emisja SO₂ może być znaczna. Jednak przy stosowaniu gazu ziemnego lub propanu, nie występuje istotna emisja SO₂.

W tabeli 56 zestawiono dane dotyczące typowej emisji z pieca obrotowego wyposażonego w urządzenia oczyszczania gazów.

Tabela 56 Emisje do powietrza z pieca obrotowego do wytapiania żeliwa

Parametr	Wartość zmierzona
Przepływ gazu (Nm ³ /h)	9000
Wydajność (tona/h)	1.4
SO ₂ (mg/Nm ³)	70 ± 60
NO _x (mg/Nm ³)	200 ± 200
CO (mg/Nm ³)	20 ± 10
Węglowodory (mg/Nm ³)	<1
HCl (mg/Nm ³)	1.64
HF (mg/Nm ³)	0.91
Pył (mg/Nm ³)*	220
Rtęć (mg/Nm ³)	0.35
Kadm (mg/Nm ³)	0.001
Arsen (mg/Nm ³)	0.0002
Nikiel (mg/Nm ³)	0.015
Kobalt (mg/Nm ³)	0.0001
Ołów (mg/Nm ³)	0.38
Chrom (mg/Nm ³)	0.022
Miedź (mg/Nm ³)	0.196
Mangan (mg/Nm ³)	0.38
Wanad (mg/Nm ³)	0.011
Cyna (mg/Nm ³)	0.0187
Cynk (mg/Nm ³)	1.768
Żelazo (mg/Nm ³)	64.63
Chlor (mg/Nm ³)	0.01
PCDD/PCDF (ngTEQ/Nm ³)	0.018
WWA (mg/Nm³)	
Naftalen	548
Fenantren	269
Fluoranten	102
Piren	55
Benzo(a)antracen	10
Chryzen	73
Benzo(b)+(k)fluoranten	39
Benzo(a)piren	12

Parametr	Wartość zmierzona
Indeno(1,2,3-cd)piren	10
Dibenzo(a,h)+(a,c)antracen	3
Benzo(g,h,i)perylene	11
<p>* przy zastosowaniu filtra tkaninowego uzyskiwane są poziomy emisji pyłu w zakresie 0.6 – 14.6 mg/Nm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • dane dla pieca o pojemności 1.4 t/h bez oczyszczania gazów odlotowych • średnie wartości z 3 pomiarów, kiedy odchylenie standardowe jest >30% to podawana jest jego wartość 	

5.1.1.2 Wytop staliwa

Proces wytapiania staliwa w krajowych odlewniach jest realizowany w elektrycznych piecach łukowych o wyłożeniu zasadowym oraz piecach indukcyjnych bezrdzeniowych sieciowej i średniej częstotliwości o wyłożeniu kwaśnym.

Piece elektryczne indukcyjne sieciowej i średniej częstotliwości wykorzystuje się przede wszystkim do wytwarzania gatunków staliwa stopowego metodą przetapiania wsadu metalowego. Ograniczeniem w stosowaniu ubijanych tygli kwaśnych z mas kwarcytowych jest brak możliwości wytapiania gatunków staliwa manganowego oraz stopów zawierających większe dodatki Ti i Al. Załadunek wsadu do pieców indukcyjnych odbywa się głównie ręcznie oraz przy wykorzystaniu suwnic z elektromagnesem.

Wsad do wytapiania staliwa jest uzależniony od gatunku wytapianego stopu oraz rodzaju posiadanych jednostek piecowych. W przypadku wytapiania staliwa węglowego i niskostopowego w piecach łukowych wytopy wykonuje się głównie ze złomu obcego w procesie ze świeżeniem. Wytapianie gatunków staliwa średnio i wysokostopowych prowadzi się przeważnie metodą odzyskową przy użyciu własnego złomu obiegowego lub w procesie ze świeżeniem kąpieli i uzupełnieniem składu chemicznego kąpieli w końcowej fazie wytopu poprzez wprowadzenie żelazostopów oraz dodatków żużlotwórczych przed wprowadzeniem ich do kąpieli metalowej.

5.1.1.2.1 Elektryczne piece łukowe

Elektryczny piec łukowy jest piecem typu naczyniowego. Duża przestrzeń piecowa pozwala na stosowanie we wsadzie kawałków metalu o dużych wymiarach i na prowadzenie intensywnej reakcji między metalem i żużłem. Ten rodzaj pieca jest rzadko wykorzystywany do wytapiania żeliwa i w takich przypadkach do pieca wprowadzany jest pył węglowy.

Podstawowym wsadem do wytapiania stali w piecu łukowym jest złom dostarczany z zewnątrz. Ze względu na fakt, że złom ten charakteryzuje się dużą ilością zanieczyszczeń

oraz jest zróżnicowany pod względem składu chemicznego, około 70-80% wszystkich wytopów w piecach łukowych jest prowadzonych z pełnym świeżeniem kąpieli metalowej. W piecu łukowym stosuje się elektrody grafitowe, które ulegają zużyciu podczas topienia i muszą być wymieniane, jeżeli jest to konieczne.

W poniższej tabeli zestawiono parametry charakteryzujące wytop w elektrycznym piecu łukowym.

Tabela 57 Charakterystyka elektrycznych pieców łukowych.

Materiały wchodzące	Materiały wychodzące
<ul style="list-style-type: none"> • materiał żelazonośny (złom stalowy, złom własny, wióry, surówka...) • pierwiastki stopowe (żelazostopy...) • topnik (kamień wapienny...) • energia (gaz, olej, elektryczność) • tlen • elektrody 	<ul style="list-style-type: none"> • stop odlewniczy (staliwo) • pył (zawiera metale, ogniotrwałe materiały) • CO, CO₂, NO_x • organiczne zanieczyszczenia powietrza, węglowodory • dymy tlenków metali • żużel (CaO, SiO₂, MgO) • zużyte materiały ogniotrwałe

Wartość emisji pyłu zawieszzonego podawana w literaturze wynosi od 2 do 20 kg/t wsadu metalowego, przy średniej wartości 5 - 8 kg/tonę. Największa emisja występuje w początkowym okresie topienia, podczas nawęglania i w czasie spustu.

Skład chemiczny pyłu jest bardzo zróżnicowany, widać to doskonale w tabeli 58.

Tabela 58 Skład chemiczny pyłu z elektrycznych pieców łukowych pracujących w odlewniach staliwa.¹⁶

Zanieczyszczenie	Zawartość, % mas.
FeO + Fe ₂ O ₃	30 - 60
SiO ₂	5 - 35
CaO	1 - 15
MgO	0 - 15
ZnO	0 - 16
Cr ₂ O ₃	0 - 8
MnO	2 - 10
Al ₂ O ₃	0 - 5
MoO ₃	<1
NiO	<1
Pb	<1
Cd	<0.01
TiO ₂	<0.05
V ₂ O ₅	<0.05
Straty prażenia	0 - 4

¹⁶ Źródło: [32, CAEF, 1997]

Skład pyłu kierowanego do procesu odpylania z pieca łukowego zależy głównie od gatunku wytapianej stali. Np. przy wytapianiu stali niskostopowej emitowane pyły nie zawierają chromu ani niklu, natomiast przy wytapianiu gatunków stali wysokostopowej pierwiastki te występują. Innym ważnym czynnikiem jest jakość złomu. Podczas topienia złomu blach stalowych ocynkowanych w pyłe występuje znaczna ilość tlenu cynku.

Zastosowanie odpowiednich okapów pozwala wychwycić do 98% pyłu z pieca łukowego. Wychwycone gazy odlotowe są następnie oczyszczane, zwykle przy zastosowaniu filtrów tkaninowych. Uzyskuje się tu redukcję emisji pyłu do poziomu poniżej 10 mg/Nm³.

Elektryczne piece łukowe są stosowane głównie do wytapiania stali. Powodują one przede wszystkim emisję pyłu i związków gazowych, takich jak tlenki azotu, tlenek węgla i związki organiczne. Rodzaj emitowanych związków organicznych zależy od charakteru i ilości zanieczyszczeń wprowadzanych ze wsadem. Będą one ulegać rozkładowi na produkty szkodliwe tak długo, dopóki nie będzie stosować się wstępnego podgrzewania wsadu z dopalaniem.

W tabeli 59 zestawiono główne zanieczyszczenia uwalniane do powietrza z elektrycznych pieców łukowych

Tabela 59 Typowe wartości poziomów emisji z elektrycznych pieców łukowych.

Zanieczyszczenie	Osiągane poziomy emisji	
	kg/Mg metalu	mg/Nm ³
Pył	0,012 - 0,375	1 – 21
SO ₂	0 – 0.575	0 – 10
NO ₂	0 – 1.71	0 – 72.9
CO	0 – 5.72	41 – 297.5
HCL	0.32	3.4
NH ₃	0.065	-
H ₂ S	0.014	-
HF	0	0
HCN	0	0
LZO	-	0.011
Mn	< 0.00081	< 0.0087
Ni	< 0.00012	-
Zn	< 0.00198	< 0.0213
Cu	< 0.00149	< 0.016
WWA		
PCDD/PCDF	-	-

Dane zebrane w odlewniach włoskich wykazały, że jeżeli stosuje się filtr tkaninowy, to poziom emisji pyłów wynosi poniżej 10 mg/Nm³ (w zakresie 1,2 - 8,3 mg/Nm³). Przy stosowaniu płuczki wodnej poziom emisji jest poniżej 25 mg/Nm³ (w zakresie 12 – 24,5 mg/Nm³).

Podczas topienia i rafinacji, w wyniku utleniania elektrod grafitowych i węgla zawartego w kąpeli metalowej, powstaje CO. Szacowane ilości wynoszą 6 – 20 Nm³ CO/tonę (lub 7,5 do 25 kg CO/tonę) w zależności od początkowej zawartości węgla we wsadzie i wymaganego poziomu węgla po obróbce. Wdmuchiwanie tlenu powoduje emisję z kąpeli tlenku żelaza (FeO).

5.1.1.3 Wykonywanie form i rdzeni

Wytwarzanie form i rdzeni obejmuje mieszanie piasku z różnymi związkami chemicznymi, a w niektórych przypadkach kolejnym etapem jest nagrzewanie. Proces ten jest źródłem niezorganizowanej i zorganizowanej emisji do powietrza pyłów oraz gazów organicznych jak i nieorganicznych. W poniższej tabeli zestawiono rodzaje emitowanych związków towarzyszących procesom mieszania, utwardzania oraz składowania form i rdzeni

Tabela 60 Emisje z różnych technologii wykonywania form i rdzeni.

Nazwa technologii i składniki spoiwa	Metoda utwardzania i zapotrzebowanie energii	Emisje do atmosfery podczas mieszania i utwardzania
MASA WILGOTNA Lepiszczce ilaste Pył węglowy lub materiał zastępczy Woda	Ciśnienie - niskie	Cząstki stałe – brak znaczącej emisji do środowiska
MASA Z FORM SKORUPOWYCH Żywica fenolowo-formaldehidowa (Nowolak)	Grzanie - wysokie	Formaldehyd Amoniak* Fenol* Aromatyczne węglowodory HCN
SYPKIE MASY SAMOUTWARDZALNE Z ŻYWICĄ FENOLOWĄ ALKALICZNA żywica rezolowa - alkaliczna fenolowo-formaldehidowa 1. utwardzana gazem (alkaliczna fenolowa cold-box) 2. samoutwardzalna (alkaliczna fenolowa no bake)	Utwardzacz gazowy - pary mrówczanu metylu - niskie utwardzanie na zimno estrami - niskie	Formaldehyd Fenol* Mrówczan metylu Formaldehyd Fenol Estry

Nazwa technologii i składniki spoiwa	Metoda utwardzania i zapotrzebowanie energii	Emisje do atmosfery podczas mieszania i utwardzania
<p>SYPKIE MASY SAMOUTWARDZALNE ZE SPOIWEM URETANOWYM</p> <p>1. Utwardzana gazem : cold-box</p> <p>2. Samoutwardzalna (fenolowo-mocznikowa no bake)</p>	<p>opary aminy – niskie</p> <p>Samoutwardzalna pochodnymi pirydyny - niskie</p>	<p>Metyloizocyjanian Amina Formaldehyd Fenol</p> <p>Metyloizocyjaniany Formaldehyd Fenol</p>
<p>PROCES FURANOWY Kombinacja żywic z: Fenolem Mocznikiem Alkoholem furfurylowym Formaldehydem</p>	<p>utwardzanie na zimno kwasami -niskie</p>	<p>Formaldehyd Fenol* Alkohol furfurylowy Siarkowodór Opary kwasów</p>
<p>METODA GORĄCEJ RDZENNICY (HOT-BOX) Kombinacja żywic z: Fenolem Mocznikiem Alkoholem furfurylowym Formaldehydem</p>	<p>Grzanie- wysokie</p>	<p>Formaldehyd Kwasy Alkohol furfurylowy Fenol Amoniak Kwas izocyjanowy Metyloizocyjanian</p>
<p>MASA OLEJOWA Olej lniany i skrobia</p>	<p>Grzanie- wysokie</p>	<p>Akroleina Kompleksy organiczne</p>
<p>PROCES ZE SZKŁEM WODNYM UTWARDZANYM CO₂ Krzemian sodu</p>	<p>Utwardzane gazem CO₂ - niskie</p>	<p>Brak</p>
<p>PROCES ZE SZKŁEM WODNYM UTWARDZANYM ESTREM Krzemian sodu</p>	<p>utwardzanie na zimno estrami - niskie</p>	<p>Estry</p>

W tabelach 61 i 62 zestawiono współczynniki emisji dla procesów wykonywania form i rdzeni.

Tabela 61 Współczynniki emisji dla procesu wykonywania form

	Masa z żywicą furanową	Masa z żywicą fenolową
Rozpuszczalniki organiczne	1.4	1.25
Fenol	0.02	0.18
Formaldehyd	0.08	0.15
Dane w kg/tonę ciekłego metalu		

Tabela 62 Współczynniki emisji dla procesu wykonywania rdzeni

	Proces cold-box	Proces hot-box	Proces skorupowy
Pył	n.d.	0.003	0.003
Alkohol furfurylowy	0.1	n.d.	n.d.
Formaldehyd	0.01	n.d.	0.003
Rozpuszczalniki organiczne	n.d.	0.03	n.d.
Rozpuszczalniki aromatyczne	0.12	n.d.	n.d.
Aminy	0.13	n.d.	n.d.
Wszystkie dane w kg/tonę ciekłego metalu n.d.: nie dotyczy			

5.1.1.4 Odlewanie

Podczas **wygrzewania** kadzi powstają spaliny w wyniku stosowania gazu ziemnego jako źródła energii.

Podczas **zalewania** form ciekłym metalem może mieć miejsce emisja następujących substancji:

- składniki rozkładalne termicznie, takie jak nadstawki egzotermiczne, które mogą reagować wydzielając dymu i/lub pary,
- związki chemiczne zawarte w spoiwach lub powłokach ochronnych mogą w wyniku rozkładu termicznego uwalniać i/lub wyparowywać np. gazy spalinowe, parę wodną i lotne związki organiczne.

Przy chłodzeniu i wybijaniu przebiegają procesy rozkładu termicznego, podczas których uwalniane są lotne związki, kontrolowane głównie przez szybkość dyfuzji i parowania.

Przy usuwaniu (wybijaniu) masy formierskiej i rdzeniowej z odlewu ma miejsce intensywne wydzielanie się pyłu, jako że formy, przynajmniej częściowo, muszą być kruszone.

Podczas wtórnego etapu chłodzenia wydziela się jedynie para wodna i to w tych przypadkach, kiedy do chłodzenia używana jest woda.

Charakter emisji występującej podczas odlewania zależy od rodzaju stosowanego spoiwa. Poziomy emisji są porównywalne z tymi, jakie mają miejsce podczas mieszania mas, a dodatkowo występuje emisja produktów pirolizy związana z kontaktem masy z ciekłym metalem. W tabeli 63 podano rodzaje emisji, jakie mogą występować przy stosowaniu różnych spoiw.

Tabela 63 Emisje podczas operacji zalewania, wybijania i chłodzenia

Nazwa systemu i składniki spoiw	Emisja do powietrza podczas wytopu
MASY WILGOTNE Lepiszcze Pył węglowy lub materiał zastępczy Woda	Cząstki stałe – sadza ze spalania węgla Tlenek węgla i dwutlenek węgla Benzen Toluen Ksylen
FORMY SKORUPOWE Żywica fenolowo-formaldehydowa (Nowolak)	Cząstki stałe – sadza z niecałkowitego spalania żywic na bazie węgla Tlenki węgla Fenol*, krezole* i ksylenole* Amoniak Aldehydy Benzen WWA
SYPKIE MASY SAMOUTWARDZALNE Z ŻYWICĄ FENOLOWĄ UTWARDZANĄ ESTRAMI żywica rezolowa - alkaliczna fenolowo-formaldehydowa 1. utwardzana gazem (alkaliczna fenolowa cold-box) 2. samoutwardzalna (alkaliczna fenolowa no bake)	Cząstki stałe – sadza z niecałkowitego spalania żywic na bazie węgla Tlenki węgla Formaldehyd Fenol, krezole i ksylenole Związki aromatyczne
SYPKIE MASY SAMOUTWARDZALNE ZE SPOIWEM URETANOWYM 1. Utwardzana gazem : cold-box 2. Samoutwardzalna (fenolowo-mocznikowa nobake)	Cząstki stałe – sadza z niecałkowitego spalania żywic na bazie węgla Tlenki węgla Tlenki azotu Monoizocyjaniany Formaldehyd Fenol, krezole i ksylenole Związki aromatyczne (włączając wielopierścieniowe) Aniliny Naftalen Amoniak

Nazwa systemu i składniki spoiw	Emisja do powietrza podczas wytopu
PROCES FURANOWY Kombinacja żywic z: Fenolem Mocznikiem Alkoholem furfurylowym Formaldehydem	Cząstki stałe – sadza z niecałkowitego spalania żywic na bazie węgla Tlenki węgla Fenol, krezole i ksylenole Formaldehyd Związki aromatyczne (włączając wielopierścieniowe) Dwutlenek siarki Amoniak Anilina Kwas isocyjanowy Izocyjanian metylu
METODA GORĄCEJ RDZENNICY (HOT-BOX) Kombinacja żywic z: Fenolem Mocznikiem Alkoholem furfurylowym Formaldehydem	Cząstki stałe – sadza z niecałkowitego spalania żywic na bazie węgla Tlenki węgla Fenol, krezole i ksylenole Formaldehyd Związki aromatyczne (włączając wielopierścieniowe) Tlenki azotu Amoniak Anilina Kwas isocyjanowy Izocyjanian metylu
MASA OLEJOWA Olej lniany i skrobia	Cząstki stałe – sadza z niecałkowitego spalania żywic na bazie węgla Tlenki węgla Butadien Ketony Akroleina
PROCES ZE SZKŁEM WODNYM UTWARDZANYM CO₂ Krzemian sodu	Tlenki węgla
PROCES ZE SZKŁEM WODNYM UTWARDZANYM ESTREM Krzemian sodu	Tlenki węgla Alkany Aceton Kwas octowy Akroleina

W tabeli 64 podano współczynniki emisji przy odlewaniu żeliwa do form z mas z żywicą utwardzaną na zimno.

Tabela 64 Współczynniki emisji przy odlewaniu żeliwa do form z mas z żywicą utwardzaną na zimno

Zanieczyszczenie	kg/t żeliwa
CO	1.1
Węglowodory alifatyczne heterocykliczne	0.22
Węglowodory aromatyczne	0.05
HCN	0.03
Formaldehyd	0.02
Związki siarki (przy stosowaniu kwasu p-toluenosulfonowego)	0.10
Lotne związki fosforoorganiczne (przy stosowaniu kwasu fosforowego)	0.11

5.1.1.5 Operacje wykańczania i obróbki odlewów

Po wybiciu i ochłodzeniu odlewy surowe poddawane są wielu różnym procesom wykańczającym w celu uzyskania końcowego produktu. Stosowane metody wykańczania odlewów zależne są od odlewanych stopów, masy wykonywanych odlewów i stawianych im wymogów jakościowych. Najczęściej stosowanymi procesami wykańczania odlewów są:

- usuwanie układów wlewowych i nadlewów
- usuwanie resztek masy formierskiej i rdzeniowej
- usuwanie zalewek, nierówności powierzchni
- usuwanie wad odlewniczych
- naprawy wad odlewniczych
- przygotowanie odlewu do mechanicznej obróbki, montażu, obróbki cieplnej, malowania (pokrywanie ochronne).

Podstawowe operacje stanowiące źródła emisji w procesie oczyszczania i wykańczania odlewów to:

Oczyszczanie

- źródło: usuwanie resztek masy formierskiej i polerowanie powierzchni: w oczyszczarkach pneumatycznych (śrutownicach), w oczyszczarkach bębnowych obrotowych lub w wibracyjnych bębnach czyszczących itp. (możliwe także ręczne oczyszczenie poprzez dłutowanie),
- emisja: zorganizowana pyłów - poziom emisji monitorowany (podczas oczyszczania ręcznego występuje emisja niezorganizowana niemonitorowana).

Szlifowanie i cięcie mechaniczne

- źródło: szlifowanie przy użyciu szlifierek stacjonarnych (wahadłowych, dwutarczowych,

trzciniowych) i ręcznych oraz szlifierek i szlifierek z zastosowaniem tarcz i kamieni szlifierskich oraz cięcie ściernicą, pilarką, przecinarką itp.,

- emisja: pyłów zorganizowana lub niezorganizowana (gdy brak odciągów)

Upalanie i cięcie plazmowe

- źródło: upalanie plazmowe i acetylenowo-tlenowe, cięcie lancą tlenową,

- emisja: pyłów, NO₂, CO i tlenków metali np. MgO, FeO; zorganizowana lub niezorganizowana (gdy brak odciągów)

Spawanie i elektroźłobienie

- źródło: spawanie ręczne elektrodami otulonymi i drutem spawalniczym oraz w osłonach gazowych elektrodami topliwymi oraz elektroźłobienie,

- emisja: pyłów, NO₂, CO i tlenków metali MnO, FeO; zorganizowana lub niezorganizowana (gdy brak odciągów)

Pozostałe operacje wykonywane w procesie oczyszczania i wykańczania odlewów tj.: piłowanie, obijanie, dłutowanie, igłowanie, kucie, tłoczenie, frezowanie nie stanowią źródeł emisji zanieczyszczeń do powietrza.

Współczynnik emisji wyliczany dla operacji wykańczania i obróbki odlewów jest bardzo zależny od koniecznego stopnia oczyszczenia i rodzaju obrabianych odlewów. W poniższej tabeli zestawiono wskaźniki emisji pyłu towarzyszące procesom wykańczania odlewów.

Tabela 65 Wskaźniki emisji pyłu

Rodzaj tworzywa	Jednostka	Wartość
Żeliwo szare	kg/Mg dobrych odlewów	0.27
Żeliwo szare	kg/Mg odlewów	0.807
Żeliwo sferoidalne	kg/Mg odlewów	0.3
Staliwo węglowe niskostopowe	kg/Mg odlewów	0.46
Staliwo węglowe niskostopowe	kg/Mg odlewów	1.2
Staliwo węglowe niskostopowe	kg/Mg odlewów	1.43
Staliwo, żeliwo	kg/Mg odlewów	2.33

W odlewniach krajowych w procesach wykańczania odlewów w równym stopniu stosuje się metody mokrego i suchego odpylania.

5.1.2 Transfer odpadów

Strumienie odpadów wytwarzane podczas wytwarzania żeliwa i staliwa powstają zasadniczo podczas samego procesu topienia oraz z przeprowadzanych prac konserwacyjno-remontowych. Największą ilość odpadów stanowią tu żużle, pyły oraz zużyte wykładziny ogniotrwałe.

Żużle składają się z tlenków, które unoszą się na powierzchni kąpieli, a które pochodzą z zanieczyszczeń zawartych w materiałach wsadowych, zużytej wykładziny ogniotrwałej, z popiołu koksu oraz z procesu utleniania pierwiastków zawartych we wsadzie metalowym podczas topienia.

W tabeli 66 zestawiono odpady charakterystyczne dla procesów odlewniczych.

Tabela 66 Odpady wytwarzane w operacjach odlewania.

Kod odpadu	Rodzaj odpadu	Źródło powstawania odpadu
10	Odpady z procesów termicznych	
10 09	Odpady z odlewnictwa żelaza	
10 09 03	Żużle odlewnicze	Piece odlewnicze
10 09 06	Rdzenie i formy odlewnicze przed procesem odlewania inne niż wymienione w 10 09 05	Odpady z procesów tworzenia form i rdzeni
10 09 08	Rdzenie i formy odlewnicze po procesie odlewania inne niż wymienione w 10 09 07	Odpady te powstają w procesie odlewania żeliwa w pomieszczeniu formiarni. Odpad ten stanowią zużyte i uszkodzone rdzenie oraz odpadowa masa formierska wyodrębniona z nadmiaru masy zwrotnej (tzw. masa odwałowa).
10 09 10	Pyły z gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 09 09	Zanieczyszczenia stałe wychwycone w urządzeniach odpylających
10 09 12	Inne cząstki stałe niż wymienione w 10 09 11	Pozostałości metalu usunięte po procesie metalurgicznym z wymurówki pieców i kadzi.
10 09 80	Wybrakowane wyroby żeliwne	Odpady w postaci wybrakowanych wyrobów żeliwnych powstają w trakcie prowadzonego procesu technologicznego
12	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych	
12 01	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych	

Kod odpadu	Rodzaj odpadu	Źródło powstawania odpadu
12 01 01	Odpady z toczenia i pilowania żelaza oraz jego stopów	Odpady tego rodzaju powstają podczas prowadzonego procesu technologicznego na terenie hali produkcyjnej, obejmującego obróbkę metali;
12 01 13	Odpady spawalnicze (zużyte elektrody)	Odpady tego rodzaju powstają podczas prowadzonego procesu technologicznego – powierzchniowej obróbki metali obejmującej proces spawania na terenie hali produkcyjnej;
13	Oleje odpadowe i odpady ciekłych paliw (z wyłączeniem olejów jadalnych oraz grup 05, 12 i 19)	
13 01 10*	Mineralne oleje hydrauliczne niezawierające związków chlorowcoorganicznych	Obsługa i remonty urządzeń transportowych (reduktory suwnic do załadunku pieców i transportu kadzi, mechanizmów przechyłu pieców)
13 02 05*	Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych	
13 02 08*	Inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe	
15	Odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny do wycierania, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nieujęte w innych grupach	
15 02	Sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania i ubrania ochronne	
15 02 02*	Sorbenty, materiały filtracyjne, czyścilo, tkaniny do wycierania zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi	Konserwacja suwnic załadowniczych i suwnic lejniczych oraz pieców do topienia
16	Odpady nieujęte w innych grupach	
16 02	Odpady urządzeń elektrycznych i elektronicznych	
16 02 09*	Transformatory i kondensatory zawierające PCB	Oleje zanieczyszczone PCB pochodzące z zużytych kondensatorów i wyłączników urządzeń zasilających piece elektryczne do topienia
16 11	Odpady z okładzin piecowych i materiały ogniotrwałe	
16 11 04	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	Zużyte okładziny pieców oraz kadzi odlewniczych

W tabeli 67 przedstawiono metody zagospodarowania odpadów powstających podczas procesów cynkowania i ciągłego powlekania wraz z metodami określania ich ilości.

Tabela 67 Metody stosowane w zgłaszaniu transferu odpadów powstających w odlewniach żeliwa i staliwa.

Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Metoda zagospodarowania	M/C	Metoda
Żużle odlewnicze	10 09 03	R	M	Ważenie
Rdzenie i formy odlewnicze przed procesem odlewania inne niż wymienione w 10 09 05	10 09 06	R	M	Ważenie
Rdzenie i formy odlewnicze po procesie odlewania inne niż wymienione w 10 09 07	10 09 08	R	M	Ważenie
Pyły z gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 09 09	10 09 10	R	M	Ważenie
Inne cząstki stałe niż wymienione w 10 09 11	10 09 12	R	M	Ważenie
Wybrakowane wyroby żeliwne	10 09 80	R	M	Ważenie
Odpady z toczenia i pilowania żelaza oraz jego stopów	12 01 01	R	M	Ważenie
Odpady spawalnicze (zużyte elektrody)	12 01 13	R	M	Ważenie
Mineralne oleje hydrauliczne niezawierające związków chlorowcoorganicznych	13 01 10*	D	M	Ważenie
Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych	13 02 05*	D	M	Ważenie
Inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe	13 02 08*	D	M	Ważenie
Sorbenty, materiały filtracyjne, czyścilo, tkaniny do wycierania zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi	15 02 02*	R	M	Ważenie
Transformatory i kondensatory zawierające PCB	16 02 09*	D	M	Ważenie

5.1.3 Uwolnienia i transfery zanieczyszczeń w ściekach.

Ilość wody używanej do procesów odlewniczych jest mała i głównie zależy od stosowanego systemu odpylania. Ścieki generowane są głównie przy usuwaniu pyłu i oczyszczaniu gazów odlotowych powstających przy topieniu, przygotowaniu materiałów formierskich, regeneracji i w procesie oczyszczania odlewów. Ścieki powstają również przy produkcji rdzeni, jeżeli stosuje się płuczki wodne (zależy to od metody wykonywania rdzeni i stosowanego spoiwa). Mogą one też powstawać jako spływy z miejsc magazynowania surowców w przypadku braku zadaszenia czy nieszczelności zbiorników. W niewielkim stopniu (2 zakłady w Europie) woda jest stosowana do regeneracji zużytej masy. Ponadto woda jest stosowana na ogół do chłodzenia płaszcza żeliwiaka i jako kąpiel chłodząca dla odlewów kokilowych. Szacuje się, że ilość ścieków powstających w odlewniach to ok. 0.5 m³/Mg¹⁷ dobrych odlewów.

Możliwe źródła ścieków to:

- miejsce magazynowania złomu i system drenowania,
- przygotowanie masy,
- mokre skrubery stosowane do odpylania różnych miejsc w odlewni,
- chłodzenie maszyn ciśnieniowych i narzędzi,
- wykańczanie wibracyjne,
- kąpiel chłodząca stosowana do obróbki cieplnej.

W operacjach przygotowania mas formierskich i rdzeniowych, topienia, zalewania, chłodzenia, wybijania oraz wykańczania odlewów emitowane są zanieczyszczenia pyłowo-gazowe. W przypadku stosowania mokrych metod odpylania zanieczyszczenia te występują w generowanych ściekach. W poniższej tabeli zestawiono rodzaje zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach pochodzących z różnych procesów technologicznych.

Tabela 68 Rodzaje zanieczyszczeń w ściekach pochodzących z odlewni.

Źródło zanieczyszczenie	Przygotowanie form i rdzeni	Topienie	Odlewanie	Wybijani	Wykańczanie i obróbka	Magazynowanie surowców
Zawiesina	X	X		X	X	X
Siarczany	X	X	X	X		X
Związki azotu	X	X	X	X		X
Metale ciężkie		X	X	X	X	

¹⁷ Źródło [160. UK Environmental Agency. 2002]. [195. UBA. 2003]

Źródło zanieczyszczenie	Przygotowanie form i rdzeni	Topienie	Odlewanie	Wybijani	Wykańczanie i obróbka	Magazynowanie surowców
Związki metali ziem alkalicznych		X	X	X	X	
Fenole	X		X	X		X
Formaldechyd	X		X	X		X
WWA		X	X	X		X
Substancje ekstrahujące się estrem naftowym		X				X

Procesy wytwarzania form i rdzeni

W operacjach przygotowania mas formierskich emitowane są głównie frakcje pyliste mas (pył kwarcowy, bentonit, pył węglowy). W przypadku stosowania mokrego odpylania stanowisk zanieczyszczenia te występują również w ściekach. Ilość ścieków zależy od stopnia akumulacji zanieczyszczeń w cyrkulującej wodzie. Przy zastosowaniu technologii *cold-box* bez odzyskiwania aminy ścieki będą zawierały łatwo rozkładalne aminy i fenole. Roztwór z płuczek wykorzystywanych do usuwania SO₂ zawiera głównie siarczan sodu.

Wytop metalu

Stosowane w procesach topienia metalu systemy chłodzenia i odpylania gazów odlotowych stanowią najczęściej obiegi zamknięte wód. Tym niemniej woda krążąca w obiegu zamkniętym wymaga okresowego podczyszczania.

Ścieki z mokrego oczyszczania gazów odlotowych w topialni zawierają metale i ich związki, siarczany, chlorki, związki azotu, związki organiczne pochodzące z zanieczyszczonego złomu.

W poniższej tabeli zestawiono wartości stężeń zanieczyszczeń w odcieku z filtra pochodzącego z odwadniania szlamu z mokrego odpylania żeliwiaków.

Tabela 69 Zanieczyszczenia występujące w ściekach pochodzących z mokrego odpylania żeliwiaków.

Wskaźnik oznaczany	Jednostki	Wartość
Wartość pH		7.2 - 9.9
Ołów	mg/l	<0.01 – 2.5
Kadm	mg/l	<0.01 – 0.03
Chrom	mg/l	<0.01 – 0.13
Miedź	mg/l	0.02 – 0.89
Nikiel	mg/l	0.04 – 0.23
Rtęć	mg/l	<0.001
Cynk	mg/l	1.8 – 27.9
Siarczany	mg/l	430 - 1550
Chlorki	mg/l	1330 - 3947
ChZT	mg/l	154 - 7580

Ścieki z odlewania, chłodzenia i wybijania odlewów oraz przygotowania mas i produkcji form

W operacjach odlewania, chłodzenia i wybijania oraz przygotowania masy i produkcji form wychwytywane są podczas odpylania nierozpuszczalne drobne cząstki materiałów formierskich, razem z małą ilością substancji organicznych pochodzących ze stosowanych spoiw. Przy metodach mokrego odpylania obecność tych związków została stwierdzona w strumieniu ścieków. Jako zanieczyszczenia nieorganiczne występują tlenki żelaza i bentonit (glinka), które częściowo są bardzo rozdrobnione i dlatego trudne do usunięcia.

Ścieki z operacji wykańczania i obróbki odlewów zażerają zawiesinę, związki metali i węglowodory.

Ścieki stanowiące spływ z miejsc magazynowania surowców zawierają substancje wchodzące w skład surowców (spoiw, utwardzaczy, itp.) lub też zawarte w składowanym złomie (związki chloro organiczne, fosforany, grafit, oleje i smary).

Poniższa tabela przedstawia parametry ścieków uzyskiwane na jednej z krajowych odlewni.

Tabela 70 Parametry ścieków jednej z krajowych odlewni

Parametr	Wartość	Jednostka
BZT5	5,5	mg O ₂ /dm ³
ChZTCr	21	mg O ₂ /dm ³
ChZTMn	6,4	mg O ₂ /dm ³
Zawiesina	49,5	mg/dm ³
Fenole	0,083	mg/dm ³
Chlorki	20,2	mg Cl/dm ³
Siarczany	102,5	mgSO ₄ /dm ³
Żelazo ogólne	1,4	mgFe/dm ³
Ołów	0,005	mgPb/dm ³
Cadm	0,001	mgCd/dm ³
Chrom ogólny	0,005	mgCr/dm ³
Arsen	0,001	mAs/dm ³
Miedź	0,004	mgCu/dm ³
Cynk	0,250	mgZn/dm ³
Nikiel	0,007	mgNi/dm ³
Rtęć	0	

5.1.4 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W tej części poradnika zestawiono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza oraz transferu zanieczyszczeń w ściekach, dla odlewni żeliwa i staliwa.

Tabela 71 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z operacji odlewania.

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Pył	50 000	Przygotowanie wsadu do pieców
SO ₂	150 000	
NO ₂	100 000	
CO	500 000	
Pył	50 000	Topienie wsadu
Pb,	200	
Cr,	100	
Ni,	50	
Zn,	200	
Hg,	10	
Cd,	10	
As	20	
SO ₂	150 000	
NO ₂	100 000	
CO	500 000	
Fluor i jego związki (jako HF)	5000	
Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl)	10 000	
PCDD/F jako Teq	0,0001	

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH)	50	
Pył Pb, Cr, Ni, Zn, Hg, Cd, As SO ₂ NO ₂ CO Fluor i jego związki (jako HF) Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) PCDD/F jako Teq Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH)	50 000 200 100 50 200 10 10 20 150 000 100 000 500 000 5000 10 000 0,0001 50	Obróbka pozapiecowa
Pył SO ₂ NO ₂ CO	50 000 150 000 100 000 500 000	Wygrzewanie kadzi lejniczej

Tabela 72 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z procesów wytwarzanie form i rdzeni

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO)	50 000 150 000 100 000 500 000	Przygotowanie piasku
Pył zawieszony (PM ₁₀) Cyjanowodór (HCN) Amoniak (NH ₃) Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH)	50 000 200 10 000 50	Przygotowanie mas
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO) Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH) Cyjanowodór (HCN)	50 000 150 000 100 000 500 000 50 200	Formowanie
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Wykonywanie rdzeni
Pył zawieszony (PM ₁₀) Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla (CO)	50 000 150 000 100 000 500 000	Przerób i regeneracja

Tabela 73 Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza z procesów odlewania, chłodzenia i wybijania form

Zanieczyszczenie	Próg PRTR	Proces
Pył zawieszony (PM ₁₀)	50 000	Zlewanie, chłodzenie, wybijanie odlewów
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000	
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000	
Tlenek węgla (CO)	500 000	
Dwutlenek węgla (CO ₂)	100 000 000	
Benzen	1000	
Cyjanowodór (HCN)	200	
Amoniak (NH ₃)	10 000	
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH)	50	

Tabela 74 Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków z instalacji odlewniczych.

Parametr	Próg PRTR
Fenole (jako całkowity C)	20
Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
Ołów i jego związki (jako Pb)	20
Chrom i jego związki (jako Cr)	50
Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
Cynk i jego związki (jako Zn)	100
Kadm i jego związki (jako Cd)	5
Arsen i jego związki (jako As)	5
Miedź i jej związki (jako Cu)	50
Rtęć i jej związki (jako Hg)	1
Toluen (jako BTEX)	200
Ksylene (jako BTEX)	200

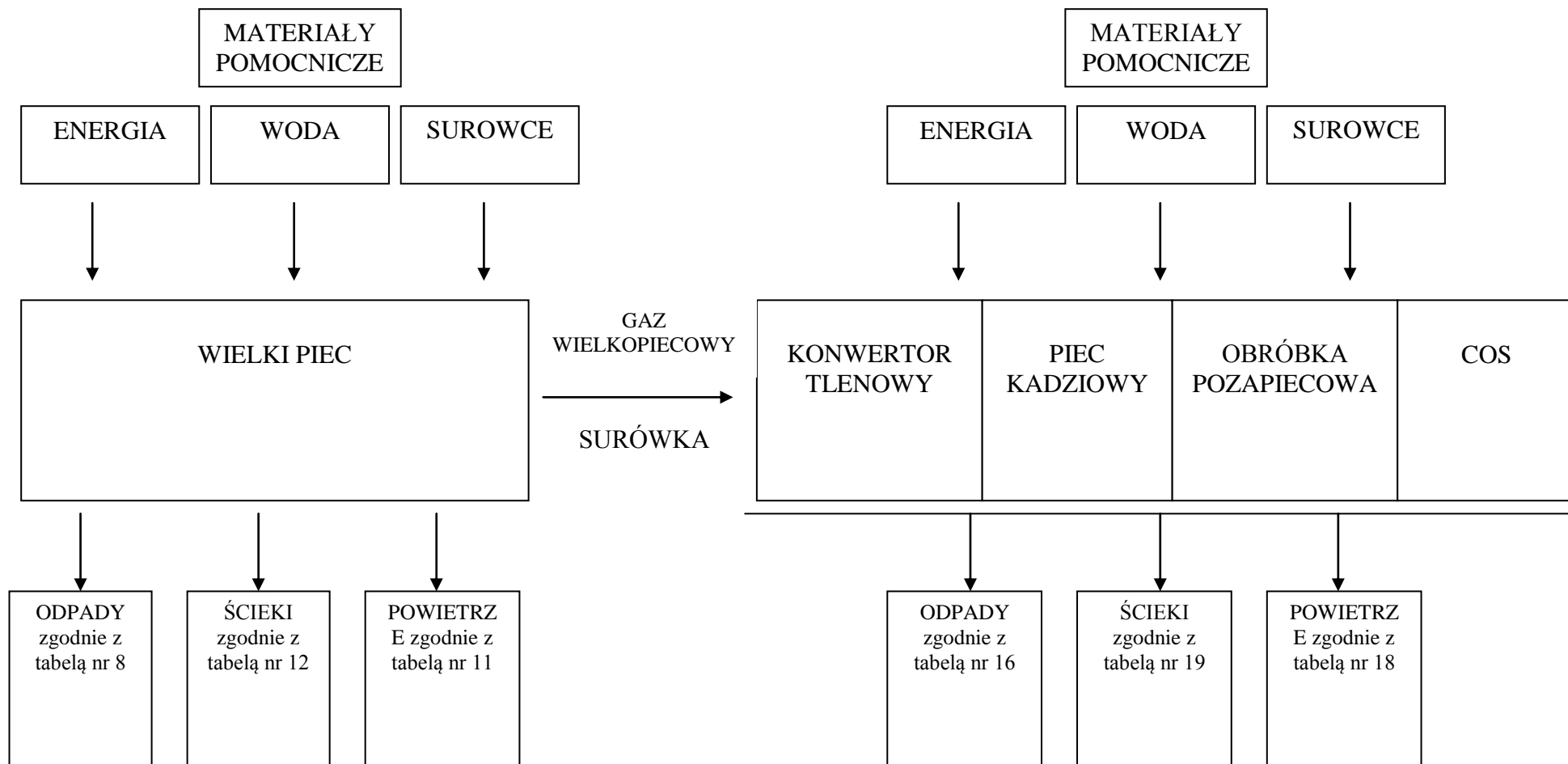
6 Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)

W rozdziale tym zaprezentowano kierunki, miejsca i rodzaje zanieczyszczeń uwalnianych z instalacji do produkcji i przetwórstwa żelaza i stali. Dla każdego z opisanych w przedmiotowym poradniku procesów przedstawiony został osobny bilans zanieczyszczeń. Wyjątkiem jest bilans dla huty zintegrowanej obejmujący proces wielkopiecowy, stalownie konwertorowe wraz z ciągłym odlewaniem stali.

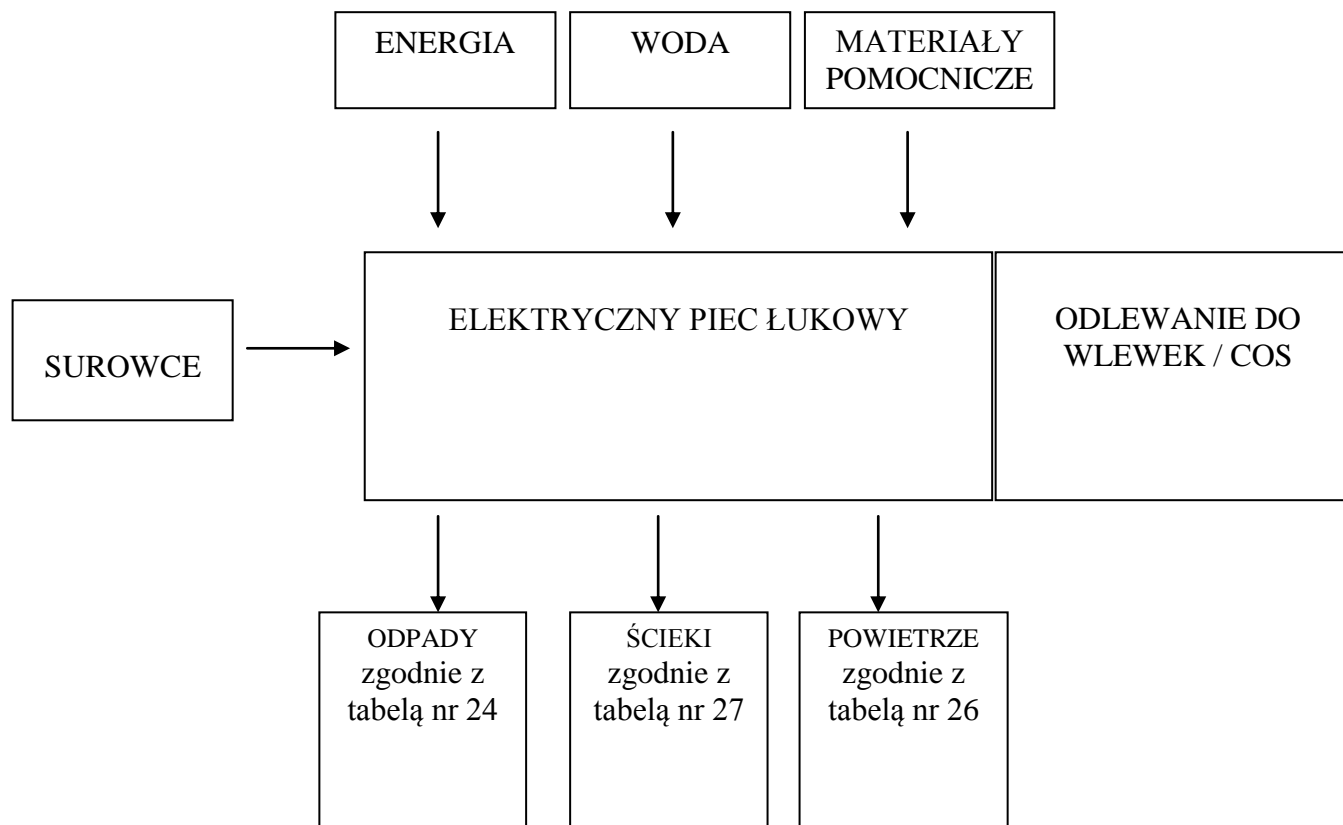
W celu dokładnego zobrazowania bilansu zanieczyszczeń posłużono się schematami graficznymi zawierającymi odniesienia do tabel charakteryzujących emisje zanieczyszczeń z poszczególnych procesów, które objęte są obowiązkiem raportowania w ramach PRTR.

Graficzne przedstawienie bilansu zanieczyszczeń jest pomocne przy identyfikacji i analizowaniu źródeł uwolnień. Dobrą praktyką jest więc wykonanie bilansu zanieczyszczeń objętych raportowaniem w zakresie PRTR w formie schematu odzwierciedlającego kolejne etapy procesu produkcyjnego z uwzględnieniem wszystkich możliwych uwolnień zanieczyszczeń, nawet gdy wyniki pomiarów i wiedza operatora instalacji na brak przekroczenia wartości progowych.

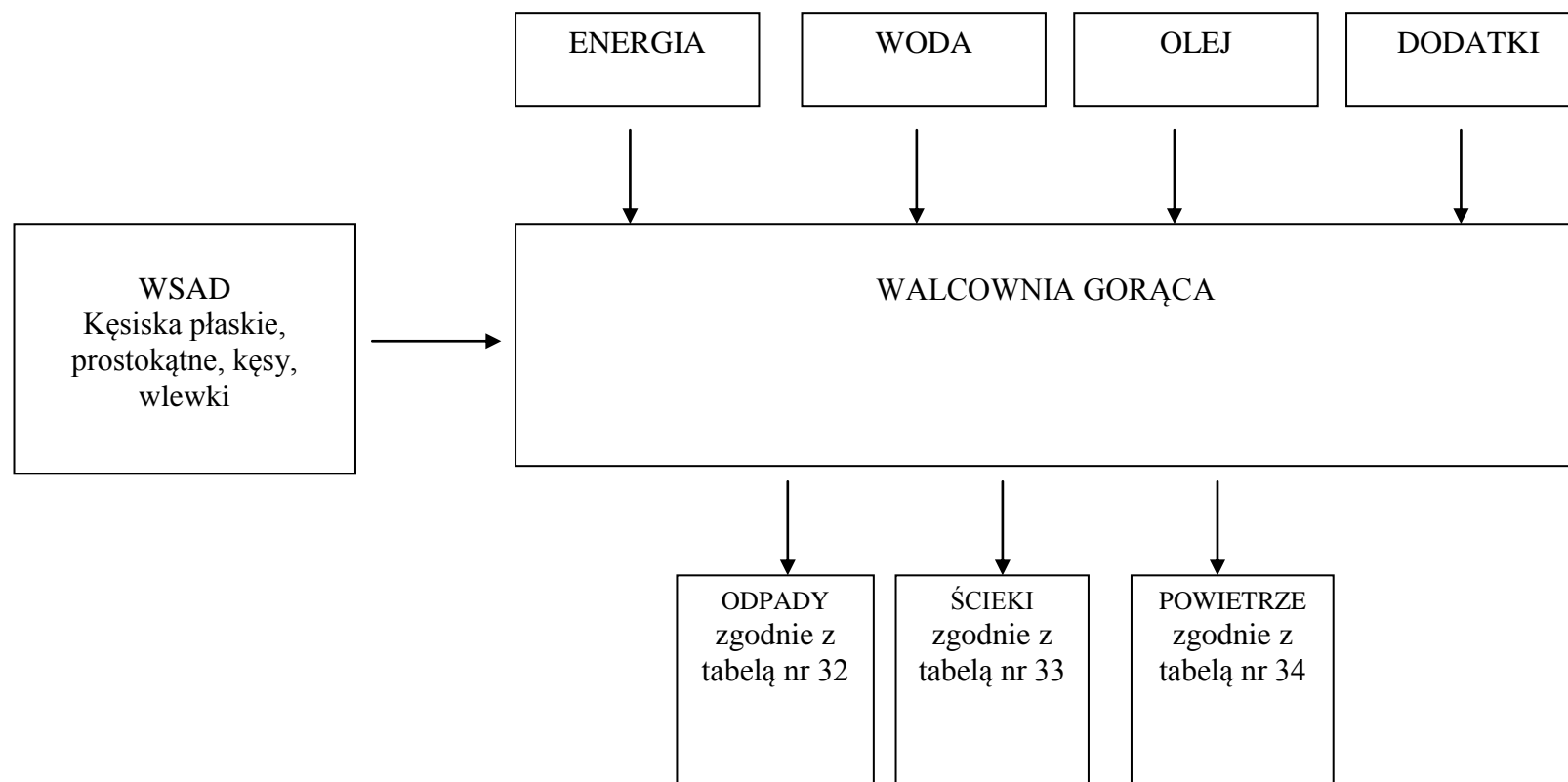
6.1 Bilans zanieczyszczeń dla wielkich pieców działających w ramach hut zintegrowanych



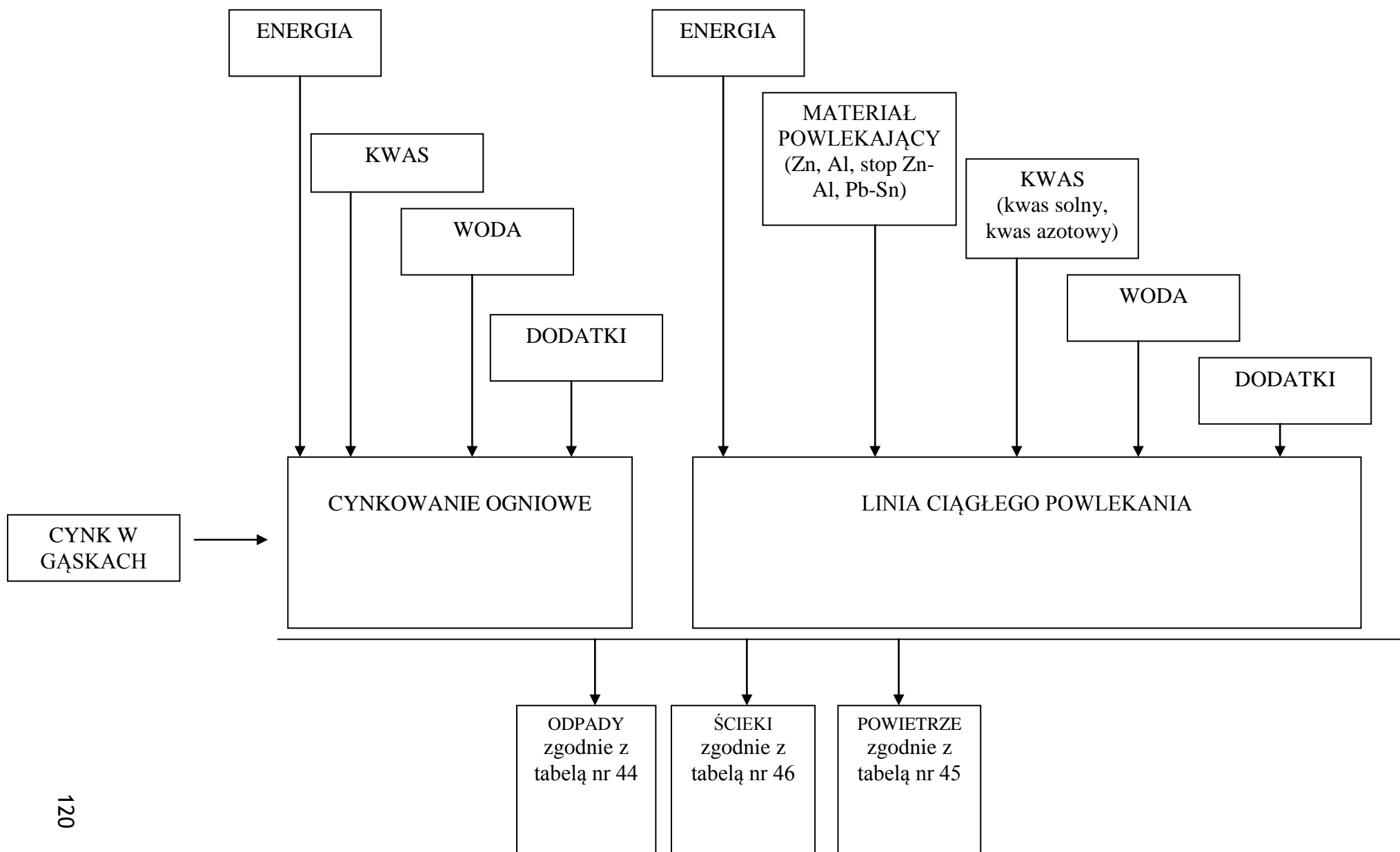
6.2 Bilans zanieczyszczeń dla stalowni elektrycznych



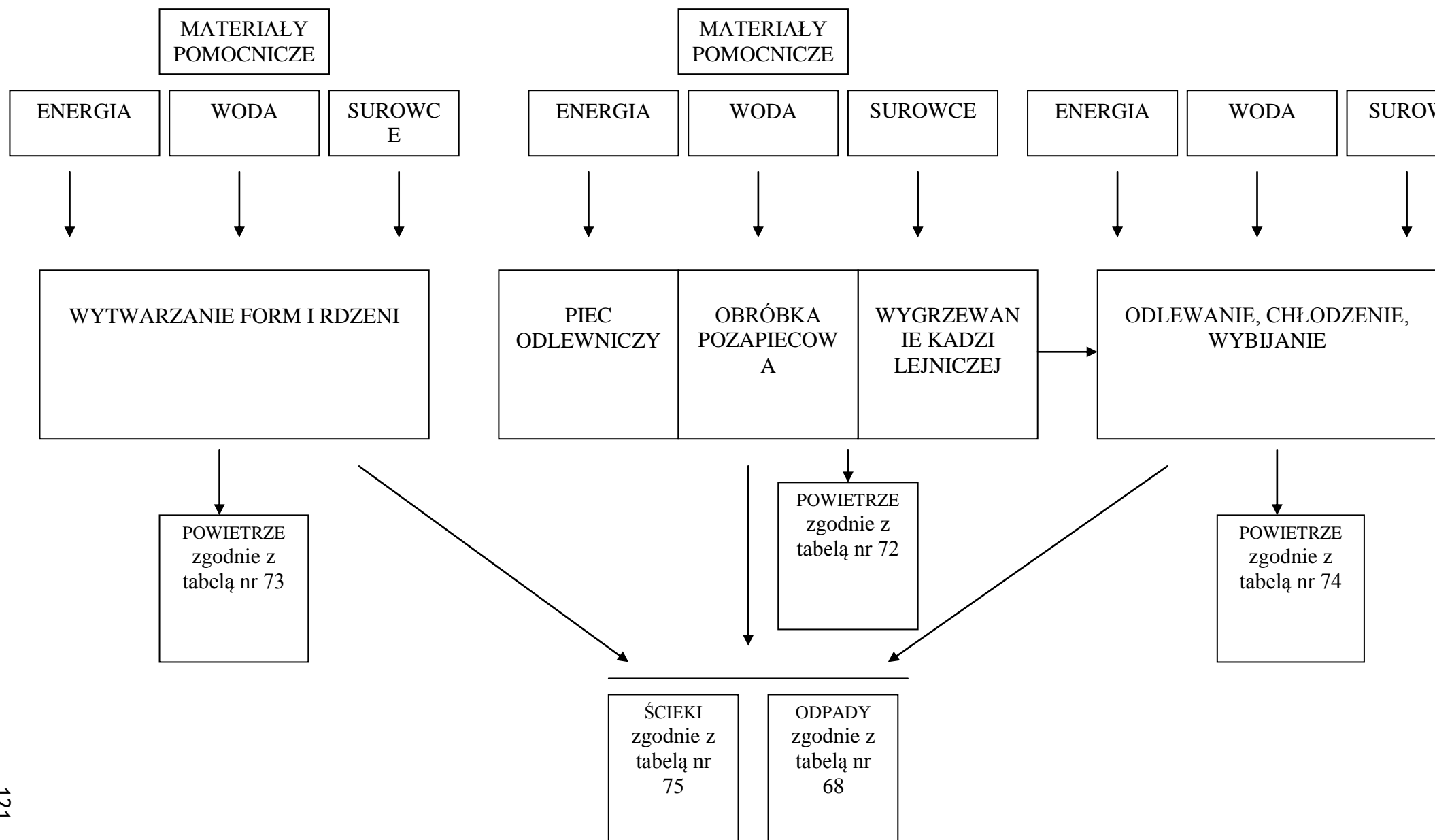
6.3 Bilans zanieczyszczeń dla walcowania na gorąco



6.4 Bilans zanieczyszczeń dla cynkowania i ciągłego powlekania



6.5 Bilans zanieczyszczeń dla odlewni



7 Metody określania wielkości uwolnień oraz transferu zanieczyszczeń

7.1 Metody obliczeniowe

7.1.1 Uwolnienia do powietrza

Wielkości uwolnień bądź transferu zanieczyszczeń mogą być określane na podstawie przeprowadzanych pomiarów bądź też w oparciu o metody obliczeniowe lub szacunkowe. W tym rozdziale poradnika przedstawione zostaną sposoby obliczania wielkości emisji w oparciu wypracowane wskaźniki¹⁸ charakterystyczne dla procesów produkcji żelaza i stali, objętych zakresem przedmiotowego poradnika.

Proces produkcji żelaza został podzielony na wytop ciekłego metalu z uwzględnieniem ładowania pieca i odlewania ciekłego metalu oraz produkcję stali. Ponadto zastosowane wskaźniki odzwierciedlają stosowane technologie oraz urządzenia ograniczające emisje.

Poziom emisji danego zanieczyszczenia będzie równy iloczynowi wskaźnika emisji tego zanieczyszczenia oraz wielkości charakteryzującej wydajność instalacji, zgodnie z poniższym wzorem.

$$E_z = P \times W_e(\text{zanieczyszczenie, technologia})$$

gdzie:

E_z – wielkość emisji zanieczyszczenia do powietrza [kg/rok]

P – wydajność instalacji [Mg/rok]

W_e - wskaźnik emisji dla zanieczyszczenia uwzględniająca stosowaną technologię [kg/Mg],

Emisje zanieczyszczeń, takich jak CO, NO_x i SO_x wiążą się ściśle z procesami spalania paliw. Dlatego poziomy emisji tych zanieczyszczeń będą równe iloczynowi wskaźnika emisji oraz ilości zużytego paliwa, zgodnie z poniższym wzorem.

$$E_z = Z_p \times W_e(\text{zanieczyszczenie, technologia})$$

gdzie:

E_z – wielkość emisji zanieczyszczenia do powietrza [kg/rok]

Z_p – zużycie paliwa [Mg/rok]

W_e - wskaźnik emisji dla zanieczyszczenia uwzględniająca stosowaną technologię [kg/Mg],

¹⁸ Wskaźniki emisji zastosowane w tym rozdziale przyjęto na podstawie danych Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska. *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook — 2009*

W przypadku wykorzystywania wskaźników, które nie uwzględniają wpływu funkcjonujących na instalacji urządzeń ograniczających emisje możliwe jest przeliczenie takich danych poprzez zastąpienie właściwego dla danej technologii wskaźnika emisji przez wskaźnik emisji pomniejszony o sprawność urządzeń ograniczających emisję – zgodnie z poniższym wzorem.

$$We_{(redukcja)} = We_{(zanieczyszczenie, technologia)} \times \eta_{(redukcji)}$$

gdzie:

$We_{(redukcja)}$ – wskaźnik emisji uwzględniający stosowane urządzenia ograniczające emisję [kg/Mg]

$\eta_{(redukcji)}$ – sprawność urządzeń ograniczających emisję

We - wskaźnik emisji dla zanieczyszczenia uwzględniająca stosowaną technologię [kg/Mg],

Wykorzystane wskaźniki zostały opracowane na podstawie wymienionych poniżej źródeł, z których najistotniejszym był dokument referencyjny BREF dla produkcji żelaza i stali.

- Dokument referencyjny BREF dla produkcji żelaza i stali;
- ESPREME study for heavy metal emission factors (Theloke *et al.*, 2008) and a CEPMEIP study for particulate emission factors (Visschedijk, 2004);
- EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook – wersje z lat poprzednich
- Opinie ekspertów i literatura fachowa

W tabelach poniżej zestawiono współczynniki emisji charakterystyczne dla poszczególnych zanieczyszczeń, procesów produkcji i metod ograniczania emisji.

Zaprezentowane tu metody obliczeniowe stanowią metody uznane na poziomie międzynarodowym należy więc oznaczać je kodem **UNECE/EMEP**.

7.1.1.1 Wytop żelaza

Poniższe tabele zawiera wskaźniki emisji charakteryzujące emisje z wielkich pieców.

Tabela 75 Wskaźniki emisji charakteryzujące cały proces wytopu w wielkich piecach od załadunku do etapu odlewania ciekłego metalu.

Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	Oznaczenie metody
TSP	50	g/Mg ciekłego metalu	UNECE/EMEP
PM10	40	g/Mg ciekłego metalu	

Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	Oznaczenie metody
PM2.5	25	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	0,0006	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,0001	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	2,3	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,015	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	0,073	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	2	mg/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,002	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	2,5	g/Mg ciekłego metalu	

Tabela 76 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla wielkich pieców uwzględniające zastosowaną technologię – odzysk ciepła.

Technologia	Odzysk ciepła		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
TSP	50	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	40	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	25	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	0,0114	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	0,000019	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,00019	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,00057	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	2,47	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,015	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	0,073	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	0,0019	mg/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,002	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	2,5	g/Mg ciekłego metalu	

Tabela 77 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla wielkich pieców uwzględniające zastosowaną technologię – elektrofiltr

Technologia	Suchy elektrofiltr		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
TSP	50	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	40	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	25	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	0,000006	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	1E-08	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,000056	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,0000003	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	0,0013	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,015	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	0,073	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	0,0019	mg/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,002	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	2,5	g/Mg ciekłego metalu	

Tabela 78 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla wielkich pieców uwzględniające zastosowaną technologię – filtr tkaninowy o średniej sprawności.

Technologia	Filtr tkaninowy (o średniej sprawności)		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
TSP	50	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	40	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	25	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	0,000486	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	8.1E-07	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,00019	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,0000243	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	0,105	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,015	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	0,073	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	0,0019	mg/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,002	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	2,5	g/Mg ciekłego metalu	

Tabela 79 Wskaźniki emisji CO, NO_x i SO_x z procesu spalania z nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego.

Paliwo	koks, gaz wielkopiecowy, gaz koksowniczy, paliwa ciekłe, gaz ziemny, gaz konwertorowy		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
NO _x	8	g/Mg ciekłego metalu	
CO	354	g/Mg ciekłego metalu	
SO _x	38	g/Mg ciekłego metalu	

7.1.1.2 Stalownie konwertorowe

Tabela 80 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla stalowni konwertorowej w średnim wieku zaopatrzonej w elektrofiltr i mokrą płuczkę oraz limitowany wychwyty emisji wtórnej pyłu.

Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	Oznaczenie metody
NO _x	10	g/Mg ciekłego metalu	UNECE/EMEP
CO	3,5	kg/Mg ciekłego metalu	
TSP	35	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	32	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	28	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	4	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	0,067	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,0014	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,4	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	2,3	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,02	g/Mg ciekłego metalu	
Ni	0,13	g/Mg ciekłego metalu	
Se	0,003	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	4	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	3,6	mg/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,00775	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	0,1	mg/Mg ciekłego metalu	

Tabela 81 Wskaźniki emisji dla stalowni konwertorowej wyposażonej w elektrofiltr.

Technologia	Suchy elektrofiltr		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
TSP	30	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	24	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	21	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	0,015	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	0,00025	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,0006	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,0015	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	0,0013	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,02	g/Mg ciekłego metalu	
Ni	0,0005	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	3,6	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	0,0026	g/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,8	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	16	g/Mg ciekłego metalu	

7.1.1.3 Elektryczne piece łukowe

Tabela 82 Uśrednione wskaźniki emisji charakterystyczne dla elektrycznych pieców łukowych.

Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	Oznaczenie metody
NO _x	130	g/Mg ciekłego metalu	UNECE/EMEP
CO	1,7	kg/Mg ciekłego metalu	
NMLZO	46	g/Mg ciekłego metalu	
SO _x	60	g/Mg ciekłego metalu	
TSP	30	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	24	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	21	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	2,6	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	0,2	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,05	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,015	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	0,1	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,02	g/Mg ciekłego metalu	
Ni	0,7	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	3,6	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	8	mg/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,8	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	16	g/Mg ciekłego metalu	

Tabela 83 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla elektrycznych pieców łukowych wyposażonych w elektrofiltr.

Technologia	Suchy elektrofiltr		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
NO _x	130	g/Mg ciekłego metalu	
CO	1,7	kg/Mg ciekłego metalu	
NMLZO	46	g/Mg ciekłego metalu	
SO _x	60	g/Mg ciekłego metalu	
TSP	30	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	24	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	21	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	0,018	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	0,0015	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,024	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,0001	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	0,0013	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,02	g/Mg ciekłego metalu	
Ni	0,005	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	3,6	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	0,0019	g/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,8	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	16	g/Mg ciekłego metalu	

Tabela 84 Wskaźniki emisji charakterystyczne dla elektrycznych pieców lukowych wyposażonych w filtr tkaninowy.

Technologia	Filtr tkaninowy		Oznaczenie metody
Zanieczyszczenie	Wskaźnik	Jednostka	UNECE/EMEP
NO _x	130	g/Mg ciekłego metalu	
CO	1,7	kg/Mg ciekłego metalu	
NMLZO	46	g/Mg ciekłego metalu	
SO _x	60	g/Mg ciekłego metalu	
TSP	30	g/Mg ciekłego metalu	
PM10	24	g/Mg ciekłego metalu	
PM2.5	21	g/Mg ciekłego metalu	
Pb	1,5	g/Mg ciekłego metalu	
Cd	0,122	g/Mg ciekłego metalu	
Hg	0,076	g/Mg ciekłego metalu	
As	0,0081	g/Mg ciekłego metalu	
Cr	0,105	g/Mg ciekłego metalu	
Cu	0,02	g/Mg ciekłego metalu	
Ni	0,405	g/Mg ciekłego metalu	
Zn	3,6	g/Mg ciekłego metalu	
PCB	0,0019	g/Mg ciekłego metalu	
PCDD/F	0,8	µg I-TEQ/ /Mg ciekłego metalu	
WWA	16	g/Mg ciekłego metalu	

7.1.1.4 Pozostałe rodzaje działalności

W przypadku pozostałych procesów takich jak walcowanie blach, nakładanie powłok metalicznych czy odlewanie żelaza i stali nie zidentyfikowano wiarygodnych wskaźników emisji. W tym przypadku należy oprzeć się na danych posiadanych przez operatorów instalacji lub też w razie ich braku skorzystać, tam gdzie to możliwe ze wskaźników emisji zamieszczonych w pozostałych rozdziałach tego poradnika.

7.1.2 Metody obliczania i szacowania wielkości uwolnień do wody i transferu zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstawania.

Metody obliczeniowe pozwalające w oparciu o pewne wskaźniki określić wielkości uwolnień bądź transfery zanieczyszczeń w ściekach są zdecydowanie mniej rozwinięte niż opisane powyżej metody określania uwolnień do powietrza. Dostępne pozycje literaturowe, w których można szukać tego rodzaju wskaźników to:

- „Assesment of Sources of Air, Water, and Land Pollution A Guide to Rapid Source Inventory Techniques and their Use in Formulating Environmental Control Strategies, Part One: Rapid Inventory Techniques in Environmental Pollution” – Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), 1993 r. [17] – zawiera wskaźniki emisji zanieczyszczeń w ściekach pochodzących z eksploatacji turbin parowych,
- “Uwagi w sprawie monitorowania emisji do wody” – Instytut Gospodarki Wodami Śródlądowymi i Oczyszczania Ścieków (RIZA) Królestwa Holandii, 2000 r.,
- „Metody szacowania zanieczyszczeń zlewni Mozy ściekami przemysłowymi, porównanie sposobów podejścia, badanie LIFE ENV/F/205” – Agencja Wody, Francja, 1998 r.
- Dokumenty referencyjne BAT

W przypadku określania wielkości uwolnień i transferu zanieczyszczeń w ściekach przeważają bezwzględnie metody oparte na pomiarze.

W przypadku produkcji oraz przetwórstwa żelaza i stali brak jest obecnie sprawdzonych wskaźników, które mogłyby znaleźć zastosowanie przy obliczeniach uwolnień i transferu zanieczyszczeń w ściekach. Dlatego też, w trosce o jakość danych zamieszczanych w sprawozdaniach PRTR najlepiej oceny wielkości uwolnień dokonywać w oparciu o sprawdzone metody pomiarowe.

7.2 Metodyki pomiarowe określania wielkości uwolnień oraz transferu zanieczyszczeń.

W tej części poradnika przedstawiono zestawienie zalecanych metodyk określania wielkości uwolnień do powietrza, uwolnień i transferu zanieczyszczeń zawartych w ściekach. Metodyki dotyczące transferu odpadów zawarte są w odpowiednich podrozdziałach poświęconych poszczególnym technologiom produkcyjnym.

Instalacje do produkcji oraz przetwórstwa żelaza i stali nie są objęte przepisami rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. 2011 Nr 95 poz. 558) i nie dotyczy ich też obowiązek prowadzenia pomiarów ciągłych emisji. Wymagania dotyczące okresowych pomiarów emisji zapisywane są dla tego typu instalacji w pozwoleniach emisyjnych (np. pozwoleniach zintegrowanych). Pomiary emisji dostarczają operatorom informacji o masie zanieczyszczeń np. w kg/h i poza uwzględnieniem godzin pracy instalacji w ciągu roku nie ma potrzeby ich dalszego przeliczania na potrzeby sprawozdań PRTR.

7.2.1 Metody określania uwolnień do powietrza

Tabela 85 Metody określania uwolnień do powietrza

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
Rtęć i jej związki (jako Hg)	PN-EN 13211 : 2006 Jakość powietrza - Emisja ze źródeł stacjonarnych - Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej PN-EN 14884:2006 Jakość powietrza - Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie rtęci ogólnej - Automatyczne systemy pomiarowe	PN-EN 13211 : 2006 PN-EN 14884:2006	CEN/ISO CEN/ISO
Ołów i jego związki (jako Pb)	PN-EN 14385:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO
Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN 14385:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO
Miedź i jej związki (jako Cu)	PN-EN 14385:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO
Arsen i jego związki	PN-EN 14385:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie ogólnej emisji As,	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
(jako As)	Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V		
Cynk i jego związki (jako Zn)			OTH
Nikiel i jego związki (jako Ni)	PN-EN 14385:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczenie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO
Chrom i jego związki (jako Cr)	PN-EN 14385:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych -Oznaczenie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	PN-EN 14791 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku siarki -- Metoda referencyjna PN-ISO 7934 :1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda toronowa z nadtlenkiem wodoru i chloranem(VII) baru PN-ISO 7935 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.	PN-EN 14791 :2006 PN-ISO 7934 :1999 PN-ISO 7935 :2000 ISO 11632 :1998 PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu (NO _x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Naphthylethylene diamine photometric method PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego	PN-EN 14792 :2006 PN-ISO 10849 :2000 ISO 11564:1998 PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
	pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.		
Tlenek węgla CO	<p>PN-EN 15058:2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego tlenku węgla (CO) -- Metoda referencyjna: spektrometria niedispersyjna w podczerwieni</p> <p>ISO 12039:2001 Stationary source emissions -- Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen -- Performance characteristics and calibration of automated measuring systems</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p>	<p>PN-EN 15058:2006</p> <p>ISO 12039:2001</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
Pył PM 10			OTH
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	<p>ISO 11338-1:2003 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 1: Sampling</p> <p>ISO 11338-2:2003 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 2: Sample preparation, clean-up and determination</p>	<p>ISO 11338-1:2003</p> <p>ISO 11338-2:2003</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
PCDD + PCDF (dioksyny + furany) (jako Teq)	<p>EN 1948-1 do -3:2006</p> <p>PN-EN 1948-1 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn -- Część 1: Pobieranie próbek PCDD/PCDF,</p> <p>PN-EN 1948-2 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn -- Część 2: Ekstrakcja i oczyszczanie PCDD/PCDF</p> <p>PN-EN 1948-3 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn -- Część 3: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe PCDD/PCDF</p>	<p>PN-EN 1948-1</p> <p>PN-EN 1948-2</p> <p>PN-EN 1948-3</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
Dwutlenek węgla (CO ₂)	ISO 12039 :2001 Stationary source emissions - - Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen -- Performance characteristics and calibration of automated measuring systems	ISO 12039 :2001	CEN/ISO
Chlor i jego związki	EN 1911-1 do -3:2003		

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
nieorganiczne (jako HCl)	PN-EN 1911-1 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Manualna metoda oznaczania HCl -- Część 1: Pobieranie próbek gazów	PN-EN 1911-1	CEN/ISO
	PN-EN 1911-2 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Manualna metoda oznaczania HCl -- Część 2: Absorpcja związków gazowych	PN-EN 1911-2	CEN/ISO
	PN-EN 1911-3 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Manualna metoda oznaczania HCl -- Część 3: Analiza roztworów absorpcyjnych i obliczanie wyników	PN-EN 1911-3	CEN/ISO
Amoniak (NH ₃)			OTH
Cyjanki (jako ogólny CN)			OTH
Metan jako (CH ₄)			OTH
Benzen	PN-EN 13649:2005 Oznaczanie stężenia masowego indywidualnych gazowych związków organicznych metodą z zastosowaniem węgla aktywnego i desorpcji rozpuszczalnikiem	PN-EN 13649:2005	CEN/ISO
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	PN-EN 1484 :1999 Analiza wody -- Wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)	PN-EN 1484 :1999	CEN/ISO

7.2.2 Metody określania uwolnień do wody oraz transferów zanieczyszczeń w ściekach, poza miejsce powstawania

Tabela 86 Metody określania uwolnień do wody oraz transferów zanieczyszczeń w ściekach, poza miejsce powstawania

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
Ołów i jego związki (jako Pb)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO 11885:2009	CEN/ISO
	PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO
	PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody -- Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
Chrom i jego związki (jako Cr)	PN-EN 1233:1996 Jakość wody -- Oznaczenie chromu -- Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej,	PN-EN 1233:1996	CEN/ISO
	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie,	PN-EN ISO 11885:2009	CEN/ISO
	PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczenie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO
Miedź i jej związki (jako Cu)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 14385:2005	CEN/ISO
	PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczenie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO
	PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody -- Oznaczenie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym	PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO
Cynk i jego związki (jako Zn)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO 11885:2009	CEN/ISO
	PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczenie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO
	PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczenie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczenie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej	PN-EN ISO 5961 :2001	CEN/ISO
	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO 11885:2009	CEN/ISO
	PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczenie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO
	PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczenie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO
Nikiel i jego związki (jako Ni)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO 11885:2009	CEN/ISO
	PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczenie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO
Chlorki (jako całkowity Cl)	PN-EN ISO 10304-1 :2009 Jakość wody -- Oznaczenie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych	PN-EN ISO 10304-1 :2009	CEN/ISO
	PN-EN ISO 10304-2:1996 Jakość wody -- Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 2: Oznaczenie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach	PN-EN ISO 10304-2:1996	CEN/ISO
	PN-EN ISO 10304-4:1999 Jakość wody -- Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 4: Oznaczenie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych	PN-EN ISO 10304-4:1999	CEN/ISO

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
	PN-EN ISO 15682:2001 Jakość wody -- Oznaczenie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną	PN-EN ISO 15682:2001	CEN/ISO
	PN ISO 9297:1994 Jakość wody -- Oznaczenie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)	PN ISO 9297:1994	CEN/ISO
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	PN-EN 1484 :1999 Analiza wody -- Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)	PN-EN 1484 :1999	CEN/ISO
Związki halogenoorganiczne (jako AOX)	PN-EN ISO 9562 Jakość wody -- Oznaczenie adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (jako AOX)	PN-EN ISO 9562	CEN/ISO
Całkowity azot	PN-EN 12260:2003 Jakość wody - Oznaczenie azotu - Oznaczenie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu	PN-EN 12260:2003	CEN/ISO
	PN-EN ISO 11905-1:1998 Jakość wody -- Oznaczenie azotu -- Część 1: Metoda mineralizacji nadtlendwusiarczanem	PN-EN ISO 11905-1:1998	CEN/ISO
	PN-ISO 5664:2002 Jakość wody -- Oznaczenie azotu amonowego -- Metoda destylacyjna z miareczkowaniem,	PN-ISO 5664:2002	CEN/ISO
	PN-EN 26777: 1999 Jakość wody -- Oznaczenie azotynów -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej	PN-EN 26777: 1999	CEN/ISO
	PN EN 25663: 2001 Jakość wody -- Oznaczenie azotu Kjeldahla -- Metoda po mineralizacji z selenem	PN EN 25663: 2001	CEN/ISO
	PN-C-04576-08: 1982 Woda i ścieki -- Badania zawartości związków azotu -- Oznaczenie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji		NRB

Zanieczyszczenie	Metodyka	Nazwa	Kod
Fenole (jako ogólny C)	<p>PN-EN ISO 18857-1:2005 Jakość wody -- Oznaczenie wybranych alkilofenoli -- Część 1: Metoda dla próbek niefiltrowanych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej z detekcją wybranych mas</p> <p>PN ISO 6439:1994 Jakość wody – Oznaczenie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoatypiryną po destylacji</p> <p>PN-EN ISO 14402 : 2004 Jakość wody – Oznaczenie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CIA)</p>	<p>PN-EN ISO 18857-1:2005</p> <p>PN ISO 6439:1994</p> <p>PN-EN ISO 14402 : 2004</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
Fluorki (jako całkowity F)	<p>PN-EN ISO 10304-1:1995 Jakość wody -- Oznaczenie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych</p> <p>PN-C-04588-03:1978 Woda i ścieki. Badania zawartości związków fluoru. Oznaczenie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej.</p>	<p>PN-EN ISO 10304-1:1995</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>NRB</p>
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	<p>PN-EN ISO 17993:2005 - Jakość wody -- Oznaczenie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz</p>	<p>PN-EN ISO 17993:2005</p>	<p>CEN/ISO</p>

8 Instrukcja monitorowania uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów, zapewniająca kompletność, spójność i wiarygodność pozyskiwanych danych, zarówno w odniesieniu do emisji zorganizowanej jak i niezorganizowanej, pod kątem wypełniania sprawozdania PRTR

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) NR 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (zwanym dalej rozporządzeniem PRTR), operatorzy dużych instalacji przemysłowych, prowadzący, co najmniej jeden z rodzajów działalności wymienionych w załączniku I do tego rozporządzenia, zobowiązani są do sporządzania rocznych sprawozdań PRTR.

a) Informacje o sposobach identyfikacji uwolnień zanieczyszczeń i transferów mogących wystąpić z instalacji do produkcji i obróbki metali

Identyfikację zanieczyszczeń uwalnianych i transferowanych z instalacji produkcji i obróbki metali należy rozpocząć od określenia źródeł emisji występujących w danej instalacji. W tym celu można wykorzystać informacje zawarte w tym poradniku w części opisującej określone techniki.

Biorąc pod uwagę fakt, iż opisane w niniejszym poradniku techniki mają jedynie charakter ogólny, a prowadzący instalacje produkcji i obróbki metali podlegający obowiązkowi sprawozdawczości PRTR podlegają także wymogowi posiadania pozwolenia zintegrowanego, identyfikacja źródeł zanieczyszczeń powinna przede wszystkim uwzględniać informacje zawarte w dokumentacji wnioskowej o wydanie pozwolenia zintegrowanego, w dokumencie referencyjnym BREF oraz samym pozwoleniu zintegrowanym.

Po zidentyfikowaniu źródeł emisji określić należy uwalniane zanieczyszczenia posługując się m.in. wspomnianą wyżej dokumentacją a następnie dokonać analizy porównawczej z listą zanieczyszczeń zamieszczonych w Załączniku II rozporządzenia PRTR oraz dodatków 4 i 5 do Wytucznych dotyczących wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń.

b) Informacje o pozyskaniu danych oraz analizę obowiązku sprawozdawczego (progi uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów);

Kolejnym etapem jest wybór metody określania ilości uwalnianego lub transferowanego zanieczyszczenia dla każdej zidentyfikowanej substancji podlegającej obowiązkowi sprawozdawczemu

Wyróżnia się trzy podstawowe metody pozyskiwania danych: pomiar (M), obliczenia (C) lub szacowanie (E). Oczywiście najbardziej wiarygodnym źródłem danych jest pomiar, tym niemniej w przypadkach, gdy przeprowadzanie pomiaru jest niemożliwe (np. ekonomicznie nieuzasadnione, emisja niezorganizowana) należy zastosować pozostałe dwie metody.

Metody pozyskiwania danych można także podzielić na te uznane na poziomie międzynarodowym, równoważne oraz inne.

c) Informacje ogólne dotyczące wypełniania sprawozdania PRTR (sposób przekazywania danych do wojewódzkiego inspektoratu ochrony środowiska, wykorzystanie aplikacji POL_PRTR)

Warunkiem, który zakład musi spełnić, aby znaleźć się w Krajowym Rejestrze jest:

Prowadzenie działalności wymienionej w załączniku I do rozporządzenia PRTR, z przekroczeniem progu wydajności, przy jednoczesnym:

- uwalnianiu jakiegokolwiek zanieczyszczenia do powietrza, wody lub gleby, wymienionego w załączniku II do rozporządzenia PRTR, z przekroczeniem progu, lub
- transferze jakiegokolwiek zanieczyszczenia zawartego w ściekach przeznaczonych do oczyszczania, wymienionego w załączniku II do rozporządzenia PRTR, z przekroczeniem progu, lub
- transferze odpadów innych niż niebezpieczne oraz niebezpiecznych w granicach kraju i poza nimi, z przekroczeniem progów określonych w art. 5 rozporządzenia PRTR. W sprawozdaniu wykazać należy każdą substancję, która przed zaokrągleniem przekraczała wartość progową, nawet jeśli po zaokrągleniu wartość progowa nie jest przekroczone.

Sprawozdanie składane jest w cyklu rocznym, zatem dane stanowią emisję roczną, podawaną w jednostce kg/rok zaokrąglone do trzech cyfr znaczących, natomiast w przypadku transferu odpadów dane podawane są w Mg/rok.

Wypełniając sprawozdanie PRTR należy sumować uwalniane zanieczyszczenia do jednego komponentu środowiska (powietrze, woda lub gleba) ze wszystkich rodzajów działalności z Załącznika I do rozporządzenia PRTR prowadzonych na terenie zakładu.

W przypadku gdy całkowita wartość uwolnienia danego zanieczyszczenia jest określana więcej niż jedną metodą lub metodyką (np.: pomiar „M” i obliczenie „C”), w sprawozdaniu podaje się wynik i tą metodę, dla której ilość uwolnionego zanieczyszczenia jest najwyższa.

Wskazując transfer odpadów należy podać czy odpady będą podlegać procesowi odzysku (R), czy unieszkodliwianiu (D). Jeżeli odpad podlega zarówno procesowi odzysku jak i unieszkodliwiania należy podać ten rodzaj operacji (R lub D), której poddawana jest większość ze wskazanych odpadów. W przypadku braku możliwości ustalenia, która operacja ma większy udział należy domyślnie wskazać unieszkodliwianie (D).

Należy pamiętać o obowiązku przechowywania danych wejściowych przez okres 5 lat od końca danego roku sprawozdawczego.

Wzór formularza do sprawozdania PRTR określony jest w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 14 sierpnia 2009 r. w sprawie sprawozdania do tworzenia Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń.

Sprawozdanie PRTR składa się w systemie rocznym. Prowadzący instalacje ma obowiązek złożenia sprawozdania do 31 marca roku następującego po danym roku sprawozdawczym.

Zgodnie z zapisami ustawy Prawo Ochrony Środowiska Wojewódzcy Inspektorzy Ochrony Środowiska oceniają jakość danych przekazywanych przez prowadzących instalacje do rejestru PRTR pod względem kompletności, spójności i wiarygodności.

Sprawozdanie należy wypełniać w formie elektronicznej w aplikacji Pol-PRTR zamieszczonej na stronie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, po uprzedniej rejestracji zakładu i uzyskaniu hasła dostępu. Aplikacja dostępna jest pod adresem www.prtr.gios.gov.pl.

W przypadku braku posiadania podpisu elektronicznego, sprawozdanie PRTR należy złożyć w formie wydruku opatrzonego podpisem do Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska.

Login i hasło umożliwiające zalogowanie się i korzystanie z aplikacji zostaną przekazane prowadzącym instalację przez właściwego miejscowo Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska drogą pisemną.

W sprawozdaniu należy podać wszelkie inne informacje takie jak np. współrzędne geograficzne lokalizacji instalacji, kody działalności IPPC czy też kody działalności wg załącznika I do rozporządzenia PRTR.

W raporcie należy umieścić ogólne roczne wielkości emisji poszczególnych substancji z wyszczególnieniem ilości zanieczyszczeń uwalnianych przypadkowo, czyli na skutek nieprzewidzianych i niekontrolowanych zdarzeń podczas prowadzenia działalności z załącznika I, o ile takie dane są dostępne.

9 Przykładowe sprawozdanie PRTR

Sprawozdanie za rok

I. Dane kontaktowe osoby sporządzającej sprawozdanie:

Imię i nazwisko:

Telefon kontaktowy:

E-mail:

II. Identyfikacja zakładu

II.A Lokalizacja i profil działalności zakładu

Prowadzący instalację	
Ulica	
Numer	
Miejscowość	
Kod pocztowy	
Poczta	
Nazwa spółki-matki ¹	
Zakład	
Regon	
Numer	
Miejscowość	
Kod pocztowy	
Poczta	
Województwo	
Powiat	
Gmina	
Szerokość geograficzna ²	
Długość geograficzna	
Obszar dorzecza	
Kod NACE	
Główny rodzaj działalności gospodarczej	
wielkość produkcji	
Adres strony internetowej zawierającej informacje dotyczące zakładu	
Służbowy numer telefonu	
Służbowy numer faksu	
Służbowy adres e-mail	

III. Informacje dotyczące prowadzonych w zakładzie działalności

Kod działalności zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	Kod działalności IPPC	Nazwa rodzaju działalności zgodnie z załącznikiem nr I do rozporządzenia 166/2006	Liczba instalacji
2 (b)	2.2	Instalacje do produkcji surówki lub stali (wytop pierwotny lub wtórny) w tym do odlewnia ciągłego,	1

IV. Uwolnienia do powietrza

Zanieczyszczenie		Metoda pozyskiwania informacji o ilości uwalnianego zanieczyszczenia			Ilość uwalnianego zanieczyszczenia kg/rok	
Nr zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	Nazwa zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	Sposób pozyskiwania informacji o ilości zanieczyszczenia M-pomiar, C-obliczenia, E-szacowanie	Zastosowana metoda pomiaru lub obliczenia		T- łączna ilość,	A- ilość zanieczyszczenia uwalnianego przypadkowo, zawierająca się w łącznej ilości kg/rok
			Kod ³	Opis ⁴		
2	Tlenek węgla (CO)	M	CEN/ISO	PN-EN 15058:2006	1 440 000	-
11	Tlenki siarki (SO _x / SO ₂)	M	CEN/ISO	PN-ISO 10396:2001	181 000	-
8	Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	M	CEN/ISO	PN-EN 14792 :2006	124 500	-
86	Pył zawieszony PM10	M	OTH	Metoda oparta na monitoringu ciągłym pyłu całkowitego oraz na znanych udziałach frakcyjnych PM10 opracowanych przez US EPA	105 000	-
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	M	CEN/ISO	PN-EN 14385:2005	2 200	-
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	M	CEN/ISO	PN-EN 14385:2005	51	-

V. Uwolnienia do wody

Eksploatacja instalacji nie powoduje bezpośrednich uwolnień zanieczyszczeń do wód.

V.A Transfer każdego zanieczyszczenia zawartego w ściekach przeznaczonych do oczyszczania poza miejsce powstawania w ilościach przekraczających wartość progową (zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006).

Zanieczyszczenie		Metoda pozyskiwania informacji o ilości uwalnianego zanieczyszczenia			Ilość uwalnianego zanieczyszczenia kg/rok	
Nr zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	Nazwa zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	Sposób pozyskiwania informacji o ilości zanieczyszczenia M-pomiar, C-obliczenia, E-szacowanie	Zastosowana metoda pomiaru lub obliczenia		T- łączna ilość,	A- ilość zanieczyszczenia uwalnianego przypadkowo, zawierająca się w łącznej ilości kg/rok
			Kod	Opis		
71	Fenole (jako całkowity C)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 18857-1:2005	23,15	-
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 1885:2009	24,50	-
23	Ołów i jego związki (jako Pb),	M	CEN/ISO	PN-EN 11885:2009	43,82	-
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 5961:2001	116	-
79	Chlorki (jako ogólny Cl)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 10304-2:1996	2 000 000	-

VI. Uwolnienia do gleby

Brak uwolnień do gleby

VI.A Transfer odpadów niebezpiecznych

Proces zagospodarowania odpadów R- odzysk, D- unieszkodliwienie	Masa transferowanych odpadów Mg/rok	Sposób pozyskiwania informacji o masie transferowanych odpadów M- pomiar, C-obliczenia,	Zastosowana metoda pomiaru lub obliczenia masy transferowanych odpadów	
			Kod	Opis
R	506,5	M	Ważenie	
D	23,2	M	Ważenie	

VI.B Transfer odpadów niebezpiecznych do innych krajów

Brak transferu odpadów niebezpiecznych do innych krajów

VI.C Transfer odpadów innych niż niebezpieczne

Proces zagospodarowania odpadów R- odzysk, D- unieszkodliwienie	Masa transferowanych odpadów Mg/rok	Sposób pozyskiwania informacji o masie transferowanych odpadów M- pomiar, C-obliczenia,	Zastosowana metoda pomiaru lub obliczenia masy transferowanych odpadów	
			Kod	Opis
R	12228	M	Ważenie	
D	600	M	Ważenie	

Objaśnienia

1. Spółka matka, zgodnie z „Wytycznymi dotyczącymi wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń” opracowanymi przez Komisję Europejską na podstawie art. 14 ust. 1 rozporządzenia 166/2006, oznacza spółkę, która posiada lub kontroluje przedsiębiorcę prowadzącego zakład (np. jest w posiadaniu ponad 50 % kapitału zakładowego lub ma większość praw głosu na zgromadzeniu akcjonariuszy lub wspólników).
2. Współrzędne geograficzne lokalizacji wyrażone we współrzędnych długości i szerokości geograficznej z dokładnością rzędu co najmniej ± 500 metrów, odniesione do geograficznego środka terenu zakładu.
3. Kod metody stosowanej do pomiarów/obliczeń uwolnień/transferów poza miejsce powstania, zgodnie z następującą listą: CEN/ISO, PER, NRB, ALT, CRM, OTH — dla metodyk opartych na pomiarze; ETS, IPCC, UNECE/EMEP, PER, NRB, MAB, SSC i OTH — dla metodyk obliczeniowych oraz WEIGH w przypadku ważenia odpadów.
4. Skrótowy opis zastosowanej metody. W przypadku zastosowania metody pomiaru o kodzie CEN/ISO w opisie należy podać skrótowe oznaczenie odpowiedniej normy.