

Раздел V
Указания и руководящие принципы по
категориям источников:

Категории источников в Части II Приложения С

Категория источников (d):
Термические процессы в металлургической
промышленности

Содержание

V.D ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	4
(I) ВТОРИЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕДИ	4
1. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	4
2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции	6
2.1 Общие сведения о выбросах из печей для выплавки вторичной меди	7
2.2 Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ	7
2.3 Выбросы в другие среды.....	8
3. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	8
4. ОСНОВНЫЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕРЫ.....	8
4.1 Основные меры.....	8
4.2 Дополнительные меры.....	9
5. НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	10
6. СВОДНАЯ ТАБЛИЦА РЕКОМЕНДУЕМЫХ МЕР.....	11
7. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ УРОВНИ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ НАИЛУЧШИМ ИМЕЮЩИМСЯ МЕТОДАМ И НАИЛУЧШИМ ВИДАМ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	14
Ссылки на литературу	14
Другие источники	14
(II) АГЛОМЕРАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЧУГУННОЙ И СТАЛЕЛИТЕЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	15
1. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	15
2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции	17
2.1 Выбросы в атмосферу.....	17
2.2 Выбросы загрязняющих веществ в другие среды	18
3. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ	18
3.1 Процессы прямого восстановления.....	19
3.2 Процессы прямой выплавки	19
4. ОСНОВНЫЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕРЫ.....	19
4.1 Основные меры.....	20
4.2 Дополнительные меры.....	22
5. НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	25
6. СВОДНАЯ ТАБЛИЦА РЕКОМЕНДУЕМЫХ МЕР.....	25
7. УРОВНИ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ НИМ И НВПД	29
Ссылки на литературу	29
(III) ВТОРИЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ	31
1. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	31
2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции	34
2.1 Общая информация о выбросах из печей для выплавки вторичного алюминия.....	35
2.2 Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ	36
2.3 Сбросы загрязняющих веществ в другие среды.....	37
3. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	37
4. ОСНОВНЫЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕРЫ.....	38
4.1 Основные меры.....	38
4.2 Дополнительные меры.....	39
4.3 Наилучшие имеющиеся методы	40
5. НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	42

6.	Сводная таблица рекомендуемых мер.....	42
7.	Уровни эксплуатационной эффективности, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности.....	45
	Ссылки на литературу	45
	Прочие источники	45
(IV)	ВТОРИЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЦИНКА	47
1.	Описание технологического процесса.....	47
2.	Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции	49
2.1	Общая информация о выбросах из печей для выплавки вторичного цинка.....	49
2.2	Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ.....	49
2.3	Выбросы в другие среды.....	50
3.	Рекомендуемые технологические процессы	50
4.	Основные и дополнительные меры.....	50
4.1	Основные меры	51
4.2	Дополнительные меры	51
5.	Новые исследования.....	52
6.	Сводная таблица рекомендуемых мер.....	53
7.	Уровни эксплуатационной эффективности соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности.....	56
	Ссылки на литературу	56
	Прочие источники	56

V.D. Термические процессы в металлургической промышленности

(i) Вторичное производство меди

Резюме

Выплавка вторичной меди охватывает процессы производства меди из медного лома, лома компьютеров и электронной аппаратуры, шлама и концентрата из отсадочных машин нефтеперерабатывающих заводов. К технологическим процессам производства меди относятся: предварительная обработка сырьевых материалов, плавка, легирование и разливка. Факторами, которые могут способствовать образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, являются присутствие каталитических металлов (ярким примером которых является медь); органические примеси в сырье, например такие, как масла, пластмассы и красочные покрытия; неполное сгорание топлива; диапазон температур от 250° до 500° С.

Наилучшие имеющиеся методы включают в себя предварительную сортировку, очистку сырьевых материалов, поддержание температур на уровне выше 850° С, использование систем дожигания отходящих газов с их резким последующим охлаждением, адсорбционной очисткой активированным углем и обеспыливанием тканевыми фильтрами.

Уровни эксплуатационной эффективности по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности для печей вторичной выплавки меди: < 0,5 нг I-TEQ/нм³ (при рабочих концентрациях кислорода).

1. Описание технологического процесса

Выплавка вторичной меди реализуется пирометаллургическими процессами, зависящими от содержания меди в загружаемом сырье, гранулометрического состава сырья и других факторов. Источниками вторичного сырья служат медный лом, шлам, металлолом компьютеров, наиболее бедная часть концентрата из отсадочных машин нефтеперерабатывающих заводов и полупродукты. Эти материалы могут содержать органические вещества, например, в защитных покрытиях или смазке, и с учетом этого технологические схемы металлургических установок предусматривают применение методов обезжиривания и удаления покрытий либо системы обезвреживания газовых выбросов плавильных печей (European Commission, 2001, стр. 201-202). Медь может многократно подвергаться рекуперации без потери присущих ей качеств.

Ниже приводится выдержка из отчета Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов Америки (EPA, 1995) «*Выплавка, рафинирование и легирование вторичной меди*».

«Процесс извлечения вторичной меди подразделяется на 4 отдельных операции: предварительная обработка, выплавка, легирование и разливка. Предварительная обработка включает в себя очистку и уплотнение лома, подготавливаемого к плавке. Выплавка включает операции нагрева и обработки лома для выделения и очистки определенных металлов. Легирование состоит в добавлении к меди одного или нескольких иных металлов с целью получения желательных свойств, характерных для сочетания металлов.

Предварительная обработка лома может осуществляться вручную, механическими, пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами. Ручные и механические методы включают в себя сортировку, снятие покрытия, измельчение и магнитную сепарацию. Пирометаллургическая предварительная обработка может

включать в себя выплавку (разделение различных металлов медленным ступенчатым изменением температуры печи для расплавления каждого металла по отдельности), сжигание изоляции медных проводов и сушку во вращающихся печах для испарения смазки и других органических веществ. Гидрометаллургические методы предварительной обработки используют процессы флотации и выщелачивания для получения меди из шлама – побочного продукта электролитического рафинирования.

Плавка низкокачественного медного лома начинается с его расплавления в шахтной или вращающейся печи; в результате получают медь с примесями и шлак. В случае плавки в шахтной печи полученную медь загружают в конвертер, повышающий степень чистоты до 80-90%, а затем в отражательную печь, где достигается 99%-ная чистота меди. В этих печах огневого рафинирования к меди добавляется флюс, и через смесь снизу вверх продувается воздух для окисления загрязняющих примесей.

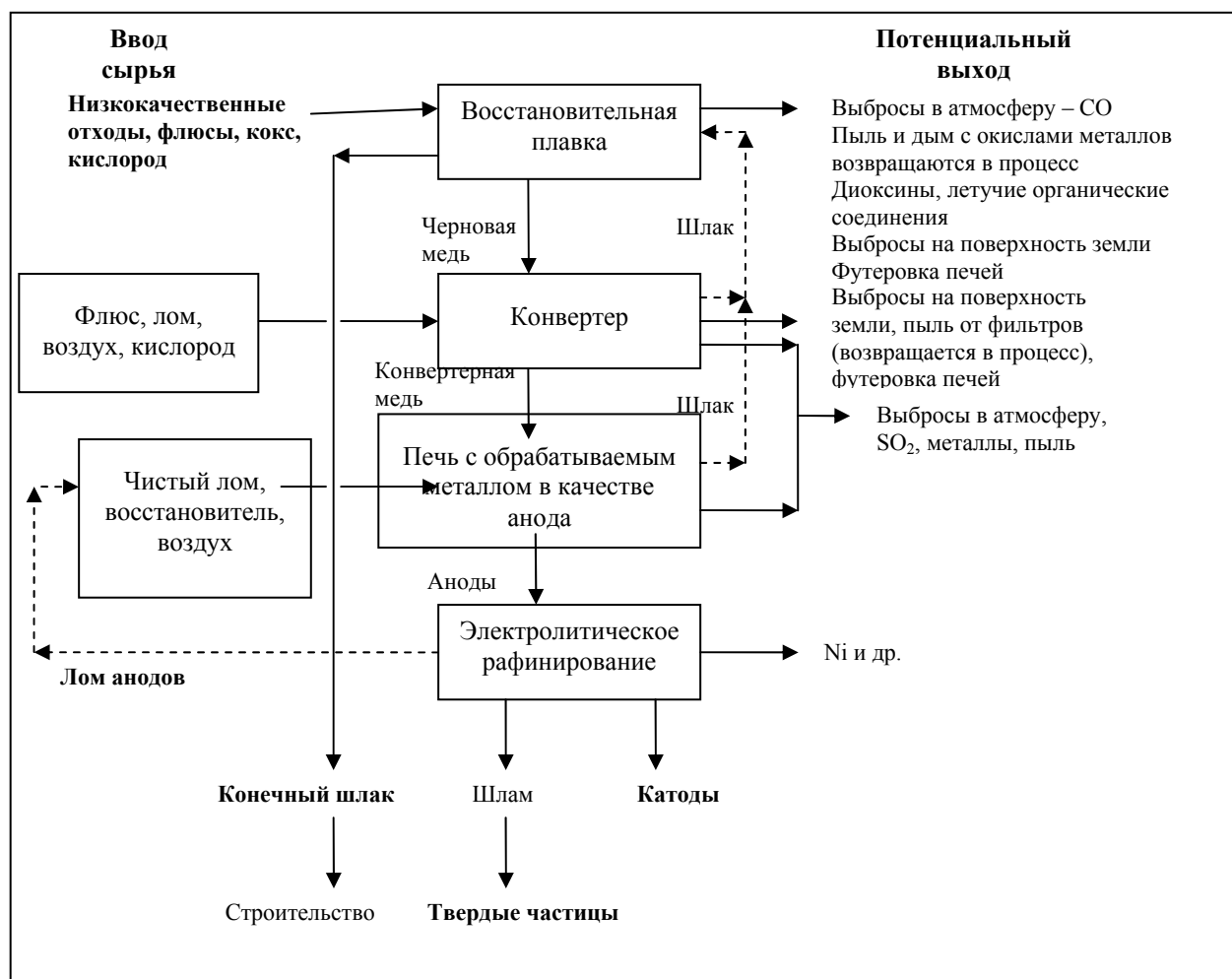
После этого примеси, образующие шлак, удаляют. Далее, после ввода восстановителей в атмосферу печи, оксид меди (CuO) преобразуется в медь. Медь огневого рафинирования разливают в формы анодов, используемых в процессе электролиза. Аноды погружают в раствор серной кислоты, содержащий сульфат меди. Медь, растворяющаяся с анодов, отлагается на катоде. Затем катодную медь со степенью чистоты порядка 99,99% извлекают и подвергают переплавке. Шахтную печь и конвертер можно исключить из процесса, если среднее содержание меди в используемом ломе превышает примерно 90%.

При легировании лом, содержащий медь, загружают в плавильную печь с добавкой одного или нескольких других металлов, таких, как олово, цинк, серебро, свинец, алюминий или никель. Для удаления примесей и защиты расплава от окисления воздухом добавляют флюсы. Воздух или чистый кислород можно продувать через расплав для коррекции его состава окислением избыточного цинка. Процесс легирования в некотором смысле противоположен описанным выше процессам плавки и рафинирования, обеспечивающим получение относительно чистой меди.

Заключительной стадией процесса извлечения является отливка продукции, состоящей из легированного или рафинированного металла. Расплавленный металл разливают в формы из ковшей или небольших питающих воронок, выполняющих функцию регуляторов потока. В ассортимент продукции входят дробь, заготовки для проволоки, аноды, катоды, слитки и другие виды фасонного литья».

На рис. 1 процесс представлен в схематической форме.

Рисунок 1. Выплавка вторичной меди



Источник: European Commission, 2001, стр. 217

Рекуперация металлов на ремесленных и малых предприятиях может быть весьма значимой, особенно для развивающихся стран и стран с переходной экономикой. Такие производства могут вносить серьезный вклад в загрязнение окружающей среды и оказывать негативное воздействие на здоровье человека. Например, выплавка цинка в условиях ремесленного производства является важным источником выброса ртути в атмосферу. Технология плавления как цинка, так и ртути проста – руда нагревается в печи в течение нескольких часов, в результате получается металлический цинк и жидкая ртуть. Во многих случаях на таких металлургических предприятиях вообще не устанавливают никаких устройств для очистки и контроля выбросов в окружающую среду. Среди прочих металлов, которые также вторично выплавляются в условиях ремесленного производства и малых предприятий, можно назвать сурьму, железо, олово, марганец, цинк, вольфрам, золото, серебро, медь и алюминий.

Такая практика не относится к наилучшим имеющимся методам или наилучшим видам природоохранной деятельности. Однако, в процессе такого производства должна обеспечиваться как минимум надлежащая вентиляция и соблюдаться правила обращения с материалами.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Образование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), по-видимому, объясняется наличием углерода, кислорода, предшественников хлора (из поступающего сырья и топлива), а также высоко активного медного катализатора, выделяющегося из пластмасс и следов масел в сырьевом материале в системе, где могут формироваться идеальные условия образования означенных загрязнителей при температурах 200° – 450° С при высоком содержании твердых частиц и длительном времени пребывания. Поскольку медь является наиболее эффективным катализатором образования ПХДД/ПХДФ, выплавка меди дает основания для серьезных опасений.

2.1. Общие сведения о выбросах из печей для выплавки вторичной меди

Выбросы в атмосферу состоят из оксидов азота (NO_x), монооксида углерода (CO), металлической пыли и соединений металлов, органических соединений углерода и CO_2 . Отходящие газы обычно содержат мало или совсем не содержат диоксида серы (SO_2), если из сырья по возможности отбракованы сернистые материалы. Наибольшее количество атмосферных выбросов генерируется в процессах обработки лома и выплавки металла. Пыль и соединения металлов выделяются в большинстве стадий процесса и с наибольшей вероятностью попадают в состав неорганизованных выбросов во время операций загрузки сырья и выпуска плавки. Твердые частицы удаляются из собранных и охлажденных газообразных продуктов сгорания электростатическими или тканевыми фильтрами. В конвертерном процессе и на стадиях рафинирования, где имеют место периодические процессы, благоприятствующие воздухообмену, применяются дымоотводящие каминь. Содержание NO_x в выбросах снижается до минимума при использовании горелок с низким выходом оксидов азота, а CO сгорает в дожигателях углеводородов. Системы мониторинга горелок позволяют свести к минимуму выделение CO в процессе плавки (European Commission, 2001, стр. 218-229).

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

ПХДД/ПХДФ образуются при выплавке неблагородных металлов в результате неполного сгорания топлива или возникают в процессах *de novo* синтеза при наличии в сырьевом материале органических и хлорсодержащих соединений, например таких, как масла и пластмассы. Вторичное сырье часто состоит из загрязненного металлолома.

Процесс описан в документе European Commission, 2001, стр. 133:

«ПХДД/ПХДФ или продукты предшествующих стадий процесса их образования могут присутствовать в некоторых видах сырья и, кроме того, существует возможность *de novo* синтеза этих веществ в печах или системах поглощения загрязнений. ПХДД/ПХДФ легко адсорбируются твердыми веществами и могут накапливаться во всех субстратах окружающей среды, например таких, как пыль, твердые вещества, выделяемые из газового потока скруббером, и пыль, улавливаемая фильтрами.

При наличии масел и других органических веществ в металлоломе или иных источниках углерода (неполностью сгоревшие топлива и восстановители, например кокс) и температурах в диапазоне 250° – 500° С могут формироваться мелкие частицы углерода, реагирующие с хлорсодержащими неорганическими веществами или органически связанным хлором с образованием ПХДД/ПХДФ. Этот процесс, известный как «*de novo* синтез», катализируется при наличии таких металлов, как медь или железо.

Хотя ПХДД/ПХДФ разрушаются при высоких температурах (свыше 850° С) в присутствии кислорода, процесс синтеза *de novo* тем не менее возможен, так как газы при охлаждении проходят через так называемое «окно преобразования». Это

окно может существовать в системах обезвреживания выбросов и относительно холодных частях печи, а именно в зоне загрузки сырья. При проектировании систем охлаждения обращается особое внимание на минимизацию времени пребывания газов в зоне температур, где возможен *de novo* синтез вредных веществ».

2.3. Выбросы в другие среды

Техническая вода, поверхностные воды и охлаждающая вода могут быть загрязнены взвешенными твердыми частицами, соединениями металлов и маслами, а также химическими веществами, перечисленными в Приложении С к Стокгольмской конвенции. В большинстве случаев техническая вода и охлаждающая вода циркулируют в замкнутых контурах. Сточные воды перед сбросом должны подвергаться очистке надлежащими методами. Побочные и остаточные продукты зачастую возвращают в процесс, так как они содержат доступные для извлечения количества меди и других цветных металлов. Отходы обычно состоят из кислых шламов, для сброса которых отводится специальная площадка. Необходимо обеспечить должное удаление шламов и остатков из очистного оборудования с тем, чтобы свести к минимуму воздействие меди и диоксинов на окружающую среду. Любой переход на новый процесс должен тщательным образом оцениваться с точки зрения средств сокращения и контроля выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции.

3. Рекомендуемые технологические процессы

Технологическая подготовка производства и структура технологического процесса могут варьироваться в зависимости от характеристик загружаемого материала и методов контроля качества. Наилучшими имеющимися методами плавки и восстановления металла признаны методы, основанные на использовании шахтной печи, малой (полностью герметизированной) плавильной печи, вращающейся печи с верхним дутьем, герметичной дуговой электропечи с закрытой дугой и технологии плавки, одобренной Международной ассоциацией по стандартизации (ISA). Наилучшими известными методами конвертерной плавки являются методы, основанные на использовании вращающейся (полностью герметизированной) печи с верхним дутьем и цилиндрического конвертера. Дуговая электропечь с закрытой дугой герметизирована и является экологически более чистой по сравнению с другими печами и конвертерами при условии, что система газоудаления правильно рассчитана и сконструирована.

Использование доменных печей для плавки лома становится все менее популярным вследствие стоимости мер по предотвращению загрязнения окружающей среды, и все шире используются шахтные печи без подачи угля/кокса.

Чистый медный лом, свободный от органических загрязнителей, пригоден для переработки в отражательной подовой печи, шахтной печи с вангрессом или с применением технологического оборудования непрерывной плавки. Эти процессы переработки признаны наилучшими имеющимися методами по структуре технологической схемы с надлежащими системами сбора и очистки отходящих газов.

Информация об альтернативных процессах выплавки вторичной меди отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры, направленные на сокращение и ликвидацию выбросов ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

Основные меры – это методы предотвращения загрязнения, ставящие целью сокращение или ликвидацию образования и выброса стойких органических загрязнителей. К основным мерам относятся:

4.1.1. Предварительная сортировка загружаемого материала

Чтобы уменьшить образование химических веществ, перечисленных в Приложении С, в процессах неполного сгорания или *de novo* синтеза вредных веществ, следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале. Загружаемый материал подлежит сортировке по составу и наличию возможных загрязнителей. Методы хранения, перевалки и предварительной обработки диктуются гранулометрией и степенью загрязнения загружаемого материала.

Подлежат рассмотрению следующие методы (European Commission, 2001, стр. 232):

- Удаление масел из сырья (например, в процессах термического удаления покрытий и обезжиривания с последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ, присутствующих в отходящих газах);
- Применение методов измельчения и размола в сочетании с эффективным пылеудалением и пылеулавливанием. Получаемый мелкодисперсный материал может быть направлен на переработку для извлечения ценных металлов методами плотностной или пневматической сепарации;
- Устранение пластмасс зачисткой изоляции кабелей (например, с применением криогенной техники для придания хрупкости и легкого отделения пластмасс);
- Тщательное перемешивание исходного материала для получения однородной сырьевой массы, что способствует установлению стационарного режима переработки.
- Дополнительными методиками обезжиривания являются применение растворителей и щелочная очистка. Для снятия изоляции кабелей может использоваться криогенная зачистка.
- Промывание водным раствором детергентов также может рассматриваться как дополнительная методика обезжиривания. Таким образом можно также удалить загрязняющие масла.

4.1.2. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например, поддерживать температуры печи 850° С для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мер по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в единичных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования применимости этой методики к другим источникам еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ планирование мер по уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации температуры, времени пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состава газовых выбросов, а также автоматического управления заслонкой дымоотводящего камина.

4.2. Дополнительные меры

К дополнительным мерам относятся методы борьбы с загрязнением среды. Эти методы не устраняют образования загрязнителей, но служат для ограничения и предотвращения выбросов в атмосферу.

4.2.1. Улавливание дыма и газов

Выбросы в атмосферу должны контролироваться на всех стадиях технологического процесса, от погрузочно-разгрузочных операций, плавки и операций в точках массопередачи до контроля потенциальных выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. Герметизированные печи наиболее эффективно ограничивают выбросы летучих веществ,

в то же время обеспечивая регенерацию теплоты и сбор отходящих газов для повторного использования в процессе. Правильное конструирование и расчет газовытяжных устройств и газоходов существенно влияют на эффективность улавливания отходящих газов и дыма. Может оказаться необходимым устройство внешней оболочки печи или реактора. Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционного укрытия неосуществимы, внешняя оболочка печи должна обеспечить возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного воздуха. Организация сбора отходящих газов и дыма на уровне свода металлургических установок нежелательна ввиду высоких энергетических затрат. Применение микропроцессорных устройств управления заслонками газоходов может повысить эффективность улавливания дыма и газов, позволит уменьшить размеры вентиляторов и, следовательно, снизить затраты. Герметизированные загрузочные тележки или скипы, применяемые в отражательных печах, могут значительно уменьшить объем неорганизованных выбросов в атмосферу, локализуя выбросы при загрузке сырья (European Commission, 2001, стр. 187-188).

4.2.2. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества с большой площадью поверхности частиц, способных к адсорбции химических веществ, перечисленных в Приложении С. Эти пыли и соединения металлов следует удалять для уменьшения выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. Наиболее эффективны тканевые фильтры, но следует также рассмотреть возможность применения мокрых или сухих скрубберов и керамических фильтров. Собранная пыль подлежит обработке в высокотемпературных печах для уничтожения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов.

Фильтры из тканых материалов должны находиться под постоянным наблюдением, осуществляемым специальными устройствами, обнаруживающими отказ рукавов пылеуловителей. Используются также методы очистки фильтров без перерыва их эксплуатации и применения каталитических покрытий тканевых фильтров для разрушения ПХДД/ПХДФ (European Commission, 2001, стр. 139-140).

4.2.3. Дожигатели и водяное охлаждение

Дожигатели (устанавливаемые после камеры сгорания) следует применять при минимальной температуре 950° С для обеспечения полного сгорания органических соединений (Hübner et al., 2000). За этой стадией должно следовать резкое охлаждение горячих газов до температур ниже 250° С. Вдувание кислорода в верхнюю зону печи способствует полному сгоранию топлива (European Commission, 2001, стр. 189). Дальнейшая информация по оптимальным температурным режимам предоставлена в Разделе I.

Было отмечено, что ПХДД/ПХДФ образуются при температуре 250 – 500° С. Несмотря на то, что ПХДД/ПХДФ разрушаются при высокой температуре (выше 850° С) в присутствии кислорода, процесс *de novo* синтеза, тем не менее, возможен, так как газы при охлаждении проходят через так называемое «окно преобразования» в системах очистки и более холодных зонах печи, где в то же время могут присутствовать необходимые предшественники и металлические катализаторы. Чтобы свести к минимуму время пребывания отходящих газов в зоне температур *de novo* синтеза необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133).

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Для удаления химических веществ, перечисленных в Приложении С, из отходящих газов плавильной печи может быть применен метод очистки активированным углем. Активированный уголь имеет большую площадь поверхности, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Для очистки отходящих газов можно применять реакторы с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Возможен также впрыск в газовый поток угольной пыли, улавливаемой затем тканевыми фильтрами высокоэффективных систем пылеудаления.

5. Новые исследования

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для сокращения выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах вторичной выплавки неблагородных металлов. Однако, при каталитическом окислении может происходить загрязнение остаточными металлами и иными загрязнителями, содержащимися в выхлопных газах. Поэтому прежде, чем применять этот процесс в металлургии, необходимо провести серьезную работу по оценке и подтверждению применимости метода.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450° C. Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980° C. Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью $>99\%$. Для достижения оптимальной эффективности процесса из отходящих газов перед каталитическим окислением следует удалить твердые частицы. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO_2 после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse, 2001).

Тканевые фильтры, применяемые для улавливания пыли, также можно снабдить каталитическим покрытием, способствующим окислению органических соединений при повышенной температуре.

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

Таблица 1. Меры по рекомендуемым процессам на предприятиях с новыми печами для выплавки вторичной меди

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Для применения в новых установках следует рассмотреть различные рекомендуемые процессы плавки	Необходимо рассмотреть процессы, основанные на использовании следующих видов оборудования: - Шахтная печь, малая плавильная печь, вращающаяся печь с верхним дутьем, герметизированная электропечь с закрытой дугой, технология плавки ISA, цилиндрический конвертер - Отражательная подовая печь, шахтная печь с вангрессом и оборудование непрерывной плавки для переработки чистого медного лома, свободного от органических загрязнений	Перечисленные виды оборудования, в сочетании с надлежащими системами отвода и очистки дымовых газов, составляют наилучшие имеющиеся методы. Электропечь с закрытой дугой герметизирована и является экологически более чистой в сравнении с плавильными печами других типов при условии, что система газоудаления правильно рассчитана и сконструирована

Таблица 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых для установок по выплавке вторичной меди

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Основные меры			
Предварительная сортировка загружаемого материала	Следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс, органических материалов и соединений хлора в загружаемом материале, чтобы ограничить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании или синтез de novo этих загрязнителей	Рассмотреть процессы: • Жесткий контроль за источниками материалов • Удаление масел из загружаемого материала • Применение методов измельчения и размола в сочетании с эффективным пылеудалением и пылеулавливанием • Устранение пластмасс снятием изоляции кабелей	Термические процессы удаления покрытий и обезжиривания должны дополняться последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ в отходящих газах
Эффективное управление процессом	Обеспечение надлежащего сгорания Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, способствующих минимизации образования химических веществ, перечисленных в Приложении С	После стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ, минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, контролем состава газовых выбросов, и автоматическим управлением заслонкой дымоотводящего камина	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях промышленности (например, на мусоросжигательных установках), но исследования по применимости к другим источникам еще продолжаются
Дополнительные меры			
Улавливание дыма и газов	Эффективное улавливание дыма и газов должно осуществляться с целью контроля выбросов ПХДД/ПХДФ на всех стадиях процесса плавки	Рассмотреть процессы: • Применение герметизированных печей для локализации неорганизованных выбросов в атмосферу с регенерацией тепла и сбором отходящих газов. Может потребоваться устройство внешней оболочки печи или реактора. • Правильный расчет и конструирование газовытяжных устройств и газоходов для обеспечения улавливания дымов	Организация сбора отходящих газов и дыма на уровне свода металлургических установок нежелательна ввиду высоких энергетических затрат
Высоко-эффективное пылеудаление	Пыли и соединения металлов следует удалять, так как эти дисперсные материалы имеют большую	Рассмотреть процессы: • Применение тканевых фильтров (наиболее эффективный метод)	Пылеудаление должно сопровождаться последующим дожиганием и охлаждением отходящих

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	площадь поверхности, легко адсорбирующей ПХДД/ПХДФ. Удаление этих пылей способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу	• Применение мокрых или сухих скрубберов и керамических фильтров	газов. Уловленная пыль подлежит переработке в высокотемпературных печах для разрушения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов
Дожигатели и водяное охлаждение	Дожигатели следует применять при температурах выше 950° С для обеспечения полного сгорания органических соединений. За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250°С	Надлежит рассмотреть: • Процессы образования ПХДД/ПХДФ при 250° – 500° С и их разрушения при температурах выше 850° С в присутствии O₂ • Требуемое для полного сгорания количество O₂ в верхней зоне печи • Потребность в надлежащих системах охлаждения для минимизации времени пребывания реагирующих веществ в зоне нежелательных химических преобразований	Синтез de novo загрязнителей все еще возможен, поскольку при охлаждении газы проходят через температурное «окно преобразования»
Адсорбция на активированном угле	Следует рассмотреть возможность применения метода очистки активированным углем, так как этот материал, имеющий большую площадь поверхности, является идеальной средой, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ из отходящих газов плавильной печи	Рассмотреть процессы: • Обработка активированным углем в реакторах с неподвижным или подвижным слоем катализатора • Впрыск в газовый поток угольной пыли, улавливаемой затем тканевыми фильтрами	Возможно также применение известково-угольных смесей
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии для источников в данном секторе (эффективность технологии показана для мусоросжигательных установок), возможность применения которой следует рассмотреть ввиду ее высокой эффективности и низкого энергопотребления. Процесс каталитического окисления преобразует органические	Надлежит рассмотреть: • Эффективность процесса в применении к паровой фазе загрязнителей • Процесс очистки получаемой соляной кислоты в скрубберах с выбросом воды и CO₂ в атмосферу после их охлаждения • Сложность процесса, чувствительность к состоянию отходящих газов, высокие издержки	Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью >99%. Для обеспечения оптимальной эффективности процесса из отходящих газов перед каталитическим окислением следует

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	соединения в воду, CO ₂ и соляную кислоту в присутствии катализатора из драгоценных металлов		удалить твердые частицы

7. Эксплуатационные уровни, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности

Эксплуатационные уровни по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности для выплавки вторичной меди составляют менее 0,5 нг I-TEQ/нм³ (при рабочих концентрациях кислорода).

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*. Background Report AP-42, Section 12.9.
www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s09.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna.
www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.

Другие источники

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre.
www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

(ii) Агломерационные установки на предприятиях чугунной и сталелитейной промышленности

Резюме

Агломерационные установки осуществляют предварительную обработку сырья в производстве железа и чугуна. В этом процессе мелкие частицы железных руд, а на некоторых предприятиях также отходы оксидов вторичного железа (уловленная пыль, вторичная окалина) подвергаются агломерации путем спекания. Агломерация происходит при нагреве мелкоизмельченной железной руды с флюсом и мелкими фракциями кокса или угля. В результате возникает полурасплавленная масса, при затвердевании образующая пористые куски агломерата, по размерам и прочности удовлетворяющие требованиям подачи в доменную печь.

Можно предположить, что в процессе агломерации железной руды химические вещества, перечисленные в Приложении С, являются в основном продуктом *de novo* синтеза. Как правило, в отходящих газах агломерационных установок преобладает ПХДФ. Механизм образования ПХДД/ПХДФ, по-видимому, берет начало в верхних зонах слоя агломерата вскоре после розжига, а затем диоксины/фураны и другие соединения конденсируются на более холодной шихте нижележащей зоны в период, когда слой агломерата перемещается с агломерационной лентой к точке прожога.

Основными мерами по предупреждению или минимизация образования ПХДД/ПХДФ в процессе агломерации являются: обеспечение стабильной и устойчивой работы агломерационной установки, непрерывный мониторинг параметров, рециркуляция отходящих газов, минимальное использование сырья, содержащего стойкие органические загрязнители или вещества-предшественники таких загрязнителей, и подготовка загружаемого сырьевого материала.

Дополнительные меры предупреждения или уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ от процесса агломерации железных руд включают в себя адсорбционную / десорбционную очистку (например, вводом активированного угля), подавление образования таких загрязнителей путем добавления мочевины, и высокоэффективное обеспыливание отходящих газов, а также их очистку в орошаемых скрубберах, в сочетании с эффективной очисткой сточных вод от скрубберов и удалением осадка сточных вод в безопасных захоронениях.

Эксплуатационные уровни по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ агломерационными установками, соотносимые с наилучшими имеющимися методами и наилучшими видами природоохранной деятельности, составляют $<0,2 \text{ нг I-TEQ/м}^3$ (при рабочих концентрациях кислорода)

1. Описание технологического процесса

Железорудные агломерационные установки, связанные с производством железа и стали, часто входят в состав металлургических комбинатов полного цикла. Процесс агломерации является ступенью предварительной обработки сырья в производстве железа и чугуна; в этом процессе мелкие частицы железных руд, а на некоторых предприятиях также отходы оксидов вторичного железа (уловленная пыль, вторичная окалина) подвергаются агломерации путем спекания. Подаваемые сырьевые материалы, также как и объем агломерата, подаваемого в доменную печь, могут варьироваться; обычно в Европе пропорция агломерата в загружаемой в печь массе выше, чем в Северной Америке. Агломерация мелких частиц необходима для пропуска горячих газов при последующем

прохождении материала через шахтную печь (Программа Объединенных Наций по окружающей среде – UNEP, 2003, стр. 60).

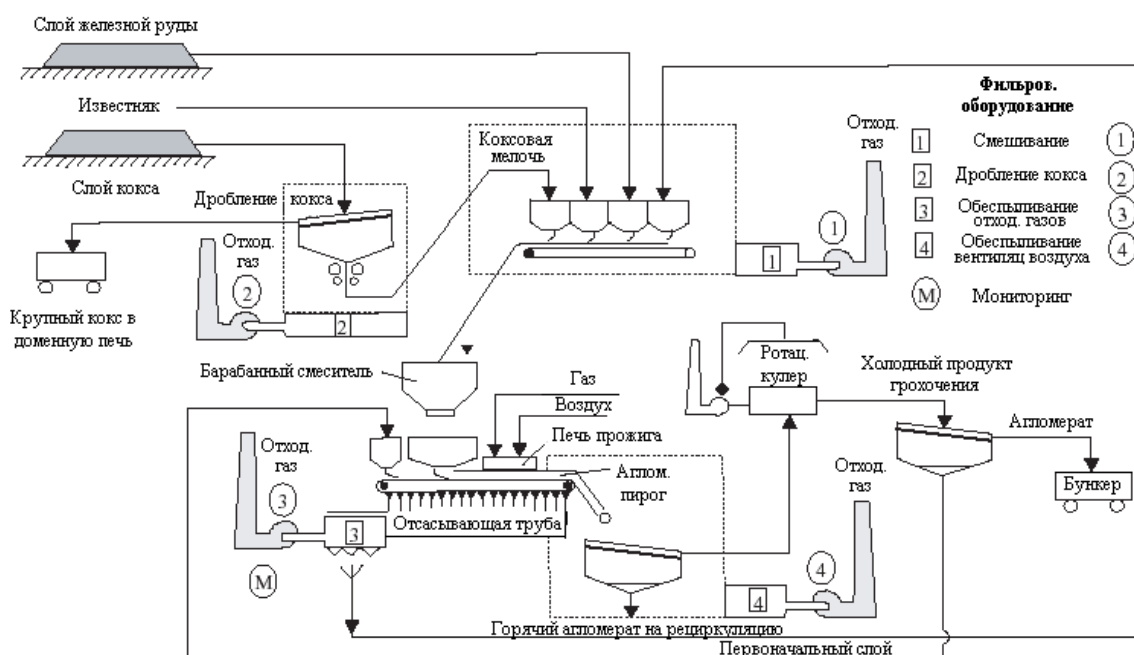
Агломерация происходит при нагреве мелкоизмельченной железной руды с флюсом и мелкими фракциями кокса или угля. В результате возникает полурасплавленная масса, при затвердевании образующая пористые куски агломерата, по размерам и прочности удовлетворяющие требованиям подачи в доменную печь. Увлажненный материал поступает слоем на непрерывно движущуюся агломерационную решетку или ленту. При пуске ленты поверхность накаляется газовыми горелками, а через движущийся слой материала продувается воздух, в котором загорается топливо. Скорость ленты и расход газа регулируются так, чтобы прожог (т.е. момент достижения основания ленты горящим слоем топлива) происходил непосредственно перед выгрузкой агломерата. После этого застывший агломерат измельчается на куски в дробилке и охлаждается воздухом. Продукт, не удовлетворяющий требованиям к размеру кусков, отсеивается. Верхний продукт грохочения подвергается повторному дроблению, нижний продукт возвращается в процесс. Агломерационные установки сталеплавильных заводов утилизируют мелкие фракции железной руды со складов сырья, перегрузочных площадок, из отходов сталелитейного производства и систем контроля за состоянием окружающей среды. Железная руда может подвергаться переработке также на стационарных агломерационных установках рудных карьеров («Environment Canada», 2001, стр. 18).

Доменная печь представляет собой вертикальную печь, в которой используются дутьевые фурмы для задувания нагретого или холодного воздуха в печь для обеспечения плавления содержимого. Агломерат загружается в верхней части доменной печи слоями попеременно с коксом.

Гибкость агломерационного процесса позволяет преобразовывать множество материалов, включая мелкие фракции железной руды, уловленную пыль, рудные концентраты и другие мелкодисперсные железосодержащие материалы (например, вторичную окалину), в агломерат, подобный клинкеру (Lankord et al., 1985, стр. 305-306). Виды и объемы рециркулируемых материалов могут значительно варьироваться, что может служить важным фактором при образовании и выбросах химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции.

Отходящие газы обычно подвергают очистке от пыли в электростатических фильтрах; в последнее время все шире используются тканевые фильтры и (реже) мокрые скрубберы. Перед любым из таких фильтров может устанавливаться циклон или иное инерционное улавливающее устройство с тем, чтобы снизить нагрузку на конечное устройство улавливания частиц.

На рис. 1 показана схема агломерационной установки на заводе черной металлургии.

Рисунок 1. Схема технологического процесса агломерационной установки

Источник: United Kingdom Environment Agency, 2001

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Что касается выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, то процесс агломерации железных руд признан источником выделения ПХДД и ПХДФ. Механизмы образования и выделения гексахлорбензола (ГХБ) и полихлорбифенилов (ПХБ) менее исследованы.

2.1. Выбросы в атмосферу

2.1.1. Общая информация о выбросах железнорудных агломерационных установок

Нижеприводимая информация заимствована из источника «Environment Canada», 2001, стр. 23–25.

«Выбросы от процессов агломерации возникают главным образом при погрузочно-разгрузочных операциях, происходящих с выделением взвешенной пыли, и при реакции горения на агломерационной ленте. Газообразные продукты сгорания от последнего источника содержат пыль, захваченную непосредственно с ленты вместе с такими продуктами сгорания, как CO , CO_2 , SO_x , NO_x и аэрозольные частицы. Концентрация этих веществ изменяется в зависимости от качества топлива и используемых сырьевых материалов и условий горения. Выбросы в атмосферу содержат также летучие органические соединения (ЛОС), образующиеся из летучих материалов в коксовой мелочи, замасленной вторичной окалине и т.д., а также диоксины и фураны, образующиеся из органических веществ в определенных эксплуатационных условиях. Металлы испаряются из используемых сырьевых материалов, а пары кислот образуются из галоидных соединений, присутствующих в сырьевых материалах.

Газообразные продукты сгорания чаще всего подвергают очистке в электростатических фильтрах (ЭФ), существенно понижающих выбросы пыли, но почти не влияющих на выбросы газообразных загрязнителей. Скрубберы с водяным орошением, иногда применяемые в агломерационных установках, могут быть менее эффективными по улавливанию твердых частиц в сравнении с ЭФ, но зато

обеспечивают более высокую степень очистки от газообразных выбросов. Большие количества масел в загружаемом сырье могут создать взрывоопасные условия в ЭФ. Для очистки выбросов, создаваемых процессами дробления и грохочения агломерата, обычно применяют ЭФ или тканевые фильтры. Сбросы сточных вод, включая стоки хранилищ сырья, направляются в водоочистные сооружения, которые могут быть использованы также для очистки сточных вод от доменных печей.

К твердым отходам относят огнеупоры и шлам, получаемый при очистке воды из системы мокрой очистки газовых выбросов. Нижний продукт сортировки агломерата возвращают на агломерационную ленту».

2.1.2. Выбросы ПХДД и ПХДФ

Процессы образования ПХДД/ПХДФ носят сложный характер. Можно предположить, что ПХДД/ПХДФ в процессе агломерации железной руды возникают как продукт *de novo* синтеза. Как правило, в отходящих газах агломерационных установок преобладает ПХДФ (William Lemmon and Associates Ltd., 2004, стр. 20–21).

Механизм образования ПХДД/ПХДФ, по-видимому, берет начало в верхних зонах слоя агломерата вскоре после разжигания, а затем диоксины/фураны и другие соединения конденсируются на более холодной шихте нижележащей зоны в период, когда слой агломерата перемещается с агломерационной лентой к точке прожога. Процесс улетучивания и конденсации продолжается до тех пор, пока температура более холодной нижней зоны шихты не поднимется настолько, что это предотвратит конденсацию и выход ПХДД/ПХДФ с отходящим газом. По-видимому, выброс этих веществ сначала быстро нарастает, достигает максимума непосредственно перед моментом прожога, а затем резко падает до минимума. В ряде исследований достоверность этого предположения подтверждается сопоставлением профиля концентрации диоксина/фурана с профилем температур по длине агломерационной ленты.

Показано, что количество образующихся ПХДД и ПХДФ возрастает с увеличением концентрации углерода и хлора. Углерод и хлориды содержатся в некоторых исходных материалах агломерата, обычно перерабатываемых агломерационной установкой.

2.1.3. Интересные результаты исследований

Есть основания предположить, что состав агломерационной шихты влияет на образование ПХДД/ПХДФ таким образом, что увеличение содержания хлора в шихте сопровождается более интенсивным образованием ПХДД/ПХДФ, при этом вид источника углерода кажется более значимым, чем просто его количество. Замена коксового топлива антрацитом понижает концентрацию ПХДД/ПХДФ.

На выброс фуранов может влиять также форма твердого топлива (еще один потенциальный источник углерода). В японской программе лабораторных исследований чередование угля, графита и активированного кокса позволяло снизить выбросы пентахлордибензофурана приблизительно на 90%.

Рабочие параметры процесса агломерации, по-видимому, влияют на образование ПХДД/ПХДФ (William Lemmon and Associates Ltd., 2004).

2.2. Выбросы загрязняющих веществ в другие среды

Информация о выбросах перечисленных в Приложении С химических веществ, образующихся в процессах агломерации железной руды, в другие среды (например, через сточные воды или уловленную пыль) полностью отсутствует.

3. Альтернативные процессы

В соответствии со Стокгольмской конвенцией, при рассмотрении предложений по строительству новой железорудной агломерационной установки первоочередное внимание следует уделять альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют

аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С. Применительно к агломерации железной руды необходимо подвергнуть тщательному рассмотрению преимущества агломерации при рециркуляции отходов железа, степень необходимости агломерации при традиционных процессах изготовления чугуна и стали с применением кокса и доменных печей, с учетом различных стадий существующего производства стали и смешанной продукции. Применительно к любым альтернативным процессам должны также тщательно анализироваться экологические преимущества и недостатки предложенных альтернатив. Подробный обзор альтернативных процессов изготовления чугуна и стали приводится в Lockheed Martin Energy Systems, 2000 и Augerman, 2004.

К процессам, альтернативным агломерации железных руд, относятся:

3.1. Процессы прямого восстановления

Эта технология, также известная как прямое восстановление или горячее брикетирование железа, обеспечивает переработку железной руды в железо прямого восстановления, которое может служить исходным материалом для сталеплавильных электродуговых печей, чугуноплавильных доменных печей или сталеплавильных кислородных конвертеров. Природный газ преобразуется в водород и диоксид углерода, причем водород в качестве восстановителя используется для производства железа прямого восстановления. Целесообразность применения этой технологии определяется наличием и стоимостью природного газа.

Разработано два новых процесса прямого восстановления для мелкодробленной железной руды - Circored® and Circofer® - оба процесса являются двух-стадийными, объединяющими технологию циркулирующего псевдоожиженного слоя с технологией кипящего псевдоожиженного слоя. В процессе Circored® в качестве восстанавливающего агента используется водород. Первый завод с применением процесса Circored® был построен в Тринидаде с расчетным объемом производства в 500000 тонн в год железа горячего брикетирования и был запущен в 1999 г. В процессе Circofer® в качестве восстанавливающего агента используется уголь. В некоторых процессах прямого восстановления (например, Fastmet®) в качестве восстанавливающего агента могут использоваться различные источники углерода. Например, уголь, коксовая мелочь и углеродосодержащие отходы сталелитейного производства (пыль доменных печей, шлам, пыль кислородных печей, вторичная окалина, пыль электродуговых печей, агломерационная пыль). В этих процессах происходит преобразование окатышей оксида железа, мелкозернистых оксидов или сталелитейных отходов в металлическое железо, в результате чего получается железо прямого восстановления, пригодное для использования в доменной печи.

Недавно была разработана инновационная технология прямой выплавки с применением воздуха, именуемая HI-процессом выплавки железа. Процесс происходит под давлением в вертикальной конструкции для восстановления плавлением, имеющей выложенный огнеупорной футеровкой металлоприемник и верхнюю зону с водяным охлаждением. Основным преимуществом этого процесса для металлургов является то, что горячий металл производится без коксовых печей и агломерационных установок.

В Lockheed Martin Energy Systems, 2000 сообщается и о других запатентованных технологиях, таких как Tecnored®.

3.2. Процессы прямой выплавки

Прямая выплавка из руды с получением расплавленного чугуна заменяет традиционное сочетание агломерационной установки, коксовой печи и доменной печи. В различных стадиях разработки и внедрения находится целый ряд процессов прямой выплавки.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры по уменьшению выбросов ПХДД и ПХДФ в процессах агломерации железных руд. Большая часть этого материала взята из документа компании William Lemmon and Associates Ltd., 2004.

Количественная характеристика уменьшения выбросов, возможного при внедрении одних только основных мер, трудно поддается оценке, поскольку вопрос недостаточно изучен и характеристика выбросов может быть связана с типом производства.

Обзор данных по очистке отходящих газов на агломерационных установках в Европе представлен в Nordic Council et al., июнь 2006. Обзор опыта скандинавских предприятий включен в обзор по наилучшим имеющимся методам в Norden 2006.

4.1. Основные меры

К основным мерам принадлежит использование методов предотвращения загрязнения, основанных на предотвращении или минимизации образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. Часто эти меры называют мерами оптимизации или интеграции процесса. Предотвращение загрязнения определяется следующим образом: *«Применение технологий, методов, материалов, продуктов или энергии для устранения или минимизации образования загрязнителей и отходов и уменьшения общей угрозы здоровью людей или окружающей среде»* (см. Раздел III.B настоящих Руководящих принципов).

Определены основные меры, которые могут способствовать предотвращению и минимизации образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С. Количественная характеристика уменьшения выбросов по разным типам предприятий вследствие внедрения одних только основных мер неизвестна и требует определения в ходе будущих исследований. Для обеспечения предельно возможного уменьшения выбросов перечисляемые ниже основные меры рекомендуются к внедрению совместно с надлежащими дополнительными мерами. К числу определенных выше основных мер относятся следующие:

4.1.1. Стабильный режим работы агломерационной ленты

Исследования показали, что ПХДД/ПХДФ образуются в слое шихты на агломерационной ленте, возможно даже, непосредственно перед фронтом пламени, когда горячие газы проходят через этот слой. Нарушения фронта пламени (т.е. нестационарные условия) вызывают увеличение выбросов ПХДД/ПХДФ.

Режим эксплуатации агломерационных лент должен обеспечивать поддержание неизменных, устойчивых условий всего процесса (т.е. обеспечивать работу в стационарном режиме, с минимизацией сбоев процесса) для минимизации образования и выброса ПХДД, ПХДФ и других загрязнителей. Постоянного контроля требуют такие параметры и условия эксплуатации, как скорость агломерационной ленты, состав слоя агломерационной шихты (устойчивый режим подмешивания возвращаемых в процесс материалов, минимизация ввода хлорсодержащих соединений), высота слоя, применение присадок (так, добавление гашеной извести может снизить образование ПХДД/ПХДФ), минимизация содержания масел во вторичной окалине, минимизация инфильтрации воздуха через агломерационную ленту, газоходы и системы кондиционирования отходящих газов, минимизация простоев ленты. Такой подход будет способствовать улучшению эксплуатационных характеристик установки (например, ее производительности, качества агломерата, энергетической эффективности) (European Commission, 2000, стр. 47; Межправительственная группа экспертов по изменению климата IPCC, 2001, стр. 39).

4.1.2. Непрерывный мониторинг параметров

Для обеспечения оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и систем кондиционирования отходящих газов рекомендуется применять систему непрерывного мониторинга параметров. Различные параметры измеряются при контроле выбросов для

определения корреляции между значениями параметров и выбросами из дымовых труб. Выявленные параметры в дальнейшем подвергаются непрерывному мониторингу и сравниваются с их оптимальными значениями. Отклонение параметров может привести в действие аварийную сигнализацию, что позволит принять корректирующие меры для поддержания оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и системы контроля выбросов.

К числу параметров, подлежащих мониторингу, можно отнести настройки положения заслонок, перепад давлений, расход воды через скруббер, среднюю оптическую плотность дыма и скорость ленты.

Операторы железорудных агломерационных установок должны подготовить привязанный к конкретному объекту план непрерывного мониторинга параметров системы, охватывающий оборудование установки, ее технические характеристики, эксплуатацию и техническое обслуживание, обеспечение качества, ведение учета и порядок представления отчетности. Операторы должны вести журналы, документирующие соблюдение установленных требований к мониторингу и выполнение плана работ по эксплуатации и техническому обслуживанию (ЕРА, 2003).

4.1.3. Рециркуляция отходящих газов

Показано, что рециркуляция отходящих газов снижает до минимума выбросы загрязнителей и уменьшает количество отходящих газов, требующих обезвреживания в конце производственного процесса. Рециркуляция части отходящих газов от всей агломерационной ленты или ее отдельных участков может снизить до минимума образование и выброс загрязнителей. Дальнейшая информация по этой технологии содержится в источниках: Европейское объединение угля и стали (ECSC), 2003 и European Commission, 2000, стр. 56-62.

Рециркуляция отходящих газов процесса железорудной агломерации способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ, NO_x и SO_2 . Однако, при этом может также снизиться объем производства, ухудшиться качество агломерата, может повыситься уровень запыления рабочего места и могут ужесточиться требования к техническому обслуживанию. Подобные меры должны очень тщательно продумываться, поскольку их реализация может оказать воздействие на иные аспекты эксплуатации предприятия.

4.1.4. Выбор загружаемого сырьевого материала

Содержание нежелательных веществ в загружаемом материале агломерационной ленты следует понижать до практически достижимого предела. К нежелательным веществам относятся стойкие органические загрязнители и другие вещества, участвующие в процессах образования ПХДД/ПХДФ, ГХБ и ПХБ (например, хлор и хлориды, углерод, масла и вещества-предшественники). Недостаточный контроль качества загружаемых материалов может также негативно сказаться на режиме эксплуатации доменной печи.

Рекомендуется вести журнал регистрации входных параметров загружаемого материала, характеризующих его состав, структуру и концентрацию веществ, сопутствующих стойким органическим загрязнителям или связанных с их образованием. Следует находить варианты изменения режима для полного или частичного уменьшения содержания нежелательных веществ в загружаемом материале. Например:

- Удаление загрязнителей из сырьевого материала (например, обезжириванием вторичной окалины);
- Замена материала (например, замена коксовой мелочи антрацитом);
- Недопущение использования загрязненного материала (например, недопущение переработки пыли агломерата, уловленной электростатическим фильтром; как было показано, эта пыль увеличивает интенсивность образования и объем выбросов ПХДД/ПХДФ) (Kasai et al., 2001);

- Установление предельно допустимых концентраций нежелательных веществ (например, содержание масел в загружаемом материале не должно превышать 0,02%) (EPA, 2003).

Следует разработать и внедрить документированные процедуры внесения надлежащих изменений.

4.1.5. Подготовка загружаемого сырьевого материала

Тонкодисперсные сырьевые материалы (например, уловленные пыли) перед подачей на агломерационную ленту должны быть окомкованы, а все загружаемые материалы тщательно смешаны и дозированы. Эти меры сводят к минимуму образование загрязнителей, их захват отходящими газами и неорганизованный выброс в атмосферу.

4.1.6. Впрыскивание мочевины

В Великобритании на заводе по агломерации железной руды были проведены тестовые испытания по впрыскиванию мочевины для подавления процесса образования диоксинов и фуранов. Контролируемое количество гранулированной мочевины добавлялось к загруженной на агломерационной ленте массе. Есть мнение, что такая технология предотвращает или сокращает выбросы как ПХДД/ПХДФ, так и диоксида серы. По данным испытаний образование ПХДД/ПХДФ снизилось примерно на 50%. По оценкам 50% сокращение ПХДД/ПХДФ означает достижение концентрации эмиссий в 0,5 нг I-TEQ/м³. Необходимые капиталовложения оцениваются в 0,5-1 млн. фунтов стерлингов на одно предприятие (примерно, 0,9-1,8 млн. долларов США) (Entec UK Ltd. 2003, стр. D10–D20).

На ряде европейских агломерационных фабрик также применялось добавление мочевины и, по сообщениям, выбросы ПХДД/ПХДФ снижались до 50% при добавлении небольших количеств мочевины в агломерационную смесь (Hartig, Steden and Lin, 2005). Однако также сообщалось о том, что процесс сопровождался повышением содержания пыли, NO_x и NH₃ в отходящих газах после очистки (по-видимому, при использовании существующих систем контроля и очистки загрязнения воздуха). Также, в то время как на одних предприятиях отмечалось значимое сокращение выбросов SO₂, в отчетах других предприятий говорилось о том, что результаты по выбросам SO₂ при использовании традиционных методов измерения могут быть неточными вследствие влияния соединений аммиака. Однако в полученных данных не было сообщений о попытках оптимизации и модификации систем предотвращения и контроля загрязнения воздуха применительно к различным загрязнителям. По данным за декабрь 2005 года ни один член Европейской Промышленной Ассоциации не использовал технологию добавок мочевины в производственном процессе.

На единственной агломерационной фабрике в Канаде (г.Гамильтон, Онтарио), оператором которой является компания Stelco Inc., проводились испытания по внедрению нового аналогичного процесса для снижения выбросов диоксинов. Испытания показали, что герметизация печи для снижения объема кислорода и добавление небольшого количества мочевины позволяют нарушить химическую реакцию образования диоксинов, в результате чего достигается сокращение выбросов. В испытаниях этой новой технологической схемы в сочетании с системами воздушных скрубберов были достигнуты уровни выбросов диоксинов в 177 пг/м³. Этот результат значительно лучше предельной нормы в 500 пг/м³, установленной в Канаде в 2005 году, и ниже нормы в 200 пг/м³, планируемой на 2010 год. Этот уровень также представляет сокращение на 93% от уровня в 2700 пг/м³, замеряемого в 1998 году. Данное достижение однозначно не связано с процессом улавливания диоксинов из отходящих газов в скруббере а, по-видимому, является результатом «истинного предотвращения загрязнения», поскольку для образования диоксинов необходим хлор, а мочевина высвобождает аммиак, который связывает находящиеся в пыли хлориды, тем самым сокращая их наличие и препятствуя образованию диоксинов (*Hamilton Spectator* 1 марта 2006).

4.2. Дополнительные меры

Под дополнительными мерами подразумеваются методы или способы борьбы с загрязнением среды, иногда описываемые как обезвреживание отходов в конце производственного процесса.

Для минимизации и сокращения выбросов основные меры, перечисленные выше, следует сочетать с надлежащими дополнительными мерами. К мерам, эффективно обеспечивающим минимизацию образования и выбросов ПХДД и ПХДФ, относятся:

4.2.1. Внедрение методов удаления загрязнителей

4.2.1.1. Адсорбция/абсорбция в сочетании с высокоэффективным обеспыливанием

Эти методы основаны на поглощении ПХДД/ПХДФ такими материалами, как активированный уголь, в сочетании с эффективным улавливанием твердых частиц (обеспыливанием).

Технология регенерации, основанная на применении активированного угля (William Lemmon and Associates Ltd., 2004), предусматривает понижение концентрации пыли в отходящих газах электростатическим фильтром до подачи газового потока к угольному фильтру. Отходящий газ проходит через медленно перемещающийся слой гранулированного древесного угля, выполняющего функцию фильтрующей и адсорбирующей среды. И использованный древесный уголь выгружается и поступает в регенератор, где он подвергается нагреву до высоких температур. Адсорбированные на угле ПХДД/ПХДФ разлагаются и разрушаются в инертной атмосфере регенератора. Показано, что эта технология снижает концентрацию токсичных выбросов от 0,1 до менее чем 0,3 нг I-TEQ/м³.

Еще один сорбционный метод предусматривает введение лигнита или впрыскивание активированного угля в сочетании с применением тканевого фильтра. Введенный материал поглощает ПХДД/ПХДФ, а после этого улавливается тканевым фильтром. Этот метод обеспечивает нормальные условия эксплуатации агломерационной ленты и снижает концентрацию ПХДД/ПХДФ в выбросах до 0,1-0,5 нг I-TEQ/м³ (IPCC, 2001, стр. 135).

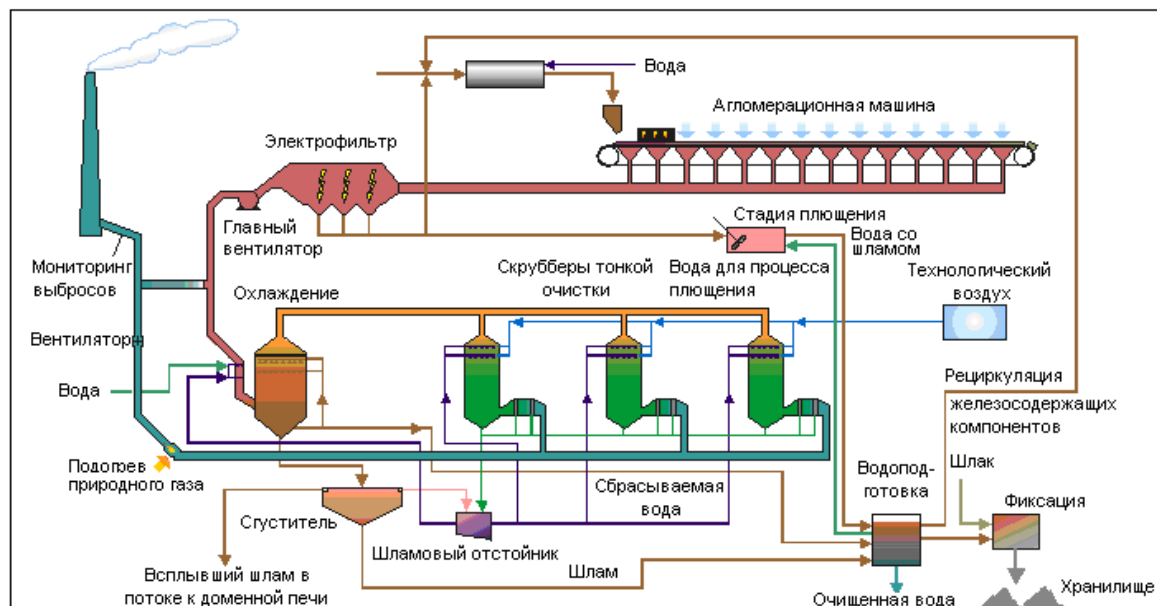
В принципе возможно впрыскивать углерод в газовый поток перед установленными пылеуловителями (электростатическими и тканевыми фильтрами) так же, как это делается в некоторых системах контроля СОЗ в выбросах мусоросжигательных установок; такая методика была успешно внедрена на заводе по агломерации железной руды в Бельгии. Капитальные издержки добавления технологии впрыскивания углерода к уже существующему оборудованию будут значительно ниже, чем в случае присоединения системы с регенерацией активированного угля.

4.2.1.2. Система тонкой очистки мокрым скруббером

Скрубберная система газоочистки Airfine (см. Рисунок 2), разработанная фирмой Voest Alpine Industries (Австрия), эффективно снижает концентрации токсичных выбросов до 0,2-0,4 нг I-TEQ/м³. В этой системе восходящий поток отходящего газа подвергается очистке встречным потоком воды, вымывающим крупные твердые частицы, поглощающим газообразные загрязнители (например, диоксид серы SO₂) и охлаждающим газ. (Для предварительного обеспыливания может быть применен также электростатический фильтр, устанавливаемый выше по потоку). Для повышения эффективности абсорбции SO₂ можно добавлять едкий натр. В скруббере тонкой очистки, представляющем главную особенность системы, мелкие частицы пыли удаляются спутной струей тонкодисперсного водного аэрозоля, впрыскиваемого в газовый поток под высоким давлением. Двухструйные туманообразующие сопла впрыскивают воду и сжатый воздух (создавая микроскопические капельки) для удаления тонких частиц пыли, ПХДД и ПХДФ (William Lemmon and Associates Ltd., 2004, стр. 29-30; European Commission, 2000, стр. 72-74).

Этот метод следует сочетать с эффективной очисткой отходящих вод скруббера, а ил сточных вод подлежит удалению на полигоне захоронения отходов (European Commission, 2000). Однако, применимость данной технологии должна тщательно оцениваться применительно к каждой конкретной производственной площадке.

Рисунок 2. Схема агломерационной установки с использованием системы мокрых скрубберов.



Источник: Хофштадлер (Hofstadler) и др., 2003.

4.2.2. Меры общего характера

Нижеследующие меры могут способствовать минимизации выбросов загрязнителей, но для эффективного ограничения образования и выброса ПХДД/ПХДФ они должны сочетаться с другими методами (например, адсорбцией-абсорбцией, рециркуляцией отходящих газов).

4.2.2.1. Обеспыливание отходящих газов процесса агломерации

Высказывалось предположение, что эффективное удаление пыли может содействовать уменьшению выбросов ПХДД и ПХДФ. Тонкодисперсные включения отходящих газов процесса агломерации обладают чрезвычайно большой поверхностью для адсорбции и конденсации газообразных загрязнителей, включая ПХДД и ПХДФ (Hofstadler et al., 2003). Наилучшим имеющимся методом обеспыливания является применение тканевых фильтров, задерживающих твердые частицы. Тканевые фильтры обеспечивают понижение концентрации твердых частиц в отходящих газах агломерационных установок в пределах от 10 до менее чем 30 мг/м³ (UNECE, 1998; IPPC, 2001, стр. 131).

К другим распространенным видам оборудования для обеспыливания отходящих газов агломерационных установок относятся электростатические фильтры и мокрые скрубберы. Их эффективность по улавливанию твердых частиц не столь высока, как у тканевых фильтров. Применение электростатических фильтров и высокоэффективных мокрых скрубберов позволяет понизить концентрацию твердых частиц до 30-50 мг/м³ (IPPC, 2001; William Lemmon and Associates Ltd., 2004, стр. 26; UNECE, 1998).

Необходим правильный расчет систем улавливания и захвата твердых частиц в газовом потоке как в начале, так и в конце технологической линии.

Тканевые фильтры также могут устанавливаться ниже по потоку относительно электростатических фильтров, что позволяет отдельно производить сбор и утилизацию накапливаемой в них пыли.

4.2.2.2. Устройство вентиляционного колпака над агломерационной лентой

Устройство вентиляционного колпака над агломерационной лентой позволяет уменьшить объем неорганизованных выбросов и открывает возможность применения других методов, например таких, как рециркуляция отходящих газов.

5. Новые исследования

Избирательное каталитическое восстановление применялось как средство борьбы с выбросами NO_x во многих технологических процессах, включая агломерацию железных руд. Показано, что модифицированная технология избирательного каталитического восстановления (с расширением химически активной зоны) и избирательные каталитические процессы обеспечивают разложение ПХДД и ПХДФ, содержащихся в отходящих газах, по-видимому, в результате реакций каталитического окисления. Это открытие дает основу для разработки новой технологии, способной уменьшить выбросы стойких органических загрязнителей железорудными агломерационными установками и другими промышленными предприятиями.

Исследование токсичных выбросов из дымовых труб четырех агломерационных установок показало более низкие концентрации ПХДД/ПХДФ ($0,995\text{--}2,06 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$) в отходящих газах агломерационных установок с селективным каталитическим восстановлением, чем в агломерационной установке без каталитического восстановления ($3,10 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$), а также более низкую степень хлорирования ПХДД/ПХДФ для установок с селективным каталитическим восстановлением. Сделан вывод, что селективное каталитическое восстановление действительно разлагает ПХДД/ПХДФ, но нет доказательств, что основанная на этом процессе технология разрушения ПХДД/ПХДФ самодостаточна для соблюдения строгих ограничений на токсичные выбросы. Возможно, что потребуются применение дополнительных методов (например, впрыска активированного угля) (Wang et al., 2003, стр. 1123–1129).

В процессе каталитического окисления в зависимости от катализатора могут формироваться загрязнения остаточными металлами и другими загрязнителями в отходящих газах. Поэтому до применения такого процесса необходимо провести тщательный анализ его применимости и последствий. Необходимо дальнейшее исследование процессов селективного каталитического восстановления и других реакций каталитического окисления на железорудных агломерационных установках для оценки возможности и эффективности их практического применения с целью разрушения и сокращения выбросов ПХДД/ПХДФ на выходе из того или иного источника.

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

В таблицах 1 и 2 представлен обзор мер, рассмотренных в предыдущих разделах.

Таблица 1. Альтернативные решения и требования к новым железорудным агломерационным установкам

Меры	Описание	Предмет рассмотрения	Прочие замечания
Альтернативные процессы	Приоритет должен быть отдан рассмотрению альтернативных процессов, потенциально менее экотоксичных, чем традиционная агломерация железных руд	Примеры процессов: • Окомкование • Прямое восстановление железа (FASTMET, Circored® и Circofer®) • Непосредственная выплавка из руды	

Меры	Описание	Предмет рассмотрения	Прочие замечания
Технико-эксплуатационные требования	Новые железорудные агломерационные установки должны удовлетворять строгим технико-эксплуатационным требованиям и требованиям к отчетности, соответствующим наилучшим имеющимся методам	Необходимо рассмотреть основные и дополнительные меры, перечисленные в табл. 2 (см. ниже)	Технико-эксплуатационные требования, соответствующие НИМ и НВПД: $< 0,2 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$ для ПХДД/ПХДФ, но может быть $< 0,1 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$

Таблица 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых к внедрению для железорудных агломерационных установок

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
Основные меры			
Неизменный, устойчивый режим работы агломерационной установки	Режим эксплуатации агломерационной ленты должен обеспечивать поддержание неизменных, устойчивых условий всего процесса (т.е. обеспечивать работу в стационарном режиме, с минимизацией сбоев процесса) для минимизации образования и выброса ПХДД, ПХДФ и других загрязнителей	Параметры оптимизации работы ленты: • Минимизация простоев • Устойчивая скорость ленты • Состав слоя агломерационной шихты • Высота слоя агломерационной шихты • Присадки (например, обожженная известь) • Минимизация содержания масел • Минимизация инфильтрации воздуха	Такой подход будет способствовать повышению производительности, улучшению качества агломерата и повышению энергетической эффективности установки Воздействие на образование химических веществ, перечисленных в Приложении С, должно оцениваться по каждой конкретной установке
Непрерывный мониторинг параметров	Для обеспечения оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и систем кондиционирования отходящих газов следует применять систему непрерывного мониторинга параметров. Операторы должны подготовить привязанный к объекту план непрерывного мониторинга параметров системы и вести отчетность, документирующую выполнение плана	Следует найти корреляционные зависимости между значениями параметров и выбросами из дымовых труб (в условиях устойчивого режима). Выявленные параметры в дальнейшем подвергаются непрерывному мониторингу и сравниваются с их оптимальными значениями. При значительных отклонениях в системе приводится в действие аварийная сигнализация для принятия корректирующих мер	
Рециркуляция	Отходящие газы следует	Рециркуляция отходящих	Эта технология

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
отходящих газов	возвращать для рециркуляции на агломерационную ленту, что снижает до минимума выбросы загрязнителей и уменьшает количество отходящих газов, требующих обезвреживания в конце производственного процесса	газов может повлечь рекуперацию части отходящих газов всего потока либо какого-то его сегмента	обеспечивает только умеренное сокращение образования и выброса ПХДД/ПХДФ, но может иметь значимое влияние на иные операционные параметры, что должно тщательно анализироваться
Выбор загружаемого сырьевого материала: Минимизация использования сырьевых материалов, содержащих СОЗ или способствующих образованию стойких органических загрязнителей	Рекомендуется регистрировать входные параметры загружаемого материала и находить альтернативные решения по использованию сырья и (или) процедур для минимизации потребления нежелательных исходных материалов. Следует разработать и внедрить документированные методики внесения надлежащих изменений	Примеры: • Удаление загрязнителей из сырьевого материала (например, обезжириванием вторичной окалины) • Замена материала (например, замена коксовой мелочи антрацитом) • Недопущение использования загрязненного материала (например, пыли агломерата, уловленной электростатическим фильтром) • Установление ПДК нежелательных веществ (например, содержание масел в загружаемом материале не должно превышать 0,02%)	Может потребоваться анализ и оценка всех параметров применительно к конкретной установке
Подготовка загружаемого сырьевого материала	Перед подачей на агломерационную ленту тонкодисперсные сырьевые материалы (например, уловленные пыли) должны быть окомкованы, а все загружаемые материалы тщательно смешаны между собой		Эти меры сводят к минимуму захват загрязнителей отходящими газами и их неорганизованный выброс в атмосферу
Добавление мочевины	Контролируемые количества гранулированной мочевины добавляются к сырью на агломерационной ленте; полагают, что эта технология предотвращает	Необходимость герметизации агломерационной ленты для снижения количества кислорода (аммиак действует как восстанавливающий агент, избыточный кислород –	

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
	или сокращает выбросы как ПХДД/ПХДФ, так и диоксида серы	как оксидант). Рекомендуется применение совместно с воздушными скрубберными системами для удаления азотсодержащих газовых выбросов	
Дополнительные меры			
Следующие дополнительные меры способны эффективно уменьшить выбросы ПХДД/ПХДФ и представляют примеры наилучших имеющихся методов			
Адсорбция/ абсорбция в сочетании с высоко-эффективным обеспыливанием	В случае применения этой технологии должны быть предусмотрены стадия адсорбционной очистки и высокоэффективная система улавливания частиц как ключевые компоненты системы кондиционирования отходящих газов	Продемонстрированы следующие методы адсорбционной очистки: - Впрыскивание углерода с улавливанием на электростатическом фильтре - Метод, основанный на регенерации активированного угля, при котором отходящие газы сначала подвергаются очистке электрофильтром и пропускают через подвижный адсорбционный слой (древесного угля) для поглощения ПХДД/ПХДФ и фильтрации частиц, после чего адсорбирующий материал регенерируется. - Введение активированного угля, лигнита или другого подобного адсорбирующего материала в газовый поток с последующим обеспыливанием тканевым фильтром	Эти методы позволяют получить следующие уровни концентрации токсичных загрязнителей в выбросах: $< 0,3 \text{ нг I-TEQ/м}^3$ $0,1 - 0,5 \text{ нг I-TEQ/м}^3$ Необходимо тщательно оценивать себестоимость различных систем адсорбции на основе применения углерода; Впрыскивание в поток может оказаться менее дорогой технологией, чем системы с регенерацией углеродного слоя
Тонкая очистка отходящих газов мокрым скруббером	Этот метод предусматривает предварительную очистку противоточным мокрым скруббером, где газы подвергаются охлаждению и очистке от крупных частиц, а затем обработке в скруббере тонкой очистки спутной струей тонкодисперсного		Система тонкой очистки мокрым скруббером под торговым названием Airfine®, разработанная австрийской фирмой Voest Alpine Industries, снижает концентрации токсичных загрязнений

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
	водного аэрозоля высокого давления, уносящей мелкие частицы и др. загрязнения		в выбросах до 0,2-0,4 нг I-TEQ/м ³ . Однако, применимость для каждой конкретной установки должна оцениваться отдельно
Нижеуказанные дополнительные меры сами по себе не представляют наилучших имеющихся методов. Для эффективной минимизации образования и снижения концентрации ПХДД, ПХДФ и других стойких органических загрязнителей в выбросах эти меры следует принимать в сочетании с другими упоминаемыми здесь мерами			
Удаление твердых частиц из отходящих газов	Отходящие газы подлежат обработке с применением высокоэффективных методов, так как это позволяет свести к минимуму выбросы ПХДД/ПХДФ. Рекомендуемым наилучшим имеющимся методом улавливания твердых частиц является применение тканевых фильтров. На участках загрузки и разгрузки агломерационной ленты должны быть предусмотрены регулируемые вентиляционные укрытия для локализации и обеспыливания неорганизованных выбросов	Тканевые фильтры снижают концентрацию твердых частиц в выбросах отходящих газов агломерационного процесса до уровней от менее чем 10 мг/м ³ до 30 мг/м ³	Другие известные методы улавливания твердых частиц предусматривают применение электростатических фильтров и высокоэффективных скрубберов. В нормальных условиях эксплуатации эти методы позволяют снизить концентрацию твердых частиц до уровней от менее чем 30 мг/м ³ до 50 мг/м ³ . Более низкие уровни твердых частиц в выбросах (и осевших на них диоксинов и фуранов) могут достигаться с применением тканевых фильтров: <5 – 20 мг/м ³ .
Локализация выбросов агломерационной ленты устройством вентиляционных укрытий	Агломерационная лента должна быть ограждена вентиляционными укрытиями для минимизации неорганизованных выбросов процесса		Ограждение агломерационной ленты вентиляционными укрытиями открывает возможность применения других методов, например рециркуляции отходящих газов

7. Уровни эксплуатационной эффективности, соответствующие НИМ и НВПД

Достижимые уровни эксплуатационной эффективности по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ от железорудных агломерационных установок, соответствующие НИМ и НВПД, составляют <0,2 нг I-TEQ/нм³ (при рабочих концентрациях кислорода).

Ссылки на литературу

Augerman, Mikko, "Alternative Processes for Iron and Steelmaking- Presentation", University of Oulu, Finland, 2004

ECSC (European Coal and Steel Community). 2003. *The Impact of ECSC Steel Research on Steel Production and Sustainability*.

www.stahl-online.de/medien_lounge/medieninformationen/hintergrundmaterial.htm.

Entec UK Ltd. 2003. *Development of UK Cost Curves for Abatement of Dioxins Emissions to Air, Final Report*. Draft for consultation, November 2003.

Environment Canada. 2001. *Environmental Code of Practice for Integrated Steel Mills: CEPA 1999 Code of Practice*. Public Works and Government Services, Canada.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Integrated Iron and Steel Manufacturing: Final Rule*. 40 CFR Part 63, Federal Register 68:97. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov.

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hamilton Spectator, Canada, 1 March 2006.

Hartig W., Stedem K.H., Lin R. (AG der Dillinger Huttenwerke), *Sinter plant gas cleaning - State of the art*, presentation at 2005 ATS International Steelmaking Conference (Paris, December 15-16, 2005) *La Revue de Metallurgie-CIT* Juin 2006.

Hofstadler K. et al. 2003. *Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces: Emission Profiles and Removal Efficiency*. Voest Alpine Industrienlagenbau GmbH, Austria. g5006m.unileoben.ac.at/downloads/Dioxin.doc.

IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau). 2001. *Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*. Sector Guidance Note IPPC S2.01. UK Environment Agency.

Kasai E. et al. 2001. "Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process." *ISIJ International* 41:1.

Lankford W.T., Samways N.L., Craven R.F. and MacGannon H.E. (eds.) 1985. *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 10th Edition. Association of Iron and Steel Engineers, USA.

Nils-Olov Lindfors and Pertti Kostamo, *BAT examples from the Nordic iron and steel industry*, Norden Nordic Council of Ministers, Environment, TermNord 2006:509

Lockheed Martin Energy Systems, 2000, "Ironmaking Process Alternatives Screening Study, Volume 1" Summary Report, prepared for USA Department of Energy, LG Job No. 010529.01, October, 2000

United Kingdom Environment Agency. 2001. *Integrated Pollution Prevention and Control: Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*, Sector Guidance Note IPPC S2.01,

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. "Best Available Techniques for Controlling Emission of Heavy Metals." Annex III, *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Pollution on Heavy Metals*. UNECE, Geneva. www.unece.org.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Wang L.-C. et al. 2003. "Emission of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Stack Flue Gases of Sinter Plants." *Chemosphere* 50:9.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Iron Sintering*. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada. www.ccme.ca/assets/pdf/df_is_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf.

(iii) Вторичное производство алюминия

Резюме

Вторичное производство алюминия означает производство алюминия из вторичного алюминиевого сырья и производственных отходов, в процессе которого происходит рекуперация металлов в процессе предварительной обработки, плавления и рафинирования.

Используются различные виды топлива, флюсов и сплавов, а удаление магния производится путем добавления хлора, хлорида алюминия или хлорсодержащих органических соединений. Химические вещества, перечисленные в Приложении С к Стокгольмской конвенции, возможно образуются из присадок, добавляемых для удаления магния, вследствие неполного сгорания, из-за присутствия органических соединений в загружаемом материале, хлорсодержащих соединений, а также температур в диапазоне **250-500 °C**.

Наилучшие имеющиеся методы включают наличие высокотемпературных печей, отсутствие масел и хлора в загружаемом материале (если имеются альтернативы), установку дожигателей с системой быстрого охлаждения, адсорбцию активированным углем и обеспыливание тканевыми фильтрами, а также неиспользование гексахлорэтана для удаления магния из расплавленной массы и общий жесткий контроль над процессом удаления магния.

Эксплуатационные уровни по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности для вторичного производства алюминия, составляют $< 0,5 \text{ нг I-TEQ/ нм}^3$ (при рабочих концентрациях кислорода).

1. Описание технологического процесса

Процессы выплавки вторичного алюминия зависят от загружаемого сырьевого материала. Предварительная обработка, тип печи и флюсы варьируют от установки к установке. Производственные процессы охватывают предварительную обработку лома и плавку с рафинированием. Методы предварительной обработки включают в себя механическую, пирометаллургическую и гидromеталлургическую очистку. Плавка осуществляется в отражательных или вращающихся печах. Также могут использоваться индукционные печи для плавки более чистых алюминий-содержащих материалов.

Отражательные печи состоят из двух отсеков: плавильной камеры, нагреваемой работающей на мазуте горелкой, и шахтного отсека, куда загружается алюминиевый лом разной размерности. Вращающиеся печи состоят из горизонтальной цилиндрической камеры, устанавливаемой на валках и выложенной огнеупорным материалом. Горелка расположена с одного конца печи и обычно работает на газе или нефти.

В состав загружаемого материала входят производственный лом, использованные канистры, фольга, прессованные профили, различные виды промышленного скрапа, токарная стружка и старый прокат или литой металл. Огарки от процесса вторичной плавки также используются в качестве вторичного сырья. Предварительная сортировка лома по желаемым группам сплавов может сократить время переработки. Часто лом бывает загрязнен маслами или покрытиями, подлежащими удалению для уменьшения выбросов и повышения скорости плавления (European Commission, 2001, стр. 279). Соляные шлаки подвергаются переработке для рекуперации соли, которая повторно используется как флюс во

вращающихся печах. Остатки от обработки соляных шлаков имеют высокое содержание оксида алюминия (Al_2O_3) и могут рециркулироваться посредством байеровского процесса или использоваться в качестве добавок в производстве цемента.

Нижеприводимое краткое описание процесса заимствовано из документа EPA, 1994:

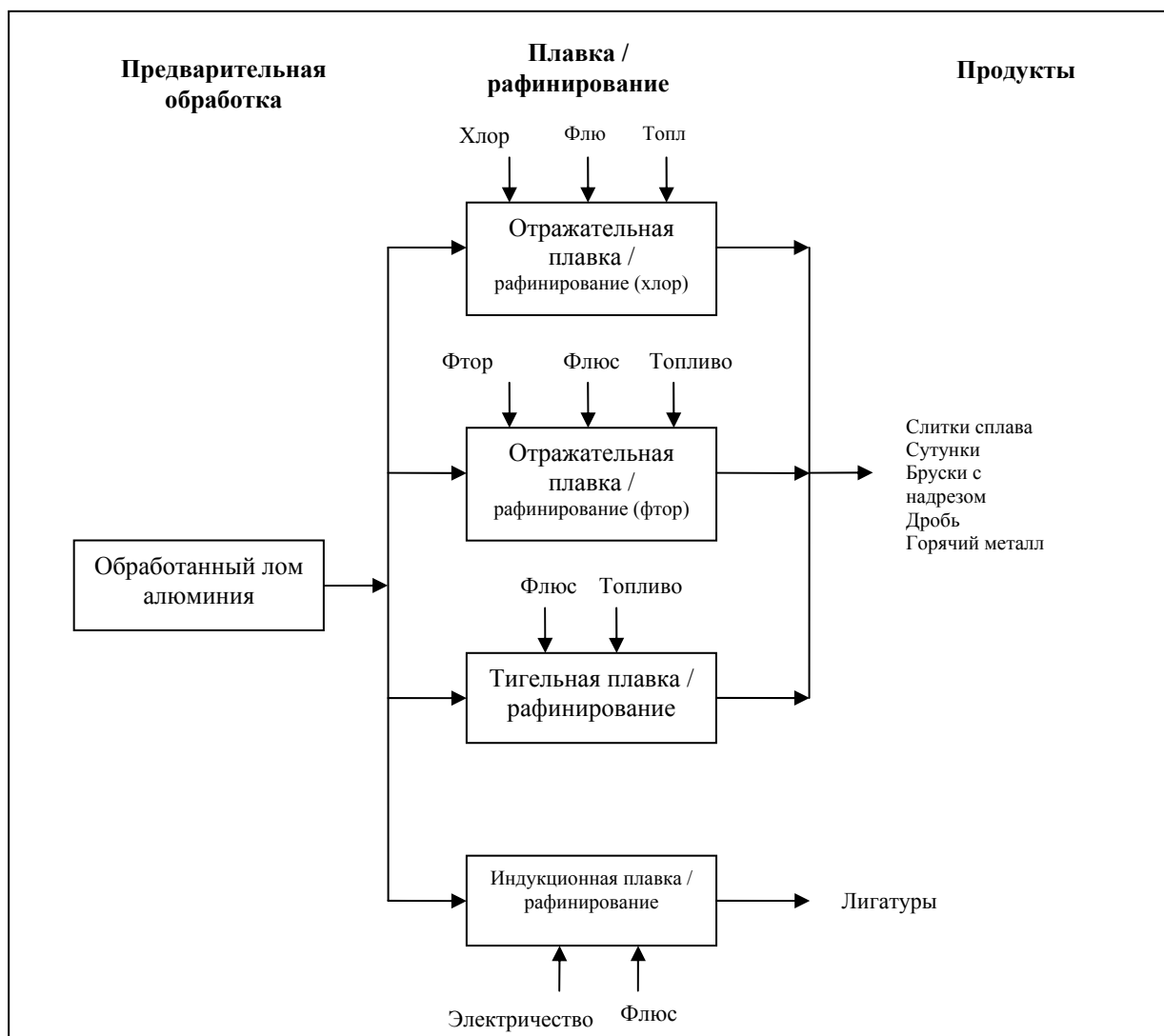
«На большинстве предприятий по выплавке вторичного алюминия применяются периодические процессы плавки и рафинирования. В плавильной печи расплавляется лом, удаляются загрязнения и увлеченные газы. Затем расплавленный алюминий перекачивается в печь-миксер. Печи-миксеры наиболее пригодны для окончательного легирования и любых дополнительных корректировок состава, необходимых для получения алюминия, удовлетворяющего требованиям технических условий на изготавливаемую продукцию. Разливка осуществляется из печей-миксеров в литейные формы либо в установки для непрерывного литья.

Операции выплавки и рафинирования могут включать в себя следующие ступени: загрузка сырья, плавка, флюсование, очистка от магния, дегазация, легирование, выпуск шлака и разливка. При загрузке сырья предварительно обработанный алюминиевый лом сбрасывают в ванну расплавленного алюминия, постоянно поддерживаемую в плавильных печах. Лом, смешанный с флюсующим материалом, обычно подают в загрузочную шахту печи, где лом плавится, нагреваясь за счет теплопередачи от окружающего расплавленного алюминия. Флюсующие материалы смешиваются с загрязнителями и всплывают на поверхность алюминия, увлекая посторонние примеси и образуя барьер (толщиной до 6 дюймов), защищающий алюминий от окисления. Для минимизации окисления алюминия (потери плавки) применяют быстрое механическое погружение лома в ванну расплава.

Очистка от магния понижает содержание магния в жидкой завалке. В прошлом, когда очистка от магния производилась жидким хлором, хлор впрыскивали в расплав снизу под давлением, и, поднимаясь на поверхность, он реагировал с магнием. Сжатый хлор освобождался через углеродные фурмы, подведенные под поверхность ванны расплава, что приводило к большому выбросу хлора. На смену методу углеродных фурм позднее пришел усовершенствованный процесс очистки алюминия от магния с дозируемой подачей хлора в нагнетательный трубопровод циркуляционного насоса. Ожидают опубликования данных о достигнутом уменьшении выбросов хлора (в форме хлористых соединений). В операциях очистки от магния применяют также другие хлорирующие реагенты, как, например, безводный хлорид алюминия или хлорорганические соединения.

Дегазацией называют процесс удаления газов, увлеченных в расплавленный алюминий. Инертные газы вдуваются под высоким давлением под поверхность расплава для его интенсивного перемешивания. В результате перемешивания увлеченные газы поднимаются на поверхность и абсорбируются плавающим флюсом.

В процессе легирования к алюминию добавляют легирующую присадку, изменяющую прочность и пластичность металла. Операция выпуска шлака физически удаляет разливкой с поверхности расплава загрязненные полутвердые флюсы с дроссом, шлаком или огарками».

Рисунок 1. Выплавка вторичного алюминия

Источник: ЕРА 1994.

В ряде стран вторичное производство алюминия осуществляется малыми или ремесленными предприятиями. К таким процессам не применимы допустимые эксплуатационные уровни, поскольку производство в условиях малого или ремесленного предприятия не может считаться наилучшим имеющимся методом или наилучшим видом природоохранной деятельности и в идеальном случае вообще не должно иметь места. Зачастую крупный несортированный лом плавится в малой печи, расположенной в здании или в крытом помещении без должной вентиляции. Печь может топиться древесным углем, нефтью, отработанными маслами или углем, в зависимости от экономических факторов и наличия на местном топливном рынке. В более крупных печах для обработки расплава могут использоваться флюсы и дегазирующие агенты, что улучшает качество получаемого металла. Ремесленные и малые предприятия по вторичной плавке алюминия могут выбрасывать в атмосферу целый спектр химических веществ, включая стойкие органические загрязнители. Необходимо способствовать замещению таких процессов крупномасштабными производствами по вторичной выплавке алюминия с надлежащими системами очистки воздуха.

Тем не менее, там, где проводится вторичная выплавка алюминия на малых и ремесленных предприятиях, можно внедрять некоторые меры для сокращения объемов загрязняющих веществ, выбрасываемых в окружающую среду. Такие меры по сокращению выбросов CO₂ и иных загрязнителей ремесленными и малыми предприятиями включают предварительную

сортировку лома, подбор более подходящего топлива (нефть или газ вместо угля), надлежащую вентиляцию, фильтрацию дымовых газов, надлежащее управление отходами и адекватный подбор дегазаторов. Такие меры могут претворяться в жизнь посредством просветительских и информационно-пропагандистских программ для сообществ ремесленников и городских властей.

Эффективная предварительная сортировка может привести к значительным сокращениям выбросов СОЗ. В некоторых экономиках экономически более оправданной может быть ручная, а не механическая сортировка, что зависит от соотношения между стоимостью рабочей силы и наличием денежных средств. При надлежащей подготовке и должном контроле такая ручная сортировка может быть вполне эффективной и потенциально может привести к снижению энергопотребления и улучшению качества продукции, а также уменьшению объемов шлака, подлежащего удалению. Сушка загружаемых материалов и предварительное подогревание огнеупоров, хотя и влекут за собой большее потребление топлива, снижают производство водорода в расплаве, улучшая таким образом качество продукта без использования химикатов.

Надлежащая вентиляция рабочего места снижает угрозу здоровью работников. Удаление дымов и отходящих газов через трубу и вытяжной колпак над плавильным тиглем посредством естественной тяги улучшит вентиляцию и обеспечит некоторое рассеяние газов, но не снизит объем выбросов, разве лишь за счет улучшения качества сгорания. Использование нефти и газа в качестве топлива снижает объем образуемых стойких органических загрязнителей.

На крупных предприятиях возможно отведение дымовых газов трубопроводами и оснащение надлежащим оборудованием по очистке газов. Эффективными средствами очистки газов могут быть фильтры, сухие и мокрые скрубберы для улавливания твердых частиц, но такое оборудование требует надежного электроснабжения для работы вентиляторов. Мокрые скрубберы требуют надлежащих систем сбора, обработки и безопасного удаления стоков. До монтажа всяких очистных устройств необходимо разработать и внедрить процедуры обращения с остатками от очистки и пути удаления этих остатков. При отсутствии оборудования для обработки сточных вод следует предпочесть сухие системы воздухоочистки. Однако, требования к хранению мелкодисперсного материала во многих случаях весьма жесткие и требуется обустройство хранилищ для хранения улавливаемого фильтрами материала до определения безопасного пути его удаления. Полезным в этих целях является региональное сотрудничество и совместное использование объектов такого назначения.

Есть мнение, что использование гексахлорэтана в качестве дегазатора в расплаве приводит к значительным выбросам СОЗ. Использование фторида калия или фторида алюминия в качестве дегазирующих агентов оказалось успешным на ряде крупных предприятий. На других крупных предприятиях столь же успешно использовался в качестве дегазатора хлор. Но на этих предприятиях внедрены надлежащие системы обращения с материалами и обеспечения безопасности, и большое внимание уделяется надлежащей подготовке персонала.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

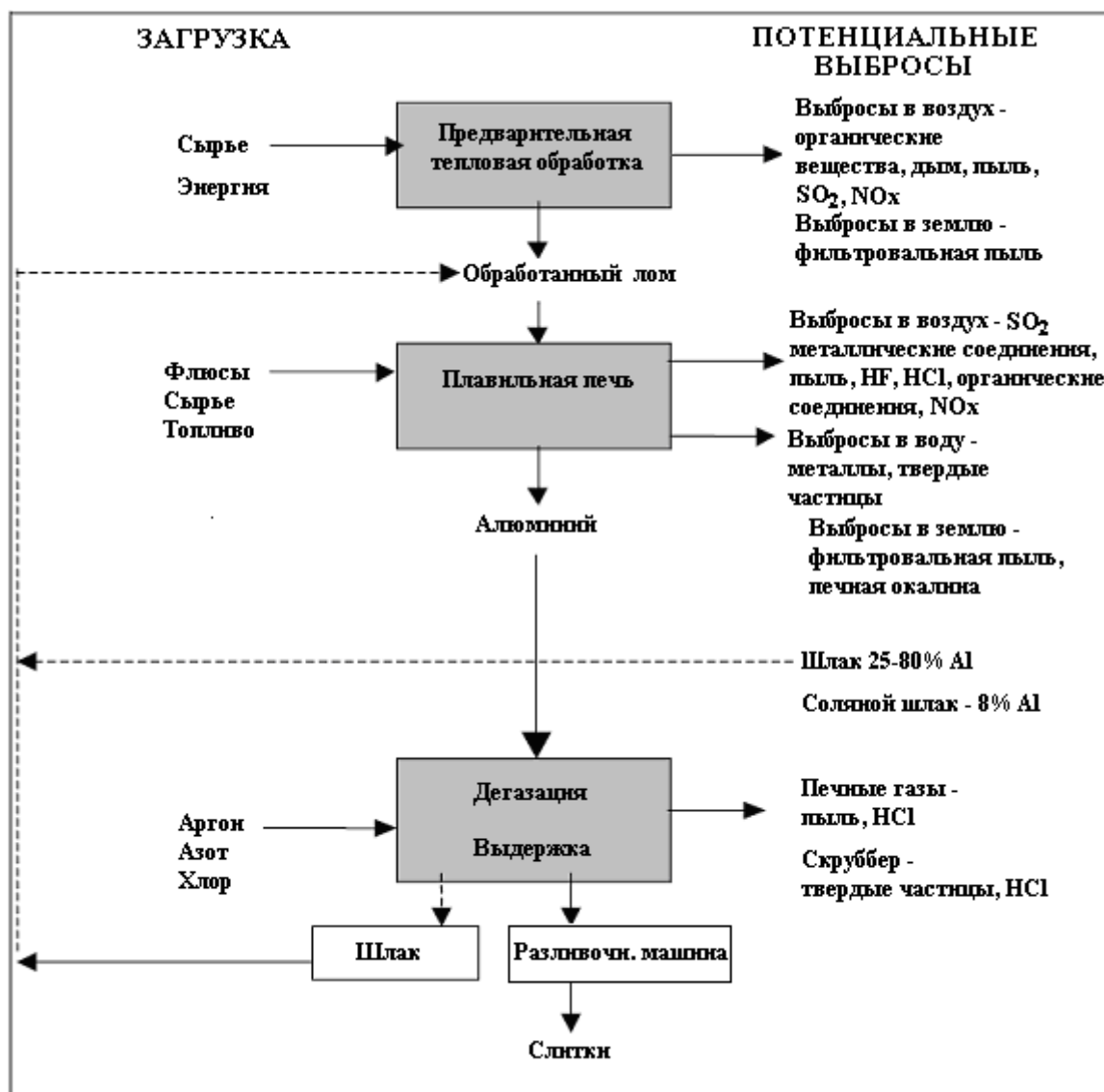
Образование химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции, вероятно объясняется неполным сгоранием и наличием загрязнителей в загружаемом материале, а также добавлением химикатов для удаления магния и технологическими условиями, способствующими образованию стойких органических загрязнителей.

2.1. Общая информация о выбросах из печей для выплавки вторичного алюминия

Возможные выбросы в атмосферу включают в себя пыль, соединения металлов, хлориды, оксиды азота (NO_x), диоксид серы (SO_2) и органические соединения, например такие, как ПХДД/ПХДФ и монооксид углерода (CO). Возможно также выделение аммиака при нарушении правил хранения, обработки и транспортировки металлургических шлаков. Соединения хлора можно удалить, используя мокрые или сухие скрубберы, а их образование свести к минимуму строгим контролем и правильным применением смесей хлора и инертных газов. Для уменьшения выбросов NO_x и SO_2 можно применять горелки с низким выходом оксидов азота и низкосернистые топлива (European Commission, 2001, стр. 294–300).

«Дожигание применяется для разрушения органических веществ, улетучивающихся из зоны горения; вместе с тем можно практиковать впрыск очищающих веществ, например извести, бикарбоната натрия и углерода. В большинстве установок для удаления пыли используют (высокоэффективные) рукавные фильтры или керамические фильтры; при этом концентрация пыли в выбросах может находиться в пределах от 0,6 до 20 мг/нм³. Перед фильтрами для их защиты часто устанавливают искрогаситель или камеру охлаждения. Существует возможность регенерации энергии, и обычно для этой цели используют рекуперативные горелки» (European Commission, 2001).

Рисунок 2. Входные параметры и потенциальные выбросы производства по выплавке вторичного алюминия



Примечание: В дыме и пыли могут также находиться летучие органические соединения и диоксины (European Commission, 2001).

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

ПХДД/ПХДФ образуются в процессе плавки алюминия в числе продуктов неполного сгорания или возникают путем *de novo* синтеза при наличии в загружаемом материале органических и хлорсодержащих веществ, например таких, как флюсы, гексахлорэтан, хлор, несгоревшее топливо, масла и пластмассы. Вторичное сырье часто состоит из загрязненного лома.

«В присутствии масел и других органических материалов на ломе или при наличии иных источников углерода (частично выгоревшие топлива и восстановители, например кокс) могут образовываться мелкие частицы углерода, способные реагировать с неорганическими хлоридами или органически связанным хлором в диапазоне температур 250-500° С с образованием ПХДД/ПХДФ. Этот процесс, получивший название «*de novo* синтез», катализируется в присутствии таких металлов, как медь или железо.

Несмотря на то, что ПХДД/ПХДФ разрушаются при высокой температуре (выше 850° C) в присутствии кислорода, процесс *de novo* синтеза по-прежнему возможен, так как газы при охлаждении проходят через так называемое «окно преобразования». Это окно может существовать в системах термического обезвреживания выбросов и относительно холодных частях печи, а именно в зоне загрузки. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в зоне температур, где возможны явления *de novo* синтеза, необходимо обеспечить надлежащую конструкцию систем охлаждения» (European Commission, 2001, стр. 133).

«Неполное сгорание топлива или органических компонентов загружаемого материала может стать причиной выброса органических веществ. Для оптимизации процесса горения применяют эффективные средства автоматического регулирования горелок и печи. Если с сырьем в печь попадают органические вещества, следует обеспечить максимальную интенсивность их горения. Сообщается, что предварительная очистка лома с удалением большей части органического материала повышает скорость плавления. Применение смесей хлорсодержащих соединений для дегазации и удаления магния, как и применение хлоридов (соляной флюс), создает источник хлора для возможного образования ПХДД/ПХДФ» (European Commission, 2001, стр. 297).

Согласно имеющимся данным по производству вторичного алюминия в Японии, выбросы варьировались в зависимости от типа используемой печи. Из включенных в исследование печей самые высокие уровни выбросов были характерны для отражательных печей с открытой шахтой. Эмиссии таких печей составляли в среднем 0,38 нг I-TEQ/нм³. По-видимому, это связано с тем фактом, что только в эти печи можно загружать крупноформатный лом, который часто бывает загрязнен органическими компонентами, способствующими образованию ПХДД/ПХДФ (Government of Japan 2005).

2.3. **Сбросы загрязняющих веществ в другие среды** (European Commission, 2001, стр. 294–300)

«Производство алюминия из вторичных сырьевых материалов является принципиально сухим процессом. В объем стоков рассматриваемого производства обычно входят только охлаждающая вода, часто направляемая на рециркуляцию, и дождевые стоки с промышленной площадки и крыш. Дождевые стоки могут быть загрязнены при открытом хранении таких сырьевых материалов, как замасленный лом, и твердые сырьевые компоненты.

При использовании хлоридов калия и натрия на поверхности расплавленного металла формируется защитный слой, препятствующий окислению, повышающий выход металла и термический КПД процесса, но при этом образуются соляные шлаки. Такие шлаки, обычно получаемые во вращающихся печах, могут оказывать неблагоприятное влияние на окружающую среду при захоронении в землю. Металлургические шлаки используют в качестве сырья в других цехах предприятий по производству вторичного алюминия и иногда подвергают предварительной обработке (размолу и воздушной классификации) для отделения алюминия от глинозема. Отработанные фильтры металлургического производства обычно идут в отходы. В некоторых случаях, при использовании бикарбоната натрия для очистки газа, твердые остатки можно регенерировать с помощью соляного флюса. Альтернативный метод обработки пыли, уловленной фильтрами, состоит в ее прокаливании для разрушения диоксинов. Материалы футеровки печей и пыль можно регенерировать, применяя процесс обработки соляным шлаком, либо удалять для захоронения».

3. Рекомендуемые технологические процессы

Технологическая подготовка производства и структура технологического процесса могут варьироваться в зависимости от характеристик загружаемого материала и методов контроля качества. Наилучшими известными технологическими процессами производства вторичного алюминия признаны процессы, основанные на использовании вращающейся печи, поворотной вращающейся печи, индукционной печи и шахтной печи системы Мелтауэра (Meltower). Все технологии должны предусматривать применение надлежащих систем сбора и очистки отходящих газов.

Информация об альтернативных процессах выплавки вторичного алюминия отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассматриваются основные и дополнительные меры по сокращению и ликвидации образования ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

К основным мерам относят внедрение методов предотвращения загрязнения, направленных на сокращение и ликвидацию образования и выброса стойких органических загрязнителей. К их числу принадлежат:

4.1.1. Предварительная сортировка загружаемого материала

Для сокращения образования ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании или возникновении этих веществ в результате *de novo* синтеза следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале. Плавке должна предшествовать сортировка загружаемого материала, производимая с учетом типа печи и системы обезвреживания выбросов и позволяющая передать сырье, непригодное для данной печи, на другие производственные объекты, более приспособленные для его переработки. Это позволит избежать или свести к минимуму использование хлорсодержащих соляных шлаков при плавке.

Металлолом в процессе предварительной обработки должен быть очищен от масел, красок и пластмасс. Удаление органических и хлорсодержащих соединений ограничит возможность образования ПХДД/ПХДФ. К применяемым методам очистки относятся центрифугирование с абразивной стружкой, сушка в абразивной среде и другие способы термического удаления покрытий. За термическими процессами удаления покрытий и обезжиривания должно следовать дожигание, разрушающее все органические примеси в отходящих газах (European Commission, 2001, стр. 310).

Проводятся испытания технологии сортировки с применением лазера и вихревых токов. Эти методы в перспективе могут обеспечить более эффективный выбор материалов для утилизации и позволят получать на заводах по переработке вторичного сырья сплавы алюминия желаемого состава (European Commission, 2001, стр. 294–300).

4.1.2. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например поддерживать температуру печи выше 850° С, что необходимо для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мероприятий по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в единичных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования в этой области еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ требуется осуществлять непрерывный мониторинг и стабилизацию прочих параметров, таких как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, а также контролировать автоматическое управление заслонками

газоотводящих каналов для создания оптимальных технологических условий, способствующих сокращению выбросов ПХДД/ПХДФ.

4.1.3. Удаление магния

Важным средством контроля химических веществ, перечисленных в Приложении С, по-видимому является адекватное удаление магния (из расплава). Было показано, что использование таблеток гексахлорэтана приводит к высоким объемам выбросов ПХДД/ПХДФ и особенно ГХБ, в результате эта технология была запрещена в Европе. Это очень важный аспект технологического процесса. При выборе способов удаления магния необходимо тщательно проанализировать имеющиеся варианты, поскольку следует учитывать не только практические соображения, но и соображения безопасности и охраны здоровья, а также экологические соображения.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительные меры предусматривают применение методов борьбы с загрязнением окружающей среды. Эти методы не устраняют образование загрязнителей, но служат для ограничения и предотвращения выбросов в атмосферу.

4.2.1. Улавливание дыма и газов

Для осуществления контроля выбросов в атмосферу на всех стадиях технологического процесса дымовые и отходящие газы должны отводиться и собираться. Рекомендуется применять герметизированные системы загрузки и печи. Для контроля неорганизованных выбросов рекомендуется поддерживать в печи разрежение, предотвращающее утечки. Если герметизировать установку невозможно, рекомендуется локализовать выбросы устройством дымоотводящих зонтов. Может оказаться необходимым устройство внешней оболочки печи или реактора. Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционного укрытия неосуществимы, то возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного воздуха следует обеспечить устройством внешней оболочки печи (European Commission, 2001, стр. 187–188). Дополнительным преимуществом обустройства систем сбора дымовых и отходящих газов является сокращение риска воздействия дымов и тяжелых металлов на работников предприятия.

4.2.2. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества с большой площадью поверхности частиц, способных адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Эти пыли следует надлежащим образом собирать и удалять для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ. Собранный пыль подлежит обработке в высокотемпературных печах для уничтожения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов. Вопрос применения того или иного метода очистки газового потока (тканевые фильтры, мокрые или сухие скрубберы, керамические фильтры) следует решать на основе сравнительной оценки.

Обработка отходящих газов в скрубберах с бикарбонатом натрия позволяет удалить хлориды, выделяемые соляным флюсом, с образованием хлорида натрия, который может быть затем уловлен тканевыми фильтрами и вновь загружен в печь. Кроме того, применение каталитического покрытия на рукавах тканевых фильтров могло бы обеспечить окисление ПХДД/ПХДФ, адсорбированных на уловленном дисперсном материале (European Commission, 2001, стр. 294-300). Необходима также система быстрого охлаждения (см. ниже) для предотвращения формирования загрязнителей в системе очистки пыли.

4.2.3. Дожигатели и водяное охлаждение

Дожигатели (продуктов сгорания) следует применять для обеспечения полного сгорания органических соединений при минимальной температуре 950° C (Hübner et al., 2000). За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250° C. Вдувание кислорода в верхнюю зону печи способствует полному сгоранию топлива (European Commission, 2001, стр. 189).

Как показали наблюдения, ПХДД/ПХДФ образуются в интервале температур от 250° до 500° С и разрушаются в присутствии кислорода при температурах выше 850° С. Однако возможен *de novo* синтез этих соединений при прохождении охлаждаемых газов через «окно преобразования», существующее в системах очистки дымовых газов и относительно холодных частях печи. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в зоне температур, где возможны нежелательные химические преобразования, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133). Преимуществом охлаждения дымовых газов до очистки в скруббере является снижение объема газов и, соответственно, уменьшение размеров газоочистного оборудования, газопроводов, а также снижение энергетических потребностей в связи с перемещением и очисткой газов.

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Рекомендуется применять очистку активированным углем, поскольку этот материал, обладая большой площадью поверхности, является идеальной средой для адсорбции ПХДД/ПХДФ. Для очистки отходящих газов можно применять реакторы с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Возможен также ввод в газовый поток углерода с последующим его улавливанием тканевыми фильтрами высокоэффективных систем пылеудаления. Могут применяться также известково-угольные смеси.

4.2.5. Фильтры с каталитическим покрытием

Японские исследователи в экспериментальных условиях использовали фильтры с каталитическим покрытием и получили обнадеживающие результаты. Такая фильтровальная система состоит из двух фильтров: один фильтр предназначен для улавливания сажи, а другой фильтр, покрытый катализатором, - для декомпозиции диоксинов и фуранов. В эксперименте было показано, что катализатор приводит к эффективному разложению диоксинов и фуранов при температурах 180 - 200° С.

4.3. Наилучшие имеющиеся методы

Ниже приводятся положения из руководства, принятого Японской Ассоциацией производителей легированных сплавов (Japan Aluminium Alloy Refiners Association, March 2004), которые могут считаться изложением наилучших имеющихся методов:

Ниже приводятся практические операционные руководства, для которых характерны следующие общие принципы:

- Не закупайте сырья, которое может производить дым. Плавнение материалов должно проводиться постепенно;
- Производите процессы плавления и сгорания без образования сажи или дыма;
- Незамедлительно подвергайте образовавшуюся сажу и дым обработке сжиганием;
- Осуществляйте быстрое охлаждение отходящих газов, имеющих высокие или средние температуры, до 170° С или ниже;
- Осуществляйте контроль СО в дымовых газах ($\text{CO} \leq 50$ частей на миллион, управление отношением «воздух-топливо»).

Операционные руководства:

1. Вопросы, относящиеся к материалам и лому:

- Проводите жесткую сортировку до и после приема материалов;
- Отсортировывайте и удаляйте смолу и масла;
- Отсортировывайте и удаляйте инородные предметы и загрязнение смолами после процесса измельчения;

- Отказывайтесь в приемке материалов, загрязненных смолой или маслом, даже по ценам со скидкой.
2. В ходе процессов сгорания и плавления в плавильной камере:
 - Постарайтесь, на сколько это возможно, избегать включения и отключения горелок, т.к. это приводит к неполному сгоранию и образованию сажи;
 - Загружайте материалы при включенной горелке и пропускайте образующийся дым и сажу через пламя для осуществления вторичного сгорания.
 3. В процессе сгорания и плавления в открытой печи:
 - Регулируйте соотношение «воздух-топливо» путем измерения концентраций CO и O₂ в отходящих газах газоотвода;
 - Для обеспечения нагревания и сжигания дыма и сажи, образующихся из загруженных в открытую печь материалов, пропускайте дым и сажу через пламя горелки;
 - Регулируйте подачу материалов плавления в соответствии со степенью формирования дыма и сажи:
 - o Обеспечьте равномерную подачу сжигаемого материала (понемногу и повторно);
 - o Обеспечьте полное сгорание по всей зоне сгорания, без участков неполного сгорания;
 - o Не допускайте утечек дыма из-под вытяжного колпака;
 - Обеспечьте техническое обслуживание и поддержание рабочих параметров коллектора пыли (с регулярным проведением осмотров и заменой рукавных фильтров)
 4. В течение процесса удаления магния:
 - Обеспечьте временной интервал в 5-10 минут между гашением горелки и запуском хлорного процесса, а также между завершением хлорного процесса и зажиганием горелки; в течение перерыва производите отсос воздуха (выпуск остаточных газов);
 - Повышайте эффективность процесса путем увеличения изначальной температуры обработки расплава металла;
 - Сортируйте комбинированные материалы согласно количеству содержащегося магния;
 - Стандартизируйте количество используемого хлора и флюса.
 5. При высушивании металлической стружки:
 - Требуйте улучшения качества металлической стружки, содержащей избыточные количества смазочно-охлаждающего масла (с высоким содержанием хлора);
 - Проводите разогрев при высокой температуре, обеспечьте полный отвод отходящих газов сушильной печи и их последующее быстрое охлаждение (т.е. обеспечьте адекватный температурный контроль);
 - Регулярно измеряйте концентрацию CO в отходящих газах;
 6. При удалении краски и обработке металлических банок (из под напитков);
 - Удаление инородных веществ, таких как смолы и сгустки смол;
 - Поддержание стабильной работы разогревающей печи с постоянным режимом циркуляции и температуры отходящих газов.
 7. Общие замечания:

- Необходимо производить техническое обслуживание и инспектирование коллектора пыли, замены рукавных фильтров, цикла перемешивания, давления газоотведения;
- Необходимо регулярно проводить на предприятии тренинги по экологическим вопросам для рабочих-плавильщиков;
- Для уже существующих установок целевые уровни концентраций диоксинов и фуранов в отходящих газах составляют $< 1 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$.

5. Новые исследования

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для устранения выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах для вторичной выплавки неблагородных металлов. Однако, в зависимости от выбора катализаторов в процессе каталитического окисления может происходить загрязнение остаточными металлами и другими загрязнителями отходящих газов. Поэтому прежде, чем использовать этот процесс, необходимо жестко оценить все параметры.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450° C . Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980° C . Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%, что позволяет рекомендовать этот метод к внедрению. Для достижения оптимальной эффективности процесса, отходящие газы перед каталитическим окислением следует очистить от пыли. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO_2 после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse, 2001).

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

В Таблицах 1 и 2 представлено обобщенное изложение описанных выше мер

Таблица 1. Меры по внедрению рекомендуемых технологических процессов с новыми печами для выплавки вторичного алюминия

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Для применения в новых установках следует рассмотреть различные рекомендуемые процессы плавки	Требуют рассмотрения следующие процессы: отражательная печь, вращающаяся печь, качающаяся вращающаяся печь, индукционная печь, шахтная печь системы Мелтауэра (Meltower)	Все виды оборудования следует применять в сочетании с надлежащими системами отвода и очистки дымовых газов

Таблица 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых к внедрению на установках с печами для выплавки вторичного алюминия

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
Основные меры			
Предварительная сортировка	Следует по возможности не допускать присутствия	Рассмотреть процессы:	Плавке должна предшествовать

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
загружаемого материала	масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале, чтобы ограничить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании топлива или de novo синтез этих загрязнителей	- Предотвращение или минимизация применения солей хлоридов - Очистка металлолома от масел, красок и пластмасс в процессе предварительной обработки - Применение методов термического удаления покрытий (например, центрифугирование с абразивной стружкой, сушка в абразивной среде)	сортировка загружаемого материала, производимая с учетом типа печи и системы обезвреживания выбросов и позволяющая передать сырье, не пригодное для данной печи, на другие производственные объекты, более приспособленные для его переработки. За термическими процессами удаления покрытий и обезжиривания должно следовать дожигание, разрушающее все органические примеси в отходящих газах
Эффективное управление процессом	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ	Минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, и автоматическим управлением заслонками газоотводящих каналов, после стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях (например, на мусоросжигательных установках), но исследования в этой области еще продолжаются
Выбор химикатов для удаления магния	Необходимо тщательно подбирать соответствующие химикаты и средства контроля процесса для обеспечения обработки отходящих газов	Применение гексахлорэтана для удаления магния может способствовать значимому образованию ПХДД/ПХДФ и ГХБ (информация по ПХБ отсутствует), но предоставляет серьезные технологические преимущества	
Дополнительные меры			
Улавливание дыма и газов	Эффективное улавливание дыма и газов с целью контроля выбросов должно осуществляться на всех стадиях процесса плавки	Рассмотреть процессы: - Применение герметизированных систем загрузки и печей - Контроль неорганизованных выбросов с поддержанием в печи разрежения, предотвращающего утечки - Локализация выбросов	Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционного укрытия неосуществимы, то возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
		устройством газоотводящих каналов при невозможности герметизировать установку Устройство внешней оболочки печи или реактора	воздуха следует обеспечить устройством внешней оболочки печи
Высоко-эффективное пылеудаление	Твердые частицы, образующиеся в процессе плавки, следует удалять, так как эти дисперсные материалы имеют большую площадь поверхности, легко адсорбирующей ПХДД/ПХДФ. Надлежащая изоляция и удаление этих пылей способствуют уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу.	Рассмотреть процессы: - Применение тканевых фильтров, сухих и мокрых скрубберов и керамических фильтров - Применение каталитического покрытия на рукавах тканевых фильтров для окисления ПХДД/ПХДФ, адсорбированных на уловленном дисперсном материале	Уловленная пыль и твердые частицы подлежат обработке в высокотемпературных печах для разрушения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов
Дожигатели и водяное охлаждение	Для обеспечения полного сгорания органических соединений при температурах $> 950^{\circ}\text{C}$ следует применять дожигатели с последующим быстрым охлаждением горячих газов до температур ниже 250°C	Надлежит рассмотреть: - Процессы образования ПХДД/ПХДФ при $250 - 500^{\circ}\text{C}$ и их разрушения при температурах выше 850°C в присутствии O_2 - Требуемое для полного сгорания количество O_2 в верхней зоне печи - Необходимость в надлежащих системах охлаждения для минимизации времени нежелательных химических преобразований	Синтез de novo загрязнителей все еще возможен, поскольку охлаждение газов происходит через «окно преобразования»
Адсорбция на активированном угле	В первую очередь следует рассмотреть возможность применения метода очистки отходящих газов активированным углем, поскольку этот материал, имеющий большую площадь поверхности, является идеальной средой, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ	Рассмотреть процессы: - Обработка активированным углем в реакторах с неподвижным или подвижным слоем катализатора - Ввод в газовый поток углерода с последующим обеспыливанием газа тканевыми фильтрами или другими высокоэффективными обеспыливателями	Возможно также применение известково-угольных смесей
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление лежит в основе новой	Надлежит рассмотреть: Эффективность процесса	Показано, что каталитическое

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
	технологии, возможность применения которой следует рассмотреть ввиду ее высокой эффективности и низкого энергопотребления. Каталитическое окисление с применением катализатора из драгоценных металлов преобразует органические соединения в воду, диоксид углерода (CO ₂) и соляную кислоту	в применении к паровой фазе загрязнителей Процесс очистки получаемой соляной кислоты в скрубберах с выбросом воды и CO₂ в атмосферу после их охлаждения	окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для обеспечения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить

7. Уровни эксплуатационной эффективности, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности

Уровень эксплуатационной эффективности по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ из печей для выплавки вторичного алюминия, соответствующий наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, характеризуется значением < 0,5 нг I-ТЕО/нм³ (при рабочих концентрациях кислорода)

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. *Secondary Aluminium Operations*. Background Report AP-42, Section 12.8. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s08.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Government of Japan. 2005. *Technical Information on Measures for Dioxins Discharge Control at Secondary Aluminum Refineries*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Japan Aluminium Alloy Refiners Association. 2004. *New Operation Guidelines to Suppress DXNs Emissions Exhaust Gas*.

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.

Прочие источники

Brodie D.J. and Schmidt H.W. 1999. "Custom-Designed Fluid Bed Calciner for Nabalco Pty Ltd." In: *Proceedings of 5th International Alumina Quality Workshop*, 21–26 March 1999, Bunbury, Australia.

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

Schmidt H.W. and Stockhausen W. 2002. "Latest Developments in Circulating Fluid Bed Calcination Based on Operating Experience of Large Calciners." In: *Proceedings of 6th International Alumina Quality Workshop*, 8–13 September 2002, Brisbane, Australia.

Schmidt H.W., Stockhausen W. and Silberberg A.N. 1996. "Alumina Calcination with the Advanced Circulating Fluid Bed Technology." In: *Light Metals* (ed. Hale W.) TMS, Pennsylvania, United States.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre.
www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

(iv) Вторичное производство цинка

Резюме

Выплавка вторичного цинка требует переработки сырьевых материалов различного происхождения, например таких, как пыли, улавливаемые в процессах производства сплавов меди и электродуговой плавки стали, остатки от измельчения стального лома и лом от процессов электролитического цинкования. Технологические процессы производства вторичного цинка охватывают сортировку исходного сырья, его предварительную очистку, дробление, вытопку в специальных печах при 364° С, плавление в плавильных печах, рафинирование, дистилляцию и легирование. Присутствие в сырье загрязнителей (масел и пластмасс), неполное сгорание и обработка в интервале температур между 250° и 500° С могут повлечь образование химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции.

К наилучшим имеющимся методам относятся очистка сырья, поддержание температур выше 850° С, сбор дыма и газов, дожигание отходящих газов с последующим резким охлаждением, абсорбционная очистка активированным углем и обеспыливание тканевыми фильтрами.

Достижимая эксплуатационная эффективность по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ из печей для выплавки вторичного цинка, соответствующая наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, составляет < 0,5 нг I-ТЕQ/нм³ (при рабочих концентрациях кислорода).

1. Описание технологического процесса

Выплавка вторичного цинка требует переработки цинкового лома различного происхождения. К вторичным сырьевым материалам относятся пыли, улавливаемые в процессах производства сплавов меди и электродуговой плавки стали (в которых потенциально могут содержаться загрязнители из группы химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции), остатки от измельчения стального лома и лом от процессов электролитического цинкования. Применяемая технология зависит от чистоты цинка, характера и степени загрязнения. Лом перерабатывается в цинковую пыль, оксиды цинка или слябы. Три общими стадиями переработки являются предварительная обработка, плавка и рафинирование (ЕРА, 1981).

В процессе предварительной обработки лом подвергают сортировке, зависящей от содержания цинка и технологических требований, очистке, дроблению и классификации по размеру кусков. В печи для вытопки лом нагревается до 364° С. При этой температуре плавится только цинк, а остальные металлы остаются в твердом состоянии. Расплавленный цинк собирается на поде печи для вытопки и регенерируется. Оставшийся лом после охлаждения продают другим перерабатывающим предприятиям.

Предварительная обработка лома может включать операцию выщелачивания раствором бикарбоната натрия для преобразования оксидной пленки и металлургических шлаков в оксид цинка, подлежащий затем восстановлению в металлический цинк. Полученный оксид цинка рафинируется в печах первичной выплавки цинка.

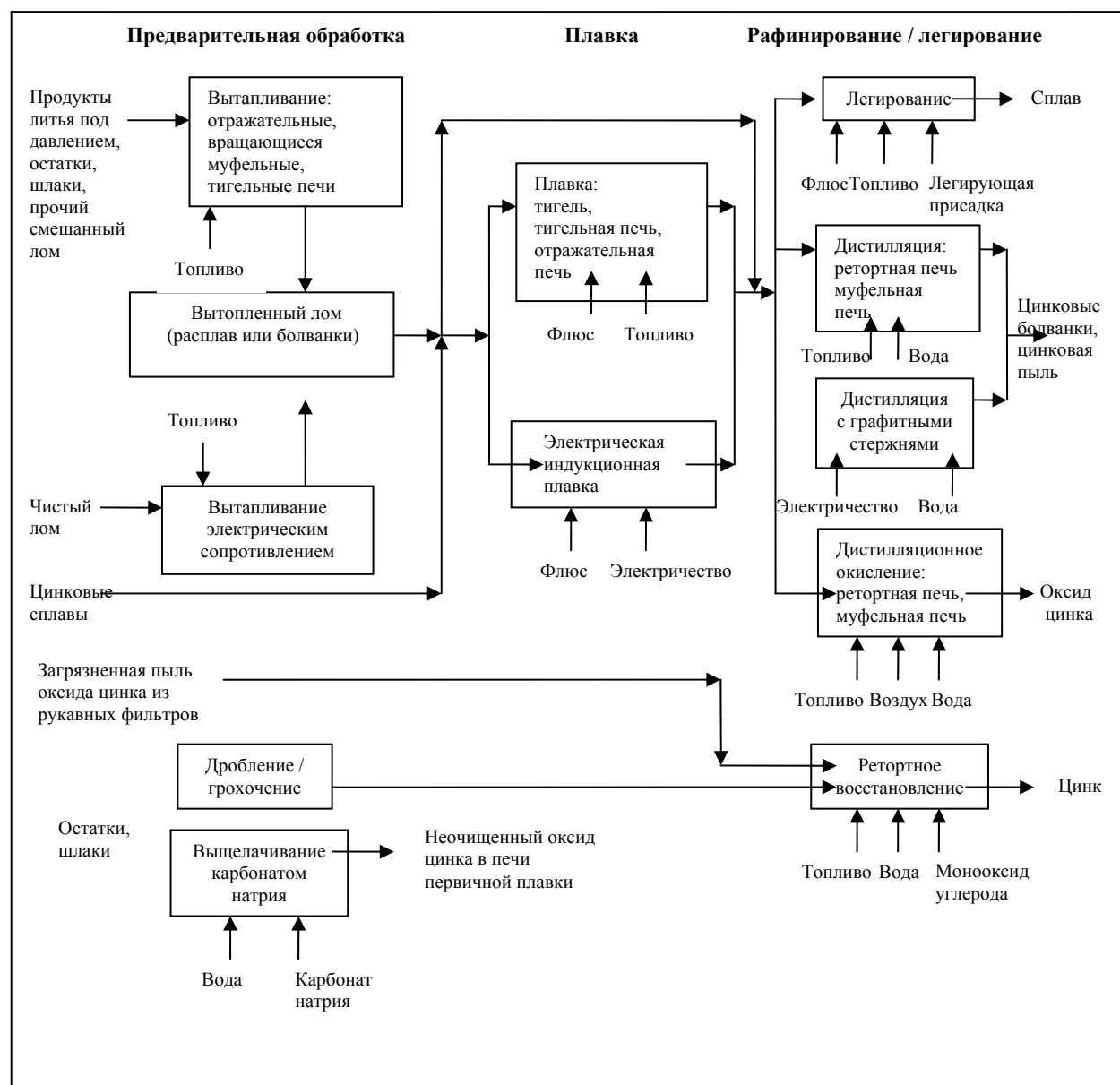
В процессах плавки применяют «котловые», тигельные, отражательные и электрические индукционные печи. Загрязнители выделяют из расплавленного цинка с помощью флюсующих материалов. В результате перемешивания флюс и загрязнители всплывают на поверхность, образуя слой скачиваемого шлака. Оставшийся цинк разливают в изложницы

или в расплавленном состоянии перемещают в цех рафинирования. Сплавы могут быть получены из предварительно обработанного лома в процессах выплавки и плавки.

Рафинирование удаляет оставшиеся загрязнители из чистого лома цинковых сплавов и цинка, испарившегося в процессе плавки в ретортных печах. Процесс дистилляции охватывает испарение цинка при температурах от 982°C до 1249°C в муфельных или ретортных печах и конденсацию с получением цинковой пыли или жидкого цинка. В зависимости от температуры, времени тепловой релаксации, отсутствия или наличия кислорода и типа оборудования, используемого для конденсации паров цинка, цинк может быть получен в различных формах. Плавление в тигле представляет простую операцию плавления с косвенным обогревом, при которой конечный состав металла, отливаемого в слэбы цинкового сплава, регулируется подачей лома в тигель. Этот процесс проходит без дистилляции.

Ассортимент конечных продуктов процессов рафинирования включает в себя цинковые болванки, цинковую пыль, оксид цинка и цинковые сплавы. Процесс производства вторичного цинка схематически показан на Рис. 1.

Рисунок 1. Выплавка вторичного цинка



Источник: EPA 1981.

Металлургическая деятельность на уровне малых и ремесленных предприятий может играть значительную роль, в частности, в развивающихся странах и странах с переходной экономикой. Такие предприятия значимо усугубляют загрязнение окружающей среды и оказывают негативное воздействие на здоровье человека. Например, ремесленная плавка цинка является серьезным источником выбросов ртути в атмосферу. Технологии, применяемые для плавления цинка и ртути, аналогичны. Руда нагревается в печи в течение нескольких часов с получением металлического цинка и жидкой ртути. Во многих случаях на таких плавильных установках вообще не применяется никакое оборудование по очистке воздуха. Известно, что в условиях ремесленного и малого предпринимательства производится вторичная выплавка и других металлов, таких как сурьма, железо, свинец, марганец, жест, олово, вольфрам, золото, серебро, медь и алюминий.

Такая практика не относится к наилучшим имеющимся методам или наилучшим видам природоохранной деятельности. Тем не менее, на таких предприятиях, как минимум, должно устанавливаться надлежащее вентиляционное оборудование и должны соблюдаться надлежащие процедуры обращения с материалами.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Образование химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции (среди которых наиболее изученными являются ПХДД/ПХДФ), может происходить в результате присутствия углерода и хлора в участках технологического процесса, где температура находится на уровне 250 - 450° С. Следует также отметить, что использование пыли из электродуговых печей и медеплавильных процессов может также привносить значимый уровень загрязнения в технологический процесс.

2.1. Общая информация о выбросах из печей для выплавки вторичного цинка

Выбросы в атмосферу от плавки вторичного цинка могут быть организованными (через систему дымовых труб) или неорганизованными в зависимости от возраста металлургической установки и применяемой технологии. Главными загрязнителями выбросов являются диоксид серы (SO₂), другие сернистые соединения и кислотные туманы, оксиды азота (NO_x), металлы (в особенности цинк) и их соединения, пыли и ПХДД/ПХДФ. При переработке вторичного сырья с высоким содержанием серы, SO₂ улавливают и перерабатывают в серную кислоту на установках по производству кислоты. Неорганизованные выбросы SO₂ можно устранить применением эффективных вытяжных систем и герметизацией печей. Концентрацию NO_x в выбросах можно уменьшить, используя горелки с низким выделением оксидов азота или кислородотопливные горелки. Твердые частицы улавливаются высокоэффективными системами пылеулавливания (например, тканевыми фильтрами) и возвращаются в процесс (European Commission, 2001, стр. 359-368).

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

В процессе плавления неблагородных металлов ПХДД/ПХДФ образуются при поступлении загрязненного сырья (например, пыли из электродуговых печей), в результате неполного сгорания или возникают в процессах *de novo* синтеза при наличии в сырьевом материале органических и хлорсодержащих соединений, поступающих в непрогоревшем виде в зону охлаждения газов.

«Переработка загрязненного лома, например такого, как неметаллическая фракция от дезинтеграторов, часто сопровождается образованием загрязнителей, включая ПХДД/ПХДФ. Регенерация свинца и цинка требует относительно низких температур (340° и 440° С). Выплавка цинка может осуществляться с добавлением флюсов, в частности хлоридов цинка и магния» (UNEP, 2003, стр. 78).

Низкие температуры, применяемые при выплавке цинка, лежат непосредственно в диапазоне температур образования ПХДД/ПХДФ ($250^{\circ} - 500^{\circ} \text{C}$). Ввод хлорсодержащих флюсов создает источник хлора. Образование загрязнителей может происходить в зоне горения при неполном сгорании органических соединений, а в секции охлаждения отходящих газов возможен процесс *de novo* синтеза. ПХДД/ПХДФ легко адсорбируются такими дисперсными материалами, как пыль, фильтрационная корка и продукты скруббера, и могут попадать в окружающую среду с газовыми выбросами, сточными водами и твердыми отходами.

«ПХДД/ПХДФ разрушаются в присутствии кислорода при температурах выше 850°C . Однако возможен синтез *de novo* этих соединений при прохождении охлаждаемых газов через «окно преобразования», которое может формироваться в системах термического обезвреживания газовых выбросов и относительно холодных частях печи, например в зоне загрузки. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в этом окне, т.е. в зоне температур, где возможны нежелательные химические преобразования, и предотвратить *de novo* синтез, необходимо использовать надлежащую конструкцию систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133).

Правительство Японии издало доклад с результатами исследований технологий сокращения образования диоксинов и возможностей применения этих технологий на предприятиях по вторичному производству цинка в Японии. В докладе были представлены различные технологии очистки дымовых газов в соотнесении с НИМ и НВПД на примере пяти функционирующих предприятий. По представленным данным выбросы диоксинов варьируют в зависимости от типа печи. Концентрации выбросов диоксинов составляли $0,91 - 40 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$ до установки средств очистки отходящих газов и $0,32 - 11,7 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$ после установки таких систем. Когда на одном из предприятий к редуцирующей печи было добавлено современное воздухоочистное оборудование из двухступенчатого рукавного фильтра и двухступенчатой системы с впрыскиванием активированного угля, концентрации диоксина были снижены с $3,30 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$ до $0,49 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$ (Правительство Японии, 2005).

2.3. Выбросы в другие среды

Сточные воды, образуемые стоками технологического процесса, сбросом охлаждающей воды и поверхностным стоком, подвергаются обработке в очистных сооружениях. Твердые отходы процесса утилизируют, обрабатывают с целью регенерации других металлов либо удаляют безопасными методами. Использование мокрых скрубберов приводит к формированию загрязненных стоков, а также остатков очистки этих стоков, которые в свою очередь требуют переработки; в системах улавливания твердых частиц формируются твердые остатки, которые также могут быть загрязнены. Эти остатки требуют надлежащего управления для того, чтобы избежать выброса загрязнителей.

3. Рекомендуемые технологические процессы

Изменения загружаемого материала и требований к качеству продукции влияют на разработку проекта и технологическую схему производства. Технологические процессы производства вторичного цинка следует применять в сочетании с эффективными системами управления ходом процесса, сбора и очистки отходящих газов. Наилучшими имеющимися технологическими методами признаны следующие: физическое разделение, плавка и другие методы высокотемпературной обработки с последующим удалением хлоридов (European Commission, 2001, стр. 396).

Информация по альтернативным процессам выплавки вторичного цинка отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры сокращения и устранения выбросов ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

Основные меры основаны на методах предотвращения загрязнения, ставящих целью уменьшение или устранение образования и выброса стойких органических загрязнителей. К основным мерам относятся:

4.1.1. Предварительная сортировка загружаемого материала

Содержащее загрязнения сырье, например пыль из электродуговой печи и от медного производства, может содержать повышенные уровни ПХДД/ПХДФ и прочих химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции. Поэтому следует обращать особое внимание на эффективное уничтожение, улавливание и удаление любых подобных загрязнителей, привнесенных таким образом в технологический процесс.

Цинковый лом, направляемый на плавку, подлежит очистке от масел, красок и пластмасс, необходимой для уменьшения образования ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании органических соединений или предотвращения их возникновения в процессах *de novo* синтеза. Однако, во многих случаях основной объем органического материала поступает вместе с топливом. Методы хранения, обращения и предварительной обработки загружаемого материала зависят от его гранулометрии, загрязнений и содержания металла.

Для удаления пластмасс можно применять измельчение и абразивную обработку в сочетании с воздушной сепарацией или разделением по плотности. После термического удаления покрытий и обезжиривания необходимо осуществить дожигание материала для разрушения всех органических веществ в отходящих газах (European Commission, 2001, стр. 232).

4.1.2. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например поддерживать температуры печи выше 850° С для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мероприятий по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в отдельных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования в этой области еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ обеспечение оптимальных условий эксплуатации для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации таких прочих параметров, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, а также автоматического управления заслонками газоотводящих каналов.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительные меры направлены на предотвращение загрязнения воздушной среды и предусматривают применение методов локализации и предотвращения выбросов. Эти методы не препятствуют образованию загрязнителей. Для сокращения или практического предотвращения образования загрязняющих веществ в зоне ограждения может использоваться быстрое охлаждение как основная мера, хотя эта мера может сопровождаться и принятием дополнительных мер.

4.2.1. Улавливание дыма и газов

Эффективное улавливание дыма и газов должно осуществляться на всех стадиях процесса плавки с целью контроля выбросов ПХДД/ПХДФ.

«Системы дымоулавливания можно сочетать с системами герметизации печей и проектировать с расчетом на поддержание в печах разрежения, предотвращающего утечки и неорганизованные выбросы. Можно применять системы, поддерживающие герметизацию печей, или устраивать дымоотводящие укрытия. Примерами могут служить устройства для ввода материалов через вентиляционные укрытия, фурмы

или трубки и применение прочных поворотных заслонок на каналах систем загрузки. Эффективная система дымоудаления, способная обеспечить удаление дыма от источника в течение потребного периода времени, потребляет мало энергии. Наилучшими имеющимися методами применительно к системам газо- и дымоудаления являются системы, в которых, если это практически оправдано, устройства охлаждения и рекуперации тепла размещаются перед тканевым фильтром.» (European Commission, 2001, стр. 397).

4.2.2. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества и соединения металлов с большой площадью поверхности частиц, способных адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Эти пыли следует удалять для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ. Для этого могут применяться различные методы очистки газового потока (тканевые фильтры, мокрые или сухие скрубберы, керамические фильтры). Собранный дисперсный материал обычно возвращают на переработку в печь.

Наиболее эффективным пылеуловителем являются тканевые фильтры из высококачественных материалов. К новейшим усовершенствованиям этого вида оборудования относятся системы обнаружения отказа рукавов, способы регенерации фильтров без перерыва их эксплуатации и каталитические покрытия, способствующие разрушению ПХДД/ПХДФ (European Commission, 2001, стр. 139–140).

4.2.3. Дожигатели и водяное охлаждение

Дожигатели (продуктов сгорания) следует применять при минимальной температуре 950° С для обеспечения полного сгорания органических соединений (Hübner et al., 2000). За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250° С. Вдувание кислорода в верхнюю зону печи способствует полному сгоранию топлива (European Commission, 2001, стр. 189).

Как показали наблюдения, ПХДД/ПХДФ образуются в интервале температур от 250° до 500° С и разрушаются в присутствии кислорода при температурах выше 850° С. Однако возможен синтез *de novo* этих соединений при охлаждении газов в «окне преобразования», существующем в системах очистки дымовых газов и относительно холодных зонах печи. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в температурной зоне нежелательных химических преобразований, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133).

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Для удаления ПХДД/ПХДФ из отходящих газов плавильной печи может быть применен метод очистки активированным углем. Активированный уголь имеет большую площадь поверхности, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Для очистки отходящих газов можно применять реакторы с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Возможен также впрыск в газовый поток диспергированного угля, извлекаемого затем в виде пыли из тканевых фильтров высокоэффективных систем пылеудаления.

5. Новые исследования

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для ликвидации выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах вторичной выплавки неблагородных металлов. Однако, в зависимости от выбора катализаторов в процессе каталитического окисления может происходить загрязнение остаточными металлами и другими загрязнителями отходящих газов. Поэтому прежде, чем использовать этот процесс, необходимо жестко оценить все параметры.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO₂) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450° C. Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980° C. Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для достижения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO₂ после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse, 2001).

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

В таблицах 1 и 2 представлен перечень мер, изложенных в предыдущих разделах.

Таблица 1. Меры по внедрению рекомендуемых технологических процессов с новыми печами для выплавки вторичного цинка

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Для применения в новых установках следует рассмотреть различные рекомендуемые процессы плавки	Требуют рассмотрения следующие процессы: - Физическое разделение, плавка и другие методы высокотемпературной обработки с последующим удалением хлоридов - Применение обжиговых печей типа Waelz, циклонных или конвертерных печей для повышения температуры и испарения металлов с последующим образованием оксидов, в дальнейшем регенерируемых из газового потока на стадии фильтрации	Эти процессы надлежит применять в сочетании с надлежащими системами контроля, отвода и очистки дымовых газов. Печи типа Waelz могут быть значимым источником ПХДД/ПХДФ (и прочих химических веществ, перечисленных в Приложении С) – контроль за их применением и эксплуатацией является ключевым фактором сокращения общих выбросов

Таблица 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых к внедрению на установках с печами для выплавки вторичного цинка

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Основные меры			
Предварительная сортировка загружаемого материала	Пыли из электродуговых печей и медного производства, используемые в качестве цинкосодержащего сырья, могут содержать высокие уровни ПХДД/ПХДФ и прочих химических веществ, перечисленных в Приложении С. Цинковый лом, направляемый на	Рассмотреть процессы: - Удаление пластмасс посредством измельчения и абразивной обработки сырья в сочетании с воздушной сепарацией или разделением по плотности - Удаление масел в процессах термического снятия покрытий и обезжиривания	Термические процессы снятия покрытий и обезжиривания должны дополняться последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ в отходящих газах

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	плавку, подлежит очистке от масел и пластмасс, чтобы уменьшить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании органических соединений или их возникновение в результате de novo синтеза		
Эффективное управление процессом	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, способствующих минимизации образования ПХДД/ПХДФ	Минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, контролем состава газовых выбросов и автоматическим управлением заслонками газоотводящих каналов после стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях (например, на мусоросжигательных установках), но исследования в данной области еще продолжаются
Дополнительные меры			
Улавливание дыма и газов	Эффективное улавливание дыма и газов должно осуществляться на всех стадиях процесса плавки с целью контроля выбросов ПХДД/ПХДФ	Рассмотреть: - Системы герметизации печей, обеспечивающие поддержание в печах разрежения, предотвращающего утечки и неорганизованные выбросы - Устройство газоотводящих укрытий - Ввод материалов через вентиляционные укрытия, фурмы или трубки и применение прочных поворотных заслонок на каналах систем загрузки	Наилучшими имеющимися методами для систем газо- и дымоудаления являются системы с охлаждением газового потока и регенерацией тепла перед тканевым фильтром в тех случаях, когда это целесообразно, исключая случаи, когда эти операции интегрированы в процесс производства серной кислоты
Высоко-эффективное пылеудаление	Пыли и соединения металлов, образующиеся в процессе плавки, следует удалять, так как эти дисперсные материалы имеют большую площадь поверхности, легко адсорбирующей ПХДД/ПХДФ.	Рассмотреть: Применение тканевых фильтров, мокрых или сухих скрубберов и керамических фильтров	Наиболее эффективным пылеуловителем являются тканевые фильтры из высококачественных материалов. Уловленный дисперсный материал подлежит переработке в печи для регенерации металла

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	Удаление этих пылей способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу		
Дожигатели и водяное охлаждение	Дожигатели следует применять при температурах выше 950° С для обеспечения полного сгорания органических соединений. За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250° С	Надлежит рассмотреть: - Процессы образования ПХДД/ПХДФ при 250° – 500° С и их разрушения при температурах выше 850° С в присутствии O₂ - Требуемое для полного сгорания количество O₂ в верхней зоне печи - Потребность в надлежащих системах охлаждения для минимизации времени нежелательных химических преобразований	Синтез de novo загрязнителей все еще возможен, поскольку охлаждение газов происходит через «окно преобразования»
Адсорбция на активированном угле	В первую очередь следует рассмотреть возможность применения метода очистки активированным углем, так как этот материал, имеющий большую площадь поверхности, является идеальной средой, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ из отходящих газов	Рассмотрению подлежат: - Обработка активированным углем в реакторах с неподвижным или подвижным слоем катализатора - Впрыск в газовый поток диспергированного угля, извлекаемого затем из фильтров в виде пыли	Возможно также применение известково-угольных смесей
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, возможность применения которой следует рассмотреть ввиду ее высокой эффективности и низкого энергопотребления. Процесс каталитического окисления преобразует органические соединения в воду, CO ₂ и соляную кислоту в присутствии катализатора из драгоценных металлов	Надлежит рассмотреть: - Эффективность процесса в применении к паровой фазе загрязнителей - Процесс очистки получаемой соляной кислоты в скрубберах с выбросом воды и CO₂ в атмосферу после их охлаждения	Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для обеспечения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить

7. Уровни эксплуатационной эффективности соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности

Уровень эксплуатационной эффективности по выбросам в атмосферу ПХДД/ПХДФ из печей для выплавки вторичного цинка, соответствующий НИМ и НВПД, составляет менее 0,5 нг ТЕQ/н.м³ (при рабочих концентрациях кислорода).

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1981. *Secondary Zinc Processing*. Background Report AP-42, Section 12.14. epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s14.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Government of Japan. 2005. *Report on Dioxin Reduction Technologies and their Effects in Secondary Zinc Production Facilities of Japan*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtcher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M116.pdf.

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Прочие источники

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.