

MATERIALEN EN PROCESSEN

Bij Molymet Belgium zijn er momenteel 3 productie-afdelingen te onderscheiden:

- Roostoven-afdeling
- Ferromolybdeen-afdeling (FeMo)
- Purox-afdeling

Naast deze productieafdelingen zijn er nog een aantal ondersteunende installaties:

- Slakkenbehandeling
- Rookgasbehandeling
- Waterzuivering
- Analyse labo
- Staalname afdeling
- Intern vervoer

1: PROCESBESCHRIJVINGEN

1.1 Roostoven-afdeling

In het confidentiële gedeelte van de vergunningsaanvraag worden de processchema's weergegeven. Het schema van de roostoven staat onder 1.1 Roostoven.

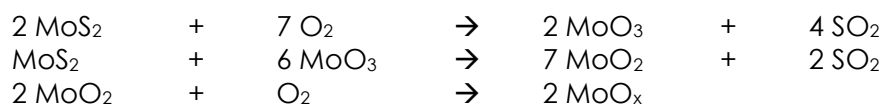
De productie van molybdeenoxide gebeurt door oxidatie van molybdeensulfide (MoS_2). De concentraten die Molymet Belgium inzet bevatten gemiddeld ongeveer 52 % Mo. De opslagsilo's van het molybdeensulfide zijn uitgerust met een stoffilter.

De verbruikte MoS_2 tonnages in 2023 en 2024 worden hieronder weergegeven:

	MoS_2 (ton)
2022	23541
2023	23950

Het proces vindt plaats in een 'multiple-hearth'-oven bij een temperatuur van ongeveer 700 °C (met aardgas als brandstof en een grote overmaat lucht als oxidans). De roostoven is opgebouwd uit verschillende haarden (momenteel 16) om te komen tot een zo volledig mogelijke oxidatie.

De oxidatie van MoS_2 is een exotherme reactie en gebeurt in 3 stappen als volgt:



De derde stap gaat slechts gedeeltelijk door, waardoor als eindproduct molybdeenoxide, of MoO_x , bekomen wordt met x tussen 2 en 3.

Het bekomen geroost molybdeenconcentraat (RMC) is het eindproduct van deze installatie. Het is "technisch molybdeenoxide" en bevat 55 à 64 % Mo. Het eindproduct wordt gemalen en gezeefd tot kleiner dan 4 mm en vervolgens pneumatisch naar opslagsilo's gevoerd.

Van daaruit kan het gebriketteerd, verpakt en verkocht worden of kan het in de FeMo- of Purox-afdeling ingezet worden voor verdere omzetting. Stof dat ontstaat bij de behandeling van het molybdeenoxide wordt op diverse plaatsen afgezogen; de afgezogen lucht passeert door verschillende stoffilters om het stof zo volledig mogelijk te verwijderen alvorens de gezuiverde luchtstroom naar de lucht wordt geëmitteerd.

Tijdens het roosten ontstaat er gas met typisch 1 tot 3,5 vol% zwaveldioxide (SO_2). Dit gas doorloopt verschillende droge en natte zuiveringsstappen in de rookgasbehandelingsinstallatie. Hierdoor wordt de gasstroom volledig gezuiverd alvorens deze naar de lucht wordt geëmitteerd.

Verder komen er geen afvalstromen vrij uit het roostoven proces.

1.2 Rookgasbehandeling

De rookgasbehandelingsinstallatie is gebouwd voor de zuivering van de SO_2 -rijke gassen die de roostoven verlaten. Het gas wordt in verschillende deelstappen gezuiverd alvorens het via de schouw naar de lucht wordt geëmitteerd. We splitsen deze installatie op in twee delen: Lurgi (zuivering van het ruwgas) en Topsoe (omzetting van SO_2 naar zwavelzuur).

Deze afdeling is opgebouwd uit drie deelsecties:

- Koeling en droge ontstopping

Het ruwgas afkomstig uit de molybdeenroostoven wordt afgekoeld en daarna droog ontstoft met cyclonen en elektrofilters. Voor de afkoeling van de gassen wordt een sproeisysteem gebruikt.

- Natte ontstopping (Lurgi)

Het gas afkomstig van de droge sectie wordt in een venturiscrubber gewassen met water. Hierdoor worden chlorides, selenium, fluorides, SO_3 en resten metaalstof afgescheiden en in de effluentstroom verzameld, die dan verder behandeld wordt in de waterzuivering. Er werd in 2024 een tweede Venturi scrubber geplaatst om een redundant systeem te kunnen garanderen en een nog betere zuivering te verkrijgen. De gasstroom wordt na de scrubber ontmist in natte elektrofilters.

- Conversiesectie : SO_2 -verwijdering onder de vorm van zwavelzuur

Deze sectie wordt intern "Topsoe" genoemd naar de constructeur en licentiehouder van de installatie. Het betreft een zwavelzuurproductie volgens het WSA-procédé (Wet Sulphuric Acid).

Het gas afkomstig van Lurgi wordt voorverwarmd in branders (gevoed met aardgas) en in warmtewisselaars tot een temperatuur van ongeveer 400 °C gebracht, die nodig

is voor de katalytische conversie van SO₂ naar SO₃ in reactoren met 4 reactorbedden en interkoeling tussen het 2^{de} en 3^{de} bed. De reactie verloopt exotherm. Er wordt een type katalysator gebruikt met vanadiumoxide als actieve component. In aanwezigheid van de waterdamp wordt daarna door condensatie in een luchtcondensor tot 99% zwavelzuur gevormd.

De installatie is zodanig ontworpen dat bij gelijke capaciteit tot 40 000 Nm³/h gas de gemiddelde en maximale concentratie kan toenemen tot max. 3,5 vol% SO₂ aan de ingang van de reactoren.

Het technisch zwavelzuur wordt als commercieel product verkocht.

Het gereinigde rookgas wordt geëmitteerd naar de atmosfeer via een schoorsteen van ongeveer 140 meter hoogte. Om corrosieproblemen in de schoorsteen te voorkomen wordt desgevallend verwarmde lucht toegevoegd.

1.3 Ferromolybdeen-afdeling

Het processchema van de ferromolybdeen afdeling wordt in het confidentiële gedeelte van de aanvraag weergegeven onder punt 1.2 van de processchema's.

Ferromolybdeen is geen verbinding maar een legering van ijzer en molybdeen. De productie van FeMo gebeurt door het molybdeenoxide te reduceren met Al of Si volgens volgende reacties:



Meestal gebruikt men Si als reductor onder de vorm van FeSi. Op deze wijze wordt ook het ijzer aangevoerd, nodig om het smeltpunt te verlagen. Een andere bron van ijzer die gebruikt wordt zijn walspellen (ijzeroxides). Verder worden nog smeltmiddelen voor de slak toegevoegd (zoals CaO) en eventueel andere Mo-houdende grondstoffen zoals calciummolybdaat. Ter hoogte van de aanvoer van de grondstoffen zijn op verschillende punten afzuigingen voorzien; de afgezogen lucht wordt ontstoff in stoffilters alvorens deze naar de lucht wordt geëmitteerd.

De tonnages verbruikte grondstoffen waren in 2022 en 2023 de volgende:

	RMC (ton)	Al (ton)	FeSi(Mg) (ton)	Walspellen (ton)
2022	7117	531	2901	3405
2023	6385	505	4201	659

Het eindproduct (FeMo) heeft een molybdeen-gehalte tussen 40 en 75 %.

Het FeMo-proces is een batchproces. Het reactiemengsel (mengsel van vaste stoffen) wordt aangemaakt in een menger en in een reactieput gebracht. De reactie wordt geïnitieerd d.m.v. een startmengsel en vervolgens wordt hierover een mobiele afzuigkap geplaatst. De reactie is sterk exotherm. Behalve het initiëren van de reactie is er geen energietoevoer nodig. De met stof beladen luchtstromen worden via de

afzuigkap afgezogen en via een stoffilter in de atmosfeer geëmitteerd. Het bekomen filterstof wordt als Mo-houdende grondstof gecommercialiseerd.

De eigenlijke reactie duurt slechts 5 minuten. Men voert 15 à 40 reacties per dag uit.

Het gevormde ferromolybdeen wordt, door direct contact met kanaalwater, gekoeld en van zijn slak gescheiden. Het verontreinigde water wordt naar de waterzuivering geleid. Het bekomen ferromolybdeen wordt gebroken, gezeefd, verpakt en opgeslagen. Daartoe zijn er 2 breekinstallaties beschikbaar: beide bevinden zich in de brekerij in de ferromolybdeeninstallatie zelf. De breekinstallaties zijn elk voorzien van een stofafzuiging en een stoffilter.

De slakken (SiO_2 , Al_2O_3) worden afgevoerd naar de slakkenbehandeling. Daar worden ze behandeld voor gebruik als granulaat in de bouwsector.

Er komen verder geen afvalstromen vrij uit het ferromolybdeen proces.

1.4 Slakkenbehandeling – Granulaatproductie

In het confidentiële gedeelte van de vergunningsaanvraag worden de processchema's weergegeven. Het schema van de slakkenbehandeling staat onder 1.4 Slakkenbehandeling.

De slakken afkomstig van de Ferromolybdeen-afdeling worden behandeld tot bruikbaar granulaat. De primaire- en secundaire breking vinden plaats in mobiele brekers.

De slakken ondergaan in hoofdzaak volgende bewerkingen:

- Primaire breking d.m.v. mobiele breek- en zeefinstallatie
- Secundaire breking d.m.v. mobiele breek- en zeefinstallatie
- Wassen en demetalisatie in een zogenaamde jig-installatie (densimetrische scheiding). Regelmatig wordt een deel van het gebruikte water gespuid naar de waterzuivering. Het afgescheiden metaal wordt gerecupereerd.
- Tertiaire breking d.m.v. een mobiele breek- en zeefinstallatie, zodat verschillende fracties bekomen worden van granulaat met een bepaalde korrelgrootte. Dit is noodzakelijk om het granulaat te kunnen aanbieden aan de bouwsector. Er worden fracties gaande van fijn (ter vervanging van zand) tot grof (ter vervanging van grind, ...) aangeboden.

Indien nodig geacht, worden de slakken een tweede maal in de jig gedemetaliseerd en kan op de zandfractie nog een bijkomende demetalisatie uitgevoerd worden d.m.v. spiralen.

1.5 Purox afdeling

In het confidentiële gedeelte van de vergunningsaanvraag worden de processchema's weergegeven. Het schema van de Purox staat onder 1.3 Purox.

Als grondstof voor het Purox proces wordt RMC uit de roostoven gebruikt. Aangezien het Purox proces in de afgelopen jaren enkel in campagnes heeft gewerkt, was het grondstoffenverbruik beperkt.

De MoO₃-afdeling kan opgedeeld worden in 4 eenheden:

- Wassing van RMC en concentraten in water

MoO₃ wordt geproduceerd uit Molybdeensulfide (MoS₂), geroost, EG-nummer 289-178-0, (synoniem: RMC, roasted molybdenum concentrate). Voor het overgrote deel is de grondstof afkomstig van de eigen roostoven, maar daarnaast kan ook RMC worden aangevoerd van derden als grondstof voor de productie van zuiver molybdeentrioxide (MoO₃) of ammoniumdimolybdaat (ADM).

Ook kunnen concentraten worden gewassen in de eerste stap. Het doel hiervan is het verwijderen van bepaalde elementen alvorens deze verder worden ingezet.

- Oplossen RMC/concentraten

Het gewassen product wordt daarna opgelost in een NH₄OH oplossing van 8 %.

Uit de oplossing worden de onzuiverheden verwijderd, eerst door precipitatie van de metaalsulfiden. Dan volgt een doorgedreven filtratie in verschillende stappen en een behandeling van de oplossing met ionenwisselaars, zodat alle onoplosbare onzuiverheden zoveel mogelijk worden verwijderd.

- Kristallisatie

Daarna wordt in de kristallisatie stap ammoniumdimolybdaat of ADM (vb. (NH₄)₂Mo₂O₇) gevormd.

Het geproduceerde ADM wordt afgescheiden door centrifugatie en kan ingezet worden in de calcinatie voor de productie van zuiver MoO₃.

- **Calcinatie**

MoO₃ wordt geproduceerd door de volledige thermische ontbinding van het ADM. De thermische ontbinding van ADM begint bij 375°C. Industriële calcinerings Temperaturen zijn tussen 400-550°C. De calciner is een toestel vergelijkbaar met een droger die werkt bij een temperatuur die niet alleen water vervluchtigt om het materiaal te drogen, maar ook ammoniak zal vervluchtigen.



Na homogenisatie van het MoO₃ in buffertanks wordt dit afgevuld in vaten of bigbags en verkocht aan de klanten.

Het zuiver MoO_3 (Pure oxide, gecalcineerd), EINECS 215-204-7/CAS 1313-27-5, bevat 98-100% MoO_3 , en lage concentraties van W en K als onzuiverheden.

De gasstroom met ammoniak wordt afgekoeld en behandeld om het ammoniumhydroxide te recupereren.

Ter ondersteuning van de Purox installatie zijn verder nog volgende installaties aanwezig:

- Stoomketel (gevoed met kanaalwater na reversed osmose)
- Koeltoren met kanaalwater
- Waterbehandeling voor Mo recuperatie (afvalwater afkomstig van warm water wassing en van de filtratie van de NH_4OH /RMC oplossing).
- Afgasbehandeling van
 - a. Stofhoudende afgassen (lossing RMC, 2 afvulpunten voor afvulling van MoO_3 /ADM)
 - b. NH_3 / NH_4OH houdend afgas (afgas afkomstig van kristallisatie, calcinatie, adem/verladingsverliezen van NH_4OH opslagtanks)
 - c. HCl houdend afgas (afgas afkomstig van Mo recuperatie in waterbehandeling)

Labo, controlezaal, bureau

1.6 MoNa/CaMo

In de effluent afdeling kan molybdeenoxide (MoO_3) worden samengebracht met natriumhydroxide (NaOH) waarbij natriummolybdaat en water worden gevormd. Dit proces wordt slechts op bestelling uitgevoerd en is dus eerder uitzonderlijk.