



INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH

Sprawozdanie nr 249/10/Wn50/NE-ZS-TX/D

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

Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej



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

Gliwice, październik 2010

Spis treści

1. Wstęp	5
2. Produkcja miedzi technologią pieca szybowego	7
2.1. Opis technologii	7
2.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	9
2.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	19
2.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	24
3. Produkcja miedzi w piecu zawieszinowym	32
3.1. Opis procesu	32
3.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	34
3.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	41
3.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	44
4. Produkcja Srebra	51
4.1. Opis Technologii	51
4.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	52
4.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	53
4.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	54
5. Produkcja ołowiu z półproduktów ołowionośnych powstających przy wytwarzaniu miedzi	55
5.1. Opis technologii	55
5.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	57
5.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	60

5.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	61
6. Produkcja cynku, ołowiu i kadmu wg technologii Imperial Smelting wraz z rektyfikacją cynku i rafinacją ołowiu	62
6.1. Opis technologii	62
6.2. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	70
6.3. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	73
7. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych	78
7.1. Opis technologii	78
6.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	82
7.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	89
7.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	92
8. Produkcja surowego tlenku cynku z surowców wtórnych technologią pieca przewałowego	98
8.1. Opis technologii	98
8.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	98
8.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	101
8.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	103
9. Produkcja aluminium i stopów aluminium z materiałów odpadowych	107
9.1. Opis technologii	107
9.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	108
9.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	110
9.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	111

10. Produkcja cynku metodą hydrometalurgiczną wraz ze spiekaniem koncentratów cynkowych	112
10.1 Opis technologii	112
10.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów (niebezpiecznych i innych niż niebezpieczne).....	114
10.3. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR)	117
10.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów	118
11. Instrukcja monitorowania uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów, zapewniających ich kompletność, spójność i wiarygodność, zarówno w odniesieniu do emisji zorganizowanej jak i niezorganizowanej oraz wypełniania sprawozdania PRTR.	126
11.1. Informacje ogólne	126
11.2. Instrukcja monitorowania uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów.....	126
12. Przykładowe sprawozdanie PRTR	129

1. Wstęp

Dla instalacji do prażenia lub spiekania rud metali oraz do produkcji metali nieżelaznych z rudy, koncentratów lub materiałów odpadowych przy użyciu procesów metalurgicznych, chemicznych lub elektrolitycznych w załączniku I rozporządzenia (WE) nr 166/2006 nie określono progów wydajności i dlatego wszystkie zakłady prowadzące niniejszą działalność obowiązane są zgłaszać co roku właściwemu organowi dane ilościowe dotyczące uwolnień zanieczyszczeń do powietrza, wody oraz gleby i transferu zanieczyszczeń zawartych w ściekach, jeżeli przekroczona zostanie wartość progowa określona w załączniku II, a także transfer odpadów niebezpiecznych przekraczający 2 Mg/rok i odpadów innych niż niebezpieczne przekraczający 2 000 Mg/rok.

Niniejsze opracowanie zawiera informacje specyficzne dla branży metali nieżelaznych z równoczesnym uwzględnieniem specyfiki tego typu instalacji (w niektórych przypadkach instalacje do produkcji różnych metali powiązane są z sobą technologicznie i tworzą integralną całość, a wody technologiczne po oczyszczeniu w oczyszczalniach zakładowych zawracane są do obiegów technologicznych). Dlatego też przyjęto zasadę, że każda z instalacji scharakteryzowana zostanie pod względem (i) identyfikacji i charakterystyki źródeł uwolnień oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów, (ii) wykazu zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w ramach PRTR, (iii) charakterystyki metod określania wielkości uwolnień. W przypadku, gdy produkcja metalu prowadzona jest przy użyciu różnych technologii, każda z nich jest opisana odrębnie.

Identyfikacji uwolnień zanieczyszczeń dokonano na podstawie uzyskanych przez zakłady branży metali nieżelaznych pozwoleń zintegrowanych, informacji zawartych w poradniku Najlepszych Dostępnych Technik w zakresie metali nieżelaznych, sprawozdaniach udostępnionych przez zakłady na poczet realizacji niniejszego poradnika, literatury tematu oraz niepublikowanej dokumentacji technik i technologii stosowanych przez krajowych producentów miedzi, metali szlachetnych, cynku, ołowiu, aluminium i wyrobów z tych metali. W niektórych przypadkach wyeliminowano potencjalne uwolnienia biorąc pod uwagę dane pomiarowe.

Przy określaniu uwolnienia do powietrza i wody prowadzący instalację może wykorzystywać dane uzyskane dzięki realizacji obowiązków wynikających z krajowych przepisów. Zgodnie z artykułem 147 ust. 1 i 2 ustawy POŚ prowadzący instalację oraz użytkownik urządzenia są obowiązani do okresowych pomiarów wielkości emisji, a w przypadku wprowadzania do środowiska znacznych ilości substancji lub energii są obowiązani do ciągłych pomiarów wielkości emisji. Zgodnie z Wytycznymi dotyczącymi wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń rozdział 1.1.11 zgłoszeń uwolnień i transferów dokonuje się na podstawie pomiarów, obliczeń lub szacowania uwolnień lub transferów poza miejsce powstania. Klasyfikacja metod monitorowania zgodnie z PRTR opiera się na dwóch rodzajach stosowanych metodyk: metodyki uznane na poziomie międzynarodowym, metody równoważne, inne niż metodyki uznane na poziomie międzynarodowym. Zgodnie z Wytycznymi Komisji Europejskiej stosowanie metod równoważnych dozwolone jest, gdy stosowane na potrzeby sprawozdawcze PRTR metody spełniają jeden z poniższych warunków:

1. 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**).

2. Dla danego zanieczyszczenia i zakładu została określona krajowa lub regionalna, wiążąca metoda pomiaru, obliczania lub szacowania, na mocy aktu prawnego (podawany kod metody: **NRB**).

3. Prowadzący instalację wykazał, że stosowana alternatywna metoda pomiaru jest odpowiednikiem istniejących znormalizowanych metod pomiarowych wg CEN/ISO (podawany kod metody: **ALT**).

4. 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**).

5. Stosowaną metodyką jest metoda bilansu masy która została zatwierdzona przez właściwy organ (podawany kod metody: **MAB**).

6. 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**).

Zgodnie z Wytycznymi KE do określania transferu odpadów poza miejsce powstawania proponowane jest stosowanie metody opartej na wazeniu przekazywanych odpadów. W Poradniku również proponuje się stosowanie tej metody. Stosując tę metodę, jako kod metody należy podawać „**Ważenie**”.

W przypadku punktów, w których nie można zmierzyć stężenia substancji ze względów technologicznych zaleca się określenie na podstawie oszacowania.

W niniejszym opracowaniu, w przypadku gdy uzyskano informację o stosowanej przez operatora instalacji metodzie określenia uwolnień lub transferów, określono ją szczegółowo.

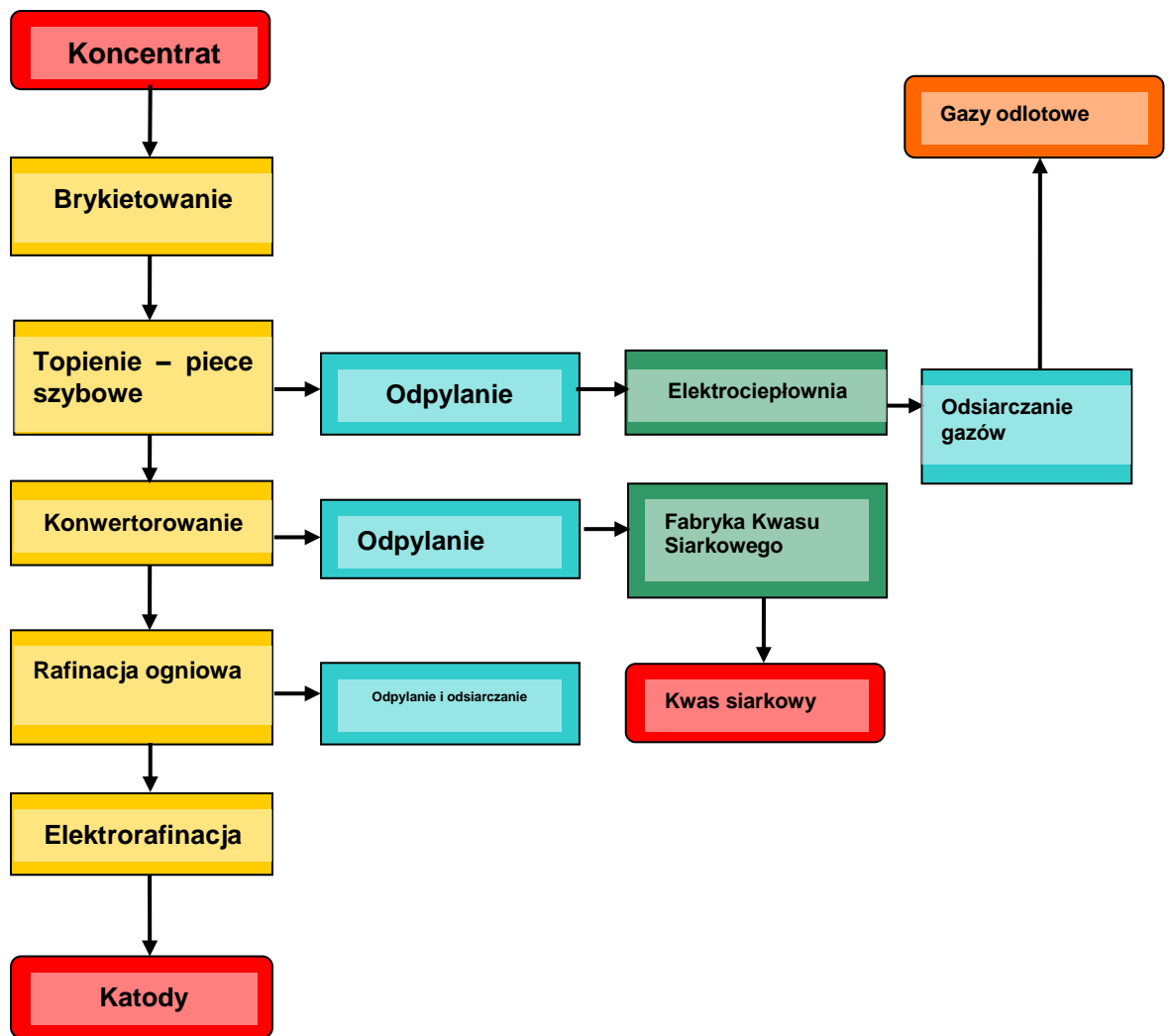
2. Produkcja miedzi technologią pieca szybowego

2.1. Opis technologii

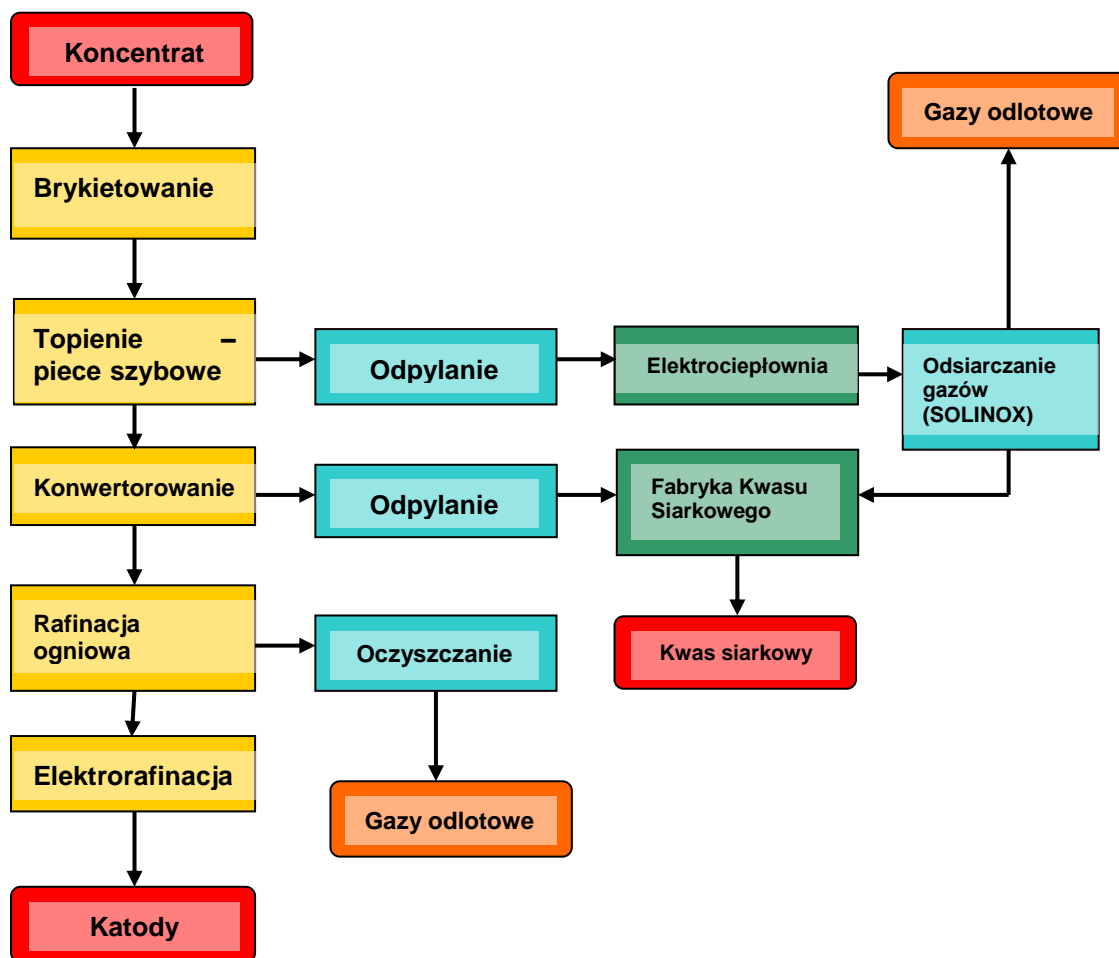
Proces szybowy obecnie stosowany jest w hutach miedzi HM „Legnica” i HM „Głogów I”. W procesie szybowym można wyróżnić następujące operacje technologiczne:

- przygotowanie wsadu, obejmujące namiarowanie oraz uśrednianie koncentratów i pylistych materiałów podlegających zawrotowi, mieszanie z lepiszczem i brykietowanie wysuszonej do żądanej wilgotności mieszanki. Otrzymane brykiety i żużle konwertorowe, stanowią wsad dla pieców szybowych.
- topienie w piecu szybowym wsadu miedzionośnego, na który składają się brykiety koncentratu i kawałkowe materiały zawrotowe (głównie jest to żużel konwertorowy) z dodatkiem koksu wielkopieczowego. W wyniku przetopu wsadu otrzymuje się kamień miedziowy i żużel odpadowy, który wykorzystywany jest jako kruszywo do budowy dróg. Kamień miedziowy będący stopem siarczków, głównie miedzi i żelaza, podlega dalszej przeróbce w piecu konwertorowym. Gazy procesowe (tzw. gardzielowe) podlegają odpyleniu, dopaleniu w kotłach elektrociepłowni a następnie odsiarczeniu (IOS HMG I, „Solinox” HML),
- Konwertorowanie w piecach konwertorowych - utlenienie siarczków, w efekcie czego otrzymuje się miedź surową o zawartości około 98,5 % czystej miedzi. Zawiera ona szereg zanieczyszczeń, które muszą być usunięte w kolejnej fazie. Gazy konwertorowe po odpyleniu kierowane są do utylizacji SO₂ w FKS I.
- rafinacja ogniowa w piecach anodowych - uzyskany w tym etapie produkt, odlane anody, poddawany jest procesowi elektrorafinacji. Gazy technologiczne są odsiarczane i odpylane.
- Elektrorafinacja - w czasie tego procesu część domieszek przechodzi do roztworu, część opada na dno wanny elektrolitycznej, tworząc szlamy koncentrujące metale szlachetne. Szlamy te są surowcem wyjściowym do produkcji srebra, a także pewnych ilości złota oraz platynowców. Z przerobu zużytego elektrolitu z elektrorafinacji uzyskuje się surowy siarczan(VI) niklu (HMG i HML) oraz siarczan(VI) miedzi (tylko w HM „Legnica”).

Na poniższych rysunkach 2.1. i 2.2. pokazano schematy procesu szybowego w HM „Głogów I” i HM „Legnica”.



Rys. 2.1. Schemat procesu sztybowego w HM „Głógów I”



Rys. 2.2. Schemat procesu szybowego w HM „Legnica”

2.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Eksploatacja instalacji produkcji miedzi katodowej z surowców pierwotnych według technologii pieca szybowego może w istotny sposób wpływać na środowisko naturalne. Podstawowe aspekty środowiskowe takich instalacji to:

- emisja zanieczyszczeń do powietrza, głównie pyłu i jego składników (Cu, Pb, As, Cd), SO₂, NO_x CO i CO₂ z gazami technologicznymi i wentylacyjnymi, gazami z energetycznego spalania paliw, w tym gazu gardzielowego pieców szybowych oraz z pylenia wtórnego związanego z operacjami magazynowania i transportu,
- emisja odpadów stałych, w tym niebezpiecznych, powstających zarówno w trakcie procesów, jak i podczas remontów agregatów hutniczych (m.in. pyły i szlamy z układów oczyszczania gazów, niektóre zużycie z procesów metalurgicznych).

Uwolnienia do powietrza

W tablicach 2.1. oraz 2.2. przedstawiono główne źródła uwolnień do powietrza oraz rodzaje emitowanych zanieczyszczeń w hutach HM „Głogów I” oraz HM „Legnica”.

Tablica 2.1. Charakterystyka źródeł uwolnień z procesów produkcji miedzi w HM Głogów I

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia
1	Przygotowanie wsadu	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Siarkowodór H ₂ S, Disiarczek węgla CS ₂ , Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
2	Przetop koncentratów w piecach szybowych	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg,
3	Konwertorowanie kamienia miedziowego	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,
4	Rafinacja ogniowa miedzi	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

5	Produkcja kwasu siarkowego	Pył PM10, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Kwas siarkowy (VI) Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
6	Elektrorefinacja miedzi	Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Kwas siarkowy (VI) Benzen,
7	Instalacja Odsiarczania Spalin z: a) Elektrociepłowni węglowo – gazowej spalającej dodatkowo gaz gardzielowy z procesu przetopu koncentratów w piecach szybowych; b) Procesu produkcji ołowiu	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Siarkowodór H ₂ S, Disiarczek węgla CS ₂ , Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Tablica 2.2. Charakterystyka źródeł uwolnień z procesów produkcji miedzi w HM Legnica

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia
1	Przygotowanie wsadu / Wydział Przygotowania Wsadu	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Disiarczek węgla CS ₂ , Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

2	Produkcja kamienia miedziowego / <i>Wydział Pieców Szybowych</i>	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Disiarczek węgla CS ₂ , Ditlenek węgla CO ₂ , Siarkowodór H ₂ S, Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, PCDD + PCDF *
3	Konwertorowanie kamienia miedziowego / <i>Wydział Konwertorów</i>	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,
4	Proces rafinacji ogniowej miedzi i odlewania anod / <i>Wydział Pieców Anodowych</i>	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen*
5	Produkcja kwasu siarkowego / <i>Wydział Kwasu Siarkowego</i>	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Kwas siarkowy (VI), Chlorowodór HCl, Fluorki F,

6	Proces odsiarczania gazów (Instalacja Solinox) / Wydział Kwasy Siarkowego	Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Kwas siarkowy (VI) Chlorowodór HCl Fluorki F, Rtęć Hg,
7	Proces elektrorafinacji miedzi / a) Wydział Elektrorafinacji Miedzi	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kwas siarkowy (VI) Arsenowodór
8	Proces ciągłego odlewania miedzi / Wydział Ciągłego Odlewania Miedzi	Pył PM10, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,
9	Proces granulacji miedzi / Wydział Ciągłego Odlewania Miedzi	Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,
10	Rafinacja ołowiu / Wydział Rafinerii Ołowiu	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,

*- potencjalne zanieczyszczenia, których stężenie w emitowanych gazach występuje poniżej progu uwolnień, „Sprawozdanie IMN nr 6660/09”

Źródła transferów zanieczyszczeń wraz ze ściekami

Ścieki wytwarzane w instalacji do produkcji miedzi w technologii pieca szybowego odprowadzane są do oczyszczalni ścieków spółki Energetyka systemem kanalizacji rozdzielczej posiadającej trzy rodzaje kanałów ściekowych:

- Ścieków kwaśnych – kanalizacja kwaśna,
- Ścieków przemysłowo-deszczowych – kanalizacja przemysłowo-deszczowa,
- Ścieków sanitarnych (bytowych) – kanalizacja sanitarna,

Do sieci kanalizacyjnej, której właścicielem jest Huta Miedzi Głogów wprowadzane są również ścieki wytwarzane przez firmy działające na terenie huty.

Źródła powstawania ścieków w Hucie "Głogów I":

- Ścieki kwaśne – ścieki chemicznie zanieczyszczone kwaśno/alkaliczne ,
Główne zrzuty do kanalizacji kwaśnej: wydział kwasu siarkowego (FKS) wraz z wodami opadowymi ze zlewni FKS, stacja demineralizacji wody spółki Energetyka, instalacja odsiarczania spalin, wydział elektorafinacji (oczyszczalnia elektrolitu i siarczan nikielu), zlewnia odpylni wydziału pieców konwertorowych, laboratoria Działu Kontroli Jakości, zlewnia **Wydziału Ołowiu*** oraz zrzuty z firm zewnętrznych działających na terenie HMG tj.: CBJ Sp z o.o. Lubin, wytwórnia mleka wapiennego Energetyka Sp. z o.o., KGHM Ecoren oraz odcieki ze składowiska odpadów przemysłowych w Biechowie.

**Instalacja do produkcji ołowiu w technologii Pieca Dörschla (Wydział Ołowiu) zlokalizowana jest na terenie HMG I. Wydział Ołowiu generalnie nie generuje ścieków przemysłowych, gdyż wszelkie wody zawracane są do MOGG, w uzasadnionych przypadkach (awarie, postój technologiczny) wydział ma możliwość awaryjnego zrzutu ścieków do kanalizacji kwaśnej HMG I.*

- Ścieki przemysłowe-deszczowe powstają w obiegach zamkniętych chłodzącej wody przemysłowej z wyłączeniem obiegu MOGG, podczas jej odświeżania; stacji demineralizacji (płukanie filtrów i spust osadu z procesu dekarbonizacji wody), Wydziału Przygotowania Wsadu podczas czyszczenia urządzeń technologicznych, powstają również w wydziałach metalurgicznych podczas mycia dachów, a także w zlewni całej Huty I podczas czyszczenia dróg zakładowych i płukania posadzek hal produkcyjnych z wyłączeniem zlewni FKS I i wydziału ołowiu.
- Ścieki sanitarne (bytowe) – powstają w wyniku zużycia wody pitnej i wód do celów socjalnych. Ścieki te pochodzą z przyborów sanitarnych, łaźni, stołówek i pralni.

W tabelicy 2.3. przedstawiono charakterystykę głównych strumieni ścieków.

Tablica 2.3. Charakterystyka głównych strumieni ścieków w technologii pieca szybowego w HM"Głogów I"

Wskaźniki zanieczyszczeń	Kanalizacja kwaśna	Kanalizacja sanitarna	Kanalizacja przemysłowo-deszczowa
Zawiesiny ogólne, mg/ dm ³	≤ 1 000	≤ 500	≤ 600
Siarczany, mg SO ₄ / dm ³ ,	≤ 50 000	≤ 250	≤ 700
Chlorki, mg Cl/dm ³	≤ 6 000	≤ 225	≤ 600
Żelazo ogólne, mg Fe/dm ³	≤ 100	≤ 5	≤ 20
Miedź, mg Cu/dm ³	≤ 60	≤ 5	≤ 10
Ołów, mg Pb/dm ³	≤ 45	≤ 7	≤ 10
Cynk, mg Zn/dm ³	≤ 300	≤ 3	≤ 15
Nikiel, mg Ni/dm ³	≤ 65	≤ 0,5	≤ 2
Arsen, mg As/dm ³	≤ 200	≤ 3	≤ 4
Kadm, mg Cd/dm ³	≤ 1	*	≤ 0,6
Rtęć, mg Hg/dm ³	≤ 1	*	≤ 0,1
Substancje ropopochodne, mg/dm ³	*	*	≤ 15
Fenole lotne,mg/dm ³	≤ 1	*	*
Azot amonowy, mg N _{NH4} /dm ³	≤ 15	*	*
Azot ogólny, mg N _{og} /dm ³	≤ 30	*	*
Bor, mg B/dm ³	≤ 3	*	*

*- zanieczyszczenie pomijane (nie charakterystyczne) dla danego rodzaju ścieku

W instalacji produkcji miedzi w HM Legnica wytwarzane są ścieki przemysłowe pochodzące z następujących procesów technologicznych:

- produkcja siarczanu (VI) niklu (II),
- produkcja siarczanu(VI) miedzi(II),
- elektorafinacji,
- oczyszczania gazów szybowych ,
- odsiarczania gazów – instalacja Solinox,
- oczyszczania gazów konwertorowych,
- obiegów chłodniczych,
- przerobu szlamu anodowego.

Ścieki przemysłowe łącznie z wodami opadowymi przekazywane są do oczyszczalni ścieków spółki ENERGETYKA. W tablicy 2.4. podano charakterystykę ścieków transferowanych do spółki ENERGETYKA.

Uwolnienia do gleby

W przedstawionej powyżej technologii brak jest, poza sytuacjami awaryjnymi, uwolnień do gleb.

Transfery odpadów

Odpadami technologicznymi wytwarzanymi w instalacji do produkcji miedzi w technologii pieca szybowego są:

- żużel z pieców szybowych,
- stały odpad z odsiarczania spalin,
- szlamy z mokrego odpylania gazów,
- odpadowy kwas siarkowy,
- pyły z odpylania gazów odlotowych,
- odpady zawierające inne metale ciężkie (*szlam z czyszczenia gazociągów FKS*),
- zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki (*zużyty katalizator wanadowy*),
- materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne,
- zużyte materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż 16 11 03,
- Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne,
- okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych inne niż 16 11 05 ,
- odpady innych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia.

Powstające przy produkcji miedzi pyły, osady, szlamy, spieki, rozlewy, odsiewy, wybraki i żużle (żużel konwertorowy, żużel z pieców anodowych) są zawracane w całości do procesu technologicznego. Do głównego ciągu technologicznego zawracane są również częściowo inne materiały powstałe w instalacjach towarzyszących produkcji miedzi, jak np. produkt z odsiarczania gazów spalinowych z elektrociepłowni (HM „Głogów I”). Żużel powstający w fazie wytopu miedzi w piecach szybowych wykorzystywany jest gospodarczo do produkcji kruszyw drogowych. Ogólny stopień odzysku odpadów powstających w instalacji wynosi obecnie 95%.

Tablica 2.4. Charakterystyka głównych strumieni ścieków w technologii pieca szybowego w HM „Legnica”

Zanieczyszczenie	Rodzaj ścieków						
	przemysłowo - deszczowe	sanitarne	z instalacji SOLINOX	ze zbiornika nr 3	z Mokrej Oczyszczalni Gazów (MOG)	ze składowiska TSKO	ze składowiska Polkowice
Odczyn (pH)	4,5 – 11,0	4,5 – 9,0	1,0 – 8,0	4,5 – 9,0	1,0 – 9,0	2,5 – 9,0	4,5 – 9,0
Miedź, mg Cu/dm ³	≤ 40	≤ 100	≤ 3	≤ 2	≤ 200	≤ 20	≤ 1
Cynk, mg Zn/dm ³	≤ 200	≤ 1 600	≤ 10	≤ 700	≤ 10 000	≤ 15 000	≤ 15
Kadm, mg Cd/dm ³	≤ 4	≤ 4	≤ 0,1	≤ 1	≤ 20	≤ 60	≤ 0,2
Nikiel, mg Ni/dm ³	≤ 15	≤ 20	≤ 0,1	≤ 1	≤ 10	≤ 20	≤ 1
Ołów, mg Pb/dm ³	≤ 50	≤ 20	≤ 2	≤ 6	≤ 2 000	≤ 300	≤ 1
Arsen, mg As/dm ³	≤ 30	≤ 20	≤ 365	≤ 300	≤ 2 000	≤ 2 500	≤ 15
Chrom ogólny, mg Cr/dm ³	≤ 5	≤ 0,2	≤ 0,5	nn	≤ 20	nn	nn
Rtęć, mg Hg/dm ³	≤ 5	≤ 0,2	≤ 5	nn	≤ 2	≤ 2	≤ 0,1
Suma chlorków i siarczanów, mg/dm ³	≤ 1 600	≤ 4 400	≤ 5 000	≤ 3 000	≤ 130 000	≤ 65 000	≤ 10 000
ChZT _{Cr} mgO ₂ /dm ³	≤ 350	≤ 1 000	≤ 365	≤ 4 500	≤ 100 000	≤ 50 000	≤ 60

W tablicy 2.5. podano wykaz odpadów technologicznych wraz ze sposobem ich zagospodarowania.

Tablica 2.5. Wykaz odpadów technologicznych powstających w technologii pieca szybowego

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Odpadowy kwas siarkowy	06 01 01*	Odpad przekazywany odbiorcom zewnętrznym do unieszkodliwienia
2	Odpady zawierające inne metale ciężkie (szlam z czyszczenia gazociągów FKS)	06 04 05*	Odpad (pakowany do szczelnych pojemników) unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
3	Odpady z gazów odlotowych: - koncentrat Zn-Pb z rejonu spustu pieca szybowego	10 06 03*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku Zn i Pb
4	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych	10 06 07*	Odpad: - poddawany odzyskowi w instalacji produkcji Pb - poddawany odzyskowi w instalacji produkcji miedzi - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku
5	Zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki (zużyty katalizator wanadowy)	16 08 02*	Odpad unieszkodliwiany na składowisku odpadów przemysłowych w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
6	Materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 03*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwiania - unieszkodliwiany na składowisku HMG w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
7	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 05*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwiania - pozostały unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
Odpady inne niż niebezpieczne			
8	Stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania gazów spalinowych	10 01 05	Odpad: - poddawany odzyskowi w instalacji HMG w technologii pieca szybowego, zawieszinowego i Dörschla - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie

9	żużle szybowe i granulowane: - żużel szybowy	10 06 80	Odpad: - poddawany odzyskowi w HMG: do wypełniania pustek terenowych i rekultywacji (przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku
10	Zużyte materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż 16 11 03	16 11 04	Odpad: - poddawany odzyskowi w obiektach infrastruktury techn. HMG , - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie
11	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych inne niż 16 11 05	16 11 06	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie
12	Odpady innych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia	17 01 03	Odpad: - poddawany odzyskowi w zespole infrastruktury technicznej i/lub poza instalacjami i urządzeniami - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku HMG w Biechowie

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

W tablicach 2.6 i 2.7 przedstawiono wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza PRTR dla produkcji miedzi w technologii pieca szybowego.

Tablica 2.6. Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza (HM „Głogów I”)

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Przygotowanie wsadu	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Rtęć i jej związki (jako Hg), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Disiarczek węgla (jako NMVOC), Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 10 500 000 150 000 100 000 100 000 1 000 000 1 000 50
2	Przetop koncentratów w piecach szybowych	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Rtęć i jej związki (jako Hg)	50 000 200 10 100 20 10
3	Konwertorowanie kamienia miedziowego	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ ,	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 1 000 000

4	Rafinacja ogniowa miedzi	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Dytlenek węgla CO ₂ , Rtuć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 1 000 000 10 1 000 50
5	Produkcja kwasu siarkowego	Pył zawieszony PM10, Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Dytlenek węgla CO ₂ , Rtuć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50
6	Elektrorefinacja miedzi	Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Dytlenek węgla CO ₂ , Benzen	500 000 150 000 100 000 100 000 000 1 000
7	Instalacja Odsiarczania Spalin z: a) Elektrociepłowni węglowo – gazowej spalającej dodatkowo gaz gardzielowy z procesu przetopu koncentratów w piecach szybowych; b) Procesu produkcji ołowiu	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Disiarczek węgla (jako NMVOC), Dytlenek węgla CO ₂ , Rtuć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 1 000 000 10 1 000 50

Tablica 2.7. Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza (HM „Legnica”)

Lp.	Proces / Wydział	Zanieczyszczenia	Wartość progowa uwolnienia [kg/rok]
1.	Przygotowanie wsadu / Wydział Przygotowania Wsadu	Pył PM10 Miedź i jej związki (jako Cu) Ołów i jego związki (jako Pb) Arsen i jego związki (jako As) Kadm i jego związki (jako Cd) Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Di tlenek węgla CO ₂ Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Disiarczek węgla (jako NMVOC) Rtęć i jej związki (jako Hg) Benzen Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 100 200 20 10 500 000 100 000 100 000 000 150 000 100 000 10 1 000 50
2.	Produkcja kamienia miedzowego / Wydział Pieców Szybowych	Pył PM10 Miedź i jej związki (jako Cu) Ołów i jego związki (jako Pb) Arsen i jego związki (jako As) Kadm i jego związki (jako Cd) Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Di tlenek węgla CO ₂ Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Disiarczek węgla (jako NMVOC), Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen	50 000 100 200 20 10 500 000 100 000 100 000 000 150 000 100 000 50 10 1 000
3.	Konwertorowanie kamienia miedzowego / Wydział Konwertorów	Pył PM10 Miedź i jej związki (jako Cu) Ołów i jego związki (jako Pb) Arsen i jego związki (jako As) Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ Rtęć i jej związki (jako Hg),	50 000 100 200 20 500 000 100 000 150 000 100 000 000 10

4.	Proces rafinacji ogniowej miedzi i odlewania anod / <i>Wydział Pieców Anodowych</i>	Pył PM10 Miedź i jej związki (jako Cu) Ołów i jego związki (jako Pb) Arsen i jego związki (jako As) Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Di tlenek węgla CO ₂ Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen *	50 000 100 200 20 500 000 100 000 150 000 100 000 000 10 1 000
5.	Produkcja kwasu siarkowego / <i>Wydział Kwasu Siarkowego</i>	Pył PM10 Miedź i jej związki (jako Cu) Ołów i jego związki (jako Pb) Arsen i jego związki (jako As) Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF)	50 000 100 200 20 500 000 100 000 150 000 100 000 000 10 000 5 000
6.	Proces odsiarczania gazów (Instalacja Solinox) / <i>Wydział Kwasu Siarkowego</i>	Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF) Rtęć i jej związki (jako Hg),	500 000 100 000 150 000 100 000 000 10 000 5 000 10
7.	Proces elektorafinacji miedzi / <i>Wydział Elektorafinacji Miedzi</i>	Pył PM10 Miedź i jej związki (jako Cu) Ołów i jego związki (jako Pb) Arsen i jego związki (jako As)	50 000 100 200 20
8.	Proces ciągłego odlewania miedzi / <i>Wydział Ciągłego Odlewania Miedzi</i>	Pył PM10 Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Di tlenek węgla CO ₂	50 000 500 000 100 000 150 000 100 000 000
9	Proces granulacji miedzi / <i>Wydział Ciągłego Odlewania Miedzi</i>	Tlenek węgla CO Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Di tlenek węgla CO ₂ Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	500 000 100 000 100 000 000 150 000

10	Rafinacja ołowiu / Wydział Rafinerii Ołowiu	Pył PM10	50 000
		Miedź i jej związki (jako Cu)	100
		Ołów i jego związki (jako Pb)	200
		Arsen i jego związki (jako As)	20
		Tlenek węgla CO	500 000
		Tlenki azotu (NO _x /NO ₂),	100 000
		Di tlenek węgla CO ₂	100 000 000
		Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	150 000

*-zanieczyszczenie prawdopodobne, brak danych o stężeniu w gazach

W tablicy 2.8 zamieszczono zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie transferu ścieków do spółki Energetyka.

Tablica 2.8. Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla wszystkich rodzajów ścieków w technologii pieca szybowego

Nr Załącznika nr II rozporządzenia 166/2006	wg. Zanieczyszczenie	Wartość progowa dla uwolnień, kg/rok
12	Całkowity azot	50 000
17	Arsen i jego związki (jako As)	5
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	5
20	Miedź i jej związki (jako Cu)	50
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	1
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	20
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	100
71	Fenole (jako ogólny C)	20
76	Ogólny węgiel organiczny (OWO)	50 000
79	Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000

2.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

W tablicach 2.9, 2.10 i 2.11 przedstawiono wykaz zalecanych metodyk do określania uwolnień do powietrza oraz transferów zanieczyszczeń ze ścieków

Tablica 2.9. Wykaz i charakterystyka metod określania uwolnień do powietrza

Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	Opis metody	kod metody
21	rtęć i jej związki (jako Hg)	PN-EN 13211:2006 Jakość powietrza - Emisja ze źródeł stacjonarnych - Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej	PN-EN 13211:2006	CEN/ISO
		PN-EN 14884:2006 Jakość powietrza - Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie rtęci ogólnej - Automatyczne systemy pomiarowe	PN-EN 14884:2006	CEN/ISO
23	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
		PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO
18	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
		PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO
20	miedź i jego 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
		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
17	arsen i jego związki (jako As)	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
		PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO

2	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-ISO10396:2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
11	tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	<p>PN-EN 14791 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego tlenku siarki -- Metoda referencyjna</p> <p>PN-ISO 7934 :1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda toronowa z nadtlakiem wodoru i chloranem(VII) baru</p> <p>PN-ISO 7935:2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych</p> <p>ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Gazy odlotowe. Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-ISO 6767:1997 Powietrze atmosferyczne -- Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda pararozanilinowa z czterochlorortęcianem(II) (TCM)</p>	<p>PN-EN 14791:2006</p> <p>PN-ISO 7934 :1999</p> <p>PN-ISO 7935:2000</p> <p>ISO 11632 :1998</p> <p>PN-ISO10396:2001</p> <p>PN-ISO 6767:1997</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
8	tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	<p>PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna</p> <p>PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych</p> <p>ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides -- Naphthylethylene diamine photometric method</p>	<p>PN-EN 14792 :2006</p> <p>PN-ISO 10849:2000</p> <p>ISO 11564:1998</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>

		PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR. PN-Z-04009-05:1990 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości azotu i jego związków. Oznaczanie tlenku, dwutlenku i sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja)	PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO NRB
86	pył zawieszony PM10			OTH
7	disiarczek węgla jako niemetanowe lotne związki organiczne (NMVOC) -			OTH
72	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	ISO 11338-1:2003 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 1: Sampling ISO 11338-2:2003 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 2: Sample preparation, clean-up and determination	ISO 11338-1:2003 ISO 11338-2:2003	CEN/ISO CEN/ISO
62	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
3	ditlenek 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 PN-C-04759-01:1973 Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczanie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata	ISO 12039	CEN/ISO NRB
84	fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF)			OTH
80	chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl)	PN-EN 1911:2003 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl.	PN-EN 1911:2003	CEN/ISO

Tablica 2.10. Wykaz metod używanych do zgłaszania uwolnień i transferu zanieczyszczeń ze ścieków

Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
12	Całkowity azot	PN-EN 12260:2003 Jakość wody - Oznaczanie azotu - Oznaczanie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu	PN-EN 12260:2003	CEN/ISO
		PN-EN ISO 11905:1998 Jakość wody -- Oznaczanie azotu -- Część 1: Metoda mineralizacji nadtlenu dwusiarczanem	PN-EN ISO 11905:1998	CEN/ISO
		PN-ISO 5664:2002 Jakość wody -- Oznaczanie azotu amonowego -- Metoda destylacyjna z miareczkowaniem,	PN-ISO 5664:2002	CEN/ISO
		PN-EN 26777: 1999 Jakość wody -- Oznaczanie azotynów -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej	PN-EN 26777:1999	CEN/ISO
		PN EN 25663: 2001 Jakość wody -- Oznaczanie azotu Kjeldahla -- Metoda po mineralizacji z selenem	PN EN25663:2001	CEN/ISO
		PN-C-04576-08: 1982 Woda i ścieki -- Badania zawartości związków azotu -- Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji		NRB
17	Arsen i jego związki (jako As)	PN-EN ISO 11969 :1999 Jakość wody -- Oznaczanie arsenu -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)	EN ISO 11969:1999	CEN/ISO
		PN-EN 26595:1993 Jakość wody -- Oznaczanie arsenu ogólnego - Metoda spektrofotometryczna z dietylotiotiokarbaminianem srebra	PN-EN 26595:1993	CEN/ISO
		PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO15586:2005	CEN/ISO
		PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO11885:2009	CEN/ISO
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO 5961 :2001	CEN/ISO
		PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku,	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO

		<p>kadm i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	PN-EN ISO15586:2005	CEN/ISO
20	Miedź i jej związki (jako Cu)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p>	<p>PN-EN ISO11885:2009</p> <p>PN-ISO 8288:2002</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-EN 1483:2007 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p> <p>PN-EN 12338 : 2007 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację</p> <p>PN-EN 13506:2001 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci metodą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	<p>PN-EN ISO11885:2009</p> <p>PN-EN 1483:2007</p> <p>PN-EN 12338 : 2007</p> <p>PN-EN 13506:2001</p> <p>PN-EN ISO15586:2005</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p>	<p>PN-EN ISO11885:2009</p> <p>PN-ISO 8288:2002</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p> <p>PN-EN ISO 15586 :2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	<p>PN-EN ISO11885:2009</p> <p>PN-ISO 8288:2002</p> <p>PN-EN ISO15586:2005</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p>	PN-EN ISO11885:2009	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
71	Fenole (jako ogólny C)	PN-EN ISO 18857-1:2005 Jakość wody -- Oznaczanie wybranych alkilofenoli -- Część 1: Metoda dla próbek niefiltrowanych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej z detekcją wybranych mas PN ISO 6439:1994 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoatypiryną po destylacji PN-EN ISO 14402 : 2004 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CIA)	PN-EN ISO18857-1:2005 PN ISO 6439:1994 PN-EN ISO 14402 : 2004	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
76	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
79	Chlorki (jako całkowity Cl)	PN-EN ISO 10304-1 :2009 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych PN-EN ISO 10304-2:1996 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 2: Oznaczanie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach PN-EN ISO 10304-4:1999 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 4: Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych PN-EN ISO 15682:2001 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną PN ISO 9297:1994 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)	PN-EN ISO 10304-1 :2009 PN-EN ISO 10304-2:1996 PN-EN ISO 10304-4:1999 PN-EN ISO15682:2001 PN ISO 9297:1994	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO

83	Fluorki (jako całkowity F)	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 PN-C-04588-03:1978 Woda i ścieki. Badania zawartości związków fluoru. Oznaczenie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej.	PN-EN ISO 10304-1:1995	CEN/ISO NRB
----	----------------------------	---	------------------------	--------------------

Tablica 2.11. Wykaz metod używanych do zgłaszania transferu odpadów technologicznych z produkcji miedzi technologią pieca szybowego

L.p.	Nazwa odpadu	Kod odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	Zastosowana metoda
1.	Odpadowy kwas siarkowy	06 01 01*	D R	M	ważenie
2.	Odpady stałe z wapniowych metod odsiarczania	10 01 05	R	M	ważenie
3.	Zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej (szlikry i zgary, piana pylista, piana bizmutowa)	10 04 02*	R	M	ważenie
4.	Pyły z gazów odlotowych – Pyły z rafinerii	10 04 04*	R	M	ważenie
5.	Koncentraty Zn-Pb, pyły z gazów odlotowych - pył konwertorowy	10 06 03*	R	M	ważenie
6.	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych	10 06 07*	R	M	ważenie
7.	Żużel szybowy	10 06 80	R	M	ważenie
8.	Zużyta emulsja smarownicza	11 02 07*	R	M	ważenie
9.	Zużyta wymurówka	16 11 04	R	M	ważenie

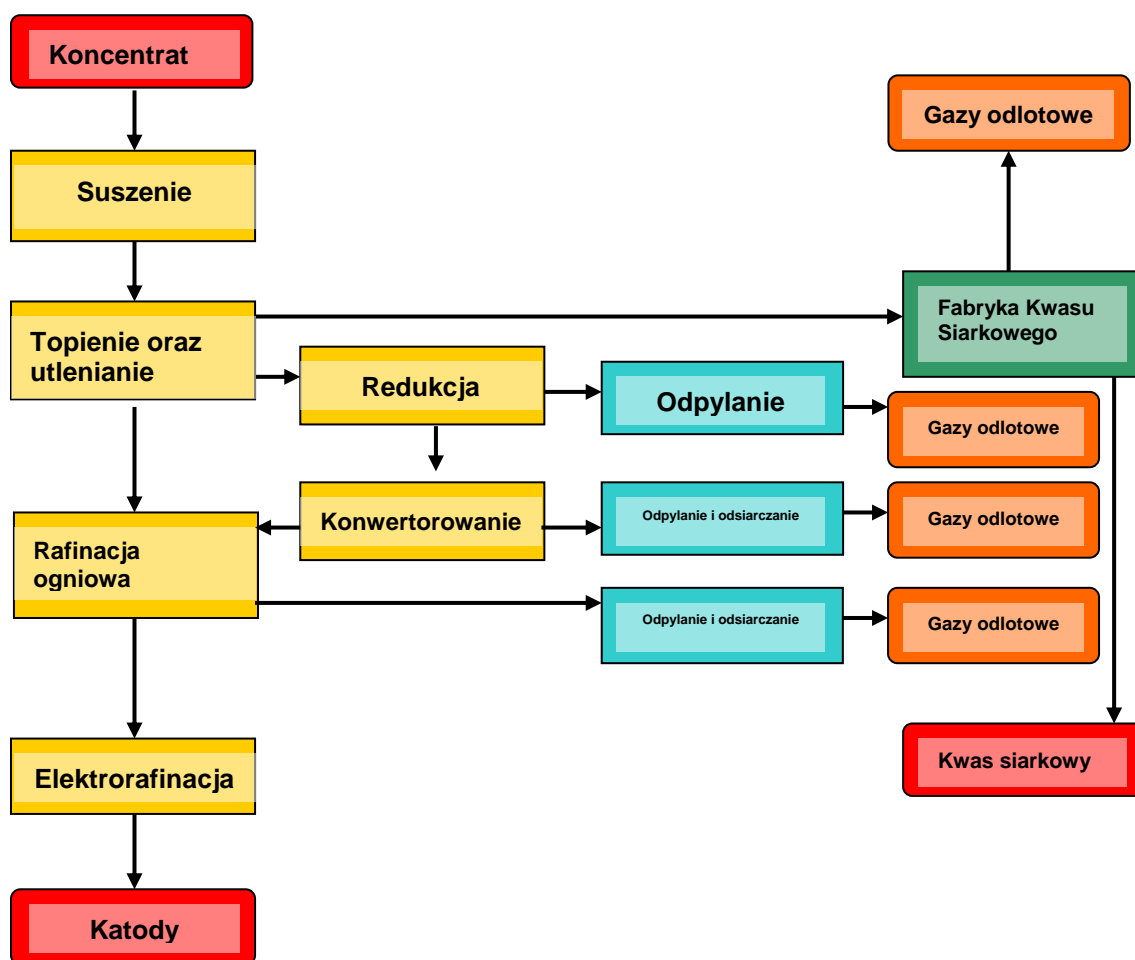
D – unieszkodliwianie

R - odzysk

3. Produkcja miedzi w piecu zawieszonym

3.1. Opis procesu

Proces technologiczny realizowany w piecu zawieszonym opiera się na otrzymywaniu miedzi blister z wysuszonych, drobnoziarnistych koncentratów miedzi (poniżej 0,3% wilgoci). Mieszanina koncentratów w atmosferze powietrza wzbogaconego w tlen jest topiona i utleniana w szybie reakcyjnych, a ciekłe produkty są okresowo spuszczone z wanny odstożnikowej. Gazy technologiczne o wysokiej zawartości SO₂ są kierowane do utylizacji na wydziale kwasu siarkowego. Kolejnym produktem procesu zawieszinowego jest żużel, o wysokiej zawartości miedzi, który kierowany jest do pieca elektrycznego celem jej odzyskania. Proces otrzymywania miedzi oparty na technologii pieca zawieszinowego stosowany jest obecnie w KGHM Polska Miedź S.A. Oddział Huta Miedzi „Głogów” II (rysunek 3.1).



Rys. 3.1. Schemat procesu zawieszinowego w HM „Głogów II”

Proces produkcji miedzi oparty na technologii pieca zawieszinowego obejmuje następujące etapy:

Przygotowanie wsadu

Po uśrednieniu składu chemicznego poszczególnych koncentratów miedzi, mieszanka koncentratów poddawana jest procesowi suszenia w suszarni obrotowej opalanej gazem ziemnym zaazotowanym. Spaliny pochodzące ze spalania gazu ziemnego, mieszane są z powietrzem tak aby na wlocie do suszarni osiągnąć temperaturę ok. 550°C. W czasie, gdy mieszanka koncentratów przechodzi przez suszarnię, woda zawarta w niej, jest odparowywana do poziomu ok. 0,3%. Końcową część suszarni stanowią sita pętlicowe, których zadaniem jest klasyfikacja ziarna mieszanki koncentratów. Ziarna powyżej 0,5 mm kierowane są do kruszarki młotkowej, a następnie dodawane do podziarna. Gazy opuszczające suszarnię koncentratu kierowane są do elektrofiltra 3 polowego w celu ich odpylenia a następnie uwalniane są do atmosfery. Pyły kierowane są do wsadu pieca zawieszinowego.

Wytop miedzi w piecu zawieszinowym

Wysuszony koncentrat poprzez układ załadunku wsadu kierowany jest do palnika koncentratu umieszczonego centralnie w sklepieniu szybu reakcyjnego. Do palnika koncentratu podawany jest również dmuch technologiczny stanowiący mieszankę tlenu technicznego i powietrza oraz pyły z kotła odzysknicowego oraz elektrofiltra 5 polowego. W sklepieniu znajdują się również 4 palniki olejowe

W wyniku procesów topienia i utleniania zachodzących w szybie reakcyjnym zanieczyszczenia zawarte w mieszance koncentratów ulegają utlenieniu. Produkty reakcji zachodzących w szybie reakcyjnym opadają do wanny ostożkowej, gdzie ze względu na różny ciężar właściwy następuje ich segregacja na dwie warstwy – żużel oraz miedź blister. W ścianach odstożnika umieszczonych jest 13 otworów służących do spustu miedzi oraz 5 otworów do spustu żużla zawieszinowego.

Szyb gazowy służy do odprowadzania gorących gazów technologicznych z pieca zawieszinowego. Szyb gazowy połączony jest z kotłem odzysknicowym służącym do schłodzenia gazów do temp ok. 400°C. Następnie gazy procesowe kierowane są do elektrofiltra 5 polowego gdzie następuje ich końcowe odpylenie. Schłodzone i odpylone gazy kierowane są do fabryki kwasu siarkowego a pyły zawracane do Pieca Zawieszinowego.

Produktem procesu zawieszinowego jest miedź blister, która zawiera poniżej 0,3% ołowiu, żużel zawieszinowy, pyły oraz gazy technologiczne. Spust miedzi oraz żużla odbywa się co 8 godzin. Żużel zawieszinowy ze względu na wysoką zawartość miedzi kierowany jest do pieca elektrycznego, gdzie poddawany jest procesowi odmiedziowania.

Proces odmiedziowania żużla w piecu elektrycznym

Proces odmiedziowania żużla realizowany jest w łukowo-oporowym piecu elektrycznym. Jako reduktora używa się koksu. Dodatkowo do pieca wsaduje się mieszankę żużli stałych oraz węglan wapnia w postaci kamienia wapiennego. Miedź, ołów oraz żelazo zawarte w żużlu, w wyniku reakcji redukcji, sedymentują do dolnej warstwy topu. Po zakończeniu procesu redukcji następuje spust żużla odmiedziowanego (granulacja strumieniem wody) oraz spust stopu Cu-Pb-Fe.

Produktami procesu są:

1. Stop Cu-Pb-Fe o zawartości miedzi ok. 70-80 %, który następnie jest poddawany procesowi konwertorowania

2. Żużel odpadowy o zawartości miedzi wynoszącej 0,5-0,6 % (w postaci granulowanej znajduje zastosowanie w budownictwie drogowym lub do produkcji materiałów ściernych).
3. Gazy i pyły, które kierowane są do instalacji dopalania i odpylania. W ww. instalacji otrzymywany jest koncentrat Pb-Zn PE zawierający ok. 40 % ołowiu oraz ok. 25 % cynku, który transportowany jest następnie do wydziału ołowiu celem odzysku Pb.

Konwertorowanie stopu Cu-Pb-Fe

Konwertorowanie stopu Cu-Pb-Fe otrzymywanego w piecu elektrycznym, ma na celu usunięcie z niego ołowiu oraz żelaza. Konwertorowanie prowadzone jest w konwertorze wyposażonym w 20 dysz powietrznych. Po zalaniu stopu do konwertora, rozpoczyna się podawanie powietrza stanowiącego dmuch technologiczny. W wyniku przedmuchiwania stopu powietrzem zanieczyszczenia ulegają utlenieniu i w postaci żużla są usuwane, natomiast miedź kierowana jest do rafinacji ogniowej w piecach anodowych. Powstające pyły kierowane są do odzysku Pb na Wydziale Ołowiu.

Ogniowa rafinacja miedzi

Celem procesu rafinacji ogniowej jest dalsze usunięcie zanieczyszczeń zawartych w miedzi blister oraz konwertorowej. Produktem finalnym procesu rafinacji ogniowej jest miedź anodowa, w której zawartość zanieczyszczeń nie przekracza 1%. Gazy procesowe są odsiarczane oraz odpylane. Powstające pyły zawracane są procesowi produkcji miedzi.

Odlewanie miedzi anodowej

Miedź otrzymywana w wyniku rafinacji ogniowej odlewana jest następnie na maszynie rozlewniczej w anody. Konieczność formowania miedzi anodowej w określony kształt wynika z następnej operacji technologicznej produkcji miedzi jaką jest elektrorafinacja.

Elektrorafinacja miedzi

W procesie elektrorafinacji miedzi w wannach elektrolitycznych naprzemiennie umieszcza się anody pochodzące z procesu rafinacji ogniowej oraz katody wykonane z miedzi elektrolitycznej. Wanny wypełnia się elektrolitem, do którego dozuje się dodatki technologiczne m.in. poprawiające jakość osadu katodowego. Pod wpływem prądu stałego anoda ulega rozтворzeniu a na katodzie osadza się miedź. Zanieczyszczenia zawarte w anodzie częściowo przechodzą do elektrolitu a częściowo do szlamu anodowego.

3.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Uwolnienia do powietrza

W poniższej tablicy 3.1 przedstawiono główne źródła uwolnień oraz rodzaje emitowanych zanieczyszczeń.

Tablica 3.1. Charakterystyka źródeł uwolnień z procesów produkcji miedzi – technologia pieca zawiesinowego

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia
1	Przygotowanie wsadu	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
2	Przetop koncentratów w technologii pieca zawiesinowego	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
3	Odmiedziowanie żużli w piecu elektrycznym	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

4	Konwertorowanie stopu CuPbFe	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
5	Rafinacja ogniowa miedzi	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
6	Produkcja kwasu siarkowego	Pył PM10, Rtęć Hg, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Kwas siarkowy (VI) H ₂ SO ₄
7	Elektrorefinacja miedzi	Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Kwas siarkowy (VI) H ₂ SO ₄

Źródła transferów zanieczyszczeń wraz ze ściekami

Ścieki wytwarzane w instalacji do produkcji miedzi w technologii pieca zawieszinowego odprowadzane są do oczyszczalni ścieków HMG II spółki Energetyka systemem kanalizacji rozdzielczej posiadającej cztery rodzaje kanałów ściekowych:

- Ścieków kwaśnych – kanalizacja kwaśna,
- Ścieków przemysłowych – kanalizacja przemysłowa,
- Ścieków sanitarnych (bytowych) – kanalizacja sanitarna,
- Ścieków deszczowych (wód opadowych) i pochłodniczych – kanalizacja deszczowa,

Do sieci kanalizacyjnej, której właścicielem jest Huta Miedzi Głogów wprowadzane są również ścieki wytwarzane przez firmy działające na terenie huty.

Źródła powstawania ścieków w Hucie Głogów II:

- Ścieki kwaśne – ścieki chemicznie zanieczyszczone kwaśno/alkaliczne ,
Główne zrzuty do kanalizacji kwaśnej: Wydział Kwasu Siarkowego (FKS) wraz z wodami opadowymi ze zlewni FKS, Stacja Demineralizacji Wody z płukania filtrów i regeneracji wymienników jonitowych, Oczyszczalnia Elektrolitu Wydziału Elektorafinacji, Odpylnia Pieca Konwertorowego wraz z wodami opadowymi z części zlewni rejonu pieców i odpylni, laboratoria Działu Kontroli Jakości, **Wydział Metali Szlachetnych*** oraz zrzuty z firm zewnętrznych działających na terenie HMG tj.: CBJ Sp z o.o. Lubin, Pol-Miedź Trans Lubin, KGHM ECOREN S.A., Centralna wytwórnia mleka wapiennego Energetyka Sp. z o.o. (czyszczenie tac rozładunkowych), z uwagi na możliwość awaryjnych zrzutów do tej kanalizacji podpięta jest stacja paliw i akumulatorownia.

*Instalacja do produkcji metali szlachetnych w technologii Pieca Kaldo (Wydział Metali Szlachetnych) zlokalizowana jest na terenie HMG II podpięta jest do kanalizacji kwaśnej HMG II

- Ścieki przemysłowe powstają w Wydziałach HMG II podczas odświeżania obiegów zamkniętych chłodzącej wody przemysłowej, płukania filtrów oraz podczas czyszczenia placów wydziałowych i płukania posadzek hal produkcyjnych .
- Ścieki sanitarne (bytowe) – powstają w wyniku zużycia wody pitnej i cwu do celów socjalnych. Ścieki te pochodzą z przyborów sanitarnych, łani, stołówek i pralni.
- Ścieki deszczowe (wody opadowe) i pochłodnicze – powstają w zlewni całej Huty II z wyłączeniem zlewni FKS oraz części zlewni rejonu pieców i odpylni, pompowni górnego obiegu kesonowego Pieca Zawieszinowego i Pieca Elektrycznego, z wydziału pieców anodowych w czasie postoju remontowego obiegu centralnego wody przemysłowej, z oczyszczalni elektrolitu z chłodzenia chłodnic w czasie postoju remontowego obiegu centralnego wody przemysłowej.

W tabelicy 3.2. podano charakterystykę głównych strumieni ścieków w technologii pieca zawieszinowego

Tablica 3.2. Charakterystyka głównych strumieni ścieków w technologii pieca zawieszinowego

Wskaźniki zanieczyszczeń	Kanalizacja kwaśna	Kanalizacja sanitarna	Kanalizacja przemysłowa	Kanalizacja deszczowa
Zawiesiny ogólne, mg/ dm ³	≤ 500	≤ 100	≤ 100	≤ 200
Siarczany, mg SO ₄ / dm ³ ,	≤ 30 000	≤ 500	≤ 800	≤ 800
Chlorki, mg Cl/dm ³	≤ 10 000	≤ 600	≤ 1 000	≤ 1 000
Żelazo ogólne, mg Fe/dm ³	≤ 200	≤ 5	≤ 15	≤ 24
Miedź, mg Cu/dm ³	≤ 60	≤ 5	≤ 10	≤ 12
Ołów, mg Pb/dm ³	≤ 35	≤ 7	≤ 2	≤ 3
Cynk, mg Zn/dm ³	≤ 180	≤ 4	≤ 30	≤ 6,5
Nikiel, mg Ni/dm ³	≤ 55	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 5
Arsen, mg As/dm ³	≤ 400	≤ 3	≤ 25	≤ 2
Kadm, mg Cd/dm ³	≤ 3	*	≤ 0,6	≤ 0,6
Rtęć ,mg Hg/dm ³	≤ 5	*	≤ 0,1	≤ 0,1
Substancje ropopochodne, mg/dm ³	*	*	*	≤ 15
Fenole lotne,mg/dm ³	≤ 1	*	*	*
Azot amonowy, mg N _{NH4} /dm ³	≤ 50	*	*	*
Azot ogólny, mg Nog/dm ³	≤ 65	*	*	*
Fluorki ,mg F/dm ³	≤ 2 000	*	*	*
Bor, mg B/dm ³	≤ 4	*	*	*

*- zanieczyszczenie pomijane (nie charakterystyczne) dla danego rodzaju ścieku

Transfer odpadów

W instalacji do produkcji miedzi w technologii pieca zawieszinowego powstają następujące rodzaje odpadów:

- żużel granulowany z pieca elektrycznego,
- pyły z gazów odlotowych,
- odpadowy kwas siarkowy,
- odpady zawierające inne metale ciężkie (*szlam z czyszczenia gazociągów FKS*),
- zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki (*zużyty katalizator wanadowy*),
- inne odpady zawierające substancje niebezpieczne (*zużyta emulsja smarownicza*),
- materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne,
- zużyte materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż 16 11 03,
- okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne,
- okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych inne niż 16 11 05,
- odpady innych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia.

Odzysk żuźla następuje w 100%, w tym: 10% - własny, a 90% - przez odbiorców zewnętrznych. Odzysk pyłów (koncentrat Pb-Zn) PE przez odbiorców zewnętrznych i w instalacji do produkcji ołowiu

Kwas siarkowy – poddawany neutralizacji (100%) poza hutą – w Zakładach Wzbogacania Rud w Polkowicach. W tablicy 3.3. podano wykaz odpadów powstających w technologii pieca zawieszinowego.

Tablica 3.3. Wykaz odpadów technologicznych powstających w technologii pieca zawieszinowego

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Odpadowy kwas siarkowy	06 01 01*	Odpad przekazywany odbiorcom zewnętrznym do unieszkodliwienia
2	Odpady zawierające inne metale ciężkie (szlam z czyszczenia gazociągów FKS)	06 04 05*	Odpad (pakowany do szczelnych pojemników) unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
3	- koncentrat Pb-Zn z pieca elektrycznego	10 06 03*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku Zn i Pb - poddawany odzyskowi w instalacji produkcji Pb
3	Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne	11 02 07*	odpad przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwienia
4	Zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki (zużyty katalizator wanadowy)	16 08 02*	Odpad unieszkodliwiany na składowisku odpadów przemysłowych w Biechowie, w kwaterze odpadów niebezpiecznych
5	Materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 03*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwiania - unieszkodliwiany na składowisku HMG w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
6	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 05*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwienia - pozostały unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych

Odpady inne niż niebezpieczne			
7	żużle granulowane:	10 06 80	- poddawany odzyskowi w HMG: do przesyпки na składowisku oraz wypełniania pustek terenowych i rekultywacji - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku
8	Zużyte materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż 16 11 03	16 11 04	Odpad: - poddawany odzyskowi w obiektach infrastruktury techn. HMG - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie
9	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych inne niż 16 11 05	16 11 06	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie
10	Odpady innych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia	17 01 03	Odpad: - poddawany odzyskowi w zespole infrastruktury technicznej i/lub poza instalacjami i urządzeniami - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku - unieszkodliwiany na składowisku HMG w Biechowie

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

W tabelicy 3.4. przedstawiono listę zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień emitowanych w procesie produkcji miedzi technologią pieca zawieszinowego.

Tablica 3.4. Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza w technologii produkcji miedzi – proces zawieszinowy

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Przygotowanie wsadu	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Dytlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50
2	Przetop koncentratów w technologii pieca zawieszinowego	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Dytlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50

3	Odmiedziowanie żużli w piecu elektrycznym	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu) Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50
4	Konwertorowanie stopu CuPbFe	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg) Benzen Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50
5	Rafinacja ogniowa Rafinacja ołowiu / Wydział Rafinerii Ołowiu miedzi	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50
6	Produkcja kwasu siarkowego	Pył zawieszony PM10, Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Ditlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	50 000 500 000 150 000 100 000 100 000 000 10 1 000 50

7	Elektrorefinacja miedzi	Tlenek węgla CO,	500 000
		Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	150 000
		Tlenki azotu (NO _x /NO ₂),	100 000
		Ditlenek węgla CO ₂ ,	100 000 000
		Benzen	1 000

W tablicy 3.5. zamieszczono wykaz zanieczyszczeń transferowanych w ściekach do spółki ENERGETYKA .

Tablica 3.5. Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach

Numer wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	Zanieczyszczenie	Wartość progowa dla uwolnień, kg/rok
12	Całkowity azot	50 000
17	Arsen i jego związki (jako As)	5
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	5
20	Miedź i jej związki (jako Cu)	50
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	1
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	20
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	100
71	Fenole (jako ogólny C)	20
76	Ogólny węgiel organiczny (OWO)	50 000
79	Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
83	Fluorki (jako całkowity F)	2 000

3.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

W tablicach 3.6, 3.7 oraz 3.8. przedstawiono metodyki określenia uwolnień do powietrza oraz transferu zanieczyszczeń w ściekach i transfery odpadów

Tablica 3.6. Wykaz i charakterystyka metod określania uwolnień do powietrza

Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
21	rtęć i jej związki (jako Hg)	PN-EN 13211 : 2006 Jakość powietrza - Emisja ze źródeł stacjonarnych - Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej	PN-EN 13211 : 2006	CEN/ISO
		PN-EN 14884:2006 Jakość powietrza - Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie rtęci ogólnej - Automatyczne systemy pomiarowe	PN-EN 14884:2006	CEN/ISO
23	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
		PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO
18	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
		PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO
20	miedź i jego 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
		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
17	arsen i jego związki (jako As)	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
		PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO

		atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie		
2	tlenek węgla CO	<p>PN-EN 15058:2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku węgla (CO) -- Metoda referencyjna: spektrometria niedyspersyjna 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>
11	tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	<p>PN-EN 14791 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku siarki -- Metoda referencyjna</p> <p>PN-ISO 7934 :1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda toronowa z nadtlakiem wodoru i chloranem(VII) baru</p> <p>PN-ISO 7935 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych</p> <p>ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p>	<p>PN-EN 14791 :2006</p> <p>PN-ISO 7934 :1999</p> <p>PN-ISO 7935 :2000</p> <p>ISO 11632 :1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
8	tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	<p>PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna</p> <p>PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych</p> <p>ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Naphthylethylene diamine photometric method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p>	<p>PN-EN 14792 :2006</p> <p>PN-ISO 10849 :2000</p> <p>ISO 11564:1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
86	pył zawieszony			OTH

	PM10			
72	wielopierścienio we węglowodory aromatyczne	ISO 11338-1:2003 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 1: Sampling ISO 11338-2:2003 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 2: Sample preparation, clean-up and determination	ISO 11338-1:2003 ISO 11338-2:2003	CEN/ISO CEN/ISO
62	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
3	ditlenek 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 PN-C-04759-01:1973 Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczanie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata	ISO 12039 :2001	CEN/ISO NRB

Tablica 3.7. Wykaz metod używanych do zgłaszania uwolnień i transferu zanieczyszczeń ze ścieków

Transfer ze ścieków				
Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
12	Całkowity azot	PN-EN 12260:2003 Jakość wody - Oznaczanie azotu - Oznaczanie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu PN-EN ISO 11905-1:1998 Jakość wody -- Oznaczanie azotu -- Część 1: Metoda mineralizacji nadtlenodwusiarczanem PN-ISO 5664:2002 Jakość wody -- Oznaczanie azotu amonowego -- Metoda destylacyjna z miareczkowaniem, PN-EN 26777: 1999 Jakość wody -- Oznaczanie azotynów -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej PN EN 25663: 2001 Jakość wody -- Oznaczanie azotu Kjeldahla -- Metoda po mineralizacji z selenem	PN-EN 12260:2003 PN-EN ISO 11905-1:1998 PN-ISO 5664:2002 PN-EN 26777: 1999 PN EN 25663: 2001	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO

		PN-C-04576-08: 1982 Woda i ścieki -- Badania zawartości związków azotu -- Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji		NRB
17	Arsen i jego związki (jako As)	PN-EN ISO 11969 :1999 Jakość wody -- Oznaczanie arsenu -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa) PN-EN 26595:1993 Jakość wody -- Oznaczanie arsenu ogólnego - Metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN ISO 11969 :1999 PN-EN 26595:1993 PN-EN ISO 15586:2005 PN-EN ISO 11885:2009	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 5961 :2001 PN-EN ISO 11885:2009 PN-ISO 8288:2002 PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
20	Miedź i jej związki (jako Cu)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-EN ISO 11885:2009 PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO CEN/ISO
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-EN 1483:2007 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej PN-EN 12338 : 2007 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację PN-EN 13506:2001 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci metodą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej	PN-EN ISO 11885:2009 PN-EN 1483:2007 PN-EN 12338 : 2007 PN-EN 13506:2001	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO

		PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-EN ISO 11885:2009 PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO CEN/ISO
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN 11885:2009 PN-ISO 8288:2002 PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 11885:2009 PN-ISO 8288:2002 PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
71	Fenole (jako ogólny C)	PN-EN ISO 18857-1:2005 Jakość wody -- Oznaczanie wybranych alkilofenoli -- Część 1: Metoda dla próbek niefiltrowanych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej z detekcją wybranych mas PN ISO 6439:1994 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoatypiryną po destylacji PN-EN ISO 14402 : 2004 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CIA)	PN-EN ISO 18857-1:2005 PN ISO 6439:1994 PN-EN ISO 14402 : 2004	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
76	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

79	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
		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
83	Fluorki (jako całkowity F)	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 PN-C-04588-03:1978 Woda i ścieki. Badania zawartości związków fluoru. Oznaczenie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej.	PN-EN ISO 10304-1:1995	CEN/ISO NRB

Tablica 3.8. Wykaz metod używanych do zgłaszania transferu odpadów powstających w technologii pieca zawieszinowego

I.p.	Nazwa odpadu	Kod odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	Zastosowana metoda
1.	Odpadowy kwas siarkowy (VI)	06 01 01*	D	M	ważenie
2.	Koncentrat PE	10 06 03*	R	M	ważenie
3.	Żużel granulowany z pieca elektrycznego	10 06 80	R	M	ważenie
4.	Zużyta emulsja smarownicza	11 02 07*	R	M	ważenie
5.	Zużyta wymurówka	16 11 04	R	M	ważenie

D - unieszkodliwianie

R - odzysk

4. Produkcja Srebra

4.1. Opis Technologii

Surowcem do odzysku metali szlachetnych są szlamy anodowe z elektrorafinacji miedzi, złomy jubilerskie, materiały fotograficzne, popioły, zmiotki, szlamy i inne odpady, w tym metalurgiczne. Szczegóły technologiczne procesu zależą od składu szlamu. Do odzysku srebra stosuje się techniki ogniowe i hydrometalurgiczne, a także - w niektórych procesach - ekstrakcję rozpuszczalnikową. Materiały fotograficzne (papier, błony) są zwykle spalane w piecach obrotowych w celu wytworzenia, bogatego w srebro, popiołu. Gazy piecowe są dopalane, filtrowane i oczyszczane w systemie płuczek alkalicznych. Produkt – popiół – kieruje się do odzysku srebra. Stosowane są także metody mokre – ługowanie srebra. Srebro odzyskuje się z roztworu po ługowaniu metodą elektrolityczną. Z roztworów fotograficznych i innych srebro jest zwykle wytrącane chemicznie w formie siarczku lub chlorku. Popioły, zmiotki, obwody drukowane, szlamy, materiały zaglomerowane mieszane są ze sobą i przetwarzane w piecach elektrycznych, płomiennych, obrotowych, szybowych lub konwertorach. Kolektorem jest zwykle miedź lub ołów. Jako paliwo stosuje się koks, gaz, olej (służące także do wytwarzania atmosfery redukcyjnej w strefie przetopu) lub energię elektryczną. W procesie produkcyjnym dodaje się topniki, w celu usunięcia zanieczyszczeń niemetalicznych do fazy żuźlowej. Okresowo prowadzi się przetopy tego żuźla w celu optymalizacji odzysku metali. Żużel końcowy jest najczęściej granulowany i gospodarczo zagospodarowywany lub składowany. Srebro i inne metale szlachetne są skolektorowane w stopionym ołowiu lub miedzi. W kolejnym etapie top podlega kupelacji, czyli utlenianiu, w celu przeprowadzenia metalu podstawowego (Pb, Cu) w formę tlenku. Produktem jest stop srebra i metali szlachetnych zwany zwykle metalem doré. W warunkach polskich srebro produkowane jest w HM Głogów II, Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.

Instalacja do produkcji metalu dore w HC „Miasteczko Śląskie” stanowi integralną część instalacji do produkcji cynku, ołowiu i kadmu wg technologii Imperial Smelting wraz z rektyfikacją cynku i rafinacją ołowiu, opis technologii oraz związane z nią aspekty technologiczno – środowiskowe zostały opisane rozdziale 6 niniejszego opracowania. Poniżej przedstawiono opis technologii produkcji srebra zgodnie z technologią stosowaną w KGMH „Polska Miedź”.

4.1.1. Produkcja srebra w warunkach KGHM PM S.A.

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

- ✓ przygotowanie wsadu i jego przetop w piecu KALDO (konwertyor typu TBRC – top blown rotary converter – konwertyor obrotowy z dmuchem górnym) i produkcja srebra anodowego (metal doré)
- ✓ produkcja selenu technicznego

- ✓ elektorafinacja srebra
- ✓ przetop srebra katodowego i odlewanie granulatu lub gąsek
- ✓ produkcja złota i koncentratu Pt-Pd ze szlamu anodowego z elektorafinacji srebra.

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

4.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Uwolnienia do powietrza

Poniżej zamieszczono wykaz zanieczyszczeń emitowanych w procesie produkcji srebra w warunkach KGHM:

- Pył PM10,
- Miedź Cu,
- Ołów Pb,
- Arsen As,
- Kadm Cd,
- Ditlenek siarki SO₂,
- Tlenki azotu NO_x,
- Tlenek węgla CO,
- Ditlenek węgla CO₂,

Transfery zanieczyszczeń z wód i ścieków w warunkach KGHM

Instalacja do produkcji metali szlachetnych w technologii Pieca Kaldo (Wydział Metali Szlachetnych) zlokalizowana jest na terenie HMG II i podpięta jest do kanalizacji kwaśnej HMG II.

Wydział Metali Szlachetnych posiada własną, wydzieloną oczyszczalnię ścieków. Ścieki wstępnie oczyszczone kierowane są do kanalizacji kwaśnej Huty II. Z uwagi na uwarunkowania technologiczne transfer zanieczyszczeń zawartych w ściekach ujęty jest w części 3 niniejszej pracy.

Transfer odpadów

W procesie produkcji metali szlachetnych, w tym srebra powstają:

- Materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne w ilości,
 - Zużyte materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż 16 11 03 w ilości.
- Około 15% odpadu unieszkodliwiana jest przez składowanie, pozostała - odzysk zewnętrzny (80%) lub własny (4%).

Wykaz powstających w instalacji odpadów przedstawiono w tablicy 4.1.

Tablica 4.1. Wykaz odpadów technologicznych powstających w instalacji produkcji srebra w KGHM

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 03*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwienia - pozostały unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
Odpady inne niż niebezpieczne			
1	Zużyta wymurówka	16 11 04	przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku, wykorzystywany w obiektach infrastruktury HMG unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie

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

Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza i transferu odpadów przedstawiono w tablicy 4.2.

Tablica 4.2. Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Instalacja produkcji srebra	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Ditlenek węgla CO ₂	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000

Zanieczyszczenia w ściekach pochodzących z Wydziału Metali Szlachetnych ujęte w transferze z Instalacji Pieca zawieszinowego.

4.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Wykaz metod określania uwolnień do powietrza przedstawiono w części 3 niniejszego opracowania.

W tablicy 4.3. podano metody stosowane do zgłaszania transferu odpadów technologicznych.

Tablica 4.3. Wykaz metod używanych do zgłaszania transferu odpadów powstających w technologii produkcji srebra w warunkach KGHM w technologii pieca Kaldo

l.p.	Nazwa odpadu	Kod odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	Zastosowana metoda
1.	Materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 03*	R	M	ważenie
2.	Zużyta wymurówka	16 11 04	R	M	ważenie

D - unieszkodliwianie

R - odzysk

5. Produkcja ołowiu z półproduktów ołowionośnych powstających przy wytwarzaniu miedzi

5.1. Opis technologii

Produkcja ołowiu z półproduktów ołowionośnych powstających przy wytwarzaniu miedzi realizowana jest w dwóch zakładach tj KGHM Polska Miedź oraz w oddziale IMN w Legnicy. Poniżej opisano obydwie technologie.

5.1.1. Produkcja ołowiu z półproduktów ołowionośnych w warunkach KGHM Polska Miedź

Ołów jest jednym z głównych metali towarzyszących w polskich koncentraty miedzi. W procesie flotacyjnego wzbogacania rud miedzi następuje równoczesne znaczne wzbogacenie w ołów. Wzbogacony w ołów koncentrat miedzi kierowany jest do przerobu w hutach miedzi „Głogów” i „Legnica”. Ze względu na specyficzne własności (głównie lotność) ołów nie przechodzi do zasadniczego strumienia miedzi, lecz koncentruje się w ubocznych produktach procesów pirometalurgicznych produkcji miedzi takich jak:

- szlamy z mokrego odpylania gazów gardzielowych pieców szybowych (tzw. koncentrat Pb),
- pyły i spieki konwertorowe,
- pyły z pieca elektrycznego (tzw. koncentrat Pb-Zn),
- szlamy z mokrego odpylania gazów pieców konwertorowych do świeżenia stopu Cu-Fe-Pb.

W/w materiały oraz pyły i spieki zwrotne własne, półprodukty z rafinerii ołowiu, żużel odpadowy z pieca Kaldos stanowią podstawowe surowce do produkcji ołowiu surowego na Wydziale Ołowiu HMG. Z materiałów tych przygotowana jest mieszanka wsadowa uzupełniona o niezbędne w procesie dodatki technologiczne takie jak: złom żelaza, węgiel sodu.

Produkcja ołowiu w HM „Głogów” odbywa się w instalacji, której głównymi elementami są:

- ✓ węzeł przygotowania wsadu,
- ✓ układ załadunku materiałów do pieca obrotowo-wahadłowego,
- ✓ 4 piece obrotowo-wahadłowe (w tym 3 pracujące),
- ✓ układ kondycjonowania i odpylania gazów procesowych.

W węźle przygotowania wsadu materiały ołowionośne (szlamy i pyły) są mieszane w określonych proporcjach, a następnie dostarczane układem przenośników talerzykowo-rurowych do zbiornika wagowego nad piecem. Pojemność zbiornika wynosi około 15-20 Mg. Dodatkowo przygotowaną z zapasu mieszankę wsadową można przy pomocy specjalnych kontenerów namiarowych dostarczyć na hale pieców.

Układ załadunku

Wsad ze zbiornika i/lub kontenera namiarowego do pieca kieruje się za pomocą przenośnika zgrzeblowego. Złom żelaza w ilości niezbędnej dla poprawnego przebiegu procesu, umieszcza się w kontenerze i specjalnym urządzeniem załadowniczym wprowadza do pieca.

Topienie

Złożony proces stapiania materiałów ołowionośnych przebiega w piecu obrotowo-wahadłowym.

Piec wyposażony jest w palnik na gaz ziemny zaazotowany o regulowanej mocy w zakresie 0,5 – 5,0 MW. Powietrze dostarczane do palnika jest wzbogacone w tlen do 45% O₂. Palnik posiada sterowanie automatyczne umożliwiające regulowanie współczynnika nadmiaru tlenu i dostosowanie jego pracy do fazy procesu. Produktami procesu przetopu są ołów surowy, żużel poolowiowy który po oddzieleniu stopu Fe-As (tzw. szpejzy) zawracany jest do instalacji produkcji miedzi w technologii Pieca Zawieszinowego i w technologii pieców szybowych w celu odzysku Cu, szpejza natomiast składowana jest w specjalnie do tego celu przystosowanym składowisku.

Odpylanie i odsiarczanie gazów procesowych

Gazy technologiczne z pieców wahadłowo – obrotowych są odpylane, dopalane, a następnie odsiarczone w IOS. Pyły własne, z pierwotnego odpylania gazów technologicznych i z odpylania gazów wentylacyjnych zawracane są do procesu wytopu ołowiu.

5.1.2. Produkcja ołowiu z półproduktów ołowionośnych w warunkach oddziału IMN

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

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

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

5.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Uwolnienia do powietrza

Ze względu na specyfikę instalacji do produkcji ołowiu poniżej przedstawiono dane dotyczące każdego z wariantów technologicznych.

Uwolnienia zanieczyszczeń do powietrza w instalacji KGHM odbywają się poprzez dwa emitery o charakterystyce podane poniżej (tablica 5.1). W tablicy 5.2. przedstawiono charakterystykę źródeł uwolnień zanieczyszczeń do powietrza w warunkach pracy instalacji IMN.

Tablica 5.1. Charakterystyka uwolnień do powietrza w warunkach KGHM

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia
1	Produkcja ołowiu	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ , Benzen, Disiarczek węgla CS ₂ Siarkowodór H ₂ S Rtęć Hg

Tablica 5.2. Charakterystyka uwolnień zanieczyszczeń do powietrza w warunkach IMN

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia
1	Piece KPO	Rtęć Hg* Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,
2	Mechaniczna wentylacja hali pieców	Pył PM10, Miedź Cu, Ołów Pb, Arsen As, Kadm Cd, Cynk Zn, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,

*-uwolnienie poniżej wartości progowej

Transfer ścieków

Wydział Ołowiu KGHM Polska Miedź nie generuje ścieków przemysłowych ani kwaśnych, gdyż wszelkie wody (z mycia hal i dróg) zawracane są do instalacji mokrego odpylania gazów gardzielowych. W uzasadnionych przypadkach (awarie, postój technologiczny) wydział ma możliwość awaryjnego zrzutu ścieków do kanalizacji kwaśnej huty „Głógów I”.

W przypadku instalacji IMN ścieki przemysłowe powstają w wyniku:

- ługowania pyłów, przemywania przegród filtracyjnych, oraz mycia kolumn sorpcyjnych i jonitu w instalacji odchlorowania pyłów zwrotnych,
- procesu odsiarczania gazów technologicznych.

Ścieki przemysłowe są odprowadzane rurociągiem tranzytowym bezpośrednio do przemysłowej oczyszczalni ścieków firmy ENERGETYKA Sp. z o.o. w Lubinie. Charakterystykę ścieków podano w tablicy 5.3.

Tablica 5.3. Charakterystyka ścieków powstających w instalacji produkcji ołowiu w warunkach instalacji IMN

Lp	Zanieczyszczenie	Stężenia zanieczyszczeń
1	Siarczany, mg SO ₄ / dm ³ ,	70 000
2	Chlorki, mg Cl/dm ³	60 000
3	Ołów, mg Pb/dm ³	200
4	Cynk, mg Zn/dm ³	800
5	Nikiel, mg Ni/dm ³	210
6	Arsen, mg As/dm ³	150
7	Kadm, mg Cd/dm ³	120
8	Rtęć ,mg Hg/dm ³	10
9	Azot amonowy, mg N _{NH4} /dm ³	500

Transfer odpadów

Główne strumienie odpadów technologicznych w instalacji do produkcji ołowiu w warunkach KGHM Polska Miedź stanowią:

- żużel ołowionośny w ilości; odzysk własny 100%
- stop Fe-As; składowanie w 100% na składowisku kruszywa stopu Fe-As.

Ogólny stopień odzysku w produkcji ołowiu technologii pieca Dörschla wynosi obecnie 78%. W tablicy 5.4. zamieszczono charakterystykę transferowanych odpadów technologicznych wraz ze sposobem ich zagospodarowania.

Tablica 5.4. Charakterystyka odpadów technologicznych

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej (żużel Pb)	10 04 01*	Odpad: - poddawany odzyskowi w instalacjach produkcji miedzi - odbierany do odzysku przez odbiorcę zewnętrznego - unieszkodliwiany na składowisku odpadów przem. Biechów II
2	Materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	16 11 03*	Odpad: - przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku lub unieszkodliwienia - pozostały unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie w kwaterze odpadów niebezpiecznych
Odpady inne niż niebezpieczne			
3	Inne nie wymienione odpady (stop Fe-As)	10 04 99	Odpad jest unieszkodliwiany przez składowanie na składowisku odpadu kruszywa stopu Fe-As – osadnik IV A
4	Zużyta wymurówka	16 11 04	przekazywany odbiorcom zewnętrznym do odzysku, wykorzystywany w obiektach infrastruktury HMG unieszkodliwiany na składowisku w Biechowie

Wśród odpadów powstających w procesie produkcji ołowiu z surowców wtórnych w instalacji IMN można wymienić następujące materiały:

- żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej - 10 04 01*
- pyły z gazów odlotowych – 10 04 04*, zawracane w całości do procesu
- zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej – 10 04 02*.

W tablicy 5.5. przedstawiono rodzaje i sposób zagospodarowania odpadów technologicznych.

Tablica 5.5. Rodzaje odpadów i sposoby ich zagospodarowania w warunkach instalacji IMN

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej	10 04 01*	Odzysk we własnym zakresie (R13+R4, R14) i przekazanie do odzysku lub unieszkodliwiania specjalistycznym podmiotom zajmującym się ich zagospodarowaniem (po wstępnej fragmentacji)
Odpady inne niż niebezpieczne			
2	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych inne niż wymienione w 16 11 03	16 11 04	Przekazanie do odzysku lub unieszkodliwiania specjalistycznym podmiotom zajmującym się ich zagospodarowaniem

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

W tablicy 5.6. podano listę zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza.

Tablica 5.6. Lista substancji objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla instalacji KGHM Polska Miedź i IMN

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Produkcja ołowiu – instalacja KGHM	Pył zawieszony PM10, Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Disiarczek węgla (jako NMVOC), Ditlenek węgla CO ₂ , Rtęć i jej związki (jako Hg), Benzen,	50 000 200 10 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 100 000 000 10 1 000
2	Piece KPO	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂ ,	150 000 100 000 500 000 100 000 000

3	Mechaniczna wentylacja hali pieców	Pył PM10,	50 000
		Ołów i jego związki (jako Pb),	200
		Kadm i jego związki (jako Cd),	10
		Miedź i jego związki (jako Cu),	100
		Arsen i jego związki (jako As),	20
		Cynk i jego związki (jako Zn),	200
		Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	150 000
		Tlenki azotu (NO _x /NO ₂	100 000
		Tlenek węgla CO,	500 000
Ditlenek węgla CO ₂ ,	100 000 000		

W przypadku transferu zanieczyszczeń w ściekach obowiązek ich raportowania dotyczy tylko instalacji produkcji ołowiu w IMN. W tabelicy 5.7. przedstawiono listę substancji objętych obowiązkiem raportowania.

Tablica 5.7. Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń w ściekach dla instalacji IMN

Numer wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	Zanieczyszczenie	Wartość progowa dla uwolnień, kg/rok
12	Całkowity azot	50 000
17	Arsen i jego związki (jako As)	5
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	5
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	1
22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	20
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	20
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	100
79	Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000

5.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Wykaz metod stosowanych do określania uwolnień do powietrza przedstawiono w tabelicy 2.9, natomiast w tabelicy 2.10 przedstawiono metodyki stosowane do określania transferu zanieczyszczeń w ściekach (rozdział 2 niniejszego opracowania). W tabelicy 5.8. zamieszczono wykaz metod stosowanych do zgłaszania transferu odpadów dla omawianych instalacji.

Tablica 5.8. Wykaz metod używanych do zgłaszania transferu odpadów powstających w technologii produkcji ołowiu

I.p.	Nazwa odpadu	Kod odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	Zastosowana metoda
1.	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej (żużel Pb)	100401*	R	M	ważenie
2.	Zużyta wymurówka	16 11 04	R	M	ważenie
3.	Stop Fe-As	10 04 99	R	M	ważenie

D – unieszkodliwianie

R - odzysk

6. Produkcja cynku, ołowiu i kadmu wg technologii Imperial Smelting wraz z rektyfikacją cynku i rafinacją ołowiu

6.1. Opis technologii

Jedynym mającym praktyczne znaczenie pirometalurgicznym procesem otrzymywania cynku jest Imperial Smelting Process (ISP). Obecnie zgodnie z tą technologią pracuje w Polsce Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. Technologia ta służy jednoczesnej produkcji cynku i ołowiu w procesie jednostadialnym z koncentratów pierwotnych (siarczkowych) tych metali i/lub tlenkowych koncentratów wtórnych.

W warunkach polskich technologia ISP obejmuje:

- przygotowanie wsadu do pieca szybowego w postaci spieku metodą prażenia spiekającego koncentratów siarczkowych cynkowo – ołowiowych lub wtórnych koncentratów tlenkowych,
- w zależności od zawartości siarki w surowcach wykorzystanie otrzymanych gazów prażalniczych, zawierających SO₂, w fabryce kwasu siarkowego lub ich odsiarczanie mokrą metodą wapniakową z wytworzeniem gipsu syntetycznego,
- przetop redukcyjny otrzymanego spieku w piecu szybowym na ołów surowy i żużel zawierający około 2% Pb i 3÷10% Zn oraz cynk odzyskiwany z fazy gazowej w rozbryzgowym kondensatorze ołowiowym, a następnie wydzielany w układzie separacyjnym.

Proces spiekania prowadzi się na maszynie spiekalniczej Dwight-Lloyd'a. Wsad do prażenia stanowi mieszanka surowców ze spiekem zwrotnym i topnikami w postaci piasku i kamienia wapiennego. Celem prażenia jest otrzymanie tlenkowego spieku o możliwie wysokiej wytrzymałości, dużej porowatości i niskiej zawartości siarki.

Proces spiekania prowadzi się w dwóch wariantach:

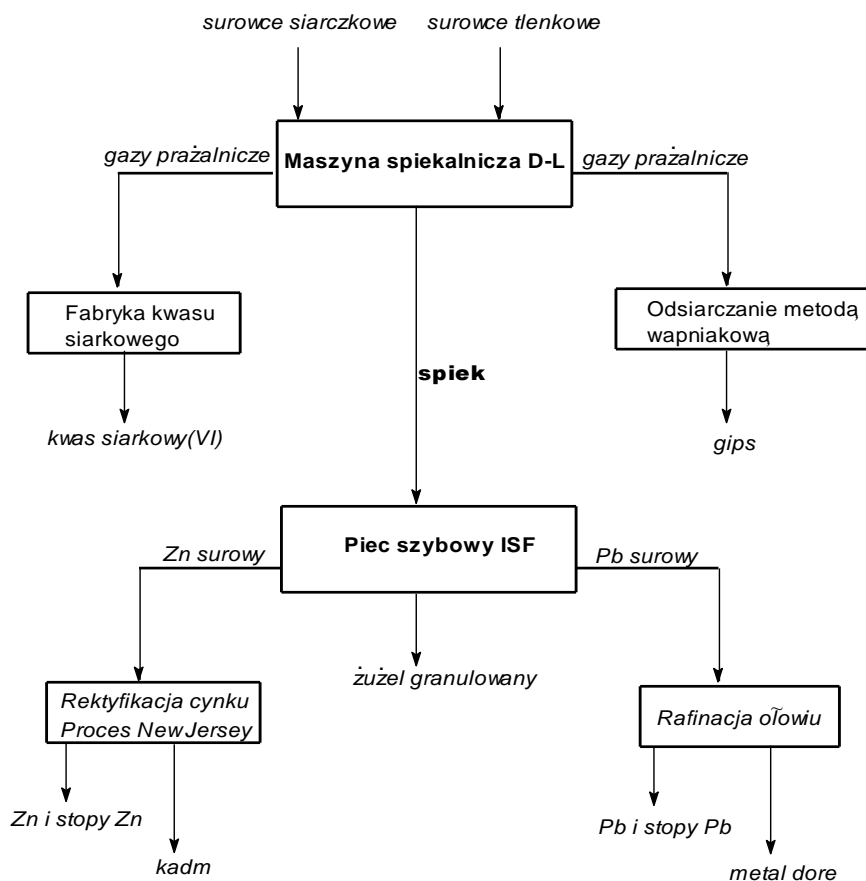
- przy zawartości siarki we wsadzie powyżej 21%, otrzymuje się gazy zawierające 5÷7 % SO₂, możliwe do wykorzystania w produkcji kwasu siarkowego,

- przy zawartości siarki we wsadzie w granicach do 2 %, do wsadu dodaje się koksik lub antracyt jako paliwo i otrzymuje się gazy zawierające $0,3 \div 0,5$ % SO_2 , odsiarczane mokrą metodą wapniakową.

Otrzymany spiek kieruje się do pieca szybowego. Zasadnicze procesy przetopu spieku zachodzą w dolnej części pieca szybowego w strefie topienia i redukcji. W strefach tych następuje redukcja tlenków cynku i ołowiu oraz upłynnienie żużla. W strefie topienia tworzy się ołów, ciekły żużel o temperaturze topnienia około 1200 °C oraz gazy technologiczne zawierające CO_2 , CO, N_2 i pary Zn. Żużel i ołów spuszcza się (wyprowadza) z pieca okresowo do odstojnika, z którego żużel po segregacji kieruje się do rynniny granulacyjnej, a ołów odlewa do kadzi transportowej kotłów rafinacyjnych. Faza gazowa przepływa w piecu kolejno przez strefę równowagi oraz strefę nagrzewania wsadu. Dla zabezpieczenia par cynku przed reoksydacją na odcinku powierzchnia wsadu – kondensator, wprowadza się, przez dysze usytuowane tuż nad powierzchnią wsadu, tak zwane powietrze górnoszybowe w ilości około 10 % dmuchu podstawowego. Gazy opuszczające wsad o temperaturze $950 \div 1000$ °C i zawierające $5 \div 7$ % Zn, 5-10 % CO_2 , 20÷30 % CO i około 60÷65 % N_2 kierowane są do kondensatora, w którym następuje, za pomocą rozbryzgiwanego w nim ołowiu, wykroplenie cynku. Ciekły ołów zawierający rozpuszczony w nim cynk kierowany jest do układu separacyjnego. W wyniku obniżenia temperatury do 450 °C zachodzi rozdzielanie cynku od ołowiu. Z układu separacyjnego cynk kierowany jest do zbiornika cynku. Z tego zbiornika, kadziami transportowany jest do pieców nadawczych kolumn rektyfikacyjnych. Gaz poredukcyjny, po odpyleniu, wykorzystywany jest do podgrzewania nagrzewnic Cowpera, podgrzewaczy koksu, opalania kotłów rafinacyjnych ołowiu i podgrzewania wody w kotłowni zakładowej.

Cynk z pieca szybowego poddawany jest procesowi rafinacji metodą rektyfikacji w układzie trzech kolumn ołowiowych, dwóch kolumn kadmowych, jednej kolumny redestylacyjnej i jednej kolumny „baby”. Produktami rafinacji są cynk SHG i GOB oraz kadm rafinowany.

Ołów hutniczy poddawany jest procesowi rafinacji metodą pirometalurgiczną w kotłach rafinacyjnych. Produktem jest ołów rafinowany i jego stopy. Odpadem z procesu jest piana srebrowa, z której po przerobie w muflie likwacyjnej, piecu destylacyjnym i piecu kupelacyjnym otrzymuje się metal dore. Uproszczony schemat technologiczny całego procesu przedstawiono na rysunku 6.1.



Rys. 6.1. Schemat technologiczny produkcji cynku i ołowiu w jednostadialnym procesie w piecu szybowym (ISP)

6.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Uwolnienia do powietrza

W procesie produkcji cynku, ołowiu i kadmu zgodnie z technologią ISP mogą występować następujące źródła uwolnień zanieczyszczeń do atmosfery:

- węzeł spiekalni obejmujący:

- (i) namiarownię - gazy z operacji przygotowujących wsad maszyny spiekalniczej;
- (ii) maszynę spiekalniczą Dwight'a - Lloyda z komorą zapalającą opalaną gazem ziemnym oraz rozdzielonym układem odprowadzania odgazów technologicznych ;
- (iii) chłodnicę i rozdrabialnię spieku;

- fabryka kwasu siarkowego (wymiennie z układem odsiarczania metodą mokrą wapniakową) współpracująca ze spiekalnią;

- węzeł pieca szybowego obejmujący:

- (i) namiarownię wsadu pieca, (linia spieku i koksu),
- (ii) piec szybowy (hala pieca)
- (iii) węzeł utylizacji i dopalania gazu,
- (iiii) układ granulacji żużla

- rafinacja cynku,

- rafinacja ołowiu.

Charakterystykę źródeł uwolnień zanieczyszczeń podano w tablicy 6.1.

Tablica 6.1. Charakterystyka źródeł uwolnień zanieczyszczeń

Lp	Źródło uwolnień	zanieczyszczenia
1	Węzeł spiekalni	
A	Namiarownia	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe
B	Maszyna spiekalnicza Dwight’a – Lloyd’a z komorą zapalającą	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe Antymon Sb, Chrom Cr, Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO ₂ Ditlenek węgla CO ₂
C	Rozdrabialnia speku,	Pył PM10 , Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe Chrom Cr,
2	Fabryka kwasu siarkowego	Ditlenek siarki SO ₂ , Kwas siarkowy (VI) H ₂ SO ₄ ,
	Węzeł odsiarczania metodą mokrą wapieniową	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO ₂ Ditlenek węgla CO ₂

3	Węzeł pieca szybowego	
A	Namiarownia pieca szybowego	Pył PM10 , Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe
B	Hala pieca szybowego	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe Antymon Sb, Chrom Cr, Arsen As, Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO ₂ Ditlenek węgla CO ₂
C	Granulacja żużla	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe Antymon Sb, Arsen As,
D	Węzeł utylizacji gazu poredukcyjnego (dopalacz i nagrzewnice Cowpera)	Tlenek węgla CO, Tlenki azotu NO ₂ Ditlenek węgla CO ₂
4	Rafinacja cynku	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe Antymon Sb, Chrom Cr, Arsen As, Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO ₂ Ditlenek węgla CO ₂

5	Rafinacja ołowiu	Pył PM10, Cynk Zn, Ołów Pb, Kadm Cd, Miedź Cu, Żelazo Fe Antymon Sb, Chrom Cr, Arsen As, Tlenek węgla CO, Dytlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO ₂ Dytlenek węgla CO ₂
---	-------------------------	---

Uwolnienia do wody

W efekcie prowadzenia działalności gospodarczej w hucie powstają następujące rodzaje ścieków:

- ścieki przemysłowe, a w tym: poprodukcyjne ścieki kwaśne oraz nadmiar wód z technologicznych obiegów zamkniętych,
- ścieki bytowo-gospodarcze,
- wody z obiegów chłodzących,
- odcieki ze składowiska odpadów niebezpiecznych,
- wody opadowe.

Całość ścieków przemysłowych, w tym: poprodukcyjne ścieki kwaśne po uprzednim zneutralizowaniu w podczyszczalni oraz odtalowaniu w instalacji usuwania talu oraz nadmiar wód z obiegów zamkniętych, odprowadzana jest kolektorem kanalizacji przemysłowo-deszczowej do oczyszczalni mechaniczno-chemicznej. Odcieki z zakładowego składowiska odpadów niebezpiecznych, ujmowane poprzez drenaż, są odprowadzane do zbiornika retencyjnego, skąd okresowo poprzez przewody tłoczne są przepompowywane do zakładowej oczyszczalni mechaniczno-chemicznej. Całość wód opadowych z odwadniania dachów i terenów utwardzonych jest kierowana do kanalizacji przemysłowo-deszczowej, a następnie do oczyszczalni mechaniczno-chemicznej zlokalizowanej na terenie zakładu.

Część ścieków po oczyszczeniu w oczyszczalni mechaniczno-chemicznej jest kierowana ponownie do obiegów zamkniętych. Nadmiar ścieków oczyszczonych, okresowo jest odprowadzany do potoku Graniczna Woda. Podstawowe zanieczyszczenia wprowadzane do potoku wraz z oczyszczonymi ściekami podano w tablicy 6.2.

Tablica 6.2. Średni skład ścieków odprowadzanych do potoku Graniczna Woda (dane za rok 2009)

zawiesina	Zn	Pb	Cd	Chlorki	Siarczany	Fenole
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
5,0	0,77	0,29	0,17	1140	760	0,04

Transfer odpadów

W wyniku działalności prowadzonej przez hutę wytwarzane są odpady niebezpieczne oraz inne niż niebezpieczne, których rodzaje są w większości związane z charakterem prowadzonych procesów technologicznych.

Do odpadów niebezpiecznych należą: żużle, pyły z oczyszczania gazów odlotowych, szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów technologicznych, szlamy z zakładowej oczyszczalni ścieków, zużyte katalizatory, zużyte materiały filtracyjne, przepracowane oleje, zużyte baterie i akumulatory, zużyte lampy rtęciowe, kondensatory zawierające PCB, osady z czyszczenia zbiornika na odcieki ze składowiska, odpady gruzu budowlanego zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi, a także nieprzydatne chemikalia, zużyte opakowania po substancjach niebezpiecznych.

Do odpadów innych niż niebezpieczne należą: zgary z procesów technologicznych, sorbenty, materiały ogniotrwałe, piana bizmutowa, odpady gumowe, odpady poremontowe, złomy metali nieżelaznych, złomy stalowe, odpady tworzyw sztucznych, odpady spawalnicze i poszlifierskie, zużyte urządzenia elektryczne i elektroniczne, odpady materiałów izolacyjnych oraz odpady komunalne.

Odpady technologiczne w zdecydowanej większości przekazywane są ponownie do wykorzystania w procesach produkcyjnych Huty. Część odpadów kierowana jest na zakładowe składowisko odpadów niebezpiecznych. Pozostałe odpady, powstające głównie w procesach niezwiązanych bezpośrednio z produkcją, są selektywnie magazynowane i przekazywane uprawnionym odbiorcom do odzysku lub unieszkodliwienia. W tabelicy 6.4 podano wykaz powstających w instalacji odpadów wraz z ich sposobem zagospodarowania.

Tablica 6.4. Wykaz odpadów technologicznych wraz ze sposobem ich zagospodarowania

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Żużel z Krótkiego Pieca Obrotowego,	10 05 01*	kierowany jest okresowo na zakładowe składowisko odpadów niebezpiecznych.
2	Żużel szlamiasty z Pieca Szybowego	10 05 01*	odpad dozowany jest do sporządzanych mieszanek wsadowych i zagospodarowywany na bieżąco w procesie technologicznym przygotowania spieku dla potrzeb pieca szybowego
3	Skrzepy ceramiczno-żelazowe i żelazowo-ołowiowe	10 05 01*	kierowane są do przerobu w piecu szybowym; części żelazowe przekazywane są na miejsce magazynowania złomu stalowego i żelaznego z przeznaczeniem do wykorzystania na zewnątrz zakładu
4	Pyły z filtra workowego Rafinerii Ołowiu, pyły z filtrów workowych Pieca Szybowego, pyły z filtra pulsacyjnego Oddziału Rektyfikacji Cynku,	10 05 03*	wykorzystywane jako dodatek do sporządzania mieszanek wsadowych w procesie technologicznym spiekalni.

5	<i>Szlamy z procesu ługowania pyłów z maszyny spiekalniczej, szlamy z Pieca Szybowego</i>	10 05 06*	wykorzystywane do sporządzanych mieszanek wsadowych produkcji spieku w maszynie spiekalniczej
6	<i>Zużyte worki filtracyjne z filtrów, zużyte tkaniny filtracyjne z pras, zanieczyszczona odzież ochronna</i>	15 02 02*	kierowane do wykorzystania w procesie spiekalniczym lub bezpośrednio w piecu szybowym oraz krótkim piecu obrotowym.
7	<i>Osady z czyszczenia zbiornika na odcieki ze składowiska odpadów</i>	16 07 09*	kierowane do wykorzystania w procesie przygotowania mieszanki wsadowej maszyny spiekalniczej
8	<i>Zużyty katalizator z Fabryki Kwasu Siarkowego</i>	16 08 02*	wykorzystywany jako dodatek do mieszanki wsadowej Spiekalni.
9	<i>Odpady z rozbiórki obiektów przemysłowych,</i>	17 01 06*	kierowany na zakładowe składowisko odpadów niebezpiecznych.
10	<i>Osady z biologicznego oczyszczania ścieków sanitarnych (zanieczyszczone metalami ciężkimi)</i>	19 08 11*	dozowane do mieszanki wsadowej przygotowania spieku w spiekalni.
11	<i>Osady z oczyszczalni ścieków przemysłowych oraz osady poneutralizacyjne z oczyszczania ścieków technologicznych</i>	19 08 13*	dozowane do mieszanek wsadowych produkcji spieku w maszynie spiekalniczej lub składowane na składowisku odpadów niebezpiecznych
Odpady inne niż niebezpieczne			
12	<i>Zgary z końcowej rafinacji ołowiu, zgary z Pieca Szybowego, , zgary i piana z Oddziału Rafinacji Cynku</i>	10 05 11	zagospodarowywane są na bieżąco w mieszanekach wsadowych maszyny spiekalniczej.
13	<i>Zgary i szlikry z wstępnej rafinacji ołowiu</i>	10 05 11	dostarczane do przerobu w krótkim piecu obrotowym oddziału rafinacji ołowiu
15	<i>Piana bizmutowa z procesu rafinacji ołowiu</i>	10 05 99	przerabiana jest okresowo w kotłach rafinacyjnych oddziału rafinacji ołowiu.

Tablica 6.5. Wykaz metod używanych do zgłaszania transferu odpadów technologicznych

Lp	Nazwa odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	Zastosowana metoda
1	Gips	przekazywany do odzysku – przemysł cementowy	M	ważenie

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

W tablicy 6.6. podano bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza. Zgodnie ze sprawozdaniem z pomiarów stężeń i emisji do powietrza dioksyn i furanów (PCDD/F), polichlorowanych bifenyli oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z procesu spiekania surowców cynkowo-ołowiowych w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. nie stwierdzono przekroczeń wartości progowych dla uwolnień tych grup związków ze źródeł węgla spiekalni.

Tablica 6.6. Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień, [kg/rok]
1	Węzeł spiekalni		
A	Namiarownia	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu) Pył zawieszony PM10	200 200 10 100 50 000
B	Maszyna spiekalnicza Dwight’a – Lloyda z komorą zapalającą	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Chrom i jego związki (jako Cr), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla CO Ditlenek węgla CO ₂ Pył zawieszony PM10	200 200 10 100 100 150 000 100 000 500 00 100 000 000 50 000
C	Chłodnica i rozdrabniarnia spieku	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Chrom i jego związki (jako Cr) Pył zawieszony PM10	200 200 10 100 100 50 000

2	Fabryka kwasu siarkowego	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	150 000
	Układ odsiarczania metodą mokrą wapniakową	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenek węgla CO, Pył zawieszony PM10	200 200 10 150 000 100 000 500 000 50 000
3	Instalacja pieca szybowego		
A	Namiarownia pieca	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd) Pył zawieszony PM10	200 200 10 50 000
B	Hala pieca szybowego	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Chrom i jego związki (jako Cr), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla CO, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Ditlenek węgla CO ₂ Pył zawieszony PM10	200 200 10 100 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 50 000
C	Granulacja żużla	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Arsen i jego związki (jako As) Pył zawieszony PM10	200 200 10 100 20 50 000
D	Węzeł utylizacji i dopalania gazu poredukcyjnego	Tlenki azotu (NO _x /NO ₂), Tlenek węgla CO, Ditlenek węgla CO ₂	100 000 500 000 100 000 000
4	Rafinacja cynku	Cynk i jego związki (jako Zn), Ołów i jego związki (jako Pb), Kadm i jego związki (jako Cd), Miedź i jego związki (jako Cu), Chrom i jego związki (jako Cr), Arsen i jego związki (jako As), Tlenek węgla, Tlenki siarki (SO _x /SO ₂), Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Ditlenek węgla CO ₂ Pył zawieszony PM10	200 200 10 100 100 20 500 000 150 000 100 000 100 000 000 50 000

5	Rafinacja ołowiu	Cynk i jego związki (jako Zn),	200
		Ołów i jego związki (jako Pb),	200
		Kadm i jego związki (jako Cd),	10
		Miedź i jego związki (jako Cu),	100
		Chrom i jego związki (jako Cr),	100
		Arsen i jego związki (jako As),	20
		Tlenek węgla,	500 000
		Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	150 000
		Tlenki azotu (NO _x /NO ₂).	100 000
		Ditlenek węgla CO ₂	100 000 000
Pył zawieszony PM10	50 000		

W tablicy 6.7. podano bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie transferów zanieczyszczeń do wód powierzchniowych (ścieki odprowadzane do potoku Graniczna Woda).

Tablica 6.7. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla uwolnień zanieczyszczeń ze ścieków

Lp	Zanieczyszczenie	Wartość progowa dla uwolnień, kg/rok
1	Cynk i jego związki	100
2	Ołów i jego związki	20
3	Kadm i jego związki	5
4	Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
5	Fluorki ((jako całkowity F)	2 000
6	Całkowity azot	50 000
7	Całkowity fosfor	5 000
8	Miedź i jego związki	50
9	Nikiel i jego związki	20
10	Arsen i jego związki	5

6.3. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Ze względu na zmienność surowców stosowanych w procesie, zgodnie z wytycznymi wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń punkt 1.1.11.5, do określenia uwolnienia lub/i transferu poza miejsce powstania wytypowano głównie metody oparte o pomiary. Poniżej przedstawiono wykaz metod pomiaru wielkości uwolnień do powietrza (tablica 6.8) oraz transferu zanieczyszczeń ze ścieków (tablica 6.9).

Tablica 6.8. Wykaz metod zalecanych do pomiaru wielkości uwolnień do powietrza

Uwolnienia do powietrza				
Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
24	Cynk i jego związki (jako Zn),			OTH
23	Ołów i jego związki (jako Pb),	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
18	Kadm i jego związki (jako Cd),	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
20	Miedź i jego związki (jako Cu),	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
19	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
17	Arsen i jego związki (jako As),	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
2	Tlenek węgla CO,	PN-EN 15058:2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku węgla (CO) -- Metoda referencyjna: spektrometria niedyspersyjna w podczerwieni	PN-EN 15058:2006	CEN/ISO
		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

		PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.	PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO
11	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	<p>PN-EN 14791 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku siarki -- Metoda referencyjna</p> <p>PN-ISO 7934 :1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda toronowa z nadtlakiem wodoru i chloranem(VII) baru</p> <p>PN-ISO 7935 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych</p> <p>ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-ISO 6767:1997 Powietrze atmosferyczne -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda pararozanilinowa z czterochlorortęcianem(II) (TCM)</p>	<p>PN-EN 14791 :2006</p> <p>PN-ISO 7934 :1999</p> <p>PN-ISO 7935 :2000</p> <p>ISO 11632 :1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p> <p>PN-ISO 6767:1997</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
8	Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	<p>PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna</p> <p>PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych</p> <p>ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Naphthylethylene diamine photometric method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-Z-04009-05:1990 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości azotu i jego związków. Oznaczenie tlenku, dwutlenku i sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja)</p>	<p>PN-EN 14792 :2006</p> <p>PN-ISO 10849 :2000</p> <p>ISO 11564:1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001.</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>NBR</p>
86	Pył zawieszony			OTH

	PM10			
72	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	ISO 11338-1 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 1: Sampling ISO 11338-2 Stationary source emissions -- Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 2: Sample preparation, clean-up and determination	ISO 11338-1 ISO 11338-2	CEN/ISO CEN/ISO
3	Ditlenek 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 PN-C-04759-01:1973 Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczanie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata	ISO 12039 :2001	CEN/ISO NRB

* - w punktach, w których nie można zmierzyć stężenia substancji ze względów technologicznych zaleca się określenie na podstawie oszacowania

Tablica 6.9. Wykaz metod używanych do zgłaszania uwolnień i transferu zanieczyszczeń ze ścieków

Zanieczyszczenie		Metoda		
Nr załącznika II rozporządzenia 166/2006	wg nazwa	metoda	Opis metody	Kod metody
24	Cynk i jego związki (jako Zn),	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
23	Ołów i jego związki (jako Pb),	PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi,	PN-EN 11885:2009	CEN/ISO

		cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-ISO 8288:2002 PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO CEN/ISO
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 5961:2001 PN-ISO 8288:2002 PN-EN ISO 15586:2005	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
18	Chlorki (jako ogólny Cl)	PN-EN ISO 10304-1 :2009 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych PN-EN ISO 10304-2:1996 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 2: Oznaczanie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach PN-EN ISO 10304-4:1999 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 4: Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych PN-EN ISO 15682:2001 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną PN ISO 9297:1994 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)	PN-EN ISO 10304-1:2009 PN-EN ISO 10304-2:1996 PN-EN ISO 10304-4:1999 PN-EN ISO 15682:2001 PN ISO 9297:1994	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
20	Fenole (jako ogólny C)	PN-EN ISO 18857-1:2005 Jakość wody -- Oznaczanie wybranych alkilofenoli -- Część 1: Metoda dla próbek niefiltrowanych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej z detekcją	PN-EN ISO 18857-1:2005	CEN/ISO

		wybranych mas PN ISO 6439:1994 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoatypiryną po destylacji PN-EN ISO 14402 : 2004 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CIA)	PN ISO 6439:1994 PN-EN ISO 14402 : 2004	CEN/ISO CEN/ISO
--	--	---	---	------------------------

7. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych

Złomowane akumulatory kwasowo-ołowiowe, samochodowe i przemysłowe są głównym źródłem ołowiu wtórnego. Typowy skład złomu jest podany w tablicy 7.1.

Tablica 7. 1. Typowy skład złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych.

Składnik	[% wagowe]
Składniki ołowiowe (elektrody, bieguny)	25 - 30
Pasta elektrodowa (drobne cząsteczki tlenku ołowiu i siarczanu(VI) ołowiu(II))	35 - 45
Kwas siarkowy	10 - 15
Polipropylen	4 - 8
Inne tworzywa sztuczne	2 - 7
Ebonit	1 - 3
Inne materiały	< 0,5

7.1. Opis technologii

W Polsce pracują dwa zakłady przerobu złomu akumulatorów kwasowo- ołowiowych Baterpol sp z o.o oraz Orzeł Biały S.A., których technologie różnią się sposobem przygotowania wsadu do procesu ogniowego.

W przypadku technologii stosowanej w spółce **Baterpol** przygotowanie wsadu obejmuje etapy: (I) – kruszenia i separacji, (II) - odsiarczania pasty ołowiowej metodą sodową , (III) – krystalizacji siarczanu(VI) sodu. W pierwszym etapie następuje rozbijanie akumulatorów, odfiltrowanie elektrolitu i separacja części składowych metodą hydrodynamiczną na frakcje: metaliczną, polipropylenu z obudów, zasiarczonej pasty ołowiowej, polietylenu oraz elektrolit. Następnie zasiarczona pasta ołowiowa, zawierająca około 8% siarki oraz elektrolit, kierowana jest do linii odsiarczania (etap II). Odsiarczanie pasty odbywa się metodą sodową, polegającą na konwersji siarczanu ołowiu w węglan ołowiu działaniem węgla sodu. Produktami tego etapu są odsiarczona pasta, o zawartości do 2 % S oraz roztwór siarczanu(VI) sodu. Przefiltrowany i oczyszczony chemicznie roztwór siarczanu sodu kierowany jest do linii odparowania i krystalizacji. W wyniku tych operacji otrzymywany jest bezwodny siarczan(VI) sodu o czystości umożliwiającej jego wykorzystanie w chemii gospodarczej i hutnictwie szkła. Proces produkcji ołowiu surowego polega na przerobie ogniowym odsiarczanej pasty ołowiowej i frakcji metalicznej w dwóch piecach obrotowo-uchyłnych. W skład instalacji wchodzi: linia odsiarczania pasty ołowiowej i linia przetopu ogniowego wraz z odlewnią ołowiu (rys 7.1).

W technologii stosowanej w spółce **Orzeł Biały SA** przygotowanie wsadu do procesów ogniowych składa się z operacji uwalniania elektrolitu, kruszenia i rozdziału mechanicznego złomu akumulatorowego i segregacji produktów na frakcję metalonośną i frakcję tworzyw sztucznych. Elektrolit wydzielany jest w instalacji uwalniania i oczyszczania elektrolitu. Z elektrolitu oddzielane są składniki stałe, a roztwór kwasu siarkowego(VI) pompowany jest na prasę filtracyjną w celu wydzielenia subtelnej zawiesiny. Parametry tak wytwarzanego roztworu kwasu siarkowego(VI) podano w tablicy 7.2.

Tablica 7.2. Parametry roztworu kwasu siarkowego (VI) wytwarzanego w firmie Orzeł Biały S.A.

Parametr	Jednostka	Wartość
zawartość związków ołowiu,	mg/dm ³	1,0
stężenie H ₂ SO ₄	%	do 22
zawartość części stałych	g/dm ³	0,002
gęstość	kg/dm ³	do 1,16

W przypadku braku odbiorców na kwas, jest on neutralizowany za pomocą zawiesiny wodorotlenku wapnia do postaci gipsu. Jednostkowe zużycie mleka wapiennego w przeliczeniu na 1 Mg kwasu siarkowego wynosi 200÷300 kg. Powstały w procesie neutralizacji gips kierowany jest na stawy osadowe.

Uwolniony od elektrolitu złom akumulatorowy poddawany jest kruszeniu na frakcje poniżej 100 mm, a następnie przemywaniu i przesiewaniu. Granulat o frakcjach powyżej 4 mm poddawany jest segregacji w cieczy ciężkiej o gęstości 1,8 g/cm³, gdzie następuje rozdział na frakcję tonącą (metaliczną) i pływającą (tworzywo sztuczne). Frakcja metaliczna zawierająca około 90 % Pb, po przemyciu wodą i odwodnieniu kierowana jest do dalszego przerobu ogniowego.

Frakcja tworzyw sztucznych poddawana jest powtórnej segregacji w środowisku wodnym, w czasie której następuje rozdział na polipropylen stanowiący od 4 do 8% masy złomu akumulatorowego (frakcja pływająca o zawartości Pb na poziomie 0,016%) oraz ebonit i PCV odpowiadającą 2 - 7% masy wejściowej. Z polipropylenu po rozkruszeniu i oczyszczeniu otrzymywany jest produkt handlowy tzw. regranulat polipropylenowy. Ebonit oraz PCV stanowią odpad i są składowane na składowisku.

Granulat złomu akumulatorowego o wielkości ziaren poniżej 4 mm pompowany jest na klasyfikator, skąd kierowany jest, po uprzednim odwodnieniu, do dalszego przerobu ogniowego. Ścieki powstałe w procesie technologicznym, głównie zawiesina szlamów ołowionośnych zawierająca około 70 % Pb, kierowane są do układu zagęszczania, w którym po zagęszczeniu i filtracji w prasie komorowej, odzyskuje się zawarte w nich szlamy. Szlamy o zawartości około 12 % wilgoci stanowią składnik wsadu w procesie pirometalurgicznym, natomiast wody transportuje się do kompleksu osadników, z którego zawracane są do obiegu zamkniętego zakładu.

W obydwóch zakładach przerób ogniowy wsadu ołowionośnego realizowany jest w taki sam sposób w piecach: obrotowo-wahadłowych i obrotowo – uchylnych. Wsadem do pieców, oprócz frakcji ołowionośnej z procesu rozdrabniania złomu akumulatorowego są również inne materiały (koncentraty, pyły zwrotne) i odpady zawierające ołów.

Poszczególne surowce wsadowe wraz z dodatkami technologicznymi (koksik, złom żelaza i soda) w ilości zgodnej z recepturą transportowane są do koryt wsadowych lub kontenerów, za pomocą których wsadowane są do pieca.

Proces przerobu ogniowego wsadu w piecach Doerschla (wahadłowo – obrotowych) składa się z następujących faz:

- załadunek wsadu
- I faza wytopu (odparowanie wilgoci, mieszanie, suszenie) w temperaturze do 600 °C.

- II faza wytopu – redukcja tlenku ołowiu do ołowiu metalicznego i siarczanu(VI) ołowiu do siarczku ołowiu, który redukowany jest dalej do ołowiu metalicznego; w wyniku redukcji powstaje faza żużła, zawierająca siarczki żelaza i sodu, w której rozpuszczają się domieszki tlenków żelaza, krzemu, wapnia i niespalony węgiel. Temperatura II fazy wytopu - 700÷900 °C.
- III faza wytopu,
- spust produktów do kadzi odlewniczej.

Po zakrzepnięciu żużła wyjmuje się go z kadzi, a oddzielony ciekły ołów o temperaturze ok. 400 °C, w zależności od dalszej technologii wylewa się do form odlewniczych lub poddaje rafinacji. Celem rafinacji ołowiu surowego jest oczyszczenie go z niepożądanych domieszek, również metali szlachetnych, stanowiących jego zanieczyszczenie i uzupełnienie innych składników poprawiających jego właściwości.

Proces w piecu wahadłowo-uchylnym charakteryzuje się tym, że następuje dwukrotny spust topu z pieca podczas jednej szarży i przebiega w następujących fazach:

I faza wytopu – mieszanie wsadu, odparowanie wilgoci, suszenie, w temperaturze do 600 °C,

II faza –redukcja związków ołowiu,

III faza – I spust ołowiu (tylko metalicznego ołowiu),

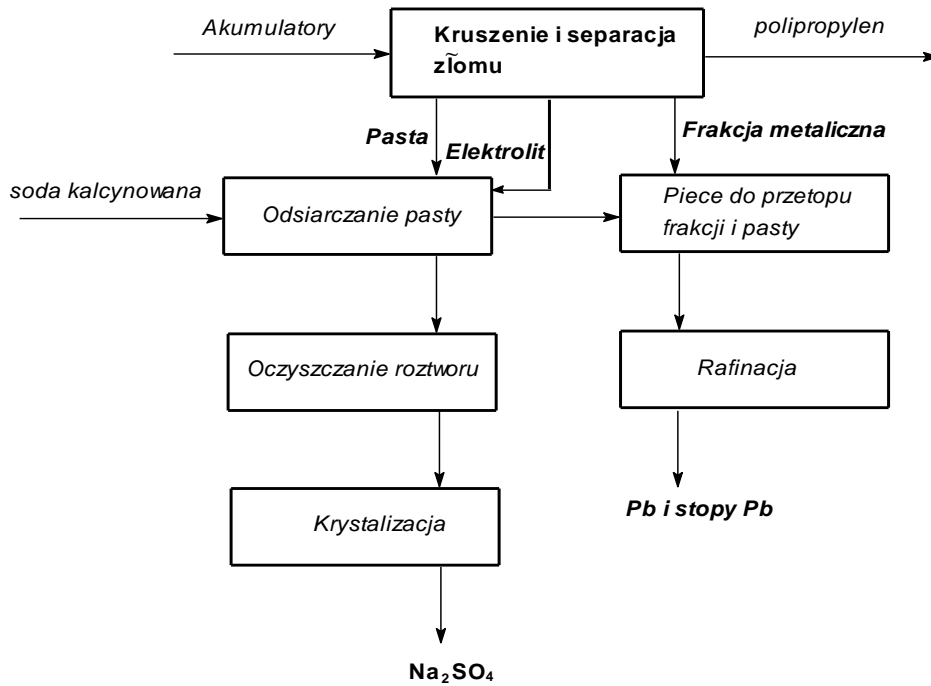
IV faza – druga redukcja,

V faza – II spust – całego topu z pieca.

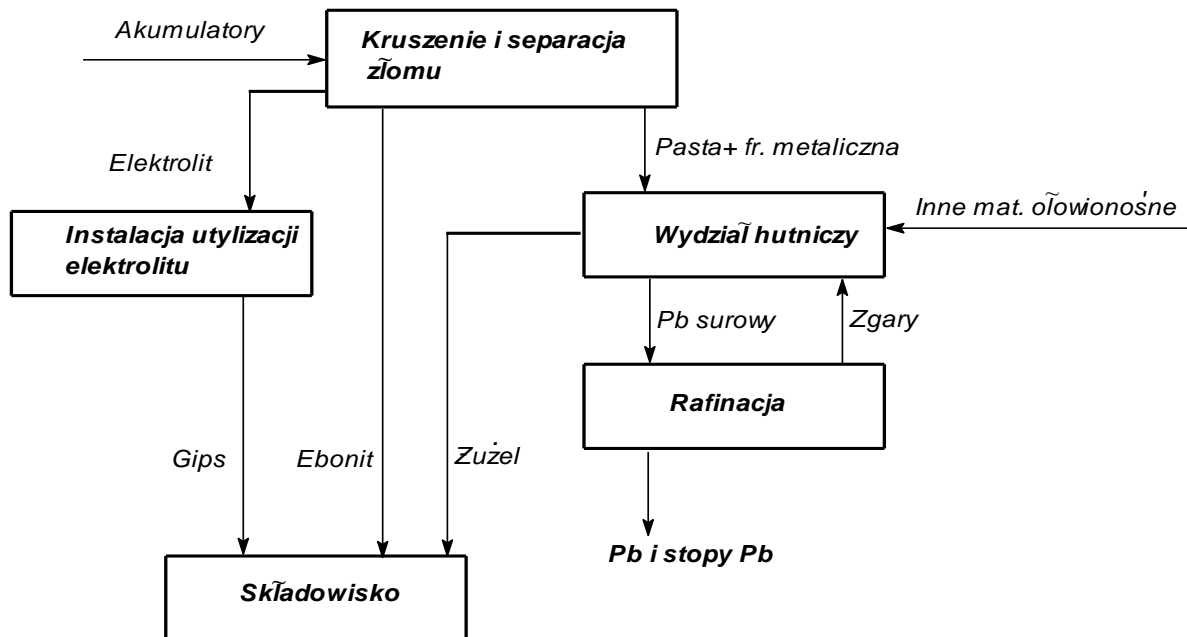
Rafinacja ogniowa obejmuje następujące procesy:

- gromadzenie ołowiu i ściąganie zanieczyszczeń (wtrąceń żużlowych, siarczków i związków międzymetalicznych) z powierzchni – szlikowanie,
- usuwanie miedzi (odmiedziowanie głębokie),
- usuwanie antymonu, cyny i arsenu przez utlenianie tlenem (wstępna rafinacja),
- usuwanie srebra (odsrebrzanie) za pomocą cynku,
- usuwanie cynku (odcynkowanie) przy pomocy NaOH i NaNO₃,
- rafinacja końcowa przy pomocy NaOH i NaNO₃,
- odlewanie ołowiu rafinowanego,
- dodawanie składników stopowych i odlewanie stopów.

Ołów po zakończeniu procesu rafinacji przepompowywany jest do kotła odlewniczego, z którego prowadzony jest proces odlewania ołowiu rafinowanego i stopów. Nagrzany do temperatury 420÷440 °C ołów rafinowany o zawartości 99,98 % Pb w gatunku Pb1 i Pb2 lub jego stopy niskoantymonowe i wapniowe, kierowane są na maszynę odlewniczą, wyposażoną w wodny system chłodzenia form. Gąski ołowiu o masie ok. 35 kg, opuszczając taśmę maszyny są mechanicznie układane w staple o masie około 1 Mg. Staple po uzyskaniu atestu kierowane są do magazynu wyrobów gotowych, z którego następuje ich wysyłka do odbiorcy. Schemat technologii przedstawiono na rysunku 7.2.



Rys. 7.1. Schemat przeróbki złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych z odsiarczaniem sodowym pasty w firmie Baterpol sp.z o.o.



Rys. 7.2. Schemat instalacji przeróbki akumulatorów kwasowo-ołowiowych w firmie Orzeł Biały S.A.

6.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

SPÓŁKA BATERPOL

Uwolnienia do powietrza

Źródłami uwolnień zanieczyszczeń do powietrza z instalacji produkcji ołowiu oraz instalacji do produkcji ołowiu rafinowanego i stopów ołowiu są:

- układ odciągowo- odpylający linii rozdrabniania i segregacji złomów oraz odsiarczania pasty,
- układ odciągowo- odpylający z silosu węgla sodu,
- układy odciągowo- odpylający z pieców obrotowo-uchylnych.

W tablicy 7.3. przedstawiono zanieczyszczenia emitowane z instalacji produkcji ołowiu w spółce „Baterpol”.

Tablica 7.3. Charakterystyka źródeł emisji zanieczyszczeń

Lp	Źródło	Zanieczyszczenia
1	Układ odciągowo- odpylający linii rozdrabniania i segregacji złomów oraz odsiarczania pasty	Pył PM10, Ołów Pb, Kwas siarkowy(VI) Siarkowodór
2	Układ odciągowo- odpylający z silosu węgla sodu	Pył PM10,
3	Układy odciągowo- odpylający z pieców obrotowo-uchylnych	Pył PM10, Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Ditlenek węgla CO ₂ , Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Miedź Cu, Selen Se, Antymon Sb

Źródła uwolnień do wody

W spółce „Baterpol” w instalacji do produkcji ołowiu surowego i instalacji do produkcji ołowiu rafinowanego i stopów ołowiu powstają następujące rodzaje ścieków;

- ścieki kwaśne obejmujące elektrolit z rozbitych akumulatorów i mycia kontenerów
- wody opadowe

Powstające w instalacji ścieki w większości zawracane są do instalacji kruszenia i segregacji złomu akumulatorowego. Poza obręb zakładu transferowane są tylko ścieki socjalno-bytowe.

Transfer odpadów

W spółce „Baterpol” powstają odpady technologiczne takie jak: żużle, zgary, pyły z oczyszczania gazów odlotowych. Zgary i pyły poddawane są w większości odzyskowi na miejscu w instalacji do produkcji ołowiu surowego. Natomiast żużle przekazywane są do dalszego odzysku (poza terenem zakładu). W tabelicy 7.4. podano rodzaje odpadów technologicznych powstających w instalacjach produkcji ołowiu surowego i produkcji ołowiu rafinowanego i stopów ołowiu.

Tablica 7.4. Rodzaje odpadów technologicznych wytwarzanych w spółce Baterpol SA

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Odpady zawierające metale ciężkie	06 04 05	Odpady przekazywane do odzysku lub unieszkodliwiania
2	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej (żużel z wytopu ołowiu)	10 04 01*	Odpady przekazywane do odzysku lub unieszkodliwiania
3	Pyły z gazów odlotowych	10 04 04*.	Zawracane do procesu, stanowią komponent mieszanki wsadowej do pieców do wytopu ołowiu lub przekazywane do odzysku lub unieszkodliwiania
4	Baterie i akumulatory kadmowo-niklowe	16 06 02*.	Odbierane do utylizacji przez firmę posiadającą odpowiednie zezwolenia
5	Selektywnie gromadzony elektrolit z baterii i akumulatorów	16 06 06*.	Odpad przekazywany do odzysku lub unieszkodliwiania
6	Odpady zawierające inne substancje niebezpieczne	16 07 09*	Odpady poddawane odzyskowi w instalacji kruszenia i segregacji złomu
7	Uwodnione odpady ciekłe zawierające inne substancje niebezpieczne	16 10 01*	Odpady przekazywane do odzysku lub unieszkodliwiania
8	Inne okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne (wymurówka pieca i instalacji odprowadzania spalin)	16 11 03*.	Odpady przekazywane do odzysku lub unieszkodliwiania

9	Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne (szlamy z linii oczyszczania elektrolitu) -	19 02 05*	Kierowany do odzysku w instalacji kruszenia i segregacji złomu
Odpady inne niż niebezpieczne			
10	Opakowania z tworzyw sztucznych (jednorazowe opakowania lub folia zabezpieczająca akumulatory podczas transportu)	15 01 02	przekazywane są firmom zajmującym się ich recyklingiem.

ORZEŁ BIAŁY SA

Uwolnienia do powietrza

Uwolnienia do powietrza prowadzone są przez następujące źródła zorganizowane:

- komin - kolektor gazów z procesów rozdrabniania i segregacji złomu akumulatorowego
- odpowietrzania ze zbiornika magazynowego elektrolitu
- emitor głównego układu odprowadzającego gazy technologiczne z przestrzeni roboczej pieców; układ ten odprowadza gazy technologiczne z procesu wytopu ołowiu surowego w piecach,
- emitor układu wentylacyjnego odprowadzający gazy z fazy załadunku, spustu produktów pieca oraz stanowisk podgrzewania kadzi i kruszenia żużła; układ odprowadza gazy z fazy załadunku pieców, spustu produktów oraz stanowisk podgrzewania kadzi i kruszenia żużła
- emitor układu odprowadzającego gazy z przestrzeni roboczej kotłów; układ odprowadza gazy z poszczególnych faz procesu,
- emitor układu odprowadzającego gazy z opalania kotłów rafinacyjnych; odprowadzenie gazów ze spalania gazu ziemnego,
- emitor układu odprowadzającego gazy z maszyny odlewniczej.

W tablicy 7.5. podano charakterystykę zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza z podanych źródeł

Tablica 7.5. Charakterystyka uwolnień ze źródeł instalacji przeróbki akumulatorów kwasowo - ołowiowych - Orzeł Biały SA

Lp	Źródło	Zanieczyszczenia
1	Komin - kolektor gazów z procesów rozdrabniania i segregacji złomu akumulatorowego	Pył PM10, Kwas siarkowy H ₂ SO ₄ , Ołów Pb, Cynk Zn, Antymon Sb,
2	Emitor układu odpowietrzania ze zbiornika magazynowego elektrolitu	Kwas siarkowy H ₂ SO ₄
3	Emitor głównego układu odprowadzającego gazy technologiczne	Pył PM10 Tlenek węgla CO, Di tlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Ditlenek węgla CO ₂ , Ołów Pb, Cynk Zn Cyna Sn, Antymon Sb, Kadm Cd, Żelazo Fe, Chrom Cr, Miedź Cu, Arsen As, Chlorki Cl-, Fluorki F-, Benzen, Węglowodory aromatyczne,
4	Emitor układu wentylacyjnego odprowadzający gazy z fazy załadunku, spustu produktów pieca oraz stanowisk podgrzewania kadzi i kruszenia żużła	Pył PM10 Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Ditlenek węgla CO ₂ , Ołów Pb, Cynk Zn Cyna Sn, Antymon Sb, Kadm Cd, Żelazo Fe, Chrom Cr, Miedź Cu, Arsen As, Chlorki Cl-, Fluorki F-, Benzen, Węglowodory aromatyczne,

5	Emitor układu odprowadzającego gazy z przestrzeni roboczej kotłów	Pył PM10, Ołów Pb, Cynk Zn, Kadm Cd, Żelazo Fe, Chrom Cr, Miedź Cu, Arsen As, Antymon Sb,
6	emitor układu odprowadzającego gazy z opalania kotłów rafinacyjnych	Pył PM10 Tlenek węgla CO, Ditlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Ditlenek węgla CO ₂ ,

Źródła uwolnień do wody

Ze względu na wykorzystanie zamkniętych obiegów wody i ścieków przemysłowych w przypadku instalacji pracującej w zakładzie Orzeł Biały nie występują uwolnienia do wód powierzchniowych.

Uwolnienia do gleb

Odpady powstające w trakcie przeróbki akumulatorów kwasowo-ołowiowych składowane na składowiskach zakładowych. W przypadku zakładu Orzeł Biały istnieją trzy składowiska, na które dostarcza się następujące rodzaje odpadów:

- składowisko odpadów ebonitowych z przerobu złomu akumulatorowego
- składowisko gipsu z neutralizacji elektrolitu
- składowisko żużła hutniczego z wytopu ołowiu (odpad niebezpieczny)

W tablicy 7.6. podano prawdopodobne uwolnienia od gleby ze składowisk odpadów

Tablica 7.6. Prawdopodobne uwolnienia do gleb ze składowisk odpadów

Lp	Źródło	Zanieczyszczenia
1	Składowisko odpadów ebonitowych z przerobu złomu akumulatorowego	Siarczany SO ₄ ²⁻ , Chlorki Cl, Wapń Ca, Mangan Mn, Sód Na, Ołów Pb, Cynk Zn, Kadm Cd, Żelazo Fe, Miedź Cu,

2	Składowisko gipsu z neutralizacji elektrolitu	Siarczany SO ₄ ²⁻ , Ołów Pb, Cynk Zn, Kadm Cd, Miedź Cu,
3	Składowisko żużła hutniczego z wytopu ołowiu (odpad niebezpieczny)	Siarczany SO ₄ ²⁻ , Chlorki Cl, Wapń Ca, Mangan Mn, Sód Na, Ołów Pb, Cynk Zn, Kadm Cd, Żelazo Fe, Miedź Cu, Magnez Mg,

Transfer odpadów

Odpady powstające w instalacji, które nie są zawracane do procesu i składowane na zakładowych składowiskach przekazywane są odbiorcom zewnętrznym. Do tego typu odpadów należą: niektóre zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej, mineralne oleje hydrauliczne, inne oleje silnikowe, lampy fluorescencyjne, stężone uwodnione odpady ciekłe.

W tablicy 7.7. podano wykaz odpadów technologicznych wraz ze sposobem ich zagospodarowania

Tablica 7.7. Wykaz odpadów technologicznych wraz z ich zagospodarowaniem

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej (żużel z wytopu ołowiu)	10 04 01*	Kierowane na składowisko żużła hutniczego
2	Zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej	10 04 02*	Zgary cynkowe, miedziowe, piana Ag są sprzedawane odbiorcom zewnętrznym lub przerabiane w piecach do wytopu ołowiu
3	Pyły z gazów odlotowych	10 04 04*	Zawracane do procesu, stanowią komponent mieszanki wsadowej do pieców do wytopu ołowiu
4	Baterie i akumulatory kadmowo-niklowe	16 06 02*	Odbierane do utylizacji przez firmę posiadającą odpowiednie zezwolenia
5	Selektywnie gromadzony elektrolit z baterii i akumulatorów	16 06 06*	Dostarczany odbiorcom zewnętrznym, w przypadku braku zbytu na w/w produkt jest on unieszkodliwiany za pomocą wapna i składowany w postaci gipsu na składowisku zakładowym w Bytomiu

6	Inne okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne (wymurówka pieca i instalacji odprowadzania spalin)	16 11 03*	Zawracanie do procesu stanowią dodatek do mieszanki wsadowej do pieców do wytopu ołowiu lub przekazywane do uprawnionego odbiorcy.
7	Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne (szlamy z linii oczyszczania elektrolitu) -	19 02 05*	Kierowany do odzysku do Zakładu Hutniczego
8	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych (wytracone w osadnikach szlamy z mycia zakładu)	19 08 13*	Zawracanie do procesu jako dodatek do mieszanki wsadowej do pieców obrotowo-wahadłowych.
Odpady inne niż niebezpieczne			
9	Opakowania z tworzyw sztucznych (jednorazowe opakowania lub folia zabezpieczająca akumulatory podczas transportu)	15 01 02	Przekazywane są firmom zajmującym się ich recyklingiem.
10	Tworzywa sztuczne i guma (tzw. odpad ebonitowy)	19 12 04	Kierowane na składowisko zakładowe
11	Tworzywa sztuczne i guma (tzw. polipropylen łamany)	19 12 04	Kierowane do odzysku – produkcja regranulatu
12	Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów inne niż wymienione w 19 02 05 (gips z neutralizacji elektrolitu)	19 02 06	Kierowany na składowisko gipsu z neutralizacji elektrolitu
13	Złom żelaza z	19 12 02	Przekazywanie jest do najbliższego punktu skupu

	demontażu akumulatorów dostarczonych w tzw. bateriach trakcyjnych (skrzyniach)		surowców wtórnych.
--	--	--	--------------------

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

Spółka Baterpol

W tablicy 7.8. podano bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla instalacji w spółce „Baterpol”.

Tablica 7.8. Zestawienie zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla instalacji w spółce „Baterpol”

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Układ odciągowo- odpylający linii rozdrabniania i segregacji złomów oraz odsiarczania pasty	Ołów i jego związki (jako Pb) Pył zawieszony PM10	200 50 000
2	Układ odciągowo- odpylający z silosu węgla sodu	Pył zawieszony PM10	50 000
3	Układy odciągowo- odpylający z pieców obrotowo-uchyłnych	Cynk i jego związki (jako Zn) Ołów i jego związki (jako Pb) Kadm i jego związki (jako Cd) Miedź i jego związki (jako Cu), Pył zawieszony PM10 Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Ditlenek węgla CO ₂	200 200 10 100 50 000 500 000 150 000 100 000 100 000 000

Orzeł Biały SA

W tabelicy 7.9. podano wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla instalacji w Orzeł Biały SA

Tablica 7.9. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla instalacji w Orzeł Biały SA

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Komin - kolektor gazów z procesów rozdrabniania i segregacji złomu akumulatorowego	Cynk i jego związki (jako Zn) Ołów i jego związki (jako Pb) Pył zawieszony PM10	200 200 50 000
2	Emitor głównego układu odprowadzającego gazy technologiczne z przestrzeni roboczej pieców	Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Miedź i jego związki (jako Cu), Chrom i jego związki (jako Cr) Pył zawieszony PM10 Arsen i jego związki (jako As) Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF) Benzen Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Ditlenek węgla CO ₂	200 200 10 100 100 50 000 20 500 000 150 000 100 000 10 000 5 000 1000 50 100 000 000
3	Emitor układu wentylacyjnego odprowadzający gazy z fazy załadunku, spustu produktów pieca oraz stanowisk podgrzewania kadzi i kruszenia żużla	Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Miedź i jego związki (jako Cu), Chrom i jego związki (jako Cr) Pył zawieszony PM10 Arsen i jego związki (jako As) Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Benzen Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Di tlenek węgla CO ₂	200 200 10 100 100 50 000 20 500 000 150 000 100 000 1 000 50 100 000 000

4	Emitor układu odprowadzającego gazy z przestrzeni roboczej kotłów	Ołów i jego związki (jako Pb),	200
		Cynk i jego związki (jako Zn),	200
		Kadm i jego związki (jako Cd)	10
		Miedź i jego związki (jako Cu),	100
		Chrom i jego związki (jako Cr)	100
		Arsen i jego związki (jako As)	20
		Pył zawieszony PM10	50 000
5	Emitor układu odprowadzającego gazy z opalania kotłów rafinacyjnych	Tlenek węgla CO	500 000
		Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	150 000
		Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	100 000
		Ditlenek węgla CO ₂	100 000 000
		pył zawieszony PM10	50 000

7.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Zgodnie z „Wytycznymi dotyczącymi wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń” dla każdego z zanieczyszczeń zaproponowano metodykę określania wielkości uwolnień objętą wykazem znormalizowanych, uznanych na poziomie międzynarodowym metod pomiaru dla zanieczyszczeń powietrza i wody (dodatek 3). W tablicach 7.10 i 7.11 przedstawiono zalecane metodyki pomiarowe.

Tablica 7.10. Wykaz i charakterystyka metod określania uwolnień do powietrza

Uwolnienia do powietrza				
Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg. załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
24	Cynk i jego związki (jako Zn)			OTH
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	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
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	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
20	Miedź i jego związki (jako Cu)	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
19	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
17	Arsen i jego związki (jako As)	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
2	Tlenek węgla CO,	PN-EN 15058:2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku węgla (CO) -- Metoda referencyjna: spektrometria niedyspersyjna w podczerwieni	PN-EN 15058:2006	CEN/ISO
		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
		PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń	PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO

		składników gazowych techniką absorpcji IR.		
11	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	<p>PN-EN 14791 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku siarki -- Metoda referencyjna</p> <p>PN-ISO 7934 :1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda toronowa z nadtlakiem wodoru i chloranem(VII) baru</p> <p>PN-ISO 7935 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych</p> <p>ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-ISO 6767:1997 Powietrze atmosferyczne -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda pararozanilinowa z czterochlorortęcianem(II) (TCM)</p>	<p>PN-EN 14791 :2006</p> <p>PN-ISO 7934 :1999</p> <p>PN-ISO 7935 :2000</p> <p>ISO 11632 :1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p> <p>PN-ISO 6767:1997</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
8	Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	<p>PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna</p> <p>PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych</p> <p>ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Naphthylethylene diamine photometric method</p>	<p>PN-EN 14792 :2006</p> <p>PN-ISO 10849 :2000</p> <p>ISO 11564:1998</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
86	Pył zawieszony PM10			OTH
72	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>
62	Benzen	PN-EN 13649:2005 Oznaczenie stężenia masowego indywidualnych	PN-EN 13649:2005	CEN/ISO

		gazowych związków organicznych metodą z zastosowaniem węgla aktywnego i desorpcji rozpuszczalnikiem		
3	Ditlenek 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 PN-C-04759-01:1973 Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczanie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata	ISO 12039 :2001	CEN/ISO NRB

Tablica 7.11. Wykaz metod używanych do zgłaszania uwolnień i transferu zanieczyszczeń ze ścieków

Transfer ze ścieków				
Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg. załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis	kod metody
20	Miedź i jej związki (jako Cu)	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
23	ołów i jego związki (jako Pb),	PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 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

18	Kadm i jego związki (jako Cd)	<p>PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	<p>PN-EN ISO 5961 :2001</p> <p>PN-ISO 8288:2002</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
79	Chlorki (jako ogólny Cl)	<p>PN-EN ISO 10304-1 :2009 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych</p> <p>PN-EN ISO 10304-2:1996 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 2: Oznaczanie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach</p> <p>PN-EN ISO 10304-4:1999 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 4: Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych</p> <p>PN-EN ISO 15682:2001 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną</p> <p>PN ISO 9297:1994 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)</p>	<p>PN-EN ISO 10304-1 :2009</p> <p>PN-EN ISO 10304-2:1996</p> <p>PN-EN ISO 10304-4:1999</p> <p>PN-EN ISO 15682:2001</p> <p>PN ISO 9297:1994</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>

12	Całkowity azot	<p>PN-EN 12260:2003 Jakość wody - Oznaczanie azotu - Oznaczanie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu</p> <p>PN-EN ISO 11905-1:1998 Jakość wody -- Oznaczanie azotu -- Część 1: Metoda mineralizacji nadtlendwusiarczanem</p> <p>PN-ISO 5664:2002 Jakość wody -- Oznaczanie azotu amonowego -- Metoda destylacyjna z miareczkowaniem,</p> <p>PN-EN 26777: 1999 Jakość wody -- Oznaczanie azotynów -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej</p> <p>PN EN 25663: 2001 Jakość wody -- Oznaczanie azotu Kjeldahla -- Metoda po mineralizacji z selenem</p> <p>PN-C-04576-08: 1982 Woda i ścieki -- Badania zawartości związków azotu -- Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji</p>	<p>PN-EN 12260:2003</p> <p>PN-EN ISO 11905-1:1998</p> <p>PN-ISO 5664:2002</p> <p>PN-EN 26777: 1999</p> <p>PN EN 25663: 2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>NRB</p>
13	Całkowity fosfor	<p>PN-EN ISO 15681-1:2004 Jakość wody -- Oznaczanie ortofosforanów i fosforu ogólnego metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) -- Część 1: Metoda przepływowej analizy wstrzykowej (CFA)</p> <p>PN-EN ISO 15681-2:2004 Jakość wody -- Oznaczanie ortofosforanów i fosforu ogólnego metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) -- Część 2: Metoda ciągłej analizy przepływowej (CFA)</p> <p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie:</p> <p>PN-EN ISO 6878 Jakość wody -- Oznaczanie fosforu -- Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu</p>	<p>PN-EN ISO 15681-1:2004</p> <p>PN-EN ISO 15681-2:2004</p> <p>PN-EN ISO 11885:2009</p> <p>PN-EN ISO 6878</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>

W tablicach 7.12 i 7.13 podano wykazy transferów odpadów technologicznych charakterystycznych dla instalacji produkcji ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych

Tablica 7.12. Transfer odpadów innych niż niebezpieczne poza miejsce powstawania odpadów

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie	M/C	Zastosowana metoda
1	Tworzywa sztuczne i guma	19 12 04	Składowanie	M	ważenie
2	Gips z neutralizacji elektrolitu	19 02 06	Składowanie	C	

Tablica 7.13. Transfer odpadów niebezpiecznych poza miejsce powstawania odpadów

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	zastosowana metoda
1	Żużel z wytopu ołowiu	10 04 01*	Składowanie	M	ważenie

8. Produkcja surowego tlenku cynku z surowców wtórnych technologią pieca przewałowego

8.1. Opis technologii

Pyły stalownicze i szlamy cynkonośne przerabiane są w tzw. procesie przewałowym (Waeltz'a) w piecach obrotowych z dodatkiem topnika – kamienia wapiennego i reduktora (koks lub antracyt) celem uzyskania koncentratu cynkowo-ołowiowego. Pyły stalownicze zawierają: Zn 15-35%; Fe 20-38%; Pb 2-6%; Cl 1-4%; SiO₂ 1-6%; CaO 1-12%. Proces przewałowy polega na oddzieleniu metali nieżelaznych od innych składników wsadu na drodze redukcji tlenkowych związków chemicznych z warstwy wsadu, a następnie na utlenianiu ich par ponad warstwą wsadu.

Podstawowymi materiałami wsadowymi w procesie przewałowym są odpady zawierające cynk. Obecnie największą ilość przetwarzanych odpadów stanowią: pyły z elektrostalowni, szlamy z elektrolizy cynku oraz szlamy z oczyszczalni ścieków przemysłowych. Jako reduktor stosuje się antracyt lub koksik, który dodawany jest do pieca w ilości 35 – 45 % w stosunku do masy suchej wsadu cynkonośnego. Mieszanekę wsadową przygotowuje się w namiarowni wsadu, skąd transportuje się ją podajnikami taśmowymi do przypieczowych zbiorników wsadowych, skąd mieszanekę podawana jest poprzez rynnę wsadową do pieców przewałowych. Dozowanie wsadu odbywa się w sposób automatyczny i ciągły. Piece opalane są dodatkowo palnikami gazowymi. Wewnątrz pieca materiał ulega różnorodnym przemianom fizykochemicznym, z których najistotniejsze z metalurgicznego punktu widzenia są reakcje redukcji i utleniania par cynku zachodzące w temperaturach 1100 – 1250°C. Produkt tych reakcji (tlenek cynku), unoszony jest w strumieniu gazów technologicznych, a następnie wyłapywany w filtrach workowych w postaci pyłu (koncentratu cynkowo-ołowiowego). Z lejów zbiorczych odpylni odbierany jest on transportem pneumatycznym do zbiorników magazynowych. W zależności od wymagań odbiorców koncentrat cynku może być produkowany w postaci pylistej (pakowany w pojemniki typu big – bag), bądź też granulowany w mieszalniku bębnowym. Proces przewałowy umożliwia odzysk cynku z wydajnością do 95 %.

W przypadku odzysku odpadów cynkonośnych zawierających dodatkowo siarkę gazy technologiczne po schłodzeniu i odpyleniu przetłaczane są wentylatorami do węzła odsiarczania, a następnie po usunięciu kwaśnych zanieczyszczeń gazowych – przez dwustopniowy odkraplacz – do wyrzutni kominowej. Jako sorbent SO₂ stosowany jest mielony węgiel wapnia. Instalacja odsiarczania spalin charakteryzuje się sprawnością powyżej 98%.

8.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Uwolnienia do powietrza

W trakcie przetwarzania w procesie metalurgicznym (Waeltza) odpadów zawierających cynk następuje emisja zanieczyszczeń do powietrza. Głównymi zanieczyszczeniami gazowymi są: ditlenek siarki, ditlenek węgla, chlor, tlenki azotu oraz fluor. W gazach emitowanych do atmosfery występują pyły zawierające związki cynku, ołowiu, kadmu i arsenu.

Źródła uwolnień do atmosfery wraz z ich charakterystyka podano w tablicy 8.1.

Tablica 8.1. Charakterystyka źródeł emisji zanieczyszczeń

Lp	Źródło	Zanieczyszczenia
1	Piec przewałowy	Pył PM10, Tlenek węgla CO, Dytlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Dytlenek węgla CO ₂ , Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Miedź Cu, Arsen As, Żelazo Fe Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl), Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF), Benzen, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
2	Instalacja odsiarczania gazów	Pył PM10, Tlenek węgla CO, Dytlenek siarki SO ₂ , Tlenki azotu NO _x , Dytlenek węgla CO ₂ , Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl), Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF),
3	Odpylanie przesypów namiarowni	Pył PM10, Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Miedź Cu, Arsen As, Żelazo Fe Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl), Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF),

4	Odpylanie zbiornika pyłów stalowniczych	Pył PM10, Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Miedź Cu, Arsen As, Żelazo Fe Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl), Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF),
5	Odpylanie zbiornika reduktor	Pył PM10
6	Odpylanie zbiornika kamienia wapiennego	Pył PM10
7	Odpylanie zbiornika koncentratu cynku	Pył PM10, Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Miedź Cu, Arsen As, Żelazo Fe Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl), Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF),
8	Odpylanie granulatora koncentratu cynku	Pył PM10, Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Miedź Cu, Arsen As, Żelazo Fe Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl), Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF),

Transfer ścieków

Ścieki przemysłowe w całości odprowadzane są, na podstawie stosownej umowy do sieci kanalizacyjnej Zakładów Górniczo – Hutniczych „Bolesław” S.A. Ścieki te charakteryzuje się następującymi parametrami:

Cynk - 86,2 mg/l

Ołów < 0,01 mg/l

Kadm - 0,123 mg/l

Transfer odpadów

Generalnie źródłami powstawania odpadów technologicznych są:

- wysokotemperaturowe odzyskiwanie metali nieżelaznych w piecach obrotowych, w wyniku którego powstają żużle,
- odsiarczanie mokre gazów odlotowych z pieców przewałowych, w wyniku którego powstaje gips syntetyczny,

W tabelicy 8.2. podano wykaz odpadów technologicznych wraz ze sposobem ich zagospodarowania. Tablica 8.3. zawiera informacje o transferze odpadów technologicznych.

Tablica 8.2. Wykaz odpadów technologicznych powstających w produkcji tlenku cynku z surowców wtórnych - technologia pieca przewałowego

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
<i>Odpady inne niż niebezpieczne</i>			
1	Żużle granulowane z pieców szybowych i pieców obrotowych,	10 05 80	przekazywany jest odbiorcom zewnętrznym do odzysku.
2	Inne nie wymienione odpady - odpady z odsiarczania mokrego gazów odlotowych z pieców przewałowych,	10 05 99	przekazywany jest odbiorcom zewnętrznym do odzysku.

Tablica 8.3. Transfer odpadów innych niż niebezpieczne poza miejsce powstawania odpadów

Lp.	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Operacja zagospodarowania odpadów	M/C	Zastosowana metoda
1	Żużle granulowane z pieców szybowych i pieców obrotowych,	10 05 80	odzysk	M	ważenie
2	Inne nie wymienione odpady - odpady z odsiarczania mokrego gazów odlotowych z pieców przewałowych	10 05 99	odzysk	M	ważenie

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

W tabelicy 8.4. podano wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza, natomiast w tabelicy 8.5. zamieszczono bilans transferu zanieczyszczeń zawartych w ściekach.

Tablica 8.4. Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Proces przetwórczy	Pył zawieszony PM10 Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Ditlenek węgla CO ₂ Fluor i jego związki nieorganiczne(jako HF) Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Arsen i jego związki (jako As) Miedź i jej związki (jako Cu) Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Benzen* Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne*	50 000 100 000 500 000 150 000 100 000 000 5000 200 200 10 20 100 10 000 1000 50

*- brak danych potwierdzających uwolnienie do powietrza z instalacji

Tablica 8.5. Bilans zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania dla transferów zanieczyszczeń ze ścieków

Lp.	Zanieczyszczenie	Wartość progowa dla uwolnień, kg/rok
1	Cynk i jego związki (jako Zn)	100
2	Ołów i jego związki (jako Pb)	20
3	Kadm i jego związki (jako Cd)	5

8.4. Identyfikacja i charakterystyka metod określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

W tablicach 8.6. i 8.7. przedstawiono charakterystyki metod stosowanych do określania wielkości uwolnień i transferów. W punktach, w których nie można zmierzyć stężenia substancji ze względów technologicznych zaleca się określenie na podstawie oszacowania.

Tablica 8.6. Identyfikacja i charakterystyka metod określania wielkości uwolnień do powietrza

Uwolnienia do powietrza				
Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
24	cynk i jego związki (jako Zn),			OTH
23	ołów i jego związki (jako Pb),	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
18	kadm i jego związki (jako Cd),	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
17	arsen i jego związki (jako As),	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
20	miedź i jej związki (jako Cu)	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
2	tlenek węgla CO,	PN-EN 15058:2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku węgla (CO) -- Metoda referencyjna: spektrometria niedispersyjna w podczerwieni ISO 12039:2001 Stationary source emissions -- Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen -- Performance characteristics and calibration of automated measuring systems PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.	PN-EN 15058:2006 ISO 12039:2001 PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO CEN/ISO CEN/ISO
11	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 nadtlakiem wodoru i chloranem(VII) baru	PN-EN 14791 :2006 PN-ISO 7934 :1999	CEN/ISO CEN/ISO

		<p>PN-ISO 7935 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych</p> <p>ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-ISO 6767:1997 Powietrze atmosferyczne -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda pararozanilinowa z czterochlorortęcianem(II) (TCM)</p>	<p>PN-ISO 7935 :2000</p> <p>ISO 11632 :1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p> <p>PN-ISO 6767:1997</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
8	tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	<p>PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna</p> <p>PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych</p> <p>ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Naphthylethylene diamine photometric method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-Z-04009-05:1990 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości azotu i jego związków. Oznaczenie tlenku, dwutlenku i sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja)</p>	<p>PN-EN 14792 :2006</p> <p>PN-ISO 10849 :2000</p> <p>ISO 11564:1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>NRB</p>
84	fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF)			OTH
80	chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl)	PN-EN 1911:2003 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl.	PN-EN 1911:2003	CEN/ISO
86	pył zawieszony PM10			OTH
72	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>

62	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
3	ditlenek 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 PN-C-04759-01:1973 Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczanie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata	ISO 12039 :2001	CEN/ISO NRB

Tablica 8.7. Wykaz metod używanych do zgłaszania uwolnień i transferów zanieczyszczeń ze ścieków

Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg. załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
24	Cynk i jego związki (jako Zn)	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
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 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
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej	PN-EN ISO 5961 :2001	CEN/ISO
		PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi,	PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO

		cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 15586 :2005	Jakość wody – Oznaczenie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej	PN-EN ISO 15586 :2005	CEN/ISO
--	--	--	--	-----------------------	---------

9. Produkcja aluminium i stopów aluminium z materiałów odpadowych

9.1. Opis technologii

Cechą charakterystyczną dla wytwarzania aluminium z materiałów odpadowych jest duża różnorodność surowców. Są to głównie puszkę po napojach, folie, wyroby wyciskane, złomy ze zbiórki, wióry i inne odpady z obróbki skrawaniem, poużytkowe wyroby walcowane i odlewy oraz odpady własne. Ponadto odzyskuje się metal z żużli solnych i zgarów. Różnorodność materiałów wsadowych sprawia, że do procesu wnoszona jest duża ilość zanieczyszczeń, zarówno metalicznych, jak i organicznych (powłoki lakiernicze, farby, oleje, smary itp.). Produkcja aluminium z materiałów odpadowych obejmuje następujące etapy technologiczne:

- przygotowanie wsadu. Procesy przygotowania polegają m.in. na suszeniu (np. wiórów), mieleniu lub innym przygotowaniu metodami mechanicznymi, oraz wzbogacaniu zgarów, czy żużli solnych.

- termiczne usuwanie powłok. Bardzo ważnym etapem recyklingu zwłaszcza drobnych, cienkościennych złomów i odpadów jest proces termicznego usuwania powłok lakierowych i zanieczyszczeń organicznych. Duże zróżnicowanie w zawartości substancji organicznych powłok może powodować zaburzenia w procesie spalania w przypadku niektórych pieców, co skutkuje emisją znacznych ilości gazów, zawierających resztkowe związki organiczne. Powłoki mogą również znacznie zmniejszyć szybkość wytapiania. Usuwanie oleju i niektórych powłok wykonuje się w specjalnie zaprojektowanych piecach. W większości przypadków stosowane są piece obrotowe o niskich temperaturach do odparowania oleju i wody, temperatura procesu waha się w zakresie 480- 550 °C.

- topienie materiałów. Systemy do topienia złomów drobnokawałkowych typu: puszka, wióry, folia można podzielić na: systemy wyposażone w piece indukcyjne tyglowe, systemy wyposażone w piece wannowe z systemami mieszania. Proces topienia prowadzony jest pod pokryciem z soli. Ilość odpadów wytwarzana w procesie jest zależna od czystości materiałów wsadowych, obecności innych metali i substancji organicznych.

Obecnie stosuje się dwie metody recyklingu lakierowanych opakowań aluminiowych. Pierwsza metoda polega na:

- strzępieniu puszek w wysokoobrotowych rozdrabniaczach do postaci płatkowej o nieregularnym kształcie i wymiarach boków od 10 do 50 mm,
- przesiewaniu na sitach wstrząsowych lub bębnowych, eliminacja zanieczyszczeń
- separacji magnetycznej materiału,
- topieniu materiału w piecach obrotowych pod warstwą soli pokryciowych.

Druga metoda jest bardziej rozpowszechniona. Polega ona na;

- strzępieniu puszek w wysokoobrotowych rozdrabniaczach do postaci płatkowej o nieregularnym kształcie i wymiarach boków od 10 do 50 mm,
- przesiewaniu na sitach wstrząsowych lub bębnowych, eliminacja zanieczyszczeń
- separacji magnetycznej materiału,
- usuwanie lakierów i innych zanieczyszczeń przez wypalanie w piecach obrotowych lub kontenerowych.

- topieniu odpadów w piecach indukcyjnych tyglowych lub wannowych

9.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Identyfikacja uwolnień zanieczyszczeń do powietrza uzależniona jest w dużej mierze od typu pieca używanego do topienia. W tabelicy 9.1. podano przykładowe zakresy stężeń zanieczyszczeń w emitowanych do atmosfery w zależności od typu pieca.

Tablica 9.1. Stężenie zanieczyszczeń w emitowanych gazach

Stężenie zanieczyszczeń w gazach odlotowych					
Zanieczyszczenie	Suszenie wiórów	Piec indukcyjny	Piec obrotowy	Piec płomienny	Piec trzonowy
Pył, mg/m ³	< 5 - 50	< 1 - 35	1 - 30	0,1 - 35	< 5 - 50
HF, mg/m ³	< 5	0,1 - 5	0,1 - 5	0,1 - 5	< 5
Chlorki, mg/m ³	< 5	1 - 5	< 1 - 5	< 1 - 5	1 - 5
HCl, mg/m ³	3 - 40	0,1 - 40	0,1 - 40	0,4 - 40	30 - 40
SO ₂ , mg/m ³	15 - 530	-	5 - 520	0,5 - 515	10 - 530
NO ₂ , mg/m ³	40 - 420	-	50 - 540	15 - 450	20 - 420
Dioksyny ng/m ³	< 0,1 - 1	< 0,1 - 1	< 0,1 - 1	< 0,1 - 1	< 0,1 - 1
LZO, mg/m ³	10 - 57	-	5 - 90	2 - 55	5 - 57

Uwolnienia do powietrza

Emisje do powietrza związane z wytwarzaniem aluminium z surowców wtórnych mogą dotyczyć następujących substancji:

- pył,
- związki metali,
- lotne związki organiczne LZO,
- PCDD + PCDF (dioksyny i furany),
- tlenek węgla CO,
- ditlenek węgla CO₂,
- tlenki azotu (NO_x)
- ditlenek siarki SO₂,
- chlorki jako HCl,
- fluorki jako HF.

Znaczna część emisji tych substancji wytwarzana jest przez stosowane paliwo i zanieczyszczenia materiału wsadowego. Emisja pyłu i związków metali związana jest z gazami technologicznymi i pochodzi z surowców i materiałów pomocniczych, stosowanych w procesie.

Transfer zanieczyszczeń ze ścieków

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

Transfer odpadów

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

Innym odpadem jest wymurówka pieców, która może być surowcem w procesie odzysku żużli solnych lub składowana. Zużyte elementy filtracyjne są zwykle składowane. W niektórych sytuacjach technologicznych, gdy wodorowęglan sodu jest używany do oczyszczania gazów, osady z filtrów mogą być używane razem z topnikami. W tablicy 9.2. wymieniono główne odpady technologiczne powstające w procesie produkcji aluminium z materiałów odpadowych wraz ze sposobem ich zagospodarowania.

Tablica 9.2. Podstawowe odpady powstające w procesie produkcji aluminium z materiałów odpadowych

Odpad	Pochodzenie	Sposób przerobu
Żużle solne	Topienie w piecu odlotowym	Odzysk poprzez mielenie, roztworzenie i krystalizację. Produkcja substancji do powtórnego użycia – granulatu Al, mieszane sole, tlenek glinu lub inne tlenki.
Pyły z filtra	Oczyszczanie gazów odlotowych	Składowanie po wstępnej obróbce, także podziemne. Częściowo używane razem z żużłami solnymi lub w przemyśle stalowym.
Wymurówka pieca	Piec topliwy	Potencjalnie do użycia razem z zgarami; w przeciwnym przypadku ługowanie + składowanie.

Żużle	Wszystkie piece nie stosujące soli, oczyszczanie hut i odlewni	Topienie w piecach obrotowych, odzysk pelety używane w piecach obrotowych pyliste drosy stosowane w procesie przerobu żużli solnych.
-------	--	--

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

W tabelicy 9.3. przedstawiono listę substancji objętych obowiązkiem raportowania w zakresie PRTR.

Tablica 9.3. Wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla procesu produkcji aluminium z materiałów odpadowych

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	Suszenie	Pył zawieszony PM10 Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Fluor i jego związki nieorganiczne Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Ditlenek węgla CO ₂ Niemetanowe lotne związki organiczne (NMVOC) PCDD+PCDF (jako TEQ)	50 000 10 000 5 000 100 000 500 000 150 000 100 000 000 100 000 0,0001
2	Proces przewalowy	Pył zawieszony PM10 Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Ditlenek węgla CO ₂ Fluor i jego związki nieorganiczne(jako HF) Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl) Benzen Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne PCDD+PCDF (jako TEQ)	50 000 100 000 500 000 150 000 100 000 000 5000 10 000 1000 50 0,0001

9.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Metodyki służące do określania wielkości uwolnień i transferów zostały przedstawione w rozdziale 2 niniejszego opracowania

10. Produkcja cynku metodą hydrometalurgiczną wraz ze spiekaniem koncentratów cynkowych

10.1 Opis technologii

Produkcja cynku metodą hydrometalurgiczną oparta jest w Polsce o przerób koncentratu cynku o średnim składzie: Zn – 55-57%, Pb – 1,6-4,2%, Fe – 4,3-5,5%, Mg – 0,01-0,06%, Ca – 0,01-0,09%. Koncentrat praży się w piecach fluidyzacyjnych wytwarzając „prażonkę” (tlenek cynku), surowiec do operacji ługowania. Gazy technologiczne z pieców fluidyzacyjnych (zawierające od 8 do 12 % SO₂), po przejściu przez kotły odzysknicowe i odpyłone, kierowane są do fabryki kwasu siarkowego wyposażonej w podwójny aparat kontaktowy.

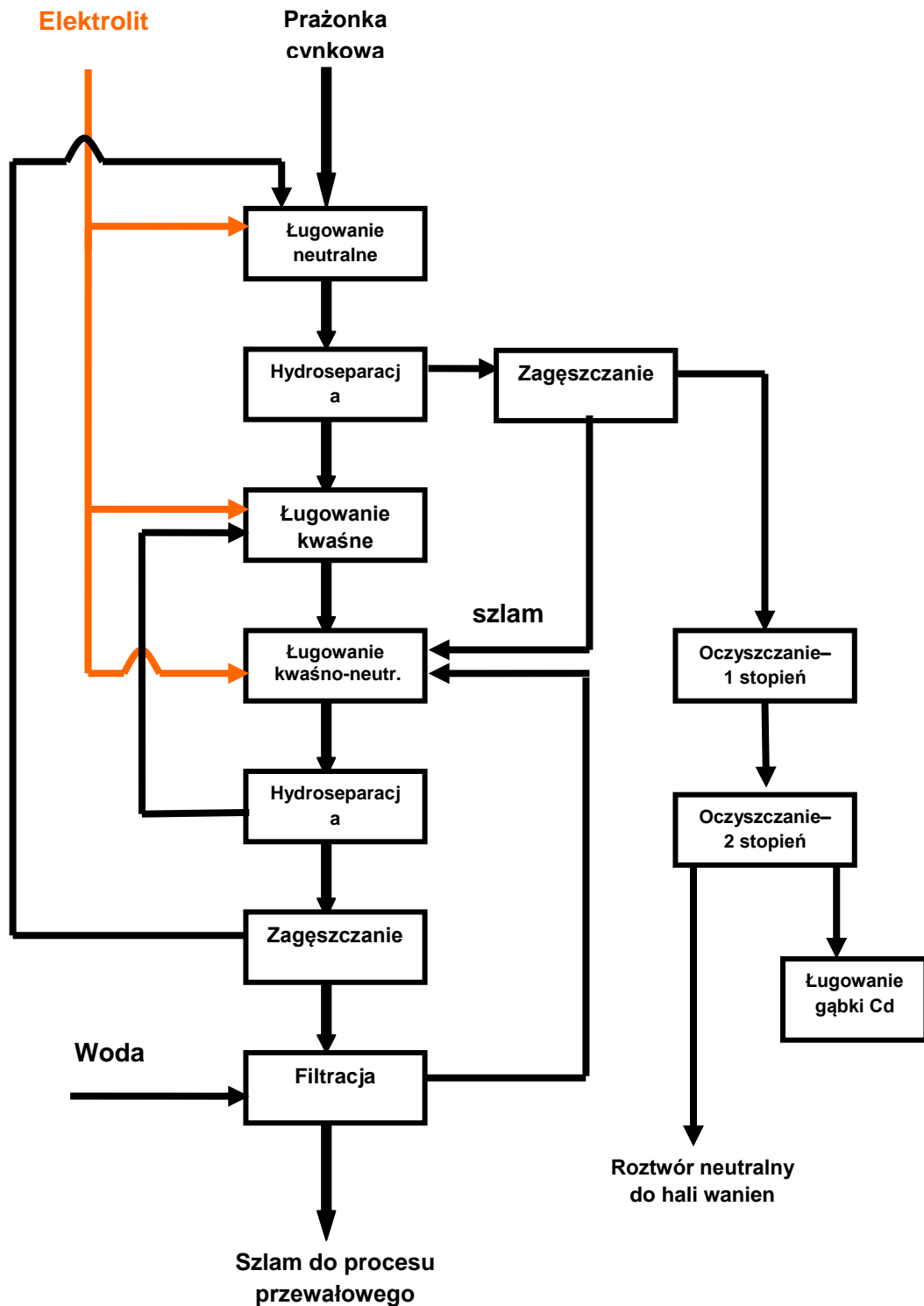
Ługowanie prażonki i oczyszczanie roztworów cynkonośnych prowadzi się zgodnie z ogólnym schematem przedstawionym na rysunku 10.1 Masa szlamów końcowych, kierowanych do procesu przepałowego wynosi 20 - 25% masy prażonki, a ich skład przedstawiono w tabelicy 10.1. Dane te wskazują, że bezpośredni uzysk ługowania cynku osiąga wartość 90 ± 1 %.

Szlamy końcowe przerabiane są w piecach przepałowych. W pracy pieców można wyróżnić umownie trzy strefy: suszenia, reakcji i zaniku reakcji. Wsad stanowi mieszanka szlamu, piasku dodanego w ilości 10% w stosunku do masy wsadu cynkonośnego oraz antracytu stanowiącego 40 % jego masy. Wskutek reakcji chemicznych przebiegających w piecu cynk jest w pierwszym etapie redukowany do formy metalicznej. Pary cynku w etapie drugim utleniane są powietrzem do tlenku cynku.

Tablica 10.1. Skład szlamów końcowych kierowanych do procesu przepałowego

Składnik	Zawartość , %
Zn	17,5 - 19,5
Pb	8,0 - 10,5
Fe	20,0 - 23,0
SiO ₂	1,8 - 2,0
S	8,0 - 9,0
S _{SO4}	5,5 - 6,5
Cd	0,35 - 0,45
As	0,2 - 0,3
Mn	0,4 - 0,6
Cu	0,15 - 0,25
H ₂ O	18,0

Gazy odlotowe z pieca przechodzą w pierw przez komorę pyłową, w której usuwany jest pył o dużych rozmiarach ziaren, następnie komorę chłodzenia powietrznego, w której mieszane są z powietrzem, chłodnicę rurową z wymuszonym przepływem powietrza i filtr workowy. Pyły wytrącone w obu komorach oraz sekcji wlotowej chłodnicy stanowią materiał zawracany do



Rys.10.1. Schemat ługowania prążonki w ZGH "Bolesław"

pieca. Produkt technologii – hutniczy tlenek cynku, nazywany także tlenkiem Waelz’a - odbierany jest z sekcji wylotowej chłodnicy i filtra workowego. Odpylone gazy finalnie oczyszczane są w instalacji do mokrego odsiarczania (‘wet FGD’), w której w wyniku reakcji zawiesiny wodnej kamienia wapiennego z SO₂, w obecności tlenu, powstaje syntetyczny gips. Żużel z pieca zawiera: Zn – 2,6-3,5 %, Pb - 1,0-1,5 %, Fe – 25,0-30,0 %, Cd – 0,004-0,006 %, As – 0,01-0,1 %, SiO₂ – 13,4-14,0 %.

10.2. Identyfikacja i charakterystyka źródeł uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów (niebezpiecznych i innych niż niebezpieczne)

Źródłami uwolnień do powietrza w tym procesie są :

- emitor dla układu gazów technologicznych piece fluidyzacyjne – fabryka kwasu siarkowego,
- podgrzewacze ruchowe aparatów kontaktowych FKS-1 i FKS II,
- emitory gazów technologicznych z pieców indukcyjnych,
- zbiorniki blendy prażonej,
- zbiorniki kwasu siarkowego (produkcja gąbki kadmowej),
- piece indukcyjne,
- chłodnie elektrolitu zwrotnego,
- mieszalnik z roztworem kwasu krezolowego,
- zbiornik roboczy prażonki,
- zbiornik przygotowania roztwór KMnO₄,
- układy odprowadzające gazy z ługowników,
- emitor zbiorczy dla gazów z sedymentatorów i zbiornika buforowego,
- emitory gazów z rozpuszczania wtórnych i odpadowych materiałów cynkonośnych,
- emitor gazów ze zbiorników buforowo-uśredniających do wykwaszania szlamów z pras,
- emitor gazów ze zbiornika buforowego kwasu siarkowego.

Poniżej (tablica 10.2) przedstawiono główne źródła uwolnień oraz prawdopodobne rodzaje emitowanych zanieczyszczeń dla produkcji cynku metodą hydrometalurgiczną wraz ze spiekaniem koncentratów cynkowych.

Tablica 10.2. Charakterystyka źródeł uwolnień do powietrza

Lp	Źródło	Zanieczyszczenia
1	emitor dla układu gazów technologicznych; piece fluidyzacyjne – fabryka kwasu siarkowego	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Ditlenek węgla CO ₂
2	podgrzewacze ruchowe aparatów kontaktowych FKS-1 i FKS II	Pył zawieszony PM10 Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Ditlenek węgla CO ₂
3	emitory gazów technologicznych z pieców indukcyjnych	Pył zawieszony PM10 Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd)

4	zbiorniki blendy prażonej	Pył zawieszony PM10 Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Żelazo Fe
5	zbiorniki kwasu siarkowego (produkcja gąbki kadmowej)	Kwas siarkowy (VI)
6	chłodnie elektrolitu zwrotnego	Kwas siarkowy (VI)
7	mieszalnik z roztworem kwasu krezolowego	Kwas krezolowy
8	zbiornik roboczy prażonki	Pył zawieszony PM10 Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Żelazo Fe
9	zbiornik przygotowania roztwór $KMnO_4$	Pył zawieszony PM10 Mangan Mn
10	układy odprowadzające gazy z ługowników	Pył zawieszony PM10 Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Żelazo Fe Mangan Mn
11	emitor zbiorczy dla gazów z sedymentatorów i zbiornika buforowego	Pył zawieszony PM10 Cynk i jego związki (jako Zn), Mangan Mn
12	emitory gazów z rozpuszczania wtórnych i odpadowych materiałów cynkonośnych	Kwas siarkowy (VI)
13	emitor gazów ze zbiorników buforowo-uśredniających do wykwaszania szlamów z pras	Kwas siarkowy (VI)
14	emitor gazów ze zbiornika buforowego kwasu siarkowego	Kwas siarkowy (VI)

Uwolnienia do wody i gleby oraz transfery zanieczyszczeń

W gospodarce wodno – ściekowej wyróżnia się dwa rodzaje ścieków: socjalno-bytowe i ścieki przemysłowe. Ścieki socjalno – bytowe kierowane są do pierwszego stopnia oczyszczania – oczyszczalni biologicznej. Po ich oczyszczeniu wraz ze ściekami przemysłowymi, wodami opadowymi i z odwodnienia zakładu górniczego kierowane są na drugi stopień oczyszczania tj. oczyszczalni ścieków przemysłowych. Ścieki doprowadzane do oczyszczalni ścieków przemysłowych obejmują: oczyszczone ścieki socjalno-bytowe, podczyszczone ścieki kwaśne, surowe wody przemysłowe, niewykorzystane technologicznie wody kopalniane, wody opadowe. Po oczyszczeniu ścieki wprowadzane są do odbiornika zewnętrznego (poprzez Kanał Zachodni do rzeki Białej Przemszy). W tablicy 10.3 podano charakterystykę zanieczyszczeń wyprowadzanych do odbiornika zewnętrznego.

Tablica 10.3. Charakterystyka zanieczyszczeń uwalnianych do wód powierzchniowych

Lp	Zanieczyszczenie
1	Siarczany
2	Chlorki
3	Ołów
4	Cynk
5	Kadm
6	Rtęć
7	Miedź
8	Arsen
9	Chrom og.
10	Nikiel
11	Wanad
12	Srebro
13	Fenole lotne
14	Tal

Transfer odpadów

W tablicy 10.4. podano wykaz odpadów technologicznych wraz ze sposobem ich zagospodarowania.

Tablica 10.4. Wykaz odpadów technologicznych powstających w trakcie produkcji cynku metodą hydrometalurgiczną wraz ze spiekaniem koncentratów cynkowych

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie
Odpady niebezpieczne			
1	Nadmiarowy elektrolit	11 02 07*	przekazywany jest odbiorcom zewnętrznym do odzysku.
2	Szlamy z hydrometalurgii cynku	11 02 02*	Odpady cynkowe kierowane do przerobu pirometalurgicznego na tlenek cynku w firmie Bolesław Recycling Sp. z o.o. Odpady kadmowe (szlamy) kierowane do odzysku Cd w HC „Miasteczko Śląskie” S.A.
Odpady inne inż. niebezpieczne			
3	Pyły odlewnicze cynku,	10 10 99	Odbiór przez firmę posiadającą odpowiednie zezwolenia – do odzysku
7	Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczanie ścieków przemysłowych	19 08 14	Odpady kierowane do przerobu pirometalurgicznego na tlenek cynku w firmie Bolesław Recycling Sp. z o.o.

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

W tabelicy 10.5 podano wykaz zanieczyszczeń objętych obowiązkiem raportowania w zakresie uwolnień do powietrza dla produkcji cynku metodą hydrometalurgiczną wraz ze spiekaniem koncentratów cynkowych. Natomiast w tabelicy 10.6. zamieszczono listę zanieczyszczeń objętych obowiązkiem zgłaszania w zakresie uwolnień do wody

Tablica 10.5. Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza dla technologii produkcji cynku metodą hydrometalurgiczną wraz ze spiekaniem koncentratów cynkowych

Lp	Źródło uwolnień	Zanieczyszczenia objęte obowiązkiem raportowania	Wartość progowa uwolnień wg , kg/rok
1	emitor dla układu gazów technologicznych; piece fluidyzacyjne – fabryka kwasu siarkowego	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Ditlenek węgla CO ₂	150 000 100 000 000
2	podgrzewacze ruchowe aparatów kontaktowych FKS-1 i FKS II	Pył zawieszony PM10 Tlenek węgla CO Tlenki siarki (SO _x /SO ₂) Tlenki azotu (NO _x /NO ₂) Ditlenek węgla CO ₂	50 000 500 000 150 000 100 000 100 000 000
3	emitory gazów technologicznych z pieców indukcyjnych	Pył zawieszony PM10 Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd)	50 000 200 200 20
4	zbiorniki blendy prażonej	Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Pył zawieszony PM10	200 200 10 50 000
5	zbiornik roboczy prażonki	Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Pył zawieszony PM10	200 200 10 50 000
6	zbiornik przygotowania roztwór KMnO ₄	Pył zawieszony PM10	50 000
7	układy odprowadzające gazy z ługownikó	Ołów i jego związki (jako Pb), Cynk i jego związki (jako Zn), Kadm i jego związki (jako Cd) Pył zawieszony PM10	200 200 10 50 000
8	emitor zbiorczy dla gazów z sedymentatorów i zbiornika buforowego	Cynk i jego związki (jako Zn), Pył zawieszony PM10	200 50 000

Tablica. 10.6. Zanieczyszczenia objętych obowiązkiem raportowania dla uwolnień zanieczyszczeń do wód

Lp	Zanieczyszczenie	Wartość progowa dla uwolnień, kg/rok
1	Cynk i jego związki	100
2	Ołów i jego związki	20
3	Kadm i jego związki	5
4	Chlorki (jako całkowity Cl)	2 000 000
5	Fenole (jako całkowity C)	20
6	Rtęć i jej związki (jako Hg)	1
7	Miedź i jej związki (jako Cu)	50
8	Arsen i jego związki (jako As)	5
9	Chrom i jego związki (jako Cr)	50
10	Nikiel i jego związki (jako Ni)	20

10.4. Identyfikacja i charakterystyka metodyk określania wielkości uwolnień (do powietrza, wody i gleby) oraz transferów zanieczyszczeń zawartych w ściekach i transferów odpadów

Wykazy metodyk pomocnych w określaniu wielkości uwolnień podano poniżej.

Tablica 10.7. Metodyki stosowane do określania wielkości uwolnień

Uwolnienia do powietrza				
Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg. załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
24	cynk i jego związki (jako Zn),			OTH
23	ołów i jego związki (jako Pb),	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
18	kadm i jego związki (jako Cd),	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
17	arsen i jego związki (jako As),	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
2	tlenek węgla CO,	PN-EN 15058:2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku węgla (CO) -- Metoda referencyjna: spektrometria niedyspersyjna w podczerwieni	PN-EN 15058:2006	CEN/ISO
		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
		PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.	PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO

11	tlenki siarki (SO _x /SO ₂),	<p>PN-EN 14791 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenku siarki -- Metoda referencyjna</p> <p>PN-ISO 7934 :1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda toronowa z nadtleniem wodoru i chloranem(VII) baru</p> <p>PN-ISO 7935 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych</p> <p>ISO 11632 :1998 Stationary source emissions -- Determination of mass concentration of sulfur dioxide -- Ion chromatography method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-ISO 6767:1997 Powietrze atmosferyczne -- Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki -- Metoda pararozanilinowa z czterochlorortęcianem(II) (TCM)</p>	<p>PN-EN 14791 :2006</p> <p>PN-ISO 7934 :1999</p> <p>PN-ISO 7935 :2000</p> <p>ISO 11632 :1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p> <p>PN-ISO 6767:1997</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
8	tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	<p>PN-EN 14792 :2006 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) -- Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna</p> <p>PN-ISO 10849 :2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczenie stężenia masowego tlenków azotu -- Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych</p> <p>ISO 11564:1998 Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Naphthylethylene diamine photometric method</p> <p>PN-ISO 10396:2001 Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.</p> <p>PN-Z-04009-05:1990 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości azotu i jego związków. Oznaczenie tlenku, dwutlenku i sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja)</p>	<p>PN-EN 14792 :2006</p> <p>PN-ISO 10849 :2000</p> <p>ISO 11564:1998</p> <p>PN-ISO 10396:2001</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>NRB</p>
86	pył zawieszony PM10			OTH

3	Ditlenek 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
		PN-C-04759-01:1973 Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczenie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata		NRB
		PN-ISO 10396:2001 gazy odlotowe - Metoda automatycznego pomiaru stężeń składników gazowych techniką absorpcji IR.	PN-ISO 10396:2001	CEN/ISO

Tablica 10.8. Wykaz metod używanych do zgłaszania uwolnień i transferu zanieczyszczeń ze ścieków

Zanieczyszczenie		Metoda		
nr wg. załącznika II rozporządzenia 166/2006	nazwa	metoda	opis metody	kod metody
24	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
23	ołów i jego związki (jako Pb),	PN-EN 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	PN-EN 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

18	Kadm i jego związki (jako Cd)	<p>PN-EN ISO 5961 :2001 Jakość wody - Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej</p> <p>PN - EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	<p>PN-EN ISO 5961 :2001</p> <p>PN – EN ISO 11885:2009</p> <p>PN-ISO 8288:2002</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
79	Chlorki (jako ogólny Cl)	<p>PN-EN ISO 10304-1 :2009 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych</p> <p>EN ISO 10304-2:1996 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 2: Oznaczanie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach</p> <p>EN ISO 10304-4:1999 Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 4: Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych</p> <p>EN ISO 15682:2001 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną</p> <p>PN ISO 9297:1994 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)</p>	<p>PN-EN ISO 10304-1 :2009</p> <p>EN ISO 10304-2:1996</p> <p>EN ISO 10304-4:1999</p> <p>EN ISO 15682:2001</p> <p>PN ISO 9297:1994</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
71	Fenole (jako ogólny C)	<p>PN-EN ISO 18857-1:2005 Jakość wody -- Oznaczanie 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 – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoatypiryną po destylacji</p> <p>PN-EN ISO 14402 : 2004 Jakość wody – Oznaczanie 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>

21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-EN 1483:2007 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p> <p>PN-EN 12338 : 2007 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację</p> <p>PN-EN 13506:2001 Jakość wody -- Oznaczanie rtęci metodą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	<p>PN-EN ISO 11885:2009</p> <p>PN-EN 1483:2007</p> <p>PN-EN 12338 : 2007</p> <p>PN-EN 13506:2001</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
20	Miedź i jej związki (jako Cu)	<p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu</p>	<p>PN-EN ISO 11885:2009</p> <p>PN-ISO 8288:2002</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
17	Arsen i jego związki (jako As)	<p>PN-EN ISO 11969 :1999 Jakość wody -- Oznaczanie arsenu -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)</p> <p>PN-EN 26595:1993 Jakość wody -- Oznaczanie arsenu ogólnego - Metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p> <p>PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p>	<p>PN-EN ISO 11969 :1999</p> <p>PN-EN 26595:1993</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005</p> <p>PN-EN ISO 11885:2009</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>
19	Chrom i jego związki (jako Cr)	<p>PN-EN 1233 :1996 Jakość wody -- Oznaczanie chromu -- Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej</p> <p>PN-EN ISO 11885 :2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005 Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej</p>	<p>PN-EN 1233 :1996</p> <p>PN-EN ISO 11885 :2009</p> <p>PN-EN ISO 15586:2005</p>	<p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p> <p>CEN/ISO</p>

22	Nikiel i jego związki (jako Ni)	PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PN-ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu -- Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu	PN-EN ISO 11885:2009 PN-ISO 8288:2002	CEN/ISO CEN/ISO
----	---------------------------------	---	--	------------------------

W tablicach 10.9 i 10.10 przedstawiono wykazy transferów odpadów.

Tablica 10.9. Transfer odpadów technologicznych innych niż niebezpieczne poza miejsce powstawania odpadów

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Zagospodarowanie	M/C	Zastosowana metoda
1	Pyły odlewnicze cynku,	10 10 99	Odbiór przez firmę posiadającą odpowiednie (do odzysku)	M	ważenie
2	Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczanie ścieków przemysłowych	19 08 14	Odpady kierowane do przerobu pirometalurgicznego na tlenek cynku w firmie Bolesław Recycling Sp. z o.o.	M	ważenie

Tablica 10.10. Transfer odpadów niebezpiecznych poza miejsce powstawania odpadów

Lp	Rodzaj odpadu	Kod odpadu	Operacja utylizacji odpadów	M/C	zastosowana metoda
1	Nadmiarowy elektrolit	11 02 07*	przekazywany jest odbiorcom zewnętrznym do odzysku R	M	ważenie
2	Szlamy z hydrometalurgii cynku	11 02 02*	Odpady cynkowe kierowane do przerobu pirometalurgicznego na tlenek cynku w firmie Bolesław Recycling Sp. z o.o. Odpady kadmowe (szlamy) kierowane do odzysku Cd w HC „Miasteczko Śląskie” S.A.	M	ważenie

11. Instrukcja monitorowania uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów, zapewniających ich kompletność, spójność i wiarygodność, zarówno w odniesieniu do emisji zorganizowanej jak i niezorganizowanej oraz wypełniania sprawozdania PRTR.

11.1. Informacje ogólne

Zgodnie z Prawem Ochrony Środowiska Wojewódzcy Inspektorzy Ochrony Środowiska oceniają jakość danych przekazywanych przez prowadzących instalacje do rejestru PRTR pod względem kompletności, spójności i wiarygodności. 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. Obecnie 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 (<http://www.gios.gov.pl/polprtr/faces/index.jsp>). W przypadku braku posiadania podpisu elektronicznego, sprawozdanie PRTR należy złożyć w formie wydruku opatrzonego podpisem do Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska.

Przy pierwszym wypełnianiu sprawozdania należy wybrać zakładkę *Rejestracja*. Login i hasło umożliwiające zalogowanie się i korzystanie z aplikacji zostaną przekazane prowadzącym instalację przez Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska drogą pisemną. Sprawozdanie PRTR składa się w systemie rocznym. Prowadzący instalację ma obowiązek złożenia sprawozdania **do 31 marca roku** następującego po danym roku sprawozdawczym. Wojewódzki Inspektor Ochrony Środowiska sprawdza złożone sprawozdania pod względem kompletności, spójności i wiarygodności, a następnie przekazuje dane do GIOŚ do 30 września roku, w którym złożono sprawozdanie.

W sprawozdaniu PRTR należy podać między innymi współrzędne geograficzne lokalizacji instalacji, obszar dorzecza, kody NACE, kody działalności IPPC oraz kody działalności wg załącznika 1 do rozporządzenia (WE) nr 166/2006. 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. Wielkości uwolnień i transferów wyznacza się na podstawie określonej metodyki. Dane mogą być oparte na pomiarze, obliczeniach lub szacunku. W przypadku pomiarów i obliczeń należy podać także odpowiednią metodę. Wielkości emisji w sprawozdaniu podaje się w kg/rok, zaokrąglone do trzech cyfr znaczących, lecz o tym, czy dane uwolnienie powinno być wykazywane, czyli czy przekracza próg czy też nie, decyduje wynik pierwotny.

11.2. Instrukcja monitorowania uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz odpadów

Jedną z dróg zapewnienia jakości danych zarządzający instalacją może opracować, zatwierdzić i stosować wewnętrzną „Instrukcję monitorowania dla potrzeb PRTR” - procedurę określającą w sposób jednoznaczny zasady pozyskiwania danych raportowanych do PRTR wraz ze sposobami zarządzania i kontroli umożliwiającą zapewnienie odpowiedniej kompletności spójności i wiarygodności danych. W zakładkach, w których wdrożony jest system zapewnienia jakości np. ISO 9001 lub system zarządzania środowiskowego np. EMAS lub ISO 14001,

instrukcja powinna być włączona do tego systemu lub istniejące procedury i instrukcje powinny być rozszerzone o zakres związany ze sprawozdawczością PRTR, określając zasady archiwizacji danych w instrukcji, (należy uwzględnić obowiązek przechowywania danych wejściowych przez okres 5 lat od końca danego roku sprawozdawczego), częstotliwość zbierania danych wejściowych (częstotliwość musi być tak określona, aby zapewnić odpowiedni poziom wiarygodności danych przekazywanych do rejestru PRTR). Poniżej przedstawiono wytyczne dla opracowywania tego typu procedury.

1. Cel instrukcji : Celem instrukcji monitorowania jest: (i) zebranie wszystkich danych dotyczących PRTR w jednym dokumencie, (ii) dostarczenie informacji o stosowanych metodach monitorowania wskazanych substancji, co pozwala na określenie progów emisji z instalacji, (iii) dostarczenie informacji na temat wyznaczonych rocznych emisji w postaci kompletnej listy zanieczyszczeń przekraczających progi.

2. Identyfikacja zanieczyszczeń uwalnianych i transferowanych z instalacji produkcji i obróbki metali na podstawie analizy zanieczyszczeń zamieszczonych w *Załączniku II* rozporządzenia (WE) Nr 166/2006 oraz dodatków 4 i 5 do *Wytycznych dotyczących wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń*. Biorąc pod uwagę, że prowadzący *Instalacje produkcji i obróbki metali* podlegający obowiązkowi sprawozdawczości PRTR podlegają również wymogowi posiadania pozwolenia zintegrowanego, identyfikacja zanieczyszczeń uwalnianych i transferowanych powinna uwzględniać informacje określone w dokumencie BREF.

3. Wybór metody określania ilości uwalnianego lub transferowanego zanieczyszczenia (opartej na pomiarze, obliczeniach, szacowaniu) dla każdej zidentyfikowanego zanieczyszczenia podlegającego uwolnieniu lub transferowi. Opracowując metody służące do określania uwolnień i transferów zanieczyszczeń poza miejsce powstawania należy rozróżniać metody uznane na poziomie międzynarodowym, równoważne oraz inne metody.

4. Wybór sposobu pozyskiwania danych (pomiar – symbol M, obliczenia – symbol C, szacunek – symbol E) oraz określenie zasad monitoringu, częstotliwości zbierania danych (tzw. danych wejściowych) służących do określenia uwolnień i transferów zdefiniowanych przez daną metodę.

5. Określenie zasad archiwizacji danych oraz terminów i sposobów wywiązywania się z obowiązku sprawozdawczego.

W trakcie składania sprawozdania PRTR należy pamiętać:

1. Sumuje się uwalnianie zanieczyszczenia do jednego elementu środowiska naturalnego (powietrza, wody lub gleby) ze wszystkich rodzajów działalności z *Załącznika I* do rozporządzenia (WE) Nr 166/2006 prowadzonych na terenie zakładu;

2. Sumuje się transfery zanieczyszczeń poza zakład ze wszystkich rodzajów działalności z *Załącznika I* do rozporządzenia (WE) Nr 166/2006 prowadzonych na terenie zakładu;

3. Gdy całkowita wartość uwolnienia dla danego zanieczyszczenia jest określana więcej niż jedną metodą (np.: pomiar „M” i obliczenie „C”), w sprawozdaniu podaje się metodę, dla której ilość uwolnienia jest największa;

4. Jeżeli w trakcie obliczenia ilości uwalnianego zanieczyszczenia zastosowano kilka metodyk (np.: dwie metodyki obliczeniowe MAB i OTH) należy podać tę, dla której ilość transferowanego lub uwalnianego zanieczyszczenia jest największa;

5. Określając transfer odpadów prowadzący instalacje podaje czy odpady będą podlegać procesowi odzysku (symbol R), czy unieszkodliwianiu (symbol D). Jeżeli odpad podlega zarówno procesowi odzysku jak i unieszkodliwiania (np.: odpad jest sortowany) należy podać rodzaj operacji (R lub D), do której przeznaczone jest więcej niż 50 % odpadu. W przypadku, gdy nie można ustalić, która operacja ma większy udział należy podać kod D (unieszkodliwianie);

6. W sprawozdaniu wykazać należy każdą substancję, która przed zaokrągleniem przekraczała wartość progową, nawet jeśli po zaokrągleniu wartość progowa nie jest przekroczona.

12. Przykładowe sprawozdanie PRTR

I Sprawozdanie za rok

I.A. 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	

Zakład	
Regon	
Numer	
Miejscowość	
Kod pocztowy	
Poczta	
Województwo	
Powiat	
Gmina	

Szerokość geograficzna	
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 (e)	2.5	Instalacje do produkcji metali nieżelaznych z rudy, koncentratów lub surowców wtórnych przy użyciu procesów metalurgicznych, chemicznych lub elektrolitycznych: do wytopu, w tym stapania metali nieżelaznych, łącznie z produktami odzysku (rafinacja, odlewanie itp.)	1

IV.A. Uwolnienia do powietrza

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	Opis		
2	Tlenek węgla (CO)	M	CEN/ISO	PN-EN 15058:2006	1 060 000,0	0,0
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	M	CEN/ISO	PN-EN 14385:2005	2 500,0	0,0
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	M	CEN/ISO	PN-EN 14385:2005	15,0	0,0
17	Arsen i jego związki (jako As)	M	CEN/ISO	PN-EN 14385:2005	32,0	0,0
84	Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF)	M	OTH	Oznaczanie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej.	5 550,0	0,0

86	Pył zawieszony PM10	M	OTH	Metoda oparta na monitoringu ciągłym pyłu całkowitego oraz na znanych udziałach frakcyjnych PM10 opracowanych przez US EPA	99 000,0	0,0
11	Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	M	CEN/ISO	PN-ISO 10396:2001	175 000,0	0,0
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	M	CEN/ISO	PN-EN 13211:2006	14,0	14,0*

*-przypadkowe uwolnienie wynikające z nietypowego składu surowca do wytopu

IV.B. Uwolnienia do wody

Uwolnienia do wody						
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		
23	Ołów i jego związki (jako Pb)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 15586:2005	22,5	0,0
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	M	CEN/ISO	PN-EN 13506:2001	2,4	0,0
76	Całkowity węgiel organiczny (TO-C) (jako całkowity C lub COD/3)	M	CEN/ISO	PN-EN 1484 :1999	55 000,0	0,0

IV.C Uwolnienia do gleby

Brak uwolnień do gleby

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

Transfer zanieczyszczeń ze ścieków przeznaczonych do oczyszczania poza miejsce powstawania						
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		
23	Ołów i jego związki (jako Pb),	M	CEN/ISO	PN-EN 11885:2009	42,5	0,0
18	Kadm i jego związki (jako Cd)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 5961 :2001	7,5	0,0
18	Chlorki (jako ogólny Cl)	M	CEN/ISO	PN-EN ISO 10304-2:1996	2,5 miliona	0,0

VI.A. Transfer odpadów niebezpiecznych

Proces zagospodarowania odpadów R- odzysk, D- unieszkodliwienie	Masa translowanych 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	320,5	M	WEIGH	ważenie
D	22,0	M	WEIGH	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 translowanych 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	15 200,0	M	WEIGH	ważenie

Autor:

dr hab. inż. Marianna Czaplicka, prof. nadzw. IMN

Dyrektor ds. Naukowych

Dr inż. Andrzej Chmielarz

Dyrektor Instytutu

Prof. dr inż. Zbigniew Śmieszek