

**вопросы, которые в соответствии с  
Конвенцией необходимо решить  
Конференции Сторон на ее первом  
совещании**

**Плавильные и прокаливающие  
процессы, применяемые при  
производстве цветных металлов  
(свинца, меди и производимого  
промышленным способом золота,  
как указано в приложении D к  
Конвенции)**

## **Плавильные и прокаливающие процессы, применяемые при производстве цветных металлов (свинца, меди и производимого промышленным способом золота, как указано в приложении D к Конвенции)**

### **Подгруппа цветных металлов, производимых плавкой (медь, золото, свинец и цинк)**

#### **Руководящие принципы НИМ/НПД**

##### Резюме

Основной целью процесса плавки является преобразование металлических концентратов из их природного состояния в чистые металлы; следовательно, плавка является одной из форм экстракционной металлургии. Обычно металлы находятся в природе в виде оксидов, сульфидов или карбонатов, а для их плавки требуется химическая реакция в присутствии восстанавливающего агента, высвобождающего сам металл. Ртуть в следовых количествах встречается почти почти во всех видах металлургического сырья и в результате тепловой обработки может высвободиться в атмосферу.

Производство металлов в целом и цветных металлов в частности является крупным источником антропогенных выбросов ртути, на который, согласно оценкам, приходится около 10 процентов глобального объема выбросов. Признано, что эта оценка связана со значительной неопределенностью и что для регулирования ртути на уровне конкретной станции необходимы будут привязанные к данной местности данные.

В настоящей главе даны рекомендации по вариантам контроля выбросов ртути в секторе производства цветных металлов (в частности, меди, цинка, свинца и производимого промышленным образом золота, как это указано в Конвенции). Данный текст представляет собой предназначенное для Сторон Минаматской конвенции руководство по выявлению наилучших имеющихся методов (НИМ) и наилучших видов природоохранной деятельности (НПД), цель которого - предоставить Сторонам возможность выполнять свои обязательства по Конвенции.

Это руководство относится только к выбросам вследствие плавильных и прокаливающих процессов, применяемых при производстве упомянутых выше цветных металлов. Процессы, отличающиеся от плавки и обжига, например гидрометаллургические процессы, могут также приводить к выбросам ртути, однако они не указаны в приложении D к Конвенции. Следовательно, эти процессы в настоящем руководстве не рассматриваются.

Вторичная выплавка металлов в секторе цветной металлургии обычно приводит к выбросу незначительных объемов ртути, так как в процессе рециркуляции этих металлов в качестве сырья используются металлолом и дросты. Исключением можно считать вторичную выплавку электронных отходов, однако методы, используемые для сокращения выбросов при вторичной выплавке, вряд ли существенно отличаются от методов, применяемых при первичной выплавке.

В данной главе содержится обзор процессов, необходимых для производства металлов, которые рассматриваются в руководстве (медь, цинк, свинец и промышленное золото). В ней описаны технологии контроля, включая как технологии, разработанные специально для контроля за выбросами ртути, так и технологии контроля других загрязнителей, которые могут обеспечивать побочную выгоду в плане сокращения выбросов ртути. Описаны новые технологии и приведены указания в отношении НИМ и НПД. Также представлена информация о мониторинге, относящаяся конкретно к сектору цветных металлов.

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Описание технологии .....</b>	<b>8</b>
2.1	Этапы процесса производства свинца .....	8
2.1.1	Предварительная обработка концентрата .....	8
2.1.2	Плавка .....	9
2.1.3	Рафинирование.....	9
2.1.4	Предприятие по производству серной кислоты .....	9
2.2	Этапы процесса производства цинка .....	11
2.2.1	Смешивание, прокаливание и возврат пылеуноса .....	11
2.2.2	Газоочистка .....	11
2.2.3	Предприятие по производству серной кислоты .....	13
2.2.4	Выщелачивание .....	13
2.3	Этапы процесса производства меди .....	13
2.3.1	Сушка концентрата.....	13
2.3.2	Прокаливание .....	14
2.3.3	Плавка .....	14
2.3.4	Конвертирование .....	14
2.3.5	Рафинирование и литье.....	14
2.3.6	Очистка шлака .....	14
2.3.7	Установка по производству серной кислоты .....	14
2.4	Этапы процесса производства золота .....	16
2.4.1	Прокаливание .....	17
2.4.2	Выщелачивание .....	17
2.4.3	Разделение и регенерация.....	17
2.4.4	Рафинирование.....	17
2.4.5	Печь .....	17
<b>3</b>	<b>Методы контроля выбросов.....</b>	<b>20</b>
3.1	Процесс «Болиден-Норцинк».....	20
3.1.1	Описание.....	20
3.1.2	Применимость .....	22
3.1.3	Продуктивность .....	22
3.1.4	Межсредовое воздействие .....	22
3.1.5	Стоимость установки и эксплуатации .....	22
3.2	Селеновый фильтр.....	22
3.2.1	Описание.....	22
3.2.2	Применимость .....	23

3.2.3	Оценка эффективности .....	23
3.2.4	Стоимость установки и эксплуатации .....	24
3.2.5	Межсредовое воздействие .....	24
3.3	Активированный уголь .....	24
3.3.1	Описание.....	24
3.3.2	Применимость .....	25
3.3.3	Оценка эффективности .....	25
3.3.4	Стоимость установки и эксплуатации .....	25
3.3.5	Побочное удаление.....	26
3.3.6	Межсредовое воздействие .....	26
3.4	Процесс с фильтром «Дова» (пемзовый фильтр с покрытием из сульфида свинца (II)) .....	26
3.5	Процесс «Джеррит».....	26
3.5.1	Описание.....	26
3.5.2	Применимость .....	27
3.5.3	Продуктивность .....	27
3.5.4	Межсредовое воздействие .....	27
3.5.5	Стоимость установки и эксплуатации .....	27
3.6	Побочное удаление ртути с использованием стандартных технологий технологий борьбы с загрязнением воздуха и кислотных установок .....	28
3.6.1	Технологии борьбы с загрязнением .....	28
3.6.2	Сочетание газоочистителя и установки по производству кислоты.....	28
<b>4</b>	<b>Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности .....</b>	<b>31</b>
4.1	Общий обзор НИМ .....	31
4.1.1	Некоторые другие соображения о выборе методов контроля ртути для процессов плавки и прокаливания в секторе цветной металлургии .....	34
4.2	Наилучшие виды природоохранной деятельности .....	37
4.2.1	Системы экологического регулирования .....	37
4.2.2	Смешивание сырья для ограничения выбросов ртути.....	37
4.2.3	Выбросы ртути в воздух .....	38
4.2.4	Контроль твердых частиц.....	38
4.2.5	Экологически обоснованное регулирование и удаление отходов из систем контроля загрязнения воздуха .....	38
<b>5</b>	<b>Мониторинг ртути в процессах плавки и рафинирования, применяемых при производстве цветных металлов .....</b>	<b>39</b>
5.1	Методы прямого измерения .....	39
5.1.1	Отбор проб с использованием импинжера.....	39
5.1.2	Сорбционные ловушки и системы мониторинга на основе сорбционной ловушки.....	39
5.1.3	Системы непрерывного мониторинга выбросов .....	39

5.2	Методы непрямого измерения .....	40
5.2.1	Массовый баланс .....	40
5.2.2	Системы прогностического мониторинга выбросов.....	40
5.2.3	Коэффициенты выбросов .....	40
<b>6</b>	<b>Литература .....</b>	<b>41</b>



# 1 Введение

Ртуть присутствует в качестве следового элемента почти во всех видах металлургического сырья, поэтому ее термическая обработка и другие плавильные операции могут приводить к ее высвобождению в атмосферу. Основной целью процесса плавки является преобразование металлов из их природного состояния (в котором они находятся в рудах) в чистые металлы; следовательно, плавка является одной из форм экстракционной металлургии. Обычно металлы находятся в природе в виде оксидов, сульфидов или карбонатов, а для их плавки требуется химическая реакция в присутствии восстанавливающего агента, высвобождающего сам металл.

В докладе ЮНЕП 2013 года о глобальной оценке ртути (АМАР/ЮНЕП 2013) представлен реестр выбросов за 2010 года, который основан на в целом аналогичном реестре 2005 года, представленном в докладе ЮНЕП 2008 года (АМАР/ЮНЕП 2008), однако содержит ряд значительных отличий по нескольким ключевым секторам. Данные в обоих реестрах указывают, что производство металлов в целом и цветных металлов в частности является крупным антропогенным источником выбросов ртути, на который, согласно оценкам, приходится около 10 процентов глобального объема выбросов. Признано, что эта оценка связана со значительной неопределенностью и что для регулирования ртути на уровне конкретной станции необходимы будут привязанные к данной местности данные.

В настоящем руководящем документе рассматриваются варианты контроля выбросов ртути в секторе производства цветных металлов (в частности, меди, цинка, свинца и производимого промышленным образом золота, как это указано в Конвенции). Данный текст представляет собой предназначенное для Сторон Минаматской конвенции руководство по выявлению наилучших имеющихся методов (НИМ) и наилучших видов природоохранной деятельности (НПД), цель которого - предоставить Сторонам возможность выполнять свои обязательства по Конвенции.

Это руководство относится только к выбросам вследствие плавильных и прокаливающих процессов, применяемых при производстве упомянутых выше цветных металлов. Процессы, отличающиеся от плавки и обжига, например гидрометаллургические процессы, могут также приводить к выбросам ртути, однако они не указаны в приложении D к Конвенции. Поэтому данные процессы в настоящем руководстве не рассматриваются.

Вторичная выплавка металлов приводит к выбросу незначительных объемов ртути, так как в процессе рециркуляции этих металлов в качестве сырья используются металлолом и окалина. Единственным случаем, когда высвобождаются небольшие количества ртути, является утилизация цинковых аккумуляторов, которые содержат следовые количества этого элемента. Учитывая требования Конвенции в отношении продуктов (содержатся в статье 4, а разрешенное содержание ртути в серебряно-цинковых таблеточных аккумуляторах указано в приложении A), ожидается также существенное уменьшение содержания ртути в аккумуляторах.

Это подтверждается имеющимися данными о выбросах ртути с предприятий вторичной выплавки. Так, в 2010 году Агентство по охране окружающей среды Соединенных Штатов Америки потребовало провести проверку выбросов ртути на нескольких американских предприятиях по вторичной выплавке свинца и установило, что примерно в 70 процентов случаев объем выбросов был ниже предела обнаружения.

В некоторых случаях вторичная выплавка электронных материалов может приводить к значительным выбросам ртути. Тем не менее, в таких случаях для сокращения выбросов обычно применяется активированный уголь, поэтому в настоящем руководстве вторичная выплавка отдельно не рассматривается.

## 2 Описание технологии

Состав операций плавки и прокаливания зависит от местных условий и характерных особенностей обрабатываемых руд или концентратов; часто такие операции состоят из множества этапов. В настоящем разделе представлено общее краткое описание соответствующих процессов плавки и прокаливания для получения свинца, цинка, меди и промышленного золота.

Первым этапом обработки руды свинца, цинка и меди является производство концентратов. Часто концентраты проходят первоначальную обработку с использованием высокотемпературного прокаливания, спекания или плавки. Под воздействием высокой температуры ртуть будет испаряться и, соответственно, присутствовать в отходящем газе.

В этом газе ртуть будет адсорбироваться на частицы или появляться в виде растворимых ртутных соединений (например, хлорида ртути (II)), а также будет присутствовать в виде элементарной ртути. Окисленной формы ртути обычно удаляются скрубберами и мокрыми электростатическими пылеуловителями (ЭСП). Связанная с частицами окисленная ртуть удаляется рукавными фильтрами. Однако элементарная ртуть проходит сквозь все перечисленные стандартные газоочистные устройства. Поэтому может потребоваться второй этап удаления ртути, чтобы (если она присутствует в руде) снизить ее концентрацию до приемлемого уровня. Соответствующие варианты представлены в разделе 3.

Элементарная ртуть не поддается эффективному удалению из газового потока обычной температуры путем очистки одной лишь водой по причине ее низкой растворимости в воде. Одним из вариантов в таком случае является адсорбция ртути на сорбенты, такие как активированный уголь. Другая возможность заключается в окислении ртути тем или иным образом, чтобы на следующих этапах ее можно было собрать в виде раствора или твердого соединения.

Если обработке подвергается сульфидное сырье, то газ будет содержать двуокись серы, которая обычно используется для производства серной кислоты. Для производства серной кислоты, которая отвечает коммерческим стандартам, обязательным, в зависимости от предполагаемого конечного назначения кислоты, является низкое содержание в ней ртути.

Применение методов сокращения выбросов ртути в ходе плавки и прокаливания для производства цветных металлов может также приводить к образованию ртутьсодержащих материалов. Одним из примеров такой продукции является каломель (хлорид ртути(I)), образующаяся при обработке сырья по технологии «Болиден-Норцинк» (см. раздел 0). Настоящее руководство не распространяется на регулирование этих материалов, однако согласно статье 11 Конвенции они должны храниться или удаляться экологически безопасным образом в качестве отходов.

Ртуть может также присутствовать в сточных водах, образующихся в ходе этих процессов; в этом случае также требуются аналогичные методы хранения или регулирования. Сточные воды из различных цехов предприятия обычно проходят очистку в целях удаления вредных элементов, таких как тяжелые металлы, остаточные масла или остатки химических реагентов. Ртуть часто осаждается в виде крайне малорастворимого сульфида ртути, который затем удаляется путем декантирования и фильтрации. Полученный в результате шлам водоочистных сооружений хранится надлежащим образом в виде отходов. Шлам, содержащий ртуть, должен регулироваться экологически безопасным способом с соблюдением других соответствующих статей Конвенции.

### 2.1 Этапы процесса производства свинца

Процесс первичного производства свинца состоит из трех основных этапов: предварительной обработки концентрата; спекания или плавки; и рафинирования. Схематическое изображение процесса представлено на Рисунок . Ртуть высвобождается главным образом в процессе спекания и плавки, и для сведения к минимуму выбросов из последних труб должно быть обеспечено ее улавливание.

#### 2.1.1 Предварительная обработка концентрата

На стадии предварительной обработки концентрата путем смешивания различных концентратов свинца формируется однородное сырье для плавки. Смешивание концентрата обеспечивает более равномерное содержание металлов в сырье и уменьшает объем включений, которые могут помешать процессу, вызвать экологические проблемы или проблемы с качеством продукции. Во время смешивания могут добавляться другие виды сырья, такие как флюсы или твердые частицы, рекуперированные на этапах технологической цепи, следующих за устройствами контроля загрязнения. В зависимости от спецификации процесса возможна сушка смешанных концентратов свинца для уменьшения содержания влаги. Возможны также определенные выбросы ртути - в газообразном виде или в виде твердых частиц — во время сушки.



### **2.1.2 Плавка**

Имеется две основных технологии плавки свинцовых концентратов. Традиционный процесс включает первый обжиг смешанных свинцовых концентратов для удаления серы и образования оксида свинца. Затем полученный при обжиге оксид свинца подается в шахтную печь, где с использованием кокса он восстанавливается до черного свинца.

Второй, более современный процесс - это прямая плавка свинцовых концентратов, известная также как взвешенная плавка. При прямой плавке окисление и восстановление свинца производится внутри одной печи. Тепло, исходящее при окислении серы в концентрате, приводит к продолжению реакции восстановления и образования черного свинца с использованием угля. По сравнению с процессом обжига и доменной плавки при прямой плавке задействуется меньшее количество энергии и в атмосферу выделяется меньше выбросов в связи с более совершенной герметизацией и более эффективным захватом отходящего газа.

Формирующийся при обжиге или прямой плавке отходящий газ содержит твердые частицы, диоксид серы, ртуть и другие примеси. До образования серной кислоты отходящий газ должен направляться на очистку.

### **2.1.3 Рафинирование**

Черновой свинец рафинируется, проходя через несколько стадий пирометаллургической обработки, на которых производится удаление других металлов и примесей. На этапе шлакования черновой свинец охлаждается в котле до формирования окалины на его поверхности. Окалина, содержащая оксид свинца и другие металлы, счищается и обрабатывается в другом месте в целях рекуперации металлов. Затем проводится дальнейшее рафинирование черного свинца с добавлением на разных этапах различных реагентов, позволяющих удалить примеси определенных металлов. Полученный в итоге чистый свинец отливается в нужные формы или смешивается с другими металлами для получения сплавов. Имеется и другой подход, предусматривающий рафинирование свинца с использованием метода электрорафинирования с получением чистого свинца на катодах. Значительных выбросов ртути во время рафинирования не ожидается.

### **2.1.4 Предприятие по производству серной кислоты**

Отходящие с плавильных или обжиговых предприятий газы проходят обработку в целях удаления твердых частиц и большинства металлов, в том числе ртути, с использованием устройств газоочистки, таких как скрубберы и ЭСП. Если в газе по-прежнему содержится значительное количество ртути, то он проходит через стадию, на которой этот элемент удаляется в виде отходов. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

После удаления ртути в газе сохраняется высокая концентрация диоксида серы, который обычно преобразуется в серную кислоту на предприятии по ее производству. Вся ртуть, не удаленная ранее, в этом случае перейдет в получаемую кислоту. Тем не менее, для коммерческих сортов, как правило, концентрация ртути в кислоте не должна превышать 1 чм, поэтому необходимы эффективные меры удаления ртути на этапах до производства кислоты. Выбросы из последних труб будут содержать следовые концентрации ртути.

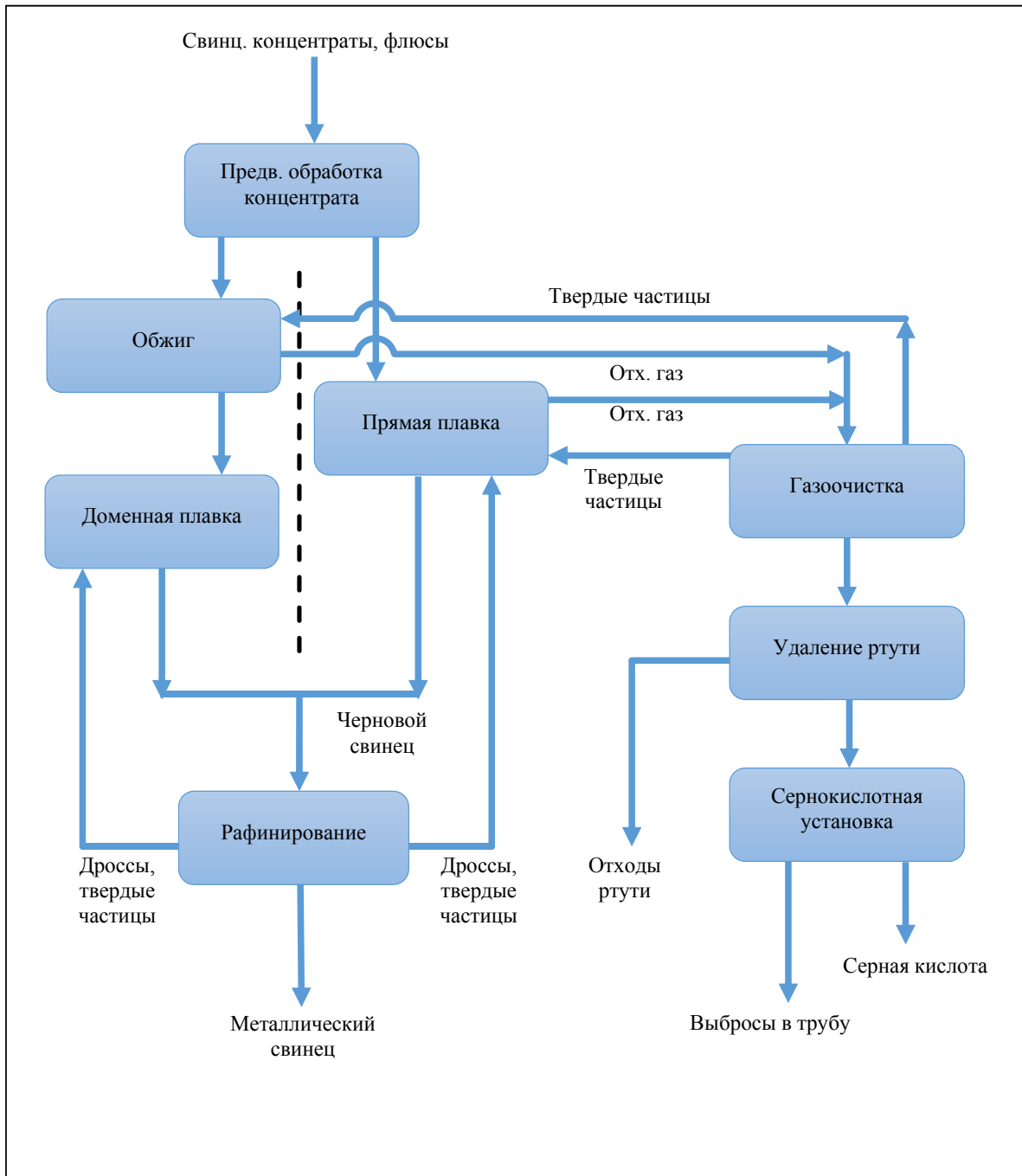


Рисунок 1. Процессы первичного производства свинца

## 2.2 Этапы процесса производства цинка

Процесс первичного производства цинка состоит из пяти основных этапов: смешивание концентрата; прокаливание или обжиг и плавка; выщелачивание и очистка; электровыделение; и плавление и легирование. Схематическое изображение процесса представлено на Рисунок . Ртуть высвобождается главным образом в процессе прокаливания, и для сведения к минимуму выбросов из последних труб должно быть обеспечено ее улавливание.

### 2.2.1 Смешивание, прокаливание и возврат пылеуноса

Схематическое изображение этапов процесса производства цинка представлено на Рисунок . По причинам коммерческого и материально-технического характера каждый завод по рафинированию цинка приобретает цинковые концентраты, добытые на нескольких различных шахтах. Содержание ртути в каждой шахте может варьироваться от 1 до 200 чнм, однако может достигать и 1000 чнм. Залогом беспрепятственного, экологически обоснованного и эффективного осуществления операций по производству цинка является обеспечение подачи всех примесей, включая ртуть, с регулируемой интенсивностью. Для подготовки подаваемого сырья используется хорошо отработанный процесс смешивания концентратов разного качества. Смешивание позволяет избежать неожиданных скачков содержания примесей, которые могут помешать процессу, вызвать экологические проблемы или проблемы с качеством продукции.

Цинковые концентраты прокаливаются путем впрыска в печь с псевдоожиженным слоем при температуре 950°C, где сульфиды преобразуются или прокаливаются до оксидов и газообразной SO<sub>2</sub>. Во избежание диффузных выбросов печи эксплуатируются под отрицательным давлением. Практически всех соединения ртути, присутствующие в концентратах, будут испаряться в этой печи. Пыль, также называемая твердыми частицами, рекуперирована из потока газа. Эта пыль вместе с оксидами цинка, образовавшимися при прокаливании, передается на стадию выщелачивания. Газ передается на стадию газоочистки.

В рамках другого подхода (технологии «Империл смелтинг») цинковые концентраты или коллективные концентраты, содержащие цинк и свинец, сначала обжигаются, затем плавятся в плавильной печи типа «Империл смелтинг» (ПИС) (Morgan 1968).

### 2.2.2 Газоочистка

При мокрой газоочистке, последние следы пылеуноса удаляются с помощью устройств фильтрации твердых частиц, таких как скрубберы и ЭСП. Сточные воды, образующиеся при газоочистке, содержат ртуть и другие тяжелые металлы и направляются на обработку на водоочистные сооружения или впрыскиваются в печь обжига для максимального увеличения сбора ртути в ходе соответствующей специальной стадии. Существуют различные типы процессов удаления ртути. Их описание приводится ниже. Специальные устройства для удаления ртути позволяют снизить ее концентрацию до низких уровней. В результате процесса удаления ртути образуется концентрат ртути. В этом концентрате содержится примерно 50-90 процентов от общего объема входящей ртути.

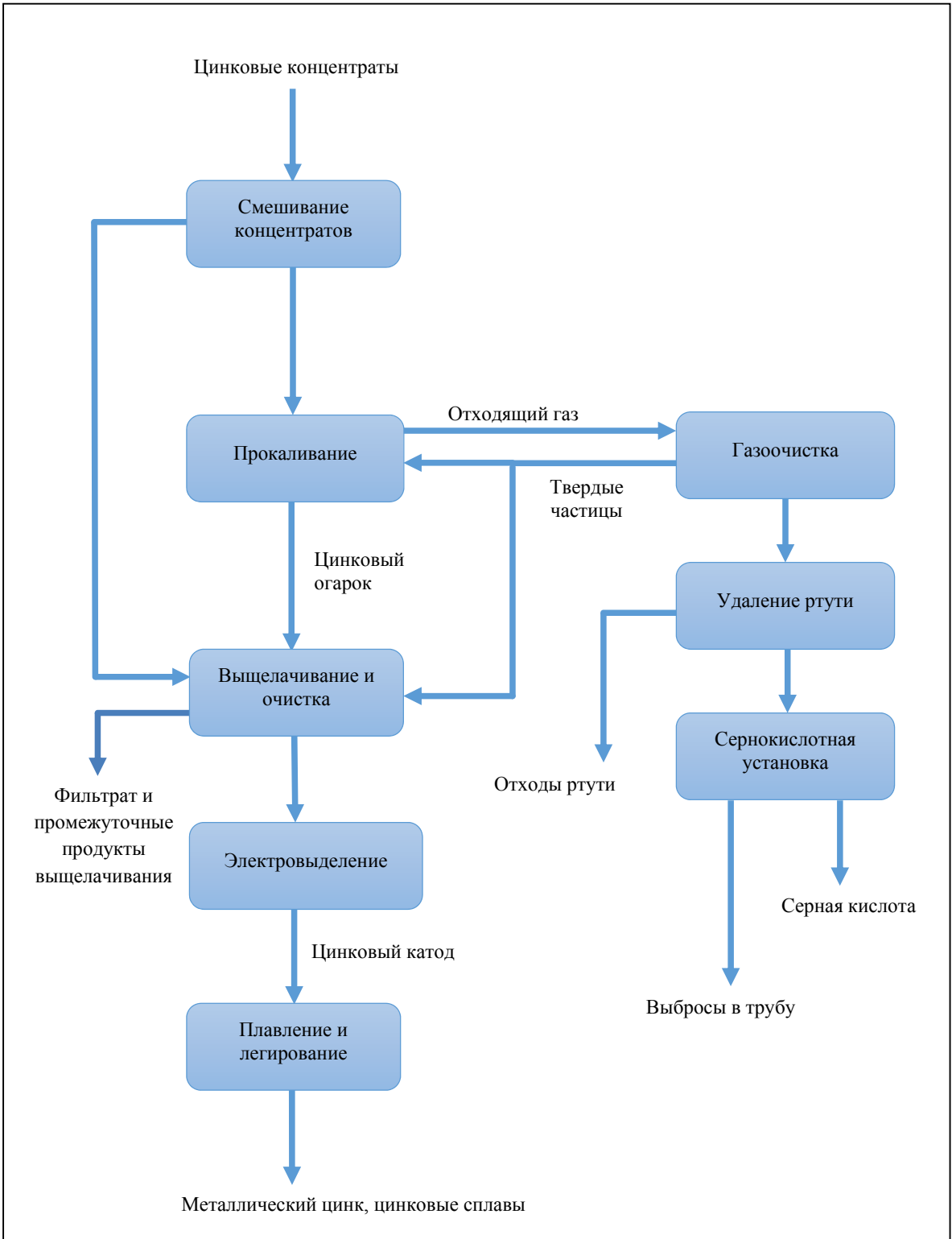


Рисунок 2. Процессы первичного производства цинка

### 2.2.3 Предприятие по производству серной кислоты

После удаления ртути  $\text{SO}_2$  из газа преобразуется в серную кислоту. Приблизительно 90 процентов остающейся в газовом потоке ртути поступит в состав этой кислоты. Коммерческие требования к сортности серной кислоты предусматривают концентрацию в ней ртути менее 1 чнм. В получаемой серной кислоте содержится менее 2 процентов от общего объема входящей ртути. Выбросы ртути из трубы, в которой установлены средства контроля, обычно не превышают 0,1 чнм или  $100 \text{ мкг/Нм}^3$  и составляют менее 0,25 процента от входящего объема ртути.

### 2.2.4 Выщелачивание

На этапе выщелачивания окисленный цинковый концентрат (называемый также «цинковым огарком») растворяется в кислоте. Этот раствор очищается путем цементации на цинковую металлическую пыль (порошок), не содержащую ртути, и направляется на электролиз для рекуперации металлического цинка. Другие металлы (например, медь, кадмий, свинец, серебро, кобальт и никель), восстанавливаются отдельными фракциями и рафинируются на других установках. Заключительный остаток выщелачивания, содержащий главным образом железо в виде ярозита, гетита или гематита, а также сульфат свинца и силикаты, требует регулирования согласно соответствующим статьям Конвенции. Часто остаток выщелачивания, который может содержать некоторое количество ртути, рециркулируется в ходе металлургического процесса, направленного на получение вторичного свинца.

В процессе выщелачивания также возможно прямое поступление непрокаленных ртутьсодержащих минеральных концентратов. На непрокаленные концентраты в процессе выщелачивания обычно приходится примерно 10 процентов общего объема вводимых концентратов, однако этот показатель может увеличиваться до 50 процентов при применении прямого выщелачивания. Ртуть из этих непрокаленных концентратов сохраняется в осадке выщелачивания в виде почти нерастворимого сульфида ртути. Поскольку ртуть не растворяется, ее выбросов в атмосферу в процессе выщелачивания не происходит. В зависимости от количества непрокаленного концентрата на этом этапе процесса в остатке выщелачивания в конечном итоге может оказаться от 5 до 50 процентов входящей ртути.

## 2.3 Этапы процесса производства меди

Первичная медь может производиться пирометаллургическим или гидрометаллургическим способом.

Приблизительно 20–25 процентов первичной меди производится с использованием гидрометаллургических технологий, таких как выщелачивание руд оксидного типа. Остальная часть первичного производства меди приходится на пирометаллургический процесс. Поскольку гидрометаллургическая технология не предусматривает прокаливания или плавки, эти процессы не охватываются приложением D к Минаматской конвенции и, таким образом, не входят в область рассмотрения настоящего руководящего документа.

Пирометаллургический процесс требуется для переработки сульфидных медных руд. Когда используется пирометаллургический процесс, вся ртуть, присутствующая в концентрате, высвобождается главным образом во время плавки концентрата и образования технологического газа из штейна. В зависимости от температуры сушки ртуть также может выбрасываться во время процесса сушки (на тех объектах, где производится сушка концентрата).

Схематическое изображение различных параллельных пирометаллургических процессов производства меди представлено на Рисунок .

- Прокаливание, плавка и конвертирование
- Плавка и конвертирование
- Прямая выплавка меди

### 2.3.1 Сушка концентрата

Пирометаллургический процесс начинается с создания стабильного и однородного сырья путем смешивания концентратов и флюсов; этот метод особенно часто применяется при обработке концентратов с различным уровнем содержания меди или примесей. При взвешенной плавке производится последующая сушка смешанных концентратов для уменьшения содержания влаги. На данном этапе концентрат просушивается до влажности 0,2 процента (обычно с помощью ротационных, многокатушечных сушилок или сушилок с псевдооживленным слоем с выходной температурой от  $100^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ ). Затем сухой концентрат направляется в плавильный агрегат, а пылеунос из сушильного газа удаляется рукавными уловителями или ЭСП. На установках, где используется процесс «Исасмелт» или аналогичные технологии, концентрат смеси не высушивается перед введением в плавильный агрегат и преобразованием в смесь расплавленного штейна и шлака.

### 2.3.2 Прокаливание

В настоящее время, возможно, все еще используются старые технологии, в рамках которых концентраты прокаливают до плавки. На таких установках смешанные концентраты сначала прокаливаются с преобразованием медных сульфидов в оксиды и затем поступают на обработку в плавильную установку. Формирующийся при прокаливании технологический газ, содержащий двуокись серы и некоторое количество ртути, обрабатывается с использованием скрубберов и ЭСП для удаления твердых частиц. Затем газ направляется в сернокислотную установку.

### 2.3.3 Плавка

После сушки смесь концентратов и флюсов выплавляется с образованием штейна (реже черновой меди), что обычно происходит в обогащенной кислородом атмосфере в плавильной печи. Существует несколько типов плавки меди, в том числе взвешенная плавка и плавка в жидкой ванне. Другой процесс, не показанный на рисунке 3, предусматривает непрерывную плавку в нескольких печах и этап конвертирования, на котором производится черновая медь.

Широкое распространение получила, в частности, эффективная технология взвешенной плавки, в ходе которой тепло, высвобождающееся при окислении сульфидных минералов является движущей силой процесса плавки. Помимо штейна (и реже черновой меди) в ходе плавки образуется шлак. Рабочая температура печи составляет 1230-1250°C. При этой температуре элементарная ртуть и сульфидные соединения ртути полностью преобразуются в летучую форму. Технологический газ улавливается и направляется в системы газоочистки.

### 2.3.4 Конвертирование

В процессах плавки с формированием медного штейна этот штейн впоследствии передается на следующий этап в целях конвертирования штейна или медного сплава (образующегося при очистке так называемого конвертерного плавильного шлака) в черновую медь. Побочным продуктом этого процесса является конвертерный шлак, который повторно перерабатывается в печи очистки шлака в целях рекуперации меди или возвращается в плавильную печь. Из технологического газа, получаемого из конвертеров, удаляются твердые частицы, после чего он смешивается с газами из плавильной печи перед поступлением в систему газоочистки сернокислотной установки.

### 2.3.5 Рафинирование и литье

На следующем этапе черновая медь перерабатывается в анодных печах, главным образом в целях устранения кислорода, серы и следовых примесей. Технологический газ, образующийся в анодных печах, очищается в мокром скруббере, а затем в мокром ЭСП или рукавном фильтре. Рафинированная медь отливается в аноды. На заключительном этапе производства меди производится электрорафинирование анодов в медные катоды, содержащие более 99,995 процента меди.

### 2.3.6 Очистка шлака

Расплавленный шлак, образующийся в плавильной печи и конвертерах, может быть направлен в электрическую печь очистки шлака в целях рекуперации меди и других содержащихся в нем ценных металлов. Это позволяет получать высококачественный штейн, который передается в конвертеры. После обработки шлак может гранулироваться с водой. Такой шлак направляется на удаление или используется как наполнитель.

В процессах, предусматривающих прямую плавку черновой меди, очистка шлака позволяет получить сплавы меди; эти сплавы направляются на плавильную установку для переработки в конвертерах.

Кроме того, вместо обработки в печи для очистки шлака возможно его обеднение с использованием методов переработки минерального сырья. После медленного охлаждения шлак дробится, размалывается и обрабатывается посредством флотации. В результате получают содержащий медь концентрат, который возвращают в плавильную печь.

### 2.3.7 Установка по производству серной кислоты

Технологические газы плавки и конвертирования направляются на газоочистительные установки цеха по производству серной кислоты. Технологические газы проходят охлаждение и обработку в целях удаления твердых частиц, металлов и кислотного тумана с использованием устройств газоочистки, таких как скрубберы и мокрые ЭСП. Во время газоочистки газ охлаждается до 35-40°C. Большая часть ртути, поступающей с плавильной установки, удаляется на данном этапе с использованием трех следующих механизмов:

- Часть ртути вступает в реакцию с образованием твердого сульфата ртути, который удаляется как шлак.

- Элементарная ртуть конденсируется путем быстрой закалки и охлаждения в скрубберах и градирнях с насадками.
- Селен, присутствующий в медных концентратах, высвобождается во время плавки и конвертирования, и содержится в технологическом газе плавильной установки в виде оксида селена. Оксид селена растворяется в слабом растворе скрубберной кислоты и немедленно восстанавливается диоксидом серы до красного селена, который реагирует с элементарной ртутью с образованием твердого селенида ртути (HgSe). Селенид ртути - соединение с чрезвычайно низкой растворимостью в воде, стабильное в кислой среде.

После очистки газа может потребоваться процесс, направленный конкретно на удаление ртути до производства кислоты, с тем чтобы удалить все остатки ртути из технологического газа для соблюдения коммерческих стандартов. Выбросы из последних труб будут содержать следовые концентрации ртути. Регулирование ртутьсодержащих остатков и шламов, образующихся при очистке газа и удалении ртути, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

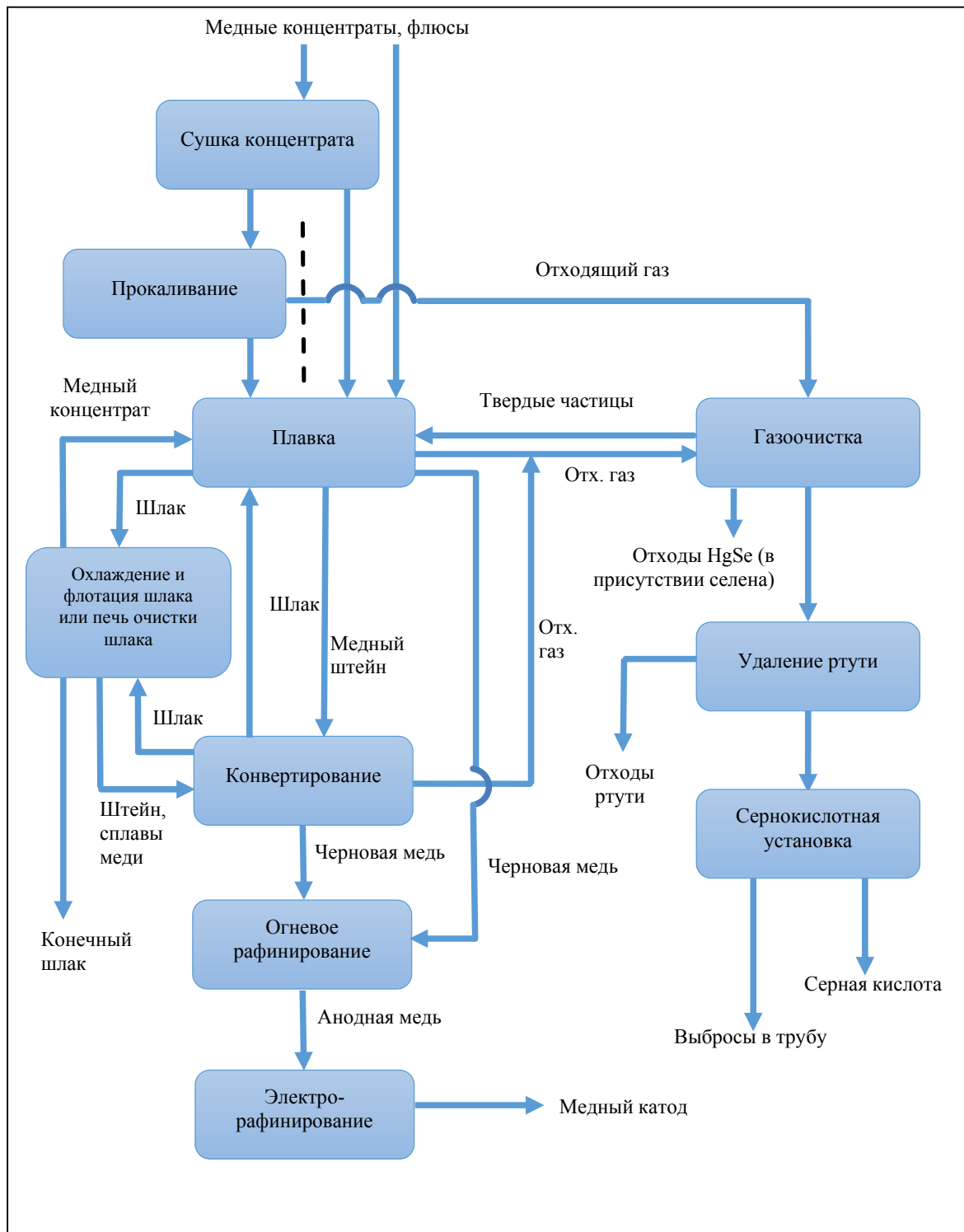


Рисунок 3. Процессы первичного производства меди

## 2.4 Этапы процесса производства золота

Для некоторых золотых руд требуется предварительная обработка перед выщелачиванием, тогда как другие могут подвергаться прямому вымыванию. В этом разделе будут рассматриваться руды, которые требуют предварительного прокаливания до выщелачивания, поскольку прокаливание указано в приложении D к Минаматской конвенции. Обзор соответствующих процессов приводится на Рисунок .



#### 2.4.1 Прокаливание

В обжиговую печь подается размолотая золотая руда, обычно содержащая 0-100 чмг ртути. Рабочая температура обжиговых печей составляет 500-600°C; получаемое тепло используется для окисления как серы, так и углерода из руды в целях выщелачивания и извлечения золота. Высокотемпературная обработка приводит к испарению ртути, содержащейся в руде. Газы, получаемые в процессе прокаливания, обрабатываются в несколько этапов: некоторые из них связаны с фильтрацией других загрязнителей, а некоторые направлены конкретно на максимальное ограничение выбросов ртути. Стандартные процессы фильтрации более подробно описаны в отдельном ситуационном исследовании. Исходя из опыта эксплуатации аналогичных средств контроля на существующих промышленных установках предполагается, что общий объем удаления ртути из отходящего газа обжиговой печи будет превышать 99 процентов.

#### 2.4.2 Выщелачивание

После передачи материала из обжиговой печи в чан с мешалкой к нему добавляется вода, которая, перемешиваясь с твердыми частицами из этой печи, образует шлам. Этот шлам поочередно передается в несколько емкостей, где золото выщелачивается из шлама (в рамках процесса «уголь в щелоке» (УВЩ)) с помощью цианида. После растворения комплексы золота и ртути адсорбируются из шламового раствора на активированный уголь. После этого шлам, из которого изъята большая часть золота и ртути, проходит нейтрализацию и детоксикацию, а затем сбрасывается в водоем для захоронения пустой породы в качестве отходов. Растворенная цианидами ртуть, которая остается в хвостовом растворе выщелачивания будет выделяться в воздух в крайне незначительных объемах ввиду очень низкого давления паров циандино-ртутных соединений.

#### 2.4.3 Разделение и регенерация

Загруженный на этапе УВЩ углерод промывается и затем передается в резервуар, где золото и ртуть отделяются от углерода и подаются обратно в раствор. Таким образом, образуется богатый золотом раствор, из которого золото может быть извлечено путем электровыделения или осаждения, как это описано ниже. После удаления золота из углерода (разделения) углерод направляется в печь для термической регенерации, после чего вновь возвращается на стадию выщелачивания.

После разделения некоторая часть ртути остается на углероде в адсорбированном виде. Печь для регенерации углерода представляет собой закрытую емкость, где углерод нагревается до температуры выше 700°C и высушивается, в результате чего вся остающаяся адсорбированная ртуть переводится в газообразную форму. Эта емкость не содержит кислорода, что позволяет высушивать углерод без окисления и горения. Газ выпускается и охлаждается; элементарная ртуть конденсируется и собирается в полностью герметичные промышленные контейнеры. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

Затем вся оставшаяся газообразная ртуть проходит через сосуд с пропитанным серой активированным углем. Ртуть в газе химически связывается с серой с образованием стабильного соединения киновари (сульфид ртути (II)).

Исходя из опыта эксплуатации аналогичных средств контроля на других существующих промышленных установках предполагается, что общий объем удаления ртути из отходящего газа печи для регенерации углерода будет превышать 99 процентов. Хотя печи для регенерации углерода не упомянуты в приложении D в Минаматской конвенции, важно отметить, что в тех случаях, когда выбросы не контролируются, эти печи могут быть источниками существенных выбросов ртути.

#### 2.4.4 Рафинирование

Золотосодержащий шлам, получаемый после электровыделения или осаждения с использованием цинковой пыли, фильтруется и затем обрабатывается в реторте. Реторта нагревает шлам до температуры выше 600°C, в результате чего твердые частицы высушиваются и вся ртуть удаляется с отходящим газом. Ретортный газ отводится в газообрабатывающие устройства, чтобы удалить из него ртуть до направления золотоносного материала в рафинировочную печь. Ретортный газ сперва охлаждается и конденсируется, что позволяет собирать ртуть в элементарной форме. Вся оставшаяся несконденсированная ртуть проходит через сосуд с пропитанным серой активированным углем. Ртуть в газе химически связывается с серой с образованием стабильного соединения киновари. Исходя из опыта эксплуатации аналогичных средств контроля на существующей промышленной установке предполагается, что общий объем удаления ртути из ретортного отходящего газа будет превышать 99 процентов.

#### 2.4.5 Печь

Высушенные золотоносные твердые частицы из реторт нагреваются в печи до температуры, превышающей температуру плавления всех компонентов в шихте, чтобы обеспечить окончательное разделение золота и примесей. Отходящий газ сначала проходит через рукавный фильтр в целях удаления всех твердых частиц, а

также связанной с ними ртути. Затем отходящий газ пропускается через сосуд, содержащий пропитанный серой активированный уголь, где ртуть химически связывается с серой с образованием стабильного соединения киновари. Исходя из опыта эксплуатации аналогичных средств контроля на других существующих установках предполагается, что общий объем удаления ртути из печного отходящего газа будет превышать 99 процентов. Необходимо экологически безопасное удаление ртутьсодержащих отходов. Для большей ясности следует отметить, что выбросы из таких печей не упоминаются в приложении D к Минаматской конвенции. Кроме того, печи, по всей вероятности, представляют собой источники совершенно незначительных выбросов ртути.

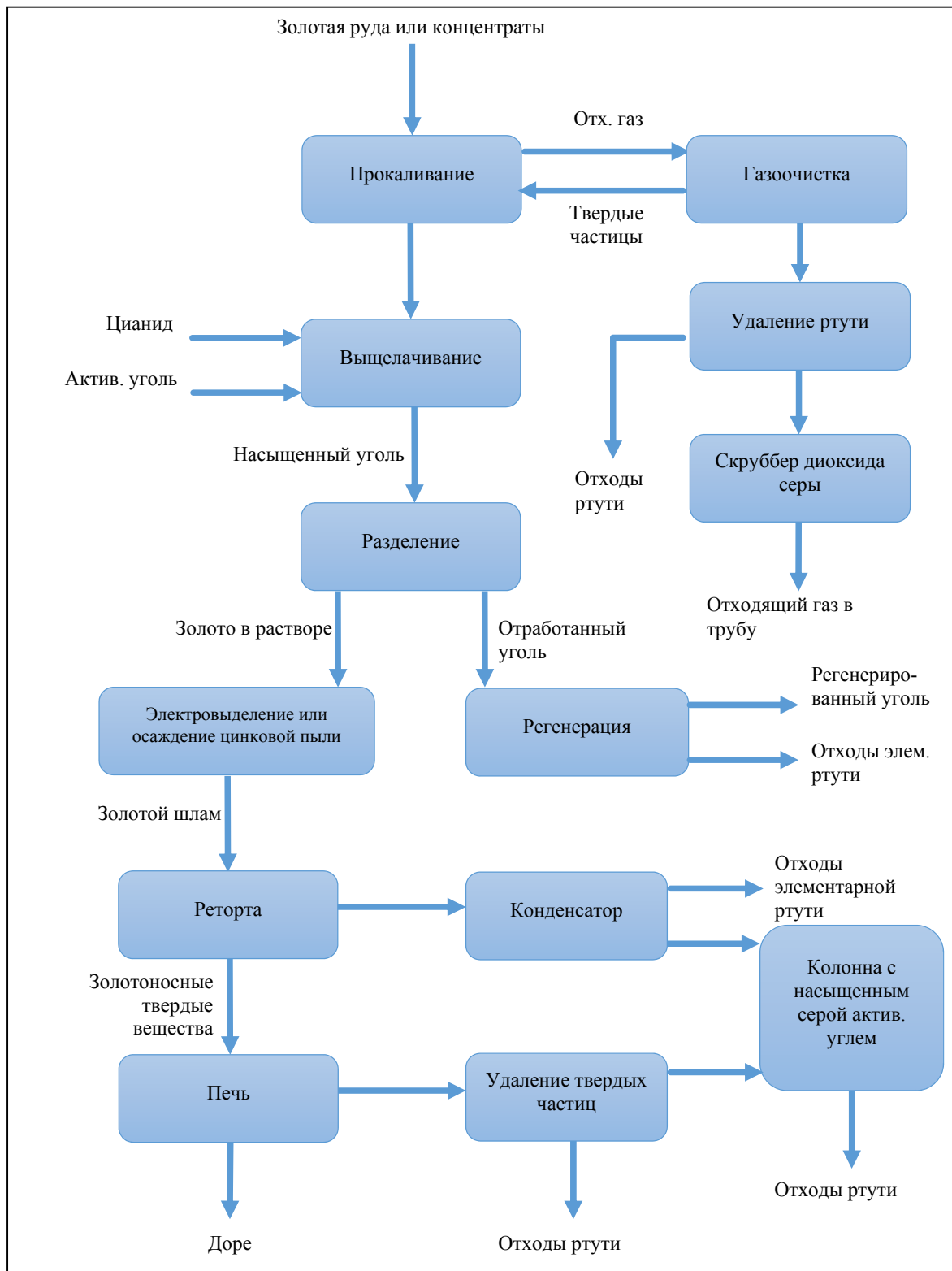


Рисунок 4. Процессы первичного производства золота

### 3 Методы контроля выбросов

В следующих разделах описаны основные методы борьбы с выбросами ртути в воздух, применяющиеся в секторе прокаливания, плавки и рафинирования цветных металлов. В целом все они предусматривают окисление ртути тем или иным способом и взаимодействии с другими материалами, такими как хлорид ртути (II). В этот перечень не включены методы, при применении которых, по общему мнению, сокращение выбросов ртути в атмосферу достигается побочным образом параллельно с улавливанием других загрязняющих веществ, таких как органические соединения углерода и другие твердые частицы. Также имеется сквозной раздел по технологиям удаления нескольких загрязнителей, обеспечивающим побочное улавливание выбросов ртути.

При температурах, которые возникают в большинстве этих процессов фильтрации, ртуть приобретает летучую форму, следовательно, для ее удаления могут потребоваться специальные методы ее удаления. В случае удаления ртути до прохождения сернокислотной установки вся остаточная ртуть будет присутствовать в производимой кислоте. Качество кислоты часто описывается такими терминами, как коммерческий сорт, технический сорт, электролитический сорт, аккумуляторный сорт и т.п. Эти термины носят общий характер и могут отличаться в зависимости от конкретного поставщика и конкретной страны. Спецификация продукта зависит от возможного назначения кислоты; сообщалось, что обычно она составляет менее 1,0 чнм и эквивалентна  $\sim 0,02 \text{ мг/Нм}^3$  в очищенном газе<sup>1</sup>, хотя для некоторых видов применения могут требоваться значительно меньшие концентрации<sup>2</sup>.

#### 3.1 Процесс «Болиден-Норцинк»

##### 3.1.1 Описание

Процесс «Болиден-Норцинк» (также называется хлоридный скрубберный процесс «Оутотек» или процесс «Оутотек-БН»<sup>3</sup>) позволяет удалять элементарную ртуть из отходящих газов печей плавки первичной руды путем преобразования ртути в хлорид ртути (I) ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , также известный как «каломель»). Каломель образуется при реагировании ртути с хлоридом ртути (II)  $\text{HgCl}_2$ . Затем хлорид ртути (II) извлекают из части каломели путем окисления с участием хлора и возвращают в процесс газоочистки.

Процесс<sup>4</sup> осуществляется в скрубберной башне с уплотненным слоем. Парообразная элементарная ртуть, содержащаяся в отходящем газе, окисляется в водном скрубберном растворе хлорида ртути (II):



Башня состоит из вертикальной цилиндрической емкости, армированной стекловолокном, через которую снизу вверх проходит отработанный газ. Башня оснащена уплотненным слоем из полипропилена (обычно седловидной формы). В верхней части башни скрубберный раствор распыляется на верхнюю часть уплотнения через ряд форсунок. Туманоосадитель в виде шеврона или сетчатой насадки, установленный на выходе башни, предотвращает утечку скрубберного раствора из системы. Процесс проходит при температуре около 40°C или ниже, а перепад давления в скрубберной башне составляет около 1 кПа.

Получаемая каломель нерастворима. Она выпадает в осадок из раствора и удаляется в нижней части башни в виде густого шлама. Затем раствор возвращается в скруббер. При оптимизации условий процесса почти вся элементарная ртуть реагирует с хлоридом ртути (II).

Это необходимо для поддержания высокой концентрации хлорида ртути (II) в циркулирующем скрубберном растворе в целях эффективного окисления. Поэтому половина шлама обрабатывается газообразным хлором в целях повторного окисления осажденного хлорида ртути (I) в хлорид ртути (II):



Сразу после полной регенерации обрабатываемого раствора каломели он поступает в резервуар для хранения. Когда концентрация хлорида ртути (II) в скрубберном контуре падает, из резервуара добавляется раствор регенерированного хлорида ртути (II), в целях поддержания в скрубберном контуре концентрации хлорида ртути (II).

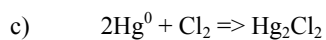
<sup>1</sup> [www.mercuryconvention.org/Portals/11/.../EG1/EU\\_information.pdf](http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/.../EG1/EU_information.pdf); по состоянию на 24 марта 2015 года.

<sup>2</sup> [http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Properties/properties\\_acid\\_quality.htm](http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Properties/properties_acid_quality.htm); по состоянию на 24 марта 2015 года.

<sup>3</sup> <http://www.outotec.com/en/About-us/Our-technologies/Gas-cleaning/Mercury-removal/#tabid-2>. по состоянию на 24 марта 2015 года.

<sup>4</sup> [http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl\\_hg.htm](http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm); по состоянию на 24 марта 2015 года.

В обобщенном виде реакция на стадиях а) и б) этого процесса выглядит так:



Оставшаяся половина шлама каломели направляется в отстойник. Осветленный раствор перетекает через край резервуара и возвращается в насосный бак скрубберной башни. В нижней части отстойника нерастворимый хлорид ртути (I) оседает в коническом резервуаре. Твердые вещества переходят во второй отстойник для дальнейшей концентрации. Для содействия осаждению может добавляться цинковая пыль. Твердые вещества из второго отстойника засыпаются в бочки для хранения в целях сбыта или дальнейшей обработки на данном предприятии. Сливаемая в конце процесса каломель может быть удалена или применена для производства элементарной ртути. Полученная впоследствии ртуть хранится в защищенных емкостях. На Рисунок показана блок-схема процесса «Болиден-Норцинк».

Следует также учитывать риск для здоровья работников вследствие возможного воздействия хлорида ртути (II) или хлора (которые обладают высокой токсичностью).

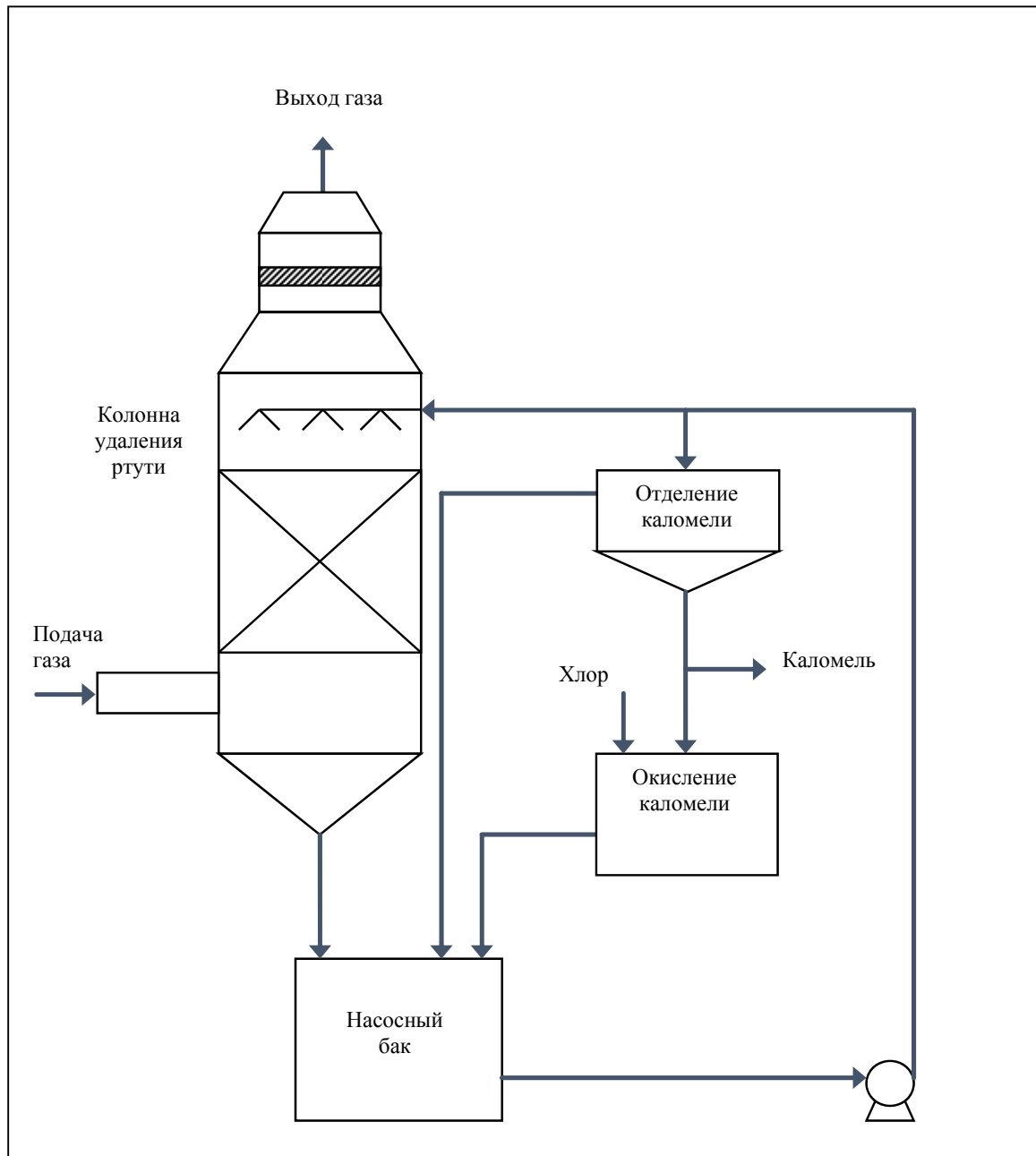


Рисунок 5. Блок-схема процесса «Болиден-Норцинк» с извлечением  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Hultbom 2003)

### 3.1.2 Применимость

Данный процесс применяется для обработки всех технологических газов рудоплавильных установок, в частности, технологических газов, содержащих  $\text{SO}_2$ . Метод применим при различных входящих концентрациях ртути, в том числе при высоком содержании ртути и эффективно используется примерно на 40 предприятиях во всем мире.

### 3.1.3 Продуктивность

КПД удаления зависит от содержания ртути в поступающем на обработку отходящем газе и, как правило, составляет 99,7 процента. Обычно концентрация ртути на выходе составляет 0,3–0,5 чнм<sup>5</sup> (Hultbom 2003; UNECE 2013). При высоком содержании ртути (более 100 мг/Нм<sup>3</sup>) также достигается концентрация 0,3-0,5 чнм (Hultbom 2003)<sup>6</sup>.

Таблица 3

Продуктивность процесса «Болиден-Норцинк» на заводе «Болиден Рёнскар»<sup>7</sup> (BREF NFM 2014)

Расход газа 30 000 Нм <sup>3</sup> /ч	До [мкг/Нм <sup>3</sup> ]	После [мкг/Нм <sup>3</sup> ]	КПД сокращения [%]
Высокая концентрация на входе	9879	30	99,7
Низкая концентрация на входе	51	13	74

### 3.1.4 Межредовое воздействие

Межредовое воздействие этого процесса включает:

- воздействие на воздух и воду вследствие образования твердых каломельных отходов при выщелачивании или испарении ртути.

### 3.1.5 Стоимость установки и эксплуатации

Ввиду низкой температуры процесса (ниже 40°C) для сооружения таких установок применяются в основном пластмассовые материалы.

Эксплуатационные расходы минимальны, поскольку они ограничиваются:

- расходами на электроэнергию для циркуляционных насосов;
- расходами в связи с дополнительным потреблением энергии вентиляторами, компенсирующими перепад давления, создаваемый скрубберной башней;
- расходами на газообразный хлор для восстановления хлорида ртути (II).

Эксплуатационные расходы практически не зависят от уровня ртути в отходящих газах 41 (Hultbom 2003), и экономическая осуществимость процесса подтверждена. На заводе «Аурубис» в Гамбурге инвестиционные затраты на сооружение агрегатов для удаления ртути достигли 5 млн. евро (включая затраты на конденсатор, нагреватели, рукавный фильтр, систему впрыска, абсорбер и вентиляторы) (BREF NFM 2014).

## 3.2 Селеновый фильтр

### 3.2.1 Описание

Технология с использованием селенового фильтра 3738 позволяет очищать газы с низким содержанием элементарной ртути, выходящие из печей первичной плавки руды путем конвертирования селенистой кислоты в аморфный красный селен, реагирующий с газообразной ртутью с образованием селенида ртути (II).

Селеновый фильтр - это фильтр с неподвижным слоем с большой площадью поверхности, предназначенный для достижения тесного контакта с активным веществом. В нем используется пористый инертный материал, аналогичный носителю катализатора. Этот материал пропитывают красным аморфным селеном. Пропитка

<sup>5</sup> <http://www.outotec.com/en/About-us/Our-technologies/Gas-cleaning/Mercury-removal/>; по состоянию на 24 марта 2015 года.

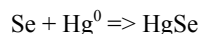
<sup>6</sup> Нм<sup>3</sup> — это нормальный кубический метр, обозначающий соответствующий объем газа при давлении в 1 атмосферу и температуре 0°C.

<sup>7</sup> Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций, Протокол по тяжелым металлам, размещен по адресу: [http://www.unece.org/env/lrtap/hm\\_h1.html](http://www.unece.org/env/lrtap/hm_h1.html); по состоянию на 24 марта 2015 года.

обеспечивается путем сушки раствора селенистой кислоты в присутствии SO<sub>2</sub> для осаждения красного аморфного селена:



Красный аморфный селен вступает в реакцию с ртутью, содержащейся в газе, с образованием селенида ртути (II):



Время контакта в фильтре составляет примерно 1-3 секунды.

Фильтр действует до тех пор, пока содержание ртути в нем не достигает 10-15 процентов. Затем фильтр обрабатывается в целях извлечения ртути и регенерации селена.

При температурах 0-100°C давление пара ртути по сравнению с HgSe является очень низким. Селен хорошо подходит для использования в качестве фильтрующего вещества, так как при этих температурах он также характеризуется очень низким давлением пара, при этом его потери незначительны. Фильтры могут работать с насыщенным водяным паром газов при температурах до 110°C. Тем не менее, следует избегать образования конденсата внутри фильтров.

Перепад давления составляет порядка 600 Па в одноступенчатом фильтре с периодом удержания 3 секунды.

Применение селенового фильтра позволяет практически полностью очищать отходящие газы плавильных печей от ртути. Он также может применяться в качестве второго этапа обработки отходящего газа, с тем чтобы снизить содержание ртути до поступления газа в расположенную далее установку по производству кислоты и обеспечить ее отсутствие в кислоте.

По сравнению с другими адсорбентами ртути с неподвижным слоем, такими как активированный уголь, преимущество селенового фильтра состоит в том, что в нем происходит селективная реакция с ртутью. Нежелательных побочных реакций не происходит: известно, что селеновая масса не проявляет каталитической активности. Это дает возможность, например, использовать селеновый фильтр для удаления ртути во влажных газах, содержащих SO<sub>2</sub>. В присутствии активированного угля SO<sub>2</sub> будет окисляться до SO<sub>3</sub>, который объединяется с водяным паром с образованием серной кислоты и засоряет фильтр ( Hultbom 2003 ).

Кроме того, для достижения концентрации ртути 0,05 мг/Нм<sup>3</sup> и ниже для разделения твердых соединений ртути и жидкой ртути потребуется крайне низкая температура охлаждения газа (ниже 0°C). Того же остаточного уровня можно добиться путем сбора ртути в виде селенида ртути (II) (HgSe) при температурах до примерно 140°C ( Hultbom 2003 ).

### 3.2.2 Применимость

Применимость доказана по меньшей мере на шести заводах во всем мире.

### 3.2.3 Оценка эффективности

Эффективность удаления зависит от времени удержания. Для достижения 95-процентной эффективности удаления, как правило, требуется удержание в течение трех секунд ( Hultbom 2003 ). Обычно достигается эффективность удаления 90 процентов<sup>38</sup>. Минимальная ожидаемая среднечасовая концентрация ртути на выходе<sup>41</sup> составляет менее 0,01 мг/Нм<sup>3</sup> (UNECE Heavy Metals Protocol 2013). В следующих таблицах показаны типичные параметры сокращения ртути.

**Таблица 4**

Продуктивность процесса на основе селенового фильтра на заводе «Болиден Рёнскар»<sup>41</sup> (по выплавке меди, свинца, цинка) (BREF NFM 2014)

Расход газа 80 000 Нм <sup>3</sup> /ч	До [мкг/Нм <sup>3</sup> ]	После [мкг/Нм <sup>3</sup> ]	КПД сокращения [%]
Высокая концентрация на входе	1008	48	95
Низкая концентрация на входе	42	12	71

**Таблица 5**

Типовые результаты процесса на основе селенового фильтра ( Hultbom 2003 )

Расход газа	До [мкг/Нм <sup>3</sup> ]	После [мкг/Нм <sup>3</sup> ]	КПД сокращения [%]
Высокая концентрация на входе	6000	<50	99

**3.2.4 Стоимость установки и эксплуатации**

Капитальные затраты пропорциональны объему расхода газа.

При насыщении селеновой массы ртутью требуется ее замена. Это основная статья затрат на эту технологию; в целом она пропорциональна количеству удаляемой ртути ( Hultbom 2003 ).

Затраты на установку селенового фильтра часто сопоставляются с затратами на процесс «Болиден-Норцинк», когда эти технологии больше всего подходят для использования в конкретной ситуации. При более низких показателях расхода газа относительная стоимость инвестиций на селеновый фильтр ниже, чем на технологию «Болиден-Норцинк», так как последняя представляет собой скрубберный метод, требующий большего количества оборудования. Однако при большем расходе газа затраты на скруббер с учетом масштаба меньше, чем на фильтр с неподвижным слоем (Hultbom 2003).

При высоком расходе газа с большим объемом входящей ртути процесс «Болиден-Норцинк» более экономичен; однако сообщалось, что для выполнения самых строгих требований по удалению ртути возможно совмещение процесса «Болиден-Норцинк» и селенового фильтра (Hultbom 2003).

Отраслевые источники сообщают, что ориентировочные расходы на селеновый фильтр мощностью 200 000 м<sup>3</sup>/ч составляют примерно 3 млн. евро первоначальных инвестиций плюс 70 тонн селена по цене 35 000 евро за тонну.

**3.2.5 Межсредовое воздействие**

Возможно потенциальное воздействие на воздух и воду вследствие испарения элементарной или окисленной ртути при образовании отходов, состоящих из твердого селенида ртути (II). Отходы требуют стабилизации перед дальнейшей обработкой. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

**3.3 Активированный уголь****3.3.1 Описание**

Применение пропитанного серой активированного угля<sup>8</sup> - это проверенная технология контроля выбросов ртути в атмосферу, которая используется в секторе промышленного производства золота. Активированный уголь может использоваться как в форме неподвижного слоя, так и путем впрыска. Ртуть, содержащаяся в газообразных выбросах, реагирует с пропитанным серой активированным углем при прохождении через его слой с образованием сульфида ртути (II) (HgS). Преимущество активированного угля состоит в том, что он позволяет удалять все типы выбросов ртути в атмосферу, в том числе в форме оксидов, в форме, связанной с частицами, и элементарную ртуть.

Эта технология контроля позволяет улавливать ртуть в форме стабильного сульфида ртути (HgS), который абсорбируется на пропитанный серой активированный уголь. Это сложная и проверенная технология широко используется в цветной металлургии, причем масштабнее всего она применяется в золотодобывающей отрасли и в некоторой мере используется для производства других металлов. Она также широко используется в энергетической отрасли.

Когда на предприятии-источнике используется активированный уголь, в производственном процессе возникают определенные ограничения. Во-первых, максимальная рабочая температура на разных предприятиях-изготовителях может варьироваться. Может потребоваться предварительное охлаждение потока газа. Во-вторых, если в потоке газа содержание влаги превышает 10 процентов, требуется предварительное снижение ее уровня. Наконец, существует риск возгорания в связи с использованием активированного угля в качестве средства контроля ртути; тем не менее, на многих объектах активированный

<sup>8</sup> Другие виды активированного угля, включая активированный уголь, пропитанный галогенами, фторидами, йодом и бромом, также используются для ограничения ртути, однако неясно, налажено ли активное использование этих типов активированного угля в секторе производства цветных металлов. Представляется, что такие типы фильтрации в большей степени относятся к разделу данного документа, посвященному новым технологиям. По этой причине в данной главе рассматривается лишь активированный уголь, пропитанный серой.



уголь уже используется без инцидентов в течение многих лет. При надлежащем регулировании эти риски могут быть уменьшены и сведены к минимуму.

### 3.3.2 Применимость

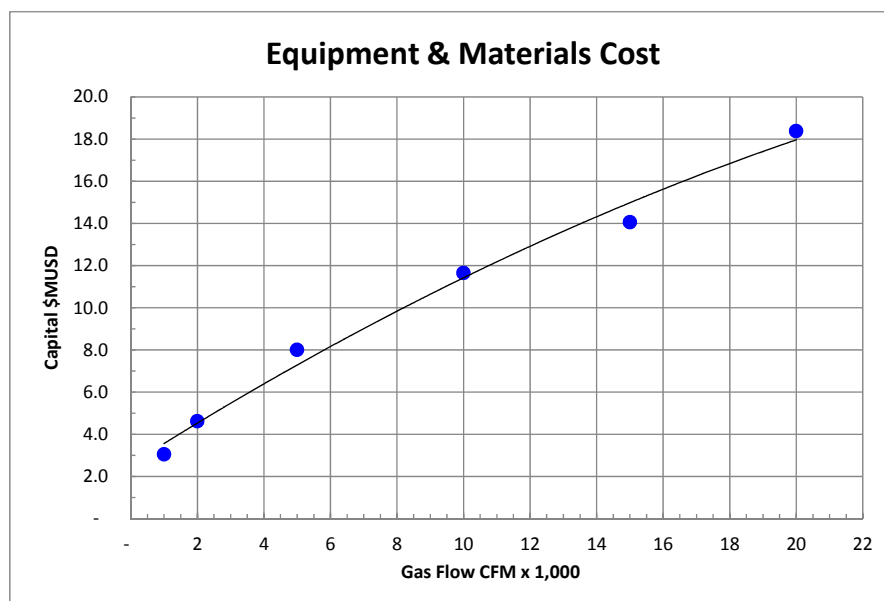
Активированный уголь может применяться для удаления всех видов выбросов ртути: в форме газа, на твердых частицах, элементарной и окисленной ртути. Он способен адсорбировать от 10 до 40 процентов ртути (по весу), после чего требуется замена фильтрующего угольного слоя. Кроме того, пропитанный серой активированный уголь (15-20 процентов по весу) эффективно образует стабильный сорбент.

### 3.3.3 Оценка эффективности

Правильно разработанная и обслуживаемая система фильтрации с пропитанным серой активированным углем, расположенная после конденсатора, способна улавливать 99 процентов ртути с достижением концентрации 0,01 мг/м<sup>3</sup>. Уровень адсорбции ртути у разных производителей активированного угля варьируется от 10 до 40 процентов. Однако обычно активированный уголь впитывает до 20 процентов ртути (по весу), после чего требуется его замена. Отработанный адсорбент удаляется в качестве опасных отходов или обрабатывается в реторте для извлечения элементарной ртути. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

### 3.3.4 Стоимость установки и эксплуатации

Одним из факторов капитальных затрат является объемный расход газа, подлежащего обработке. На Рисунок 1 в общем виде показаны расходы на оборудование и материалы для системы, включающей скруббер, охладитель, конденсатор и адсорбирующий угольный слой. Стоимость сооружения и монтажа не указана ввиду ее изменчивости в зависимости от месторасположения установки и комплексного характера таких проектов.



**Рисунок 1. Капитальные затраты на оборудование и материалы для фильтров с использованием пропитанного серой активированного угля в зависимости от расхода газа (КФМ: кубических футов в минуту; 1 КФМ = 1,7 м<sup>3</sup>/ч)**

Equipment & Materials Cost	Стоимость материалов и оборудования
Capital \$MUSD	Капитальные затраты в млн. долл. США
Gas Flow CFM x 1,000	Расход газа (в тыс. куб футов в мин.)

Основной статьей расходов при эксплуатации является замена и удаление (или обработка в реторте) отработанного пропитанного серой активированного угля. Периодичность замены зависит от содержания ртути в потоке газа. Стоимость замены пропитанного серой активированного угля в Северной Америке составляет 6,6 долл. США/кг.

### 3.3.5 Побочное удаление

Активированный уголь, не пропитанный серой, весьма эффективно удаляет органические соединения, такие как диоксины и фураны, и летучие органические соединения (ЛОС), содержащиеся в потоке газа. При наличии органических соединений обычно устанавливается так называемый «слой предварительной очистки из активированного угля», позволяющий удалить их до прохождения пропитанного серой слоя, предназначенного для фильтрации ртути. В отсутствие слоя предварительной очистки органические соединения будут адсорбироваться на пропитанном серой активированном угле, что снизит его способность к последующему удалению ртути и увеличит расходы, обусловленные более частой заменой фильтрующего слоя (Krumins *et al.* 2013).

### 3.3.6 Межсредовое воздействие

Может потребоваться удаление насыщенного ртутью фильтрующего слоя в качестве опасных отходов. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

## 3.4 Процесс с фильтром «Дова» (пемзовый фильтр с покрытием из сульфида свинца (II))

Процесс на основе сульфида свинца (II) - это технология с сухой средой, которая используется для удаления ртути из дымовых газов, образующихся на заводах цветной металлургии. Газы, содержащие летучую ртуть, пропускаются через колонны с насадками, содержащими шарики (например, из гранулированной пемзы) со свинцово-сульфидным покрытием, которые вступают в контакт с газом. Ртуть, имеющая высокое давление пара, соприкасаясь с газом, который содержит сульфид свинца (II), переходит в сульфидную форму, имеющую очень низкое давление пара. Измерения свидетельствуют, что эффективность удаления ртути в рамках процесса на основе сульфида свинца (II) составляет 99 процентов, а итоговая концентрация выбросов ртути составляет 0,01-0,05 мг/Nm<sup>3</sup>.

Источники в данной отрасли представили ориентировочные данные о затратах: для колонны «Дова» пропускной мощностью 200 000 м<sup>3</sup>/ч газа первоначальная стоимость инвестиций составляет примерно 5,5 млн. евро плюс затраты на 500 м<sup>3</sup> фильтрующих материалов (по 1800 евро за тонну), срок службы такой колонны составляет приблизительно 5-10 лет.

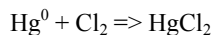
## 3.5 Процесс «Джеррит»

### 3.5.1 Описание

Процесс «Джеррит» в настоящее время применяется на одном золотом руднике; его схема показана на рисунке 7. Она обеспечивает удаление элементарной ртути из отработанных газов обжиговой печи путем преобразования ртути в хлорид ртути (II) (HgCl<sub>2</sub>). Хлорид ртути (II) является продуктом реакции ртути с растворенным хлором (Cl<sub>2</sub>). Затем поток материала, содержащий хлорид ртути (II), проходит этап прямого электровосстановления для извлечения элементарной ртути, обрабатывается цинковой пылью в целях осаждения хлорида ртути (I) или возвращается в концентратор для извлечения оставшегося в нем золота.

Процесс «Джеррит» был разработан и впервые реализован в 2009 году канадской компанией «Юкон-Невада голд корпорэйшн» на ее заводе по обжигу первичной золотой руды «Джеррит каньон» (Элко, Невада, США). В 2010 году эта система была смонтирована в сушилке руды на том же заводе.

Процесс осуществляется в скрубберной башне с уплотненным слоем. Парообразная элементарная ртуть, содержащаяся в отходящем газе, окисляется в водном скрубберном растворе, содержащем растворенный хлор:



Башня состоит из вертикальной цилиндрической емкости, армированной стекловолокном, через которую снизу вверх проходят отработанные газы. Башня оснащена уплотненным слоем из полипропилена седловидной формы. В верхней части башни скрубберный раствор распыляется на верхнюю часть уплотнения через ряд форсунок.

Туманоосадитель в виде шевронной насадки, установленный на выходе башни, предотвращает утечку скрубберного раствора из системы. Процесс проходит при температуре около 40°C или ниже. Перепад давления в скрубберной башне составляет около 1 кПа.

Затем раствор возвращается в скруббер, а поток материала в объеме, равном объему раствора для регулирования pH и распыляемому туманоосадителю, удаляется из рециркулирующего раствора. При оптимизации условий процесса почти вся элементарная ртуть реагирует с растворенным хлором.

Следует также учитывать риск для здоровья работников вследствие возможного воздействия хлорида ртути (II) (который обладает высокой токсичностью).

### 3.5.2 Применимость

Данный процесс применяется для обработки всех отработанных газов обжиговых печей, в частности, отработанных газов, из которых  $\text{SO}_2$  была удалена в скруббере. Метод применим при высокой входящей концентрации ртути (как в обжиговых печах «Джеррит»), а также при низком входящем уровне ртути (как в сушилках руды «Джеррит»).

### 3.5.3 Продуктивность

Эффективность удаления обычно составляет 99,97 процента. Типичная концентрация ртути на выходе составляет 0,004-0,005 чм.

### 3.5.4 Межредовое воздействие

Межредовое воздействие этого процесса включает:

- воздействие на воздух и воду вследствие образования твердых каломельных отходов (которое можно предупредить при применении электровыделения ртути из хлорида ртути (II) и удаления отработанного скрубберного материала в концентратор обжиговой печи).

### 3.5.5 Стоимость установки и эксплуатации

Ввиду низкой температуры процесса (ниже  $40^\circ\text{C}$ ) для сооружения таких установок применяются в основном пластмассовые материалы.

Эксплуатационные расходы минимальны, поскольку они ограничиваются:

- расходами на потребление электроэнергии для циркуляционных насосов;
- расходами в связи с дополнительным потреблением энергии вентиляторами, компенсирующими перепад давления, создаваемый скрубберной башней;
- расходами на газообразный хлор.

Эксплуатационные расходы практически не зависят от уровня ртути в отходящих газах.

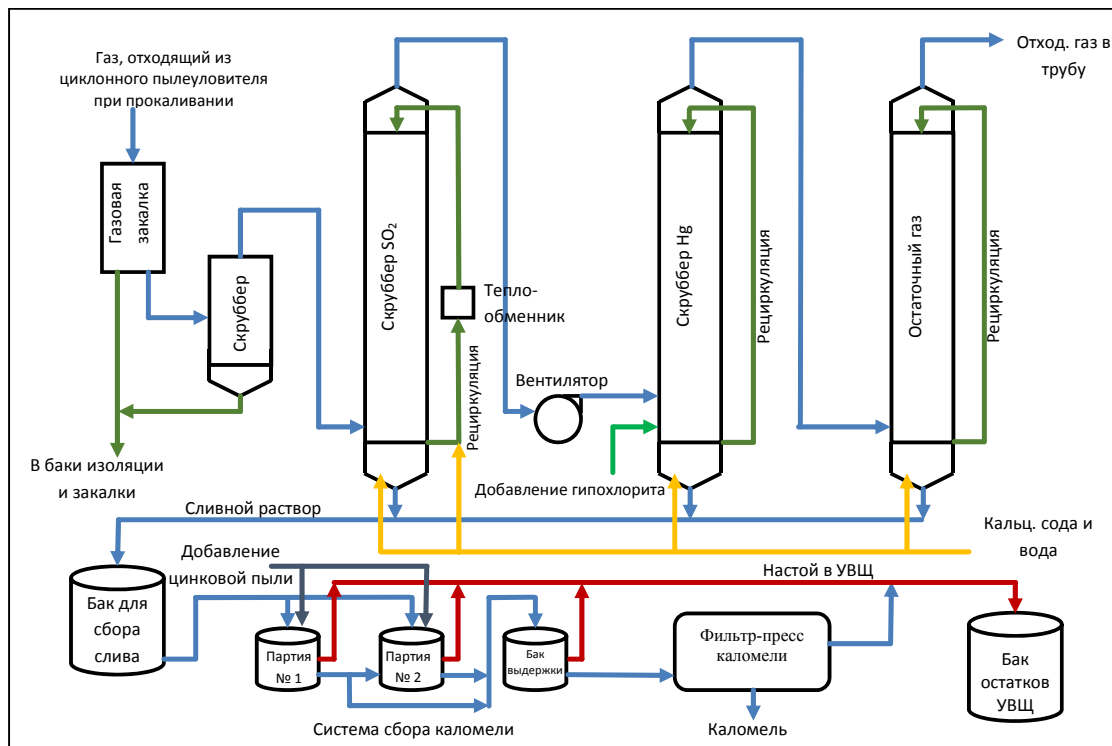


Рисунок 7. Блок-схема процесса «Джеррит» с извлечением  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

## **3.6 Побочное удаление ртути с использованием стандартных технологий технологий борьбы с загрязнением воздуха и кислотных установок**

### **3.6.1 Технологии борьбы с загрязнением**

В главе руководящего документа по НИМ/НПД, посвященной стандартным технологиям, имеется сквозной раздел по стандартным технологиям борьбы с загрязнением, обеспечивающим побочное улавливание выбросов ртути. В настоящем разделе изучается применимость этих методов в секторе цветной металлургии.

#### **3.6.1.1 Рукавные фильтры**

Использование рукавных фильтров широко распространено в секторе цветной металлургии, так как среди всех методов ограничения твердых частиц этот метод обладает наибольшей эффективностью. Пылевой слой, аккумулируемый на фильтрах, может периодически удаляться такими методами, как обратный продув воздухом, механическое встряхивание, вибрация и очистка сжатым воздухом. Затем пылевой слой может рециркулироваться в плавильном процессе в целях извлечения содержащихся в нем ценных металлов. Этот метод применяется для улавливания ртути в виде частиц или ртути, адсорбированной на частицах.

#### **3.6.1.2 Электростатические пылеуловители**

Мокрые и сухие электростатические пылеуловители (ЭСП) широко используются в секторе цветной металлургии в качестве начального этапа удаления твердых частиц. В сухих ЭСП пыль, которая собирается на заряженных пластинах, удаляется путем встряхивания или вибрации. Эта пыль обычно возвращается в технологический процесс.

В мокрых ЭСП пыль удаляется с помощью промывки пластины (как правило, водой). В ходе обработки образуются эффлюент и шлам, которые могут быть рециркулированы в процессе (если они содержат ценные материалы) или удалены. Было продемонстрировано, что мокрые ЭСП при определенных условиях эффективно удаляют ртуть в газообразной форме и в виде частиц, если используются в сочетании с другими средствами, такими как скрубберы и газоохладители.

#### **3.6.1.3 Скрубберы**

В цветной металлургии часто используются мокрые скрубберы, например, для охлаждения газов и удаления твердых частиц и примесей, таких как  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ , в рамках процесса очистки газа до производства серной кислоты. Этот метод приводит к образованию эффлюентов и шлама. Эффлюенты могут направляться на повторное использование в скруббере, а шлам может перерабатываться в процессе плавки или удаляться. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

Мокрые скрубберы применяются для удаления ртути в виде частиц или ртути, адсорбированной на частицах. Однако они не могут эффективно использоваться для удаления из газовых потоков газообразной элементарной ртути, если в них не содержится соединений селена.

### **3.6.2 Сочетание газоочистителя и установки по производству кислоты**

#### **3.6.2.1 Описание**

Сочетание газоочистного оборудования и установок по производству серной кислоты - это проверенная технология контроля выбросов серы в цветной металлургии, которая используется по всему миру. Было продемонстрировано, что при определенных условиях эксплуатация кислотной установки с газоочистным оборудованием также обеспечивает эффективное улавливание ртути из газового потока за счет использования традиционных методов контроля твердых частиц; таким образом, достигается КПД удаления ртути, эквивалентный уровню использования специальных НИМ для нейтрализации ртути. В этих случаях, если позволяют свойства руды и условия процесса, практически вся ртуть удаляется во время очистки газов до поступления на кислотную установку, а остаточная ртуть удаляется при дополнительной очистке газа, после того как материалы направляются на установку по производству кислоты.

Недавно проведенное в Японии обследование<sup>9</sup> показало, что многие компании успешно применяют газоочистку и установки по производству серной кислоты для удаления ртути из дымовых газов на плавильных заводах. Обследование показывает, что ртуть эффективно улавливается при применении этого метода на некоторых заводах по выплавке меди, свинца и цинка.

---

<sup>9</sup>[JMIA bulletin "Kozan (<http://www.mmf.or.jp/>) "for the April 2015] Takashi Shimizu: Mercury Removal from the Nonferrous Smelter's Off-gas in Japan.

### 3.6.2.2 Применимость

Сернокислотные установки в сочетании с системами очистки газа, которые обеспечивают эффективное удаление ртути, были внедрены на заводах по выплавке меди, цинка и свинца во всем мире.

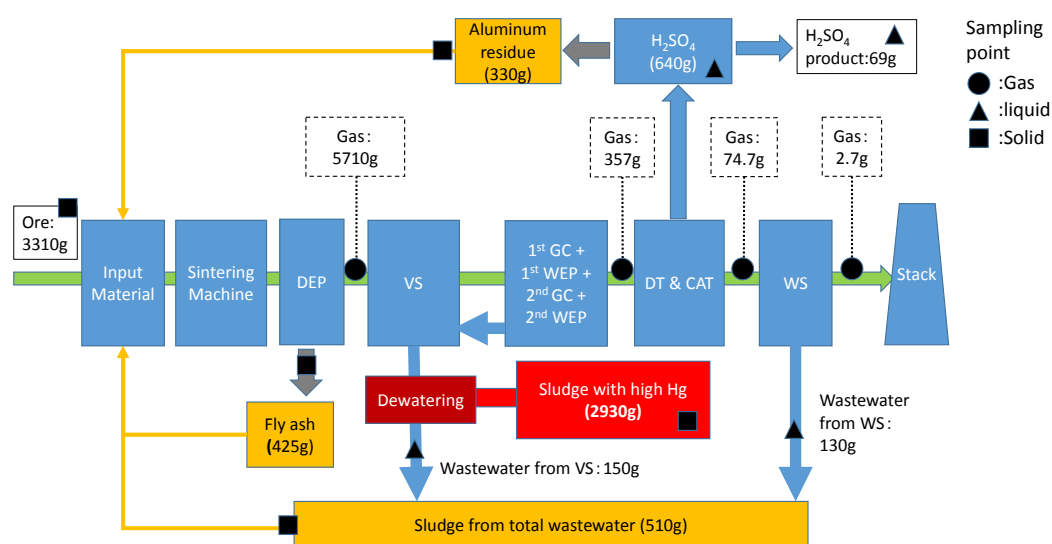
Пример такого завода описан в проведенном в Японии подробном исследовании (Такаока et al. 2012) на заводе по выплавке цинка по технологии «Империял смелтинг», где используется комплексный массовый баланс ртути, как показано на рисунке 8.

### 3.6.2.3 Уровни эффективности

Результаты японского исследования продемонстрировали потенциальную эффективность улавливания ртути за счет применения комбинированного подхода, предусматривающего очистку газа и производство серной кислоты. Общая концентрация ртути в дымовых газах находилась в диапазоне 1,7-6,1 мкг/Нм<sup>3</sup> (Такаока et al. 2012).

### 3.6.2.4 Стоимость

Сочетание газоочистки и установки по производству серной кислоты - это стандартная технология улавливания диоксида серы из дымовых газов плавильных печей, в которых обрабатываются сульфидные концентраты. Если извлечение ртути с использованием этой комбинированной технологии так же эффективно, как и применение специального НИМ для удаления ртути, то дополнительных капитальных инвестиций в средства удаления ртути не потребуется.



*Примечание.* ДЭСП - сухой электростатический пылеуловитель; СВ - скруббер Вентури; ОГ - охладитель газа; МЭСП - мокрый электростатический пылеуловитель; СК - сушильная колонна; КАБ - процесс конвертирования и абсорбционная башня; МС - мокрый скруббер.

**Рисунок 8. Массовый баланс ртути при производстве серной кислоты на заводе по выплавке цинка по технологии ПИС в Японии (Такаока et al. 2012)**

Aluminium residue (330g)	Остаток алюминия (330 г)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (640g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (640 г)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> product: 69g	Продукт H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 69 г
Sampling point	Точка отбора проб
Gas	Газ
Liquid	Жидкость
Solid	Твердые вещества
Ore: 3310g	Руда: 3310 г
Input Material	Вводимый материал
Sintering Machine	Печь для обжига

DEP	ДЭСП
VS	СВ
1 <sup>st</sup> GC + 1 <sup>st</sup> WEP + 2 <sup>nd</sup> GC + 2 <sup>nd</sup> WEP	1-й ОГ + 1-й МЭСП + 2-й ОГ + 2-й МЭСП
DT & CAT	СК и КАБ
WS	МС
Stack	Труба
Fly ash (425g)	Летучая зола (425 г)
Dewatering	Обезвоживание
Sludge with high Hg (2930g)	Шлам с высокой концентрацией Hg (2930 г)
Wastewater from WS	Сточная вода из МС
Sludge from total wastewater (510g)	Шлам из всех сточных вод (510 г)

#### 3.6.2.5 Побочное удаление

Очистка газа, объединенная с производством серной кислоты, представляет собой весьма эффективную технологию улавливания диоксида серы. Фактически главной целью сооружения сернокислотной установки является сбор диоксида серы и производство товарной серной кислоты.

#### 3.6.2.6 Межсредовое воздействие

Возможно потенциальное воздействие на воздух и воду вследствие образования твердых ртутьсодержащих отходов. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

## **4 Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности**

### **4.1 Общий обзор НИМ**

В таблице 5 приведен обзор методов, которые могут рассматриваться при выявлении НИМ для сокращения выбросов ртути в секторе цветной металлургии. Как описано в разделе 0, совместное использование методов фильтрации газообразных и твердых загрязнителей и сернокислотных производств также позволяет добиться приемлемо низких выбросов ртути.

**Таблица 5**

Резюме специальных методов контроля ртути для плавильных и прокаливающих процессов в цветной металлургии (показана типичная эффективность удаления выбросов, которая может не отражать всех возможных ситуаций) 38:41 (UNECE 2013)

Методы контроля ртути	Описание	Типичный уровень продуктивности (эффективность удаления ртути) <sup>a</sup>	Преимущества/примечания	Недостатки
<b>Процесс «Болиден-Норцинк»</b>	Реакция в мокром скруббере между хлоридом ртути (II) и ртутью с образованием хлорида ртути (I) (каломели), который выпадает в осадок из раствора.	99,7% —концентрация на входе ~ 9900 мкг/м <sup>3</sup> 74% —концентрация на входе ~ 51 мкг/м <sup>3</sup>	Широкая известность	Обращение с газообразным хлором Обращение с каломелью Удаление каломели в качестве опасных отходов
<b>Селеновые фильтры</b>	Селеновый фильтр состоит из пористого инертного материала, пропитанного селенистой кислотой, который затем высушивается для осаждения красного аморфного селена. Красный аморфный селен вступает в реакцию с ртутью, содержащейся в газе, с образованием HgSe.	95% —концентрация на входе ~ 1000 мкг/м <sup>3</sup> 71% —концентрация на входе ~ 42 мкг/м <sup>3</sup>	Особенно подходит для низких концентраций ртути в газе  Успешная установка на металлургических заводах	Низкая концентрация ртути на входе Необходимо экологически безопасное удаление отработанного фильтра
<b>Фильтрующий слой с активированным углем</b>	Активированный уголь хорошо известен своими адсорбционными свойствами. Активированный уголь может нормально адсорбировать ртуть в количестве, эквивалентном 10-12 процентам собственного веса.	97% —концентрация на входе ~ 1 200 мкг/м <sup>3</sup> 93% —концентрация на входе ~ 37 мкг/м <sup>3</sup>	В коммерческом обороте имеется пропитанный серой активированный уголь Удаляет Hg <sup>0</sup> и другие формы нахождения ртути Низкий потенциал выщелачивания ртути из отработанного угля	Отработанный углерод необходимо удалять на засыпной полигон
<b>«Дова»</b>	Основан на адсорбции ртути на пемзу, покрытую сульфидом свинца	97% —концентрация на входе ~ 50 мкг/м <sup>3</sup> 88% —концентрация на входе ~ 11 мкг/м <sup>3</sup>		Не получил широкого применения Удаление сульфида ртути в качестве опасных отходов



<b>Процесс «Джеррит»</b>	Основан на преобразовании элементарной ртути в хлорид ртути (II) в реакции с растворенным хлором Cl <sub>2</sub>	99,97%	Очень высокая эффективность удаления ртути	Удаление побочных продуктов в соответствии с другими соответствующими статьями Конвенции
--------------------------	--	--------	--	--

<sup>a</sup> Данные о параметрах основаны на данных по заводу «Роннскерсверкен» компании «Болиден» по выплавке меди, свинца и цинка, приведенных в документе UNECE 2013

#### 4.1.1 Некоторые другие соображения о выборе методов контроля ртути для процессов плавки и прокаливания в секторе цветной металлургии

Общие принципы выбора НИМ для точечных источников категорий, указанных в приложении D, описаны во вступительной главе настоящего руководства. Здесь рассматриваются некоторые дополнительные химические аспекты ртути, которые могут влиять на выбор мер ограничения ртути в секторе цветной металлургии. Они не носят директивного характера и могут быть в меньшей степени применимы к некоторым из металлов, перечисленным в приложении D, в частности золоту.

Ртуть может присутствовать в технологических газах плавильных и прокаливающих операций в элементарной ( $\text{Hg}^0$ ) или окисленной ( $\text{Hg}^{2+}$ ) форме, а также в газовой фазе или в виде частиц. Во многих случаях окисленная ртуть эффективно удаляется обычными системами газоочистки, применяемыми в этих процессах для фильтрации кислых газов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) и мелких частиц. Поэтому большое значение приобретает надлежащая работа таких систем, позволяющая добиться низкого суммарного содержания остаточной ртути в очищенном газе. Это особенно важно для мокрых ЭСП в системах мокрой газоочистки. Качественная очистка газа необходима также потому, что наличие в нем примесей может привести к нежелательным побочным реакциям на стадии удаления ртути. Например, селеновый фильтр с неподвижным слоем засоряется при отложении пыли на его активных пористых частицах.

Элементарную ртуть удалять значительно сложнее, чем окисленную, и эффективность удаления ртути с использованием большинства коммерческих технологий, предназначенных для удаления парообразной элементарной ртути, во многом зависит от степени очистки входящего газа обычными средствами очистки. Устройства удаления ртути, как правило, устанавливаются, если содержание ртути в исходном сырье или характеристики руды делают очистку газа обычными средствами недостаточной для удаления необходимого количества ртути.

В таблице 6 приведены некоторые факторы, влияющие на распределение ртути в системе газоочистки в плавильной печи.

**Таблица 6**

Некоторые факторы, влияющие на распределение ртути в системе газоочистки (по материалам (Holmström et al. 2012))

Характеристики газа	Влияние на распределение ртути
Наличие Se или $\text{S}^0$ , либо $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	Образование $\text{HgSe}$ или $\text{HgS}$ (частиц) →, фильтруемых рукавным фильтром и мокрым ЭСП
Очень высокая концентрации элементарной Hg в системе охлаждения газа	Образование и конденсация жидкой элементарной Hg во всей системе
Высокая температура газа после охлаждения в башне БН	Приводит к относительно высокому содержанию $\text{Hg}^0$ после прохождения башни БН
Функционирование мокрого ЭСП	Необходима высокая эффективность; в противном случае в кислоту поступят частицы, насыщенные Hg
Присутствие окисленной Hg в технологическом газе в рукавном фильтре	Приведет к повышению содержания Hg в пыли рукавного фильтра

Требования к чистоте газа в рамках процессов удаления ртути примерно аналогичны требованиям, предъявляемым при производстве серной кислоты. В конкретном случае применения технологии «Болиден-Норцинк» (БН) показатели давления пара ртути в циркулирующих жидкостях зависят от температуры. По этой причине температура подводимого газа должна быть как можно более низкой. Обычные требования к параметрам подводимого газа до стадии удаления ртути в рамках технологии БН, тиосульфатного процесса и процесса на основе селенового фильтра приведены в таблице 7.

**Таблица 7**

Качество и необходимые свойства подводимого газа до стадии удаления ртути в рамках технологии БН, тиосульфатного процесса и процесса на основе селенового фильтра (отраслевые данные, предоставленные компанией «Оутотек»)

Параметр	Процесс «БН»	Тиосульфатный процесс	Селеновый фильтр
Пыль	макс. 1 мг/Нм <sup>3</sup>	макс. 1 мг/Нм <sup>3</sup> (после этапа мокрого ЭСП)	макс. 10 мг/Нм <sup>3</sup>
Сернокислотный туман	макс. 20 мг/Нм <sup>3</sup>	макс. 20 мг/Нм <sup>3</sup> (после этапа мокрого ЭСП)	макс. 20 мг/Нм <sup>3</sup>
Температура газа	макс. 40 °С	не критичн.	макс. 90 °С

Компания «Оутотек», основной дистрибьютор технологий контроля ртути для плавильных заводов, описала подход к процессу выбора соответствующей технологии (Holmström et al. 2012) в случаях, когда требуется более активное удаление ртути из газа. Описаны три технологии: процесс «Болиден-Норцинк»; селеновый фильтр для использования в неподвижном слое при относительно небольших объемах газового потока; и фильтр с активированным углем для использования в неподвижном слое или впрыск активированного угля до рукавного фильтра. По данным компании «Оутотек» выбор (Holmström et al. 2012) определяется условиями процесса и может быть упрощенно проиллюстрирован диаграммой, представленной на Рисунок .

Этот рисунок призван лишь проиллюстрировать возможности выбора технологий и во многих случаях может не отражать реальную ситуацию, например, когда селен присутствует в концентрате. Такая технология может и не потребоваться при достаточной степени контроля выбросов ртути и серы за счет комбинации газоочистки с сернокислотным заводом.

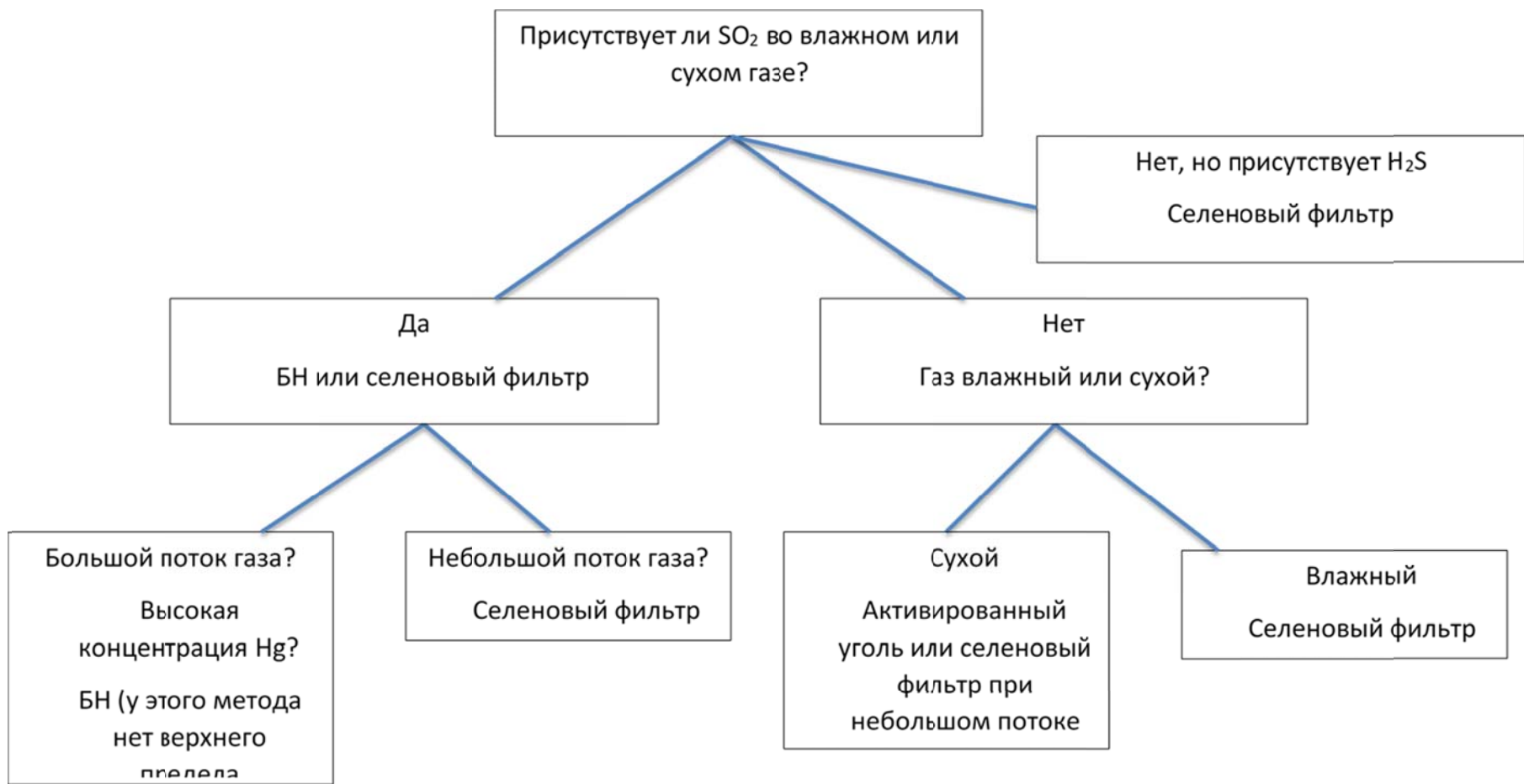


Рисунок 9. Контроль ртути при необходимости достижения высокого уровня удаления ртути и выборе между процессом БН, селеновым фильтром и активированным углем

## 4.2 Наилучшие виды природоохранной деятельности

В этом разделе в общем виде описываются наилучшие виды природоохранной деятельности (НПД) по контролю, и, где это возможно, уменьшению атмосферных выбросов ртути из плавильных и прокаливающих процессов, используемых в производстве цветных металлов.

Для разработки и внедрения конкретных НПД требуется тщательное планирование и четкая работа на всех уровнях компании. Разработке НПД может способствовать изучение применимых правил, административных требований и практических методов управления на заводе.

### 4.2.1 Системы экологического регулирования

Система экологического регулирования представляет собой структурированный подход к управлению экологическими аспектами эксплуатации и, как правило, включает в себя: рассмотрение экологических целей компании; анализ ее экологических рисков, последствий и правовых требований; постановку экологических целей и задач по сокращению воздействия на окружающую среду и соблюдению требований законодательства; разработку программ для выполнения этих целей и задач; мониторинг и оценку хода работы по достижению целей; обеспечение экологической информированности и компетентности сотрудников; и обзор развития системы и ее постоянное совершенствование. В целях успешной реализации можно дать следующие рекомендации:

- разработка и внедрение профилактических и корректирующих программ технического обслуживания в целях эффективной эксплуатации систем борьбы с загрязнением;
- техническое обслуживание производственного оборудования с целью способствовать его нормальной работе и свести к минимуму сбой в процессе;
- совершенствование оперативного управления, разработка планов действий в чрезвычайных ситуациях, проведение регулярного обучения операторов;
- выполнение программы предотвращения разливов и обеспечение порядка и чистоты на всем объекте;
- создание плана мониторинга для измерения ртути на соответствующих стадиях процесса;
- разработка и поддержание общей системы регистрации выбросов ртути на уровне соответствующих процессов и объектов.

### 4.2.2 Смешивание сырья для ограничения выбросов ртути

Смешивание представляет собой эксплуатационный процесс, выполняемый для получения стабильного и однородного сырья путем смешивания руд или концентратов различного качества, комбинации руд или концентратов с флюсами, а также смешивания с различными видами вторичного сырья. Смешивание может использоваться для контроля выбросов ртути при плавке исходных материалов с чрезвычайно изменчивой концентрацией ртути или концентрацией, превышающей желательный уровень. Подача стабильного, однородного сырья способствует созданию устойчивых условий эксплуатации, в которых устройства борьбы с загрязнением могут функционировать более эффективно. Кроме того, снижение общего содержания ртути в сырье для плавки будет способствовать снижению концентрации ртути в отходящих газах и уменьшению конечных выбросов ртути из трубы. В некоторых конкретных случаях руда может также иметь очень низкое содержание ртути, и для достижения низкого уровня выбросов может не требоваться дополнительных мер контроля.

При рассмотрении источников выбросов, на которых применяется смешивание, необходимо учитывать следующее:

- смешивание может приводить к образованию больших объемов пыли, поэтому должны использоваться мощные средства ее сдерживания, извлечения твердых частиц и фильтрации пыли. Собранная пыль должна возвращаться в процесс.
- Для недопущения образования пыли могут использоваться методы мокрого смешивания. В некоторых случаях образуется шлам, который затем обезвоживают и используют в процессе гранулирования.
- Для точного смешивания следует заранее анализировать пробы каждого исходного материала на содержание соответствующих металлов, в том числе примесей, таких как ртуть. Смеси должны планироваться путем комбинирования соответствующих соотношений исходных материалов с учетом результатов такого анализа. Для точного

смешивания могут использоваться смешивающие установки, весовые системы дозирования, конвейерные весы, а также отслеживание загружаемых объемов.

#### **4.2.3 Выбросы ртути в воздух**

Следует применять меры и стратегии контроля, направленные на уменьшение образования выбросов ртути. Необходимо тщательное проектирование устройств очистки газа, в том числе в трубах, с тем чтобы учесть местные метеорологические, топографические условия и условия окружающей среды на площадке. Если неорганизованные выбросы из точечных источников могут при разумных затратах улавливаться вытяжными системами и соответствующими изолирующими устройствами, то должны применяться такие устройства. В целях успешной реализации можно дать следующие рекомендации:

- оптимизация процесса проектирования с целью уменьшить выбросы отходящих газов и содержание в них загрязняющих веществ; проектирование в целях обеспечения непрерывной работы, где это технически и экономически возможно;
- эксплуатация печей и реакторов под отрицательным давлением и с применением соответствующих методов очистки извлеченных газов;
- герметизация печей и реакторов, а также модернизация существующих печей с их максимальной герметизацией;
- проведение параметрического мониторинга с целью не допустить конденсации дымового газа и коррозии трубопроводов из-за повышенной влажности;
- реализация программ обнаружения утечек и их устранения по мере необходимости;
- применение корректирующих действий в отношении любого оборудования, которое генерирует значительные объемы неорганизованных выбросов.

#### **4.2.4 Контроль твердых частиц**

Контроль твердых частиц (ТЧ) имеет большое значение, так как с ТЧ связывается ртуть. Методы контроля ТЧ должны рассматриваться и выбросы должны отслеживаться на этапе планирования. На заводах должно осуществляться непрерывное совершенствование систем контроля ТЧ во время эксплуатации, включающее:

- выявление и регулярную проверку потенциальных источников ТЧ;
- использование систем удаления пыли с соответствующими механизмами контроля частиц для удаления частиц из рабочих зон и зданий;
- заключение устройства контроля ТЧ в корпус отрицательного давления для предотвращения перетока газов с частицами;
- установка рукавных фильтров более чем с одной камерой в целях их осмотра и обслуживания в процессе эксплуатации;
- поддержание производительности рукавных фильтров путем регулярного осмотра и замены рукавов.

#### **4.2.5 Экологически обоснованное регулирование и удаление отходов из систем контроля загрязнения воздуха**

Для предупреждения чрезмерных выбросов на заводах должны использовать следующие подходы к обеспечению надлежащего контроля и утилизации остатков, извлекаемых из устройств контроля загрязнения воздуха:

- безопасное хранение и транспортировка ртутьсодержащих отходов в результате контроля загрязнения воздуха (например, жидкой элементарной ртути, извлекаемой из реторт, или хлорида ртути (I), образующегося в процессе «Болиден-Норцинк»);
- торговля ртутью только в соответствии со статьей 3 Конвенции;
- удаление ртутных отходов согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

## **5 Мониторинг ртути в процессах плавки и рафинирования, применяемых при производстве цветных металлов**

Во вводной главе настоящего документа описаны общие и сквозные аспекты испытаний, мониторинга и представления информации. В настоящем разделе будут рассматриваться конкретные аспекты мониторинга выбросов ртути, связанные с производством цветных металлов.

В отрасли плавки и рафинирования цветных металлов к числу входящих материалов, которые могут содержать ртуть, относятся концентраты, флюсы и топливо. Помимо готовых металлов потоки продуктов могут включать в себя металлические порошки, соединения металлов, серную кислоту и удобрения. Потоки побочных продуктов могут включать в себя шлаки, каломель (хлорид ртути (I),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), а потоки отходов могут включать в себя шлаки, шлам, каломель и осадки из очистного оборудования.

Выбросы ртути могут значительно варьироваться с течением времени на одной установке или могут меняться на разных установках, осуществляющих аналогичные процессы, вследствие непостоянного содержания ртути в материалах, поступающих в процесс. Концентрация ртути в концентратах, топливе и других материалах, например, металлоломе, может быстро меняться. При проведении отбора проб необходимо, насколько это возможно, соблюдать меры, обеспечивающие, что процесс проводится в стабильном состоянии, репрезентативном для нормальных условий эксплуатации; что концентрация ртути во входящих потоках материала соответствует нормальной подаче; и что неорганизованные выбросы сведены к минимуму. Если условия эксплуатации отличаются от типичных, то результаты экстраполяции данных проб могут содержать большие погрешности.

С учетом разнообразия процессов, используемых в секторе плавки и рафинирования цветных металлов, могут возникать значительные различия даже между объектами, производящими один и тот же тип металлопроката. При выборе наиболее подходящего метода мониторинга и планировании мероприятий по отбору проб необходимо учитывать характеристики конкретной площадки. В дополнение к сбору данных о выбросах ртути рекомендуется также документировать дебит металла, что позволит рассчитывать объем выбросов ртути на тонну металла.

### **5.1 Методы прямого измерения**

#### **5.1.1 Отбор проб с использованием импинжера**

Отбор проб мокрых химических веществ с использованием импинжера является традиционным методом отбора проб для измерения концентрации ртути в газе в секторе плавки и рафинирования цветных металлов. Ввиду сложности и высокой стоимости данного метода отбор проб с использованием импинжера осуществляется нечасто: как правило, лишь один раз в квартал или в год. Этот метод, как правило, обеспечивает надежные данные по периоду отбора проб, однако результаты могут не быть репрезентативными, если концентрация ртути варьируется в течение коротких периодов времени.

#### **5.1.2 Сорбционные ловушки и системы мониторинга на основе сорбционной ловушки**

В секторе плавки и рафинирования цветных металлов мониторинг с использованием сорбционной ловушки может эффективно применяться для получения данных о концентрации ртути в отработанных газах в течение определенных периодов времени. Этот метод не позволяет получать результаты в режиме реального времени, однако полученные данные указывают на эксплуатационные параметры за предшествующий заданный интервал времени. С таким контуром обратной связи можно по мере необходимости вносить корректировки в процесс.

Мониторинг с использованием сорбционной ловушки может применяться в газовых потоках с низкой концентрацией твердых частиц. Подходящим местом для установки системы на основе сорбционной ловушки на металлургическом заводе обычно является последняя выпускная труба. На этом этапе очищенный отходящий газ должен иметь низкое содержание ртути, твердых частиц и других загрязняющих веществ.

#### **5.1.3 Системы непрерывного мониторинга выбросов**

Системы непрерывного мониторинга выбросов (СНМВ) ртути пока не получили широкого распространения в секторе плавки и рафинирования цветных металлов. СНМВ широко используются для измерения концентрации ртути (при ее низком содержании) при высоком расходе газа, например, в секторе угольной энергетики. Для сравнения, многие заводы по выплавке цветных металлов являются источниками более химически сложных отходящих газов с более низкой активностью потока и более высоким уровнем концентрации ртути в более химически разнообразных газовых потоках.

На предприятиях, где имеется несколько труб, установка СНМВ в целях контроля выбросов в окружающую среду будет более целесообразной на последней трубе. На этом заключительном этапе газ, поступивший в трубу, уже прошел через стадии, на которых удаляются большинство загрязнителей воздуха, содержащихся в дымовых газах, например, путем фильтрации твердых частиц, удаления ртути, а также производства кислоты. Полученные данные позволят в режиме реального времени получать ориентировочное представление о динамике эксплуатационных показателей. Если количество ртути в сырьевых потоках известно, то эффективность удаления ртути может быть рассчитана с использованием данных СНМВ.

## **5.2 Методы непрямого измерения**

### **5.2.1 Массовый баланс**

Массовый баланс позволяет получать данные за определенный период времени, а не в режиме реального времени, однако этот метод может быть полезен в качестве ориентировочного инструмента для отслеживания эксплуатационных характеристик и эффективности удаления ртути при условии, что содержание ртути в сырье, продуктах и других ключевых потоках материала достаточно хорошо известно, чтобы на его основе проводить надежные расчеты.

Нормальная рабочая практика на предприятии по выплавке и рафинированию цветных металлов уже должна предусматривать регулярный отбор проб и химический анализ содержания металлов в сырье, продукции и других ключевых потоках материалов в целях эффективного контроля рабочего процесса. Выделение ртути в качестве одного из анализируемых веществ, содержащихся в этих потоках, позволяет получить необходимые данные, которые будут использоваться при расчете массового баланса. Информация о химическом составе приобретаемого топлива может быть предоставлена поставщиком топлива. Поскольку плавильный или аффинажный завод обычно проводит собственный химический анализ содержания металлов в своих основных входящих и исходящих материалах на ежедневной основе, вопрос о проведении собственного анализа ртути следует рассматривать с учетом необходимости дополнительных издержек.

Для расчета годовых выбросов ртути с объекта с использованием массового баланса следует отслеживать и фиксировать концентрацию ртути и массовый расход всех потоков материала, что требует больших усилий. Кроме того, необходимо отслеживать все потоки материалов, в которых может накапливаться ртуть. Данные о массе ртути будут рассчитываться путем умножения концентрации ртути на массовый расход потока и период времени (например, один год).

В силу естественной изменчивости замеров массового расхода ртути и замеров накопления ртути, а также наличия нескольких входящих и исходящих потоков подвести окончательный показатель массового баланса довольно сложно. Для хорошо контролируемых процессов, где уровень выбросов ртути зависит лишь от объема подаваемой, более уместным будет прямое измерение потоков отходящих газов путем отбора проб, чем методом подведения массового баланса.

### **5.2.2 Системы прогностического мониторинга выбросов**

Системы прогностического мониторинга выбросов (СПМВ) не являются надежным методом мониторинга выбросов ртути в секторе плавки и рафинирования цветных металлов. В этом секторе содержание ртути в подаваемом в печь материале может значительно изменяться в течение коротких периодов в зависимости от типа обрабатываемых концентратов. Даже на заводе, перерабатывающем концентраты из одного месторождения, содержание ртути может существенно колебаться в зависимости от места добычи в пределах рудного пласта. Таким образом, установление корреляции между подстановочными параметрами и выбросами ртути может не давать репрезентативных результатов. При рассмотрении вопроса о внедрении СПМВ следует в первую очередь провести тщательный анализ для выявления степени погрешности этого метода на индивидуальной основе.

### **5.2.3 Коэффициенты выбросов**

В секторе плавки и рафинирования цветных металлов выбросы ртути могут значительно варьироваться с течением времени на одной установке или могут меняться на разных установках, осуществляющих аналогичные процессы, вследствие непостоянного содержания ртути в материалах, поступающих в процесс. Соответственно, при использовании коэффициентов выбросов полученные величины могут содержать высокую погрешность. В частности, оценку с использованием общих опубликованных коэффициентов выбросов следует рассматривать лишь как метод приблизительного определения уровня выбросов. Альтернативный подход заключается в разработке коэффициентов выбросов по конкретным площадкам на основе актуальных результатов проб и информации о рабочих параметрах источника выбросов.



## 6 Литература

UNEP (2008). Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment, Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch, 159 pp.

UNEP (2013). Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013, Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch, vi + 263 pp.

BREF NFM (2014). Best Available Techniques Reference Document for the Non Ferrous Metals Industries (BREF NFM), available at: [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM\\_Final\\_Draft\\_10\\_2014.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM_Final_Draft_10_2014.pdf), IPTS, Joint Research Centre (JRC), European Commission, Seville, Spain, 1242 pp.

Coleman, R.T.J. (1978). Emerging Technology in the Primary Copper Industry. Prepared for the U.S, EPA; [data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf](http://data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf); accessed on 7 April 2014, Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.

Holmström, Å., L. Hedström, A. Målsnes (2012). Gas Cleaning Technologies in Metal Smelters with Focus on Mercury. Sino-Swedish Cooperation on Capacity Building for Mercury Control and Management in China (2012–2013). Outotec.

Hultbom, K. B. (2003). Industrially proven methods for mercury removal from gases. EPD congress, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).

Krumins T. , C. Stunguris, L. Zunti and S Blaskovich (2013). Mercury removal from pressure oxidation vent gas at Newmont Mining Corporation's Twin Creek Facility. *Proceedings of Materials Science and Technology. Montreal QC; The Minerals, Metals and Materials Society*, 129-144

Morgan, S. (1968). The Place of the Imperial Smelting Process in Non-ferrous Metallurgy.

Reimers, J. H., et al. (1976). A review of Process Technology in Gases in the Nonferrous Metallurgical Industry for the Air Pollution Control Directorate, [nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=91018I2W.txt](http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=91018I2W.txt); accessed on 7 April 2014, Jan H. Reimers and Associates Limited, Metallurgical Consulting Engineers, Oakville, Ontario, Canada.

Schulze, A. (2009). Hugo Petersen – Competence in gas cleaning systems downstream nonferrous metallurgical plants. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Sulphur and Sulphuric Acid Conference 2009, pp. 59–76.

Sundström, O. (1975). Mercury in Sulfuric Acid: Bolden Process Can Control Hg Levels during or after Manufacture. *Sulfur* No. 116, The British Sulfur Corp., January–February 1975; pp. 37–43.

Takaoka, M., D. Hamaguchi, R. Shinmura, T. Sekiguchi, H. Tokuichi (2012). Removal of mercury and sulfuric acid production in ISP zinc smelting. *International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Abstract 16-PP-107.

UNECE (2013). Guidance document on best available techniques for controlling emissions of heavy metals and their compounds from the source categories listed in annex II to the Protocol on Heavy Metals, UN Economic Commission for Europe: Executive Body for the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 33 pp.