

## Zapiranje tehnologij kot dejavnik pokrivanja stroškov za varstvo okolja

Procesi taljenja materialov na osnovi barvnih kovin povzročajo zaradi raznih fizikalnih in kemičnih pojavov v različnih fazah tehnologije številne stranske učinke. Nastajajo plini, pare, prah; sprošča se toplota; nastajajo pretresi in ropot; stranski proizvodi so razni tekoči in trdni odpadki. Vse to se prenaša v okolje in ga onesnažuje.

Ostanki in odpadki predstavljajo vedno tudi izgube v materialni bilanci tehnoloških procesov.

Zaradi težavnih delovnih razmer pod vplivom stranskih učinkov tehnologije so delovna mesta v metalurgiji in predelavi barvnih kovin nepopularna, tako da je ta dejavnost v svoji nekdanji obliki ogrožena.

Podobno je zaostren odnos zaradi nezdravih učinkov emisij iz topilnic na naravno in bivalno človekovo okolje.

Vse to je zahtevalo ukrepanje. Tehnologije smo rekonstruirali, da bi jih tehnološko in ekološko posodobili. Potrebne so bile znatne naložbe v posodobitev tehnološke opremljenosti, dodatno pa še v razne čistilne naprave. Zato pa se zaostrejejo vprašanja gospodarnosti poslovanja, ki je pod vplivom povečanih fiksnih in tekočih stroškov predvsem zaradi delovanja čistilnih naprav.

Pod stroškovnimi pritiski so ponekod ustavljali čistilne naprave, da bi prihranili pri stroških za energijo, vzdrževanje, osebne dohodke in drugo. Zastavljajo se vprašanja:

Ali bo možno z racionaliziranjem tehnologije in drugimi prihranki nadomestiti povečane stroške? Kakšne so rezerve pri izkoriščanju odpadkov in stranskih proizvodov?

Neposrednih vzorov za posnemanje ni. Torej je potrebno ustvarjalno delovanje. V tem prispevku bomo na kratko predstavili naše izkušnje ob nakazanih problemih.

### 1. Tehnologija kot izvor emisij v okolje

*Energetski viri*, ki jih talilnice uporabljajo, vplivajo na emisije v okolja. Pri zgorevanju vseh vrst goriv (trdnih, tekočih in plinastih) nastajajo produkti zgorevanja in poletina, ki sestavljajo dim.

Z uporabo električne energije za taljenje in vzdrževanje litine na temperaturi je možno dim zmanjšati. Vendar izključna uporaba električne energije iz stroškovnih in čisto tehnoloških razlogov ter z vidika razpoložljivosti ni možna v sodobnih obratih.

V zvezi z energijo je pomembna naprava, kjer energijo porabljamo. Od vrste potrošnika je odvisno, koliko toplote se izgubi v neposredno okolje, kjer ta izgubljena toplota obremenjuje okolje – predvsem uporabnike. Zmanjševanje toplotnih izgub pa je važno tudi z vidika stroškov. V tem primeru se ujemata interesa ekološke čistosti in ekonomike dejavnosti.

*Vložni materiali* za taljenje so nasploh trdne snovi, ki okolja ne ogrožajo. Pri taljenju pa posamezni elementi izparevajo, pare se dvigujejo v atmosfero, kjer oksidirajo in nastali oksidi postanejo poletina, ki jo odnaša dim v okolje. Ta pojav je posebno očiten pri bakrovih zlitinah s cinkom. Pri taljenju teh zlitin nastaja neprijeten *bel dim*, ki vsebuje ZnO. Še bolj neprijetno je taljenje bakrovih zlitin s kadmijem, ker Cd zaradi nizkega vrelišča prav tako močno izhlapeva; kadmijevi hlapi so strupeni. Tudi svinec, ki je v bakrovih zlitinah, pri praktičnih temperaturah talin že izpareva in ga najdemo v poletini. Posebni primer pri taljenju bakrovih zlitin je berilij, ker je izrazito strupen. Pri temperaturi litja (okrog 1200 °C) doseže parcialni tlak Be že 1 mbar, zato pride do izparevanja in s tem do nevarnosti zastrupitve osebja v livarni.

Pri talilniških postopkih aluminijastih materialov nastanejo dimi, ki vsebujejo spojine s klorom in fluorom.

Elementi, ki so v vložku za izdelavo litine, pri taljenju delno izparevajo. Izparevanje lahko opredelimo z zakoni termodinamike. Poenostavljeni prikaz izparevanja pa nam dajejo podatki o temperaturi vrelišča in o parnem tlaku sestavin zlitine pri temperaturi litja.

Nekaj podatkov o tem je zbranih v naslednji tabeli:

Element	Tališče °C	Vrelišče °C	Temper. Cu zlitin v li- varstvu °C	Parni tlak pri tempera- turi litja – za nelegir. stanje mbar
1	2	3	4	5
Berilij	1280	2967	1100 do 1200	nad 0,7
Litij	179	1370	1100 do 1200	130 do 330
Cink	419	907	950 do 1150	1013
Fosfor	44	282	1050 do 1250	1013

*Pri talilnih postopkih* je treba ustrezno ukrepati za zagotovitev primerne sestave zlitine, kakovosti litine, odgora kovin idr. Ukrepi so fizikalno-mehanski (filtriranje, vibriranje, evakuiranje). Uporabljajo pa se tudi pomožna talilna sredstva s kemično-fizikalnimi učinki.

Sredstva za obdelavo talin imajo skupno značilnost, da so njihove izparilne karakteristike takšne, da pri uporabi reagirajo z emisijami. Intenzivnost in potek reakcij s tekočo litino povzročata nastanek določenih ostankov, pepelov in žlinder in neposredne emisije zraka. Ti reakcijski produkti so stranski proizvodi taljenja. Odlaganje ostankov – vključno prahov od filtriranja dima – je z vidika ekologije problematično. Pri postopkih obdelave litin skoraj v vseh primerih nastanejo plini, ki kot plinske zmesi s poletino odhajajo v zrak. Dimi zato vsebujejo najrazličnejše produkte zgorevanja, hlapenja, oksidacije in drugih procesov. Snovi so trdne (prah) in plinaste. Z vidika varstva okolja moramo zagotoviti, da ostajajo sestavine dima v dovoljenih mejah. Osnovni podatki o dovoljenih mejah onesnaževanja zraka so zbrani v naslednjih tabelah.

a) Dovoljene koncentracije plinov v delovnih prostorih (MDK vrednosti po JUS):

NO <sub>2</sub>	9 mg/m <sup>3</sup>
NO	30 mg/m <sup>3</sup>
CO	58 mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	10 mg/m <sup>3</sup>

b) Dovoljene koncentracije v zraku (MIK = maksim. imisijske koncentracije po odloku za Slovenijo):

	Povprečje 24 ur (MIKd)	Povprečje 1/2 ure (MIKt)
ZnO	0,2	0,5
Saje, prah pod 10 mikronov	0,15	—
Svinec	0,003	—
Železov oksid	1	—
NO	0,2	0,6
NO <sub>2</sub>	0,1	0,3
HF	0,005	0,02
CL <sub>2</sub>	0,1	0,3
HCl	0,1	0,2
CO	10	30
SO <sub>2</sub>	0,3	
Prah (delci nad 10 mikronov)	za stanov. naselje	6
	za mešana ind. stanov. naselja	10
	za ind. cone	15

c) Dovoljene koncentracije prahu (emisija po odloku za Slovenijo)

Proizvodni agregat	Dovoljene emisijske koncentrac. prahu v ones. plinih pri izstopu v ozračje mg/m <sup>3</sup> n
Naprave za pretaljevanje cinka	200
Pridobivanje in pretaljevanje svinca	150
Topilnica bakra	150
Pretaljevalnica bakr. zlitin	150

## 2. Dejanske emisije dima

Kolikšnesodejanske emisije dima, smo sistematično raziskali za dva tipična talilna agregata med celotnim tehnološkim ciklom izdelave ene šarže litine. Podatki kažejo, da vsebuje dim znatno več prahu, kot je dovoljeno. Zato je potrebno odpraševanje dima.

## Velikost prašnih delcev

nad 20 mikronov	0,2%
5 do 20 mikronov	2,3%
2,5 do 5 mikronov	9,4%
pod 2,5 mikronov	88,1%

### 3. Ukrepi za omejitev emisije

Prizadevanja za omejitev emisije usmerjamo k vsem izvorom emisij, tako da poskušamo urediti bolj čisto osnovno tehnologijo, emisijo dima, ki še ostane, pa zajamemo in očistimo pred izpuščanjem v okolje.

V naši praksi dejansko uporabljamo tako preventivne ukrepe, ki jih vgrajujemo v tehnologijo, kot tudi sanacijo s pomočjo čistilnih naprav.

Osnovna načela ukrepanja:

- izločiti iz uporabe tehnološke agregate s pretirano emisijo v okolje; ti agregati večinoma obremenjujejo tudi mikroklimo v delovnih prostorih;
- izbrane tehnološke agregate za taljenje in litje poenotiti in konstrukcijsko oblikovati tudi z vidika zavarovanja mikroklimo v obratih in emisije v zrak;
- sorodno dejavnost koncentrirati v ustreznih zgradbah v zgoščene koncentracije;
- osnovni layout sorodnih agregatov, ki so izvori emisij, naj bo skupinski ali linijski, kar je osnova za racionalno zbiranje in odvajanje emisij;
- vsak izvor emisije zajeti za odvajanje v ustrezno čistilno napravo,
- emisije očistiti pred izpustom v ozračje v ustreznih čistilnih napravah;
- izbrane čistilne naprave morajo zagotoviti zadovoljive učinke odpraševanja in delovati tako, da stranski učinki ne povzročajo novega onesnaževanja (odplake, energetska ekonomija, hrup, ostanki);
- z zajetjem in odsesavanjem emisij iz delovnih prostorov nastane potreba po sistematičnem dovodu nadomestnega zraka; dovajalni sistem mora zagotoviti kondicioniranje zraka in ustrezne hitrosti v delovnem prorostoru (prepih);
- ostanek iz čistilnih naprav reciklirati v proizvodni proces ali neškodljivo odlagati;
- za hladilne vode urediti poseben zaprt krožni sistem (ki vsebuje pripravo, čiščenje, hlajenje itd.);
- razne izpiralne vode, ki vsebujejo koristne snovi, v krožnem sistemu pripraviti za ponovno uporabo (ker pri tem odpade potreba po nadomeščanju dodatkov in nevtralizaciji odplake);
- prehod na uporabo čistih goriv (mešani naftni plin, zemeljski plin, električna energija).

### 4. Doseženi učinki

V talilnicah, livarnah in brusilnicah smo zgradili več naprav za odpraševanje dima. Za odpraševanje uporabljamo tkaninaste in vodne filtre. Rezultati odpraševanja so dokaj dobri.

Pri galvanizaciji smo v veliki meri »zaprli« procese in jih avtomatizirali.

4.1 Izboljšanje delovnih razmer kažejo podatki iz livarskega obrata bakrovih zlitin. Podatki se nanašajo na koncentracijo prahu v zraku delovnih prostorov:

Delovno mesto	Koncentracija prahu v livarni (mg/m <sup>3</sup> )			
	ZnO	Cu	Pb	Sn
a) Pred sanacijo				
Kokilno litje 12	9,15		0,06	
kokilno litje 6	5,7		0,07	
b) Po sanaciji				
kokilno litje 9	0,95	0,074	0,056	0,03
kokilno litje 5	1,44	0,059	0,038	0,02
plamen tal. peč	0,59	0,085	0,070	0,04
c) MDK (maks. dov. konc.)	5,0	0,1	0,15	2,0

4.2 Emisija dima iz filtrov talilnice in livarne (po uradnih meritvah za obratovalno dovoljenje)

Pri izstopu iz filtrov smo izmerili:

	SO <sub>2</sub>	prah
emisija iz filtra 6	0,1 mg/m <sup>3</sup>	0,16 mg/m <sup>3</sup>
emisija iz filtra 7	16 mg/m <sup>3</sup>	0,20 mg/m <sup>3</sup>

### 4.3 Ugotovitve

Tehnološka posodobitev topilnic bakrovih materialov s paralelno zgraditvijo odpraševalnih naprav je dala ugodne rezultate tudi zaradi ekoloških dosežkov. Meritve onesnaženosti zraka v delovnih prostorih kot tudi emisije in imisije kažejo, da ostaja onesnaževanje zraka pod najvišjo dovoljeno koncentracijo.

To je rezultat ukrepov v 1. fazi.

Tehnologija pa še vedno daje stranske učinke v obliki trdnih odpadkov: filtrski prahovi, žlindre, ostanki. Ti odpadki vsebujejo znatno količino kovin, predvsem cinka in bakra. Filtrski prah pa je razen tega še zelo droben (delci so večinoma manjši od 1 mikrona), voluminozen in ga zaradi tega skoraj ni mogoče skladiščiti, pretovarjati in transportirati.

To so izhodišča ukrepov pri valorizaciji teh odpadkov, ki so bili izvedeni v 2. fazi.

## 5. Predelava in valorizacija žlinder in prahov

### 5.1 Mletje žlindre medi iz indukcijskih talilnih peči

Izdelava zlitin CuZn in livarska predelava v kanalnih in lončnih indukcijskih pečeh je danes zelo popularna in razširjena. Uporaba tovrstnih talilnih peči ima veliko prednosti: uporabnost za vse vrste vložka, dobri izkoristki vložka, energetska ekonomija, majhna potrebna površina za postavitev in obratovanje, enostavna možnost zavarovanja delovnih mest pri pečeh, možnost popolnega zajetja dima idr.

Posnemki oziroma žlindre vsebujejo poleg oksidov in kompleksnih spojin še granule in manjše kose medi ter neraztopljeno železo. Vso žlindro predelamo v posebnem kroglječnem mlinu, ki deluje na principu: mletje z odsesavanjem nastalega prahu, izločanje prahu v filtru; trdni kovinski ostanek v mlinu se po šaržah izprazni in z magnetom izloči železo.

Bilanca mletja žlindre:

- 38% kovinskega koncentrata,
- 6% frakcije, ki vsebuje pretežno Fe,
- 56% filtrskega prahu.

Vse tri frakcije se *ponovno uporabijo*:

- kovinski koncentrat pretalimo s 94% izkoristkom,
- železasti odpadki gre v odpadno železo za jeklarne,
- filtrski prah se proda v topilnico bakra, ki z redukcijo pridobi vsebovani baker; po kemični analizi prah vsebuje: 29,4% Cu, 1,2% Pb, 0,8% Fe, 0,2% Ni, ostanek je pretežno ZnO.

## 5.2 Redukcijska predelava žlindre

Odpadne materiale in deloma žlindre, ki so mešani (med, bron, spajke, druge primesi), pretaljujemo v rotacijskih plamenskih pečeh. Pri tem se kombinira oksidacijsko taljenje z delovanjem aktivnih talil za vezavo primesi. Stranski produkt je steklasta žlindra dokaj raznovrstne sestave, ki vsebuje od 10 do 30% Cu (povprečno okrog 17,5% Cu).

Steklasta žlindra in filtrski prah iz predelave žlindre z mletjem gresta v redukcijsko predelavo v baker. Izkoristek te predelave je odvisen od vsebnosti bakra; pri vsebnosti 17,5% Cu je koristek okrog 84%. To pomeni pridobitev okrog 147,6 kg bakra iz 1 tone žlindre oziroma prahu.

Stroški predelave, za transport in drugi stroški znašajo okrog 2/3 od vrednosti pridobljenega bakra. S čistim dobičkom v višini vrednosti 1/3 pridobljenega bakra se izboljšuje donosnost procesa.

## 5.3 Predelava talilniških filtrskih prahov

Odpraševanje dima smo v našem primeru uresničili po obratih in postopno. Zato imamo več odpraševalnih naprav, ki so urejene tako, da zajema, odvaja in filtrira vsaka svoj del nastalih dimov.

Izločeni prah je zelo fin, saj je 88% delcev manjših od 2,5 mikrona, razen tega pa je prah zelo voluminozen, nasipna teža znaša le okrog 300 kg/m<sup>3</sup>. Prah je zaradi teh značilnosti zelo neprijeten in celo vnetljiv. Zato je bilo treba zagotoviti granuliranje. V ta namen smo naredili preizkuse, da bi ugotovili obnašanje prahu pri tem. Ugotovili smo tehnološke pogoje in se nato odločili za uvedbo granulacije s postopkom peletiranja. Za peletiranje prahu niso potrebna veziva. Dodajamo le okrog 20% vlage.

Značilnosti pelet:

Tlačna trdnost: okrog 10 N/pelet,

Nasipna teža: 1600 kg/m<sup>3</sup>,

Kemična sestava suhe substance: 75% ZnO, 4,5% CuO, 2% SnO<sub>2</sub>, 0,5% FeO, 2,5% PbCl<sub>2</sub>, 2,5% Pb(OH)Cl, 2% SiO<sub>2</sub>, 1,5% NaOH, 4,5% C in 5% drugo.

Pelete s temi značilnostmi je mogoče skladiščiti in transportirati pod normalnimi pogoji.



Za izkoriščanje substanc filtrskega prahu smo izvedli raziskave v dveh smereh: predelavo v cink in predelavo v cinkove soli. Pokazalo se je, da sta možni obe.

Večinoma se predeluje peletna substanca v cink z redukcijo po pirometalurškem (ISP) postopku. Tehnološki izkoristek cinka znaša okrog 70%. Stroški predelave in drugi paralelni stroški znašajo 45% vrednosti pridobljenega cinka.

#### 5.4 Vrednostne razmere

Mletje posnemkov in žlinder iz talilnih peči medenine in recikliranje koncentrata v lastno pretaljevalnico sta postali sestavni del sodobno urejene tehnologije. Količine tovrstne žlindre in možni izkoristki kovine zahtevajo reciklažo.

Manjše talilnice, ki se jim ureditev mletja žlindre zaradi majhnih količin ne izplača, predajajo žlindro v predelavo, kar bistveno izboljša ekonomske rezultate talilnice. S tem lahko pridobijo do 15% kovinske medi od celotne topilniške proizvodnje. Prah, ki nastane pri mletju žlindre, se glede na koncentracijo bakra predela z redukcijo v baker, iz peletiziranega prahu pri odpraševanju dima pa se pridobi cink. Pri tem nastanejo sicer znatni proizvodni in drugi stroški, vendar je ta predelava visoko donosna. Kalkulacije pokažejo, da je možno z dobičkom pri izkoriščanju prahov pokriti vse stroške, ki nastajajo z obratovanjem vseh odpraševalnih naprav in nekaj presežka še ostane.

#### Sklep

V preteklih 10 do 15 letih smo v predelavi barvnih kovin v obravnavani OZD povsem preuredili tehnologijo. Pri tem smo skrbno zajeli vse emisije dima in zagotovili izkoriščanje trdnih odpadkov in prahov. Vhodni materiali so pretežno odpadki barvnih kovin vseh vrst.

V talilniških obratih so zagotovljene normalne delovne razmere. Onesnaževanje zraka se je prenehalo. Ostanke in prahove recikliramo tako, da pridobimo vsebovano nevezano kovino v lastnih obratih, prah pa z redukcijo predelamo v cink oziroma baker.

Z vrednostjo pridobljenega cinka in bakra pokrivamo celotne stroške za delovanje vseh čistilnih in drugih pomožnih naprav. Ob amortizaciji na 10 let še ostane nekaj od dobička. Potrebne ukrepe smo sistematično in postopno pripravljali in izvajali skupaj s številnimi domačimi in tujimi raziskovalnimi, projektantskimi in izvajalskimi organizacijami. *Nova znanja* pri osnovnih tehnologijah predelave barvnih kovin so paralelni proizvod tega razvoja. Nova znanja smo razvili pri raziskovanju problemov, projektiranju sistemov in raznovrstnih naprav. Nastala je domača industrija za izdelavo specializirane opreme za tehnologijo in čistilne naprave.

Pri nadaljnjem razvoju bo kovinskopredelovalna industrija potrebovala kakovostna kovinska gradiva, potrebno bo sočasno in skupaj razvijati nove kovinske materiale in izdelke. To vlogo namenimo metalurgiji in predelavi barvnih kovin, ki je znala obvladati negativne pojave iz preteklih tehnologij. Takšno alternativo predlagamo nasproti tisti, ki pavšalno degradira pridobivanje in predelavo kovin na raven ekološko, energetskego in surovinsko intenzivne in zato za razvoj v Sloveniji a priori neprimerne gospodarske dejavnosti.