ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ИНФОРМАЦИОННО-
ТЕХНИЧЕСКИЙ
СПРАВОЧНИК
ПО НАИЛУЧШИМ
ДОСТУПНЫМ
ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС
13—
2016

ПРОИЗВОДСТВО СВИНЦА, ЦИНКА И КАДМИЯ

Москва
Бюро НДТ
2016

gost.e-ecolog.ru

Содержание

Введение VI
Краткое содержание справочника VI
Предисловие IX
Область применения 1
Раздел 1. Общая информация о рассматриваемой отрасли промышленности 3
1.1 Цинк 3
1.1.1 Общая информация 3
1.1.2 Производство цинка 11
1.1.3 Потребление цинка 13
1.1.4 Основные экологические проблемы 15
1.2 Кадмий 15
1.2.1 Общая информация 15
1.2.2 Производство 16
1.2.3 Потребление 17
1.2.4 Основные экологические проблемы 18
1.3 Свинец и олово 18
1.3.1 Общая информация 18
1.3.2 Основные экологические проблемы отрасли 27
Раздел 2. Процессы производства цинка, свинца и кадмия 28
2.1 Общие производственные процессы 28
2.1.1 Системы менеджмента 28
2.1.2 Энергетический менеджмент и энергоэффективность 29
2.1.3 Предварительная обработка, подготовка и транспортировка сырья 32
2.1.4 Размораживание 33
2.1.5 Сушка 33
2.1.6 Дробление, измельчение и грохочение 34
2.1.7 Приготовление шихты 35
2.1.8 Брикетирование, гранулирование, окатывание и другие методы компактирования 35
2.1.9 Снятие покрытий и обезжиривание 36
2.1.10 Методы сепарации 37

2.1.11 Системы транспортировки и загрузки ... 37
2.2 Производство цинка и кадмия ... 38
2.2.1 Производство первичного цинка ... 38
2.2.2 Гидрометаллургический способ получения цинка ... 39
Прямое выщелачивание ... 45
2.2.3 Производство вторичного цинка ... 54
2.2.4 Процессы плавления, легирования и литья цинка ... 63
2.3 Кадмий ... 65
2.3.1 Получение кадмия в рамках процессов производства первичного цинка ... 65
2.3.2 Производство вторичного кадмия, в основном извлеченного из аккумуляторных батарей ... 71
2.4 Производство свинца и олова ... 73
2.4.1 Применяемые процессы и методы ... 73
2.4.2 Плавка первичного свинца ... 74
2.4.3 Спекание/плавка в шахтной Imperial Smelting печах ... 74
2.4.4 Прямая плавка ... 75
Ausmelt / ISASMELT ... 78
Электроплавка ... 81
2.4.5 Первичное олово ... 81
2.4.6 Производство вторичного свинца и олова ... 90
Переработка в шахтной печи ... 90
Механические процессы разделки аккумуляторных батарей для последующей плавки ... 91
2.4.7 Рафинирование первичного и вторичного свинца и олова ... 121
2.4.8 Плавление и производство свинцовых сплавов ... 124
2.5 Производство других металлов (In, Ge, Ga) ... 124
Раздел 3. Существующие уровни потребления ресурсов и эмиссий в окружающую среду ... 125
3.1 Производство цинка и кадмия ... 125
3.1.1 Расход материальных ресурсов ... 125
3.1.2 Расход энергии ... 130
3.1.3 Выбросы в атмосферу ... 134
3.1.4 Сбросы в водные объекты ... 143
3.1.5 Остаточные продукты технологических процессов ... 148

3.2 Производство свинца и олова 152
3.2.1 Энергия 154
3.2.2 Выбросы в атмосферу 155
3.2.3 Диоксид серы и другие соединения серы 159
3.2.4 Оксиды азота 160
3.2.5 Пыль и металлы 160
3.2.6 Органические соединения (VOC_5, PCDD/F) и CO 163
3.2.7 Сбросы в воду 163
3.2.8 Сточные воды от газоочистки 164
3.2.9 Сточные воды от восстановления аккумуляторных батарей 165
3.2.10 Промежуточные продукты 167
3.2.11 Пирометаллургические шлаки и отходы 168
3.2.12 Пластмассы от обработки аккумуляторных батарей 172
Раздел 4. Определение наилучших доступных технологий 174
Раздел 5. Наилучшие доступные технологии 177
Раздел 6. Экономические аспекты применения наилучших доступных технологий 205
6.1 Факторы, влияющие на данные по затратам при производстве свинца, олова, цинка и кадмия 205
6.2 Примеры инвестиционных затрат по заводам по производству цинка 208
6.3 Примеры инвестиционных затрат по заводам по производству свинца 211
6.4 Данные о затратах на природоохранные мероприятия 212
Раздел 7. Перспективные технологии 214
7.1 Производство цинка 214
7.2 Производство свинца 215
Процесс QSL 216
Kaldo-процесс 218
Пирометаллургические процессы в стадии разработки 219
КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ процессы 219
Низкотемпературные процессы 225
Щелочная плавка металлической фракции от разделки аккумуляторных батарей 226
Переработка оксисульфатной фракции в содово-солевом расплаве 227
Электротермическая плавка в расплаве карбонатов 228

Заключительные положения и рекомендации 233
Приложение А (обязательное) Сфера распространения настоящего справочника НДТ 237
Приложение Б (обязательное) Перечень маркерных веществ и технологических показателей 238
Приложение В (обязательное) Перечень НДТ 242
Приложение Г Энергоэффективность 246
Библиография 251

Введение

Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (далее — справочник НДТ) «Производство свинца, цинка и кадмия» разработан на основании анализа распространенных в Российской Федерации и перспективных технологий, оборудования, сырья, других ресурсов с учетом климатических, экономических и социальных особенностей Российской Федерации.

В соответствии с положениями Федерального закона от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» [1] объекты, оказывающие воздействие на окружающую среду, подразделяются на четыре категории. Производство цинка, свинца и кадмия включено в I категорию и отнесено к областям применения наилучших доступных технологий (НДТ). Профильные предприятия рассматриваются как объекты, деятельность которых оказывает значительное негативное воздействие на окружающую среду и которые обязаны получать комплексные экологические разрешения на осуществление своей деятельности. Общая цель комплексного подхода к экологическому нормированию хозяйственной деятельности заключается в совершенствовании регулирования и контроля производственных процессов с целью обеспечения высокого уровня защиты окружающей среды. Хозяйствующие субъекты должны принимать все необходимые предупредительные меры, направленные на предотвращение загрязнения окружающей среды и рациональное использование ресурсов, в частности посредством внедрения НДТ, которые дают возможность обеспечить выполнение экологических требований.

Термин «наилучшие доступные технологии» определен в статье 1 Федерального закона № 7-ФЗ [1], согласно которому НДТ — это технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения.

Структура настоящего справочника НДТ соответствует ПНСТ 21—2014 [2], формат описания технологий — ПНСТ 23—2014 [3], термины приведены в соответствии с ПНСТ 22—2014 [4].

Краткое содержание справочника

Введение. Представлено краткое содержание справочника НДТ.

Предисловие. Указана цель разработки справочника НДТ, его статус, законодательный контекст, краткое описание процедуры создания в соответствии с установленным порядком, а также взаимосвязь с аналогичными международными документами.

Область применения. Описаны основные виды деятельности, на которые распространяется действие справочника НДТ.

В **разделе 1** представлена информация о состоянии и уровне развития в Российской Федерации производства свинца, олова, цинка и кадмия по основным переделам. Также в разделе 1 приведен краткий обзор экологических аспектов производства свинца, олова, цинка и кадмия.

В **разделе 2** представлены сведения о технологических процессах, применяемых при:

- производстве свинца, олова, цинка и кадмия из первичного и вторичного сырья;
- производстве сплавов и полуфабрикатов;
- вспомогательных производственных процессах.

В **разделе 3** дана оценка потребления энергоресурсов и уровней эмиссий в окружающую среду, характерных для производства свинца, цинка и кадмия в Российской Федерации.

Раздел подготовлен на основе данных, представленных предприятиями Российской Федерации в рамках разработки справочника НДТ, а также различных литературных источников.

В **разделе 4** описаны особенности подходов, примененных при разработке данного справочника НДТ и в целом соответствующих Правилам определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям (утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458) и Методическим рекомендациям по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии (утверждены приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 31 марта 2015 г. № 665).

В **разделе 5** приведено краткое описание НДТ для производства свинца, цинка и кадмия, включая:

- системы экологического и энергетического менеджмента, контроля и мониторинга технологических процессов;
- технические и технологические решения для повышения энергоэффективности, ресурсосбережения, снижения эмиссий загрязняющих веществ, методы обращения с отходами и побочными продуктами производства.

В **разделе 6** приведены доступные сведения об экономических аспектах реализации НДТ на предприятиях Российской Федерации.

В **разделе 7** приведены краткие сведения о новых технологических и технических решениях (не применяемых в России на момент подготовки справочника НДТ), направленных на повышение энергоэффективности, ресурсосбережения, снижение эмиссий загрязняющих веществ, эффективное обращение с отходами, промежуточными и побочными продуктами.

Заключительные положения и рекомендации. Приведены сведения о членах технической рабочей группы, принимавших участие в разработке справочника НДТ. Рекомендации предприятиям по дальнейшим исследованиям экологических аспектов их деятельности.

Библиография. Приведен перечень источников информации, использованных при разработке справочника НДТ.

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок разработки настоящего справочника НДТ установлены постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям» [5].

1 Статус документа

Настоящий справочник НДТ является документом по стандартизации.

2 Разработчик

Настоящий справочник НДТ разработан технической рабочей группой № 13 (ТРГ 13) «Производство свинца, цинка и кадмия», созданной приказом Росстандарта от 4 марта 2016 г № 227. Перечень организаций и их представителей, принимавших участие в разработке настоящего справочника НДТ, приведен в разделе «Заключительные положения и рекомендации».

Настоящий справочник НДТ представлен на утверждение Бюро наилучших доступных технологий (далее — Бюро НДТ) (gost.e-ecolog.ru

3 Краткая характеристика

Настоящий справочник НДТ содержит описание применяемых при производстве свинца, цинка и кадмия технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить эмиссии в окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, обеспечить экономию ресурсов. Из числа описанных технологических процессов, технических способов, методов выделены решения, отнесенные к наилучшим доступным технологиям (НДТ). В настоящем справочнике НДТ установлены технологические показатели, соответствующие выделенным НДТ.

4 Взаимосвязь с международными, региональными аналогами

Настоящий справочник НДТ разработан на основе европейского справочника НДТ для предприятий цветной металлургии (Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries) с учетом особенностей производства свинца, цинка и кадмия в Российской Федерации.

5 Сбор данных

Информация о технологических процессах, технических способах, методах, применяемых при производстве свинца, цинка и кадмия в Российской Федерации, была

собрана в процессе разработки настоящего справочника НДТ в соответствии с Порядком сбора данных, необходимых для разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям и анализа приоритетных проблем отрасли, утвержденным приказом Росстандарта от 23 июля 2015 г. № 863.

6 Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разрабатываемыми в соответствии с распоряжением Правительства от 31 октября 2014 г. № 2178-р, приведена в разделе «Область применения».

7 Информация об утверждении и введении в действие

Настоящий справочник НДТ утвержден приказом Росстандарта от 15 декабря 2016 г. № 1889.

Настоящий справочник НДТ введен в действие с 1 июля 2017 г., официально опубликован в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.e-ecolog.ru

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ПРОИЗВОДСТВО СВИНЦА, ЦИНКА И КАДМИЯ

Production of lead, zinc and cadmium

Дата введения — 2017-07-01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

- процессы производства первичных и вторичных цинка, свинца и олова;

- процессы рафинирования свинца;

- процессы переплавки, легирования цинка и свинца с получением товарного продукта (цинк, свинец и сплавы на их основе в слитках);

- процессы производства кадмия.

Настоящий справочник НДТ распространяется на методы производства как первичных, так и вторичных цинка, свинца, олова и кадмия. Первичные свинец, олово и цинк получают из рудного сырья. Вторичное производство цинка включает переработку цинксодержащих продуктов, таких как оцинкованный прокат, продукты из латуни и изделия, полученные с помощью литья под давлением. Вторичное извлечение также осуществляется при плавке оцинкованного стального скрапа в электродуговых печах (ЭДП), в процессе которой цинк возгоняется, улавливается в составе отходящей пыли и извлекается с помощью специальных технологий. Вторичное производство свинца включает переработку различных продуктов, содержащих свинец, например аккумуляторов, листового свинца. Также перерабатываются отходы и побочные продукты других производств: кеки, шламы, пыли и т. д.

Настоящий справочник НДТ также распространяется на процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий и (или) масштабы загрязнения окружающей среды:

- хранение и подготовка сырья;

- хранение и подготовка топлива;

- производственные процессы (пирометаллургические, гидрометаллургические и электролитические);

- методы предотвращения и сокращения эмиссий и образования отходов;

- хранение и подготовка продукции;

- производство серной кислоты из отходящих газов цинкового производства.

Настоящий справочник НДТ не распространяется на:

- добычу и обогащение цинковых, свинцовых и полиметаллических руд на месторождениях;

- вопросы, которые касаются исключительно обеспечения промышленной безопасности или охраны труда.

Вопросы обеспечения промышленной безопасности и охраны труда частично рассматриваются только в тех случаях, когда оказывают влияние на виды деятельности, включенные в область применения настоящего справочника НДТ.

Дополнительные виды деятельности при производстве свинца, цинка и кадмия и соответствующие им справочники НДТ (названия справочников НДТ даны в редакции распоряжения правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р) приведены в таблице ниже.

Вид деятельности	Соответствующий справочник НДТ
Методы очистки сточных вод, направленные на сокращение сбросов металлов в водные объекты	ИТС 8–2016 Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях
Методы очистки выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух	ИТС 22–2016 Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях
Хранение и обработка материалов	Сокращение выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ при хранении и складировании товаров (грузов)
Промышленные системы охлаждения, например градирни, пластинчатые теплообменники	ИТС 20–2016 Промышленные системы охлаждения

Вид деятельности	Соответствующий справочник НДТ
Обращение с отходами	ИТС 9–2016 Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов) ИТС 15–2016 Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов)
Выработка пара и электроэнергии на тепловых станциях	Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии
Вопросы производственно-экологического контроля	ИТС 22.1–2016 Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения

В настоящем справочнике НДТ использованы термины и определения в соответствии с [4].

Раздел 1. Общая информация о рассматриваемой отрасли промышленности

1.1 Цинк

1.1.1 Общая информация

Цинк — голубовато-серебристый блестящий металл средней твердости. В сухом воздухе цинк тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида, защищающей металл от дальнейшего окисления. Металл высокой чистоты пластичен, и его можно прокатывать в листы и фольгу.

Цинк является одним из базовых металлов на Лондонской бирже металлов (ЛБМ). В связи с этим производство цинка основано на стандарте Special High Grade Zinc / цинк особой чистоты (содержание цинка — 99,995 %), определяемом самой ЛБМ. В EN 1179:2003 используется обозначение марки Z1, в ASTM B6:07 — LME (Z12002).

В Российской Федерации требования к первичному цинку в чушках и блоках, а также марки цинка установлены в ГОСТ 3640—94 «Цинк. Технические условия». Все отечественные марки цинка предусматривают чистоту металла не менее 97,5 %.

Цинк находится на третьем месте по применению среди цветных металлов после алюминия и меди. Конечное использование цинка охватывает широкий спектр применений, наиболее важное из которых — защита от коррозии поверхностей различного

рода стальных деталей и элементов конструкций. Другими важнейшими областями применения являются производство цинковых сплавов (латуни, бронзы, сплавов для литья под давлением) и выпуск полуфабрикатов на основе цинка. Соответствующие продукты широко применяются в строительстве, в производстве бытовых приборов и в автомобильной промышленности.

Россия обладает значительной сырьевой базой и занимает второе место в мире по запасам цинксодержащих руд после Австралии. Существующие в России запасы оцениваются в 60,4 млн т (цинк в руде). Это почти 10 % от общих запасов цинка в мире. Перечень основных разведанных месторождений цинксодержащих руд на территории Российской Федерации приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 — Основные месторождения цинка

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы, млн т		Доля в балансовых запасах Российской Федерации, %	Среднее содержание цинка в руде, %	Добыча в 2013 году, тыс. т
		A + B + C1	C2			
ООО «Инвест ЕвроКомпани»						
Холоднинское (Республика Бурятия)	Колчеданно-полиметаллический	13,3	7,9	35,1	3,99	0
ООО «Техпроминвест»						
Озерное (Республика Бурятия)	Колчеданно-полиметаллический	7,7	0,6	13,7	6,16	0
ОАО «Сибирь-Полиметаллы»						
Корбалихинское (Алтайский карай)	Колчеданно-полиметаллический	2,3	0,1	4	9,81	0,04
ОАО «Горевский ГОК»						
Горевское (Красноярский край)	Колчеданно-полиметаллический	1	0,8	2,9	1,38	33,6
ООО «Лунсин»						

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы, млн т		Доля в балансовых запасах Российской Федерации, %	Среднее содержание цинка в руде, %	Добыча в 2013 году, тыс. т
		A + B + C1	C2			
Кызыл-Таштыгское (Республика Тыва)	Колчеданно-полиметаллический	1,1	0,2	2,1	10,19	30,5
ООО «Сибирские цветные металлы»						
Сардана (Республика Саха (Якутия))	Стратиформный	0	1,9	3,2	10,5	0
ОАО «Гайский ГОК»						
Гайское (Оренбургская область)	Цинково-медноколчеданный	1,4	0,2	2,7	0,52	30,7
ОАО «Учалинский ГОК»						
Ново-Учалинское (Республика Башкортостан)	Цинково-медноколчеданный	2,1	1	5	2,95	0
Узельгинское (Челябинская область)		1,2	0,07	2,1	2,32	60,7
Учалинское (Республика Башкортостан)		0,3	0,02	0,6	4,5	53,8
ООО «Башкирская медь»						
Подольское (Республика Башкортостан)	Цинково-медноколчеданный	1,1	0,01	1,8	1,34	0
Юбилейное (Республика Башкортостан)		1	0,03	2,3	1,24	5,1
ООО «Святогор»						

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы, млн т		Доля в балансовых запасах Российской Федерации, %	Среднее содержание цинка в руде, %	Добыча в 2013 году, тыс. т
		А + В + С1	С2			
Тарньерское (Свердловская область)	Цинково-медноколчеданный	0,2	0	0,4	5,63	12,7
АО «Первая горнорудная компания»						
Павловское (Архангельская область)	Стратиформный	0,06	1,96	3,3	6,61	0
ЗАО «Ормет»						
Джусинское[1)] (Оренбургская область)	Цинково-медноколчеданный	81, 9 тыс. т[2)]		–	0,91 %	2,4[3)]
Весенне-Аралчинское (Оренбург-ская обл./Казахстан)	Цинково-медноколчеданный	129,7 тыс. т[4)]		–	1,88 %	0
ОАО «Александринская ГРК»						
Александринское (Челябинская область)	Цинково-медноколчеданный	2,8 тыс. т[1)]		–	2,84 %	16,9[2)]

[1)] Данные УГМК на 01.01.2016 (данные главного геолога технической дирекции ООО «УГМК-Холдинг»).

[2)] Данные УГМК на 01.01.2016 (данные главного геолога технической дирекции ООО «УГМК-Холдинг»).

[3)] Государственный доклад Правительства Оренбургской области «О состоянии и об охране окружающей среды Оренбургской области в 2014 году».

[4)] Данные УГМК на 01.01.2016 (данные главного геолога технической дирекции ООО «УГМК-Холдинг»).

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы, млн т		Доля в балансовых запасах Российской Федерации, %	Среднее содержание цинка в руде, %	Добыча в 2013 году, тыс. т
		A + B + C1	C2			
Нераспределенный фонд						
Комсомольское (Оренбургская область_	Цинково-медноколчеданный	0,7	0,03	1,2	2,26 %	
Ново-Уркское (Кемеровская область)		0,5	0,01	0,9	2,42 %	
Всего на учете государственным балансом — 60,4 млн т						
Источник — государственные доклады Минприроды Российской Федерации[3] и Правительства Оренбургской области[4], данные компаний.						

Сырьем для производства цинка служат концентраты, получаемые путем обогащения, цинковой руды на горно-обогатительных предприятиях, а также образующиеся в ходе производства вторичные цинксодержащие промпродукты. В 2014 году в мире из вторичных продуктов получено 4 млн т цинка, что составляет 30 % от мирового выпуска, а в России — 4 % от общего выпуска цинка в стране.

Перечень горно-обогатительных предприятий и снабжающих их месторождений приведен в таблице 1.2, а их местоположение показано на рисунке 1.1.

[1] Данные УГМК на 01.01.2016 (данные главного геолога технической дирекции ООО «УГМК-Холдинг»).

[2] Годовой отчет АГРК за 2014 г.

[3] «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году».

[4] «О состоянии и об охране окружающей среды Оренбургской области в 2014 году».

Таблица 1.2 — Горно-обогатительные мощности по производству цинкового концентрата

ГОК/предприятие	Сырьевая база	Мощности по производству, цинкового концентрата тыс. т в год	Содержание цинка в концентрате	Производство цинка в концентрате, тыс. т в год
РМК[1)]				
Горно-обогатительный комбинат АГРК	Рудник «Александринский» отрабатывается комбинированным способом с 2003 года.	5–10	45,0 %	2,3–4,5
	Рудник «Чебачий» отрабатывается подземным способом.			
Ормет	Рудник «Джусинский» — отрабатывается открытым способом с 2004 года. С 2015 года добыча руды продолжится подземным способом.	18	45,0 %	8,1
	Рудник «Еленовский» — отрабатывается открытым способом с 2008 года. Медно-цинковые руды.			
	Строится рудник «Весенний»			
УГМК[2)]				

[1)] Данные по производству ГК АГРК цинкового концентрата из годового отчета за 2014 год (gost.e-ecolog.ru). Данные по компании Ормет из ж/д статистики по перевозкам за 2015 год.

[2)] Данные по предприятиям за 2015 год.

ГОК/предприятие	Сырьевая база	Мощности по производству, цинкового концентрата тыс. т в год	Содержание цинка в концентрате	Производство цинка в концентрате, тыс. т в год
Гайский ГОК	Гайский открытый и подземный рудник.	8	47,0 %	3,8
Учалинский ГОК	Учалинский подземный рудник, рудник «Узельгинский».	180	50,0 %	90
Сибайский филиал Учалинского ГОКа		2,5	47,5 %	1,2
Бурибаевский ГОК	Месторождения «Бурибаевское», «Маканское», «Октябрьское»	0,7	36,70 %	0,3
Башкирская медь	Месторождения «Юбилейное», группа Подольских месторождений.	2	47 %	0,9
Сибирь-полиметаллы	Месторождение «Корбалхинское».	52,6	50,0 %	26,3
Шемур	Месторождение «Ново-Шемурское». Медно-цинковые руды.	18	46,0 %	8,3
Сибайский ГОК	Месторождения «Сибайское», «Камаганское».	0,8	47,0 %	0,4
Святогор	Северный медно-цинковый рудник. Месторождение «Тарньреское»	17	47,0 %	8
Другие[1)]				

[1)] Данные из годовых отчетов за 2014 год (gost.e-ecolog.ru), ж/д статистика по перевозкам за 2015 год.

ГОК/предприятие	Сырьевая база	Мощности по производству, цинкового концентрата тыс. т в год	Содержание цинка в концентрате	Производство цинка в концентрате, тыс. т в год
Лунсин (Zijin Mining Group)	Кызыл — Таштыгское полиметаллическое месторождение	15	45,0 %	6,8
ГМК Дальполиметалл	Месторождения «Николаевское», «Партизанское», «Верхнее», «Майминовское», «Южное», «Силинское». Свинцово-цинк-серебряное оруденение.	30	50,0 %	15
Новоангарский ОК (Горьевский ГОК)	Горевское месторождение. Добыча открытым способом	45,3	40,0 %	18,1
Новоширокинский рудник	Ново-Широкинское месторождение	8	50,0 %	4
Байкалруд (подконтрольна Central Asia Silver)	Нойон-Тологойское свинцово-цинковое месторождение	25	48,0 %	12
Ярославская ГРК (ОК РУСАЛ-ТД)	Вознесенское месторождения флюоритовых руд (В настоящее время производство цинкового концентрата остановлено)	6	47,0 %	–
			Итого:	205,5 – 207,7
Источник — данные компаний, РАО РЖД.				

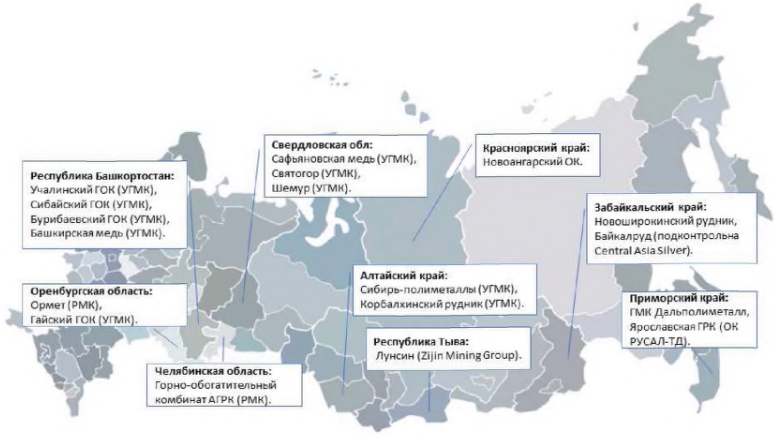


Рисунок 1.1 — Территориальное размещение предприятий по производству цинкового концентрата

1.1.2 Производство цинка

Существуют два способа извлечения цинка из концентрата: пирометаллургический и гидрометаллургический. Несмотря на то, что гидрометаллургический процесс предъявляет более жесткие требования к качеству сырья и, как правило, связан с большими капитальными затратами, 95 % цинка в мире получают гидрометаллургическим способом[1)].

На российских цинковых заводах применяется только гидрометаллургический способ, предусматривающий выщелачивание цинка из предварительно обожженного концентрата раствором серной кислоты. После окислительного обжига цинкового концентрата производятся:

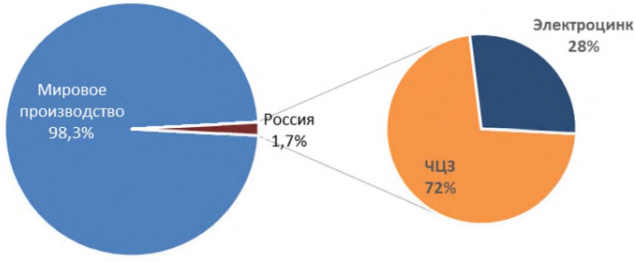
- выщелачивание цинкового огарка;
- очистка цинкового раствора от примесей;
- электролиз сульфатных цинковых растворов с получением катодного цинка;
- переплавка катодного цинка для получения товарного цинка.

При реализации гидрометаллургического способа производства цинка образуются полупродукты — цинковый кек и медно-кадмиевый кек. В России цинковые кеки перерабатываются для извлечения цинка и свинца в вельц-печах (за рубежом цинковые кеки, в основном, перерабатываются в гидрометаллургическом цикле).

[1)] Bruno Schwab Zinc recoveri // The Lead-Zinc Conference. — June 14–17, 2015, Dusseldorf, Germany.

Вельц-печи являются универсальными агрегатами, и в них можно перерабатывать цинксодержащие промежуточные продукты и отходы. В 2014 году в мире в вельц-печах было переработано 85 % образующихся промежуточных продуктов (в основном, пыли черной и цветной металлургии).

Доля России от общего мирового производства цинка (включая цинк-алюминиевые сплавы) составляет 1,7 %. По итогам 2015 года в Российской Федерации было произведено 237 тыс. т (см. рисунок 1.2). На рынке присутствуют два производителя цинка: ОАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ) (Челябинская обл.) и ОАО «Электроцинк» (Республика Северная Осетия-Алания). Суммарные мощности данных предприятий составляют 300 тыс. т цинка в год.



Источник — Международная исследовательская группа по свинцу и цинку (МИГСЦ) (The International Lead and Zinc Study Group — ILZSG), данные УГМК

Рисунок 1.2 — Доля России в мировом производстве цинка

От общего российского производства цинка и цинк-алюминиевых сплавов на долю производства цинк-алюминиевых сплавов приходится 56 %.



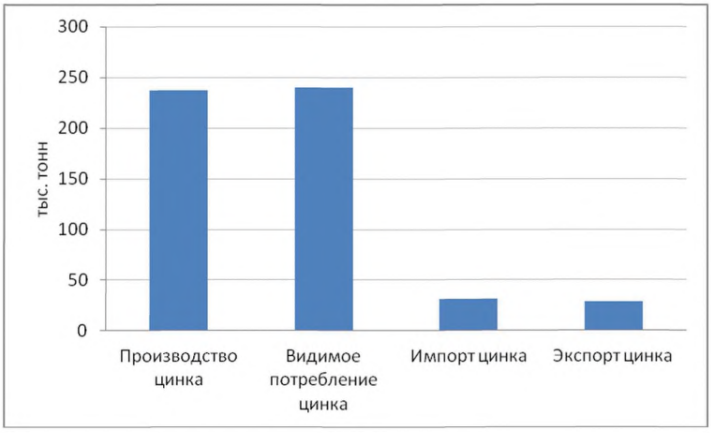
Рисунок 1.3 — Территориальное размещение предприятий по производству цинка

1.1.3 Потребление цинка

В 2014 году 50 % от общего выпуска цинка в мире использовалось для нанесения защитных покрытий на стальные изделия. До 17 % общего потребления цинка приходилось на выпуск таких сплавов, как латунь и бронза, а еще 17 % — сплава для литья под давлением. На производство оксида цинка и других химических соединений приходилось около 6 % от общего потребления цинка. Использование при производстве цинковых полуфабрикатов (цинковый прокат в виде тонкого листа и ленты) составило 6 %.

В течение последних лет в мире сохраняется нарастающий дефицит цинка, поскольку темпы роста его потребления опережают мощности существующих предприятий. Так, в 2014 году мировой выпуск цинка составил 13,2 млн т, а потребление цинка — 13,5 млн т.

Видимое потребление цинка (включая цинк-алюминиевые сплавы) в России в 2015 году составило 240,2 тыс. т. Доля импортного цинка составляет 13,3 % (31,9 тыс. т). Большая часть цинка импортируется из Казахстана (65 %) (см. рисунок 1.4).



Источник — данные компаний, Федеральной таможенной службы, расчеты

Рисунок 1.4 — Видимое потребление цинка в России в 2015 году

Отраслевая структура потребления цинка на внутреннем рынке Российской Федерации выглядит следующим образом (см. рисунок 1.5): большая часть приходится на производителей оцинкованного проката — 65 %; следом идут предприятия, занимающиеся оцинкованием металлоконструкций, — 15 %; на химическую промышленность приходится 8 %; на предприятия по обработке цветных металлов — всего 3 %.



Источник — данные УГМК

Рисунок 1.5 — Отраслевая структура потребления цинка в Российской Федерации

1.1.4 Основные экологические проблемы

Исторически главной экологической проблемой, связанной с производством цинка из первичных материалов, были выбросы диоксида серы, образующиеся при обжиге и плавке сульфидных концентратов. Эта проблема была эффективно решена металлургическими предприятиями ЕС, но в России она еще остается актуальной.

При выщелачивании огарка и других материалов образуются растворы с высоким содержанием железа. Осаждение железа из растворов приводит к получению значительных объемов твердых отходов, которые содержат различные примеси. Утилизация этих отходов требует применения специальных методов и технологий.

Существенное значение имеют также неорганизованные выбросы, образующиеся в процессе спекания и обжига и др., их необходимо учитывать на всех стадиях процесса. Характерным примером такого рода выбросов являются выбросы кислотных паров в цехах электролиза цинка.

Цинк и содержащие его продукты хорошо поддаются вторичной переработке. Основанные на исторических данных по потреблению цинка и информации о жизненном цикле продукции оценки свидетельствуют о том, что вторичное извлечение позволяет использовать до 80 % цинка из выработавших свой срок продуктов. Система вторичной переработки цинка достигла широкого развития и позволяет получать цинк как в виде чистого металла, так и в виде целого ряда других форм.

1.2 Кадмий

1.2.1 Общая информация

Кадмий относится к редким, рассеянным элементам: он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка.

С коммерческой точки зрения кадмий относится к группе малых металлов, куда также входят сурьма, висмут, хром, кобальт, индий, магний, марганец, ртуть, селен, кремний, галлий, рений, германий.

В земной коре кадмия содержится около $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ % (по массе), это достаточно редкий элемент. Нигде в мире он не встречается в промышленных концентрациях, за исключением обнаруженных в 2005 году месторождений в провинции Гуйчжоу на юго-западе Китая, где его содержание составляет 2–8 кг/т.

Единственный минерал, который представляет интерес для получения кадмия — гринокит, так называемая «кадмиевая обманка». Его добывают вместе с фаеритом при

разработке цинковых руд. В ходе переработки он концентрируется в побочных продуктах процесса, откуда его потом извлекают.

Основные области применения — производство никель-кадмиевых аккумуляторных батарей, где используются соли кадмия; производство пигментов и покрытий, где применяется металлический порошок кадмия. В последние годы около 10 % металлического кадмия используется в производстве пигментов. В настоящее время никель-кадмиевые аккумуляторные батареи все чаще заменяются на литий-ионные.

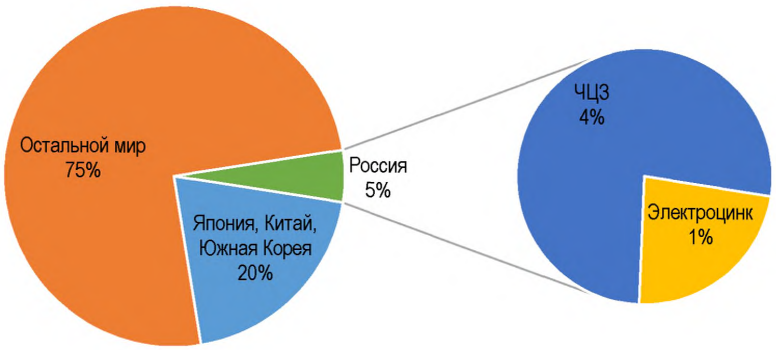
В России производство кадмия регламентируется ГОСТ 1467—93 «Кадмий. Технические условия» и ГОСТ 22860—93 «Кадмий высокой чистоты. Технические условия».

1.2.2 Производство

Кадмий может производиться пирометаллургическим, гидрометаллургическим, а также комбинированным способом. В мировой практике применяется преимущественно гидрометаллургический процесс.

По данным Геологической службы США (United States Geological Survey — USGS) мировое производство кадмия в 2015 году составило 24,2 тыс. т (см. рисунок 1.6). Основными мировыми производителями кадмия являются Китай, Южная Корея и Япония, на долю которых суммарно приходится около 20 % от мирового производства. На долю России приходится около 5 % от общемирового производства.

Поскольку кадмий является побочным продуктом производства цинка, его выпуск в России полностью обеспечивается цинковыми заводами: ОАО «Электроцинк» и ОАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ). Совокупное производство в 2015 году составило 1186 т, из которых 911 т приходятся на долю ОАО «ЧЦЗ», а оставшиеся 275 т — на долю ОАО «Электроцинк».

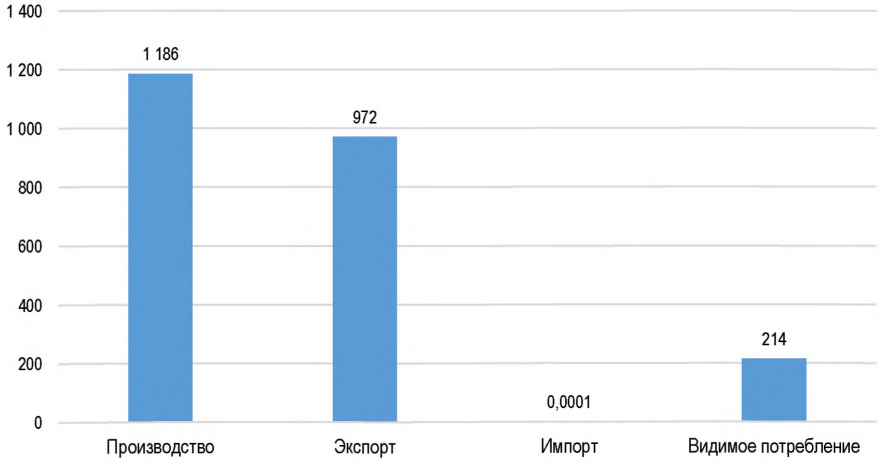


Источник: Геологическая служба США, данные УГМК

Рисунок 1.6 — Доля России в мировом производстве кадмия в 2015 году

1.2.3 Потребление

Практически весь объем производимого в России кадмия экспортируется. Экспортные поставки кадмия в 2015 году, по данным Федеральной таможенной службы, составили почти 972 т; импортные — 0,1 кг. Таким образом, видимое потребление кадмия в России по состоянию на 2015 год составляет 214 т (см. рисунок 1.7). Основная область потребления — производство никель-кадмиевых аккумуляторных батарей.



Источник: Федеральная таможенная служба, данные компаний

Рисунок 1.7 — Ключевые параметры российского рынка кадмия в 2015 году, т

1.2.4 Основные экологические проблемы

Производитель цинка может получать до 600 т кадмия в год. Производство кадмия должно тщательно контролироваться с целью предотвращения неорганизованных выбросов и максимально возможного улавливания пыли, содержащей кадмий.

Соединения кадмия необходимы для многих областей применения и не могут быть заменены на другие материалы. Кроме того, применение кадмия в перезаряжаемых аккумуляторах может быть выгодно и с экологической точки зрения.

Основным негативным последствием воздействия кадмия на здоровье человека является почечно-канальцевая дисфункция. Канальцевый некроз в запущенном состоянии является необратимым, поэтому предотвращение этой патологии важнее, чем своевременная диагностика. Долгий период биохимического полураспада кадмия может привести к продолжительному развитию заболеваний почек на протяжении многих лет, потому прошлое воздействие более опасно, чем настоящее.

1.3 Свинец и олово

1.3.1 Общая информация

Свинец

Свинец обладает рядом уникальных свойств: высокими пластичностью, ковкостью, плотностью, низкой температурой плавления, жидкотекучестью, отсутствием растворимости железа, а также чрезвычайной устойчивостью к коррозии и защитой от проникновения различных видов излучения, что определяет широкий спрос на него в различных отраслях промышленности как в виде металла допустимой чистоты, так и компонента сплавов.

Свинец является одним из базовых металлов на Лондонской бирже металлов (ЛБМ). В связи с этим производство свинца основано на EN 12659, повторяющим DIN 1719, с содержанием металла от 99,940 (марка PB 940R) до свинца высокой чистоты 99,990 (марка PB 990 R). В ASTM B29–92 имеются три марки выше 99,90: марка L50006–99,995, L50021–99,97, L0049–99,94.

В Российской Федерации требования к первичному свинцу в чушках и блоках, а также марки свинца установлены в ГОСТ 3778—98 «Свинец. Технические условия». Все отечественные марки свинца предусматривают чистоту металлы не менее 99, 50 (марка С3С). Высшая марка СО отвечает чистоте 99,992, что немного выше европейского стандарта.

Для переработки сульфидных свинцовых концентратов применима как пирометаллургическая, так и гидрометаллургическая технология. Однако гидрометаллургические способы извлечения свинца вследствие технологического несовершенства неконкурентоспособны относительно пирометаллургических и до сего времени не нашли применения в промышленности.

Возможны три вида плавки свинца из сульфидных концентратов: реакционная, осадительная и восстановительная.

В настоящее время осадительная плавка, основанная на взаимодействии сульфида свинца с железом, потеряла свое значение.

В основе получения свинца методом реакционной плавки лежит химическое взаимодействие между его сульфидом и оксидом или сульфатом.

Протеканию этих реакция должен предшествовать частичный окислительный обжиг исходного концентрата, проводимый предварительно или в том же аппарате, в котором происходит реакционное взаимодействие.

Реакционная плавка может быть осуществлена процессами КИВЦЭТ, QSL.

Широко применяемая восстановительная плавка осуществляется в шахтных печах. Перед плавкой свинцовые сульфидные концентраты подвергают обжигу с одновременным спеканием.

Классическим примером выплавки свинца в шахтных печах является процесс «Империал Смелтинг» (ISP).

Произведенный черновой свинец содержит 2 % — 10 % примесей. В числе примесей могут быть медь, сурьма, мышьяк, висмут, золото, серебро и др. Рафинирование чернового свинца можно проводить пирометаллургическим и электролитическим способами. Электролиз экономически оправдан только при небольшом содержании примесей и поэтому применяется в меньшей степени.

Пирометаллургическое рафинирование чернового свинца предусматривает последовательное выделение примесей с учетом химических свойств примесей или их соединений. На каждой стадии рафинирования образуются съемы (промежуточные продукты), в которые переходят примеси и часть свинца. Съемы подвергают дополнительной переработке. Технология огневого рафинирования чернового свинца включает следующие стадии: обезмеживание (очистку от меди); обестеллуривание; удаление мышьяка, сурьмы и олова; обессеребрение (извлечение серебра и золота); обесцинкование; обезвисмучивание; качественное (окончательное) рафинирование от кальция, магния, сурьмы и иногда цинка.

Продолжительность всего цикла рафинирования зависит от многих факторов и составляет около 100 ч.

Недра России богаты на свинец так же, как и на иные металлы и минералы. Американская геологическая служба (USGS) оценивает их в 9,2 млн т., ставя на первое место Австралию (36 млн т.), затем Китай. Доля России в мировых природных запасах свинца оценивается в 7 % — 8 %. По этому показателю Российской Федерации уступает лишь Австралии и КНР. Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) имеет свою методику подсчета, учитывающую и доказанные, и вероятные запасы. Подсчеты ГКЗ о наличии запасов свинца в 2013 году по России выглядели так:

- государственные балансовые или полностью исследованные запасы — 12,6 млн т;
- предварительно оцененные ресурсы — 6,75 млн т;
- забалансовые ресурсы — 1,5 млн т;
- потенциальные ресурсы — 17 млн т.

Таким образом, их сумма выводит Российской Федерации на второе место на планете по запасам свинца.

Балансовые запасы Российской Федерации находятся в 92 коренных месторождениях одиннадцати промышленных типов. Самые распространенные, на которых «стоит» промышленное производство свинца — это свинцово-цинковые и комплексные полиметаллические. Свинцово-цинковых месторождений насчитывается 42 (62 % от всех залежей свинца). Наиболее крупные — Горевское (Красноярский край) и Озерное (Бурятия). Крупные полиметаллические месторождения свинца (всего их 26) размещены на территориях Бурятии (Холоднинское), Республики Тувы (Кызыл-Таштыгское), Алтайского края (Корбалихинское). Подобные залежи промышленного типа насчитывают 31 % от общих запасов этого металла в Российской Федерации.



Рисунок 1.8 — распределение запасов свинца по регионам России

Почти 90 % запасов металла Российской Федерации сконцентрировано в Сибири, еще 7 % — на Дальнем Востоке. Около 70 % российских запасов свинца сосредоточено в двух регионах на трех крупнейших месторождениях: Горевском в Красноярском крае (почти 44 % разведанных запасов), Озерном и Холоднинском в Республике Бурятия.

Таблица 1.3 — Основные месторождения свинца на территории России

Основные разрабатываемые и планируемые к разработке месторождения свинца на территории России			
Месторождение	**Разработчик**	**Местоположение**	**Содержание свинца в руде (%)**
Горевское	ОАО "Горевский ГОК"	Красноярский край	7,1
Рубцовское	ОАО "Сибирь-Полиметалл"	Алтайский край	6,7
Новошорокинское	ОАО "Новошорокинский рудник"	Забайкальский край	4
Николаевское	ОАО "ГМК Дальполиметалл"	Приморский край	2,8
Корбалихинское	ОАО "Сибирь-Полиметалл"	Алтайский край	2
Озерное	ООО "Корпорация "Металлы Восточной Сибири"	Республика Бурятия	1,2
Холоднинское	ООО "Корпорация "Металлы Восточной Сибири"	Республика Бурятия	0,6
Источник: Статистические данные компаний-разработчиков.			

На протяжении длительного времени подавляющий объем добычи свинца в Российской Федерации обеспечивали два предприятия: ОАО «Горевский ГОК» и ОАО «ГМК Дальполиметалл». В последние годы в добыче свинца и производстве свинцовых концентратов появились новые участники — ОАО «Сибирь-Полиметалл» («УГМК»), ООО «Корпорация «Металлы Восточной Сибири» (ИФК «Метрополь»),

ОАО «Новоширокинский рудник» (СП ООО «Русссдраг-мет» и Kazzinc), а также ряд других компаний, способных резко наращивать экспортный потенциал отрасли.

Среднее содержание свинца в подтвержденных запасах России составляло 1,12 %, в то время, как в зарубежных странах оно соответствовало в основном 3 % — 6 %.

Вместе с тем на территории России имеются отдельные месторождения с уникальными запасами свинца — Горевское, с содержанием свинца 7,06 %. В целом в пяти месторождениях — Корбалихинском, Горевском, Озерном, Холоднинском, Николаевском — заключено 74 % запасов свинца промышленных категорий.

Балансовые запасы свинца учитывались в 87 месторождениях, кроме того, в 19 месторождениях учитывались только забалансовые запасы. Степень разведанности месторождений достаточно высокая — из общих балансовых запасов 71 % учтены по категориям А + В + С1 и 29 % по категории С2.

Все свинцово-цинковые месторождения условно разделены на собственно свинцово-цинковые, где свинец является основным компонентом, и свинецсодержащие, где этот элемент является попутным.

Из 87 месторождений к свинцово-цинковым отнесены 62 и 25 к свинецсодержащим. В том числе 12 медных, 8 оловорудных, 4 золото-серебряных и 1 молибденовое.

Основные геолого-промышленные типы свинцово содержащих месторождений. Распространенные в Российской Федерации и за рубежом, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 — Удельный вес геолого-промышленных типов свинецсодержащих месторождений

Геолого-промышленные типы месторождений свинца	Удельный вес различных типов месторождений (свинец), %			
	в запасах категории А + В + С		в добыче	
	Мир	Россия	Мир	Россия
1. Свинцовые месторождения: 1.1. Геолого-промышленные типы:	97–100	93,4	81–94	90,2
1.1.1. Колчеданно-полиметаллические месторождения докембрийские и фанерозойские	63–65	80,1	47–50	14,4

Геолого-промышленные типы месторождений свинца	Удельный вес различных типов месторождений (свинец), %			
	в запасах категории А + В + С		в добыче	
	Мир	Россия	Мир	Россия
1.1.2. Стратиформные месторождения	25–28	–	28–30	–
1.1.3. Скарновые месторождения и метасоматические залежи в известняках	7–10	7,2	2–10	63,7
1.1.4. Жильные месторождения	2	6,1	4	12,1
1.2. Типы руд:				
1.2.1. Свинцовые	–	64,4	–	81,6
1.2.2. Полиметаллический	–	27,9	–	–
1.2.3. Серноколчеданный	0	0,2	–	–
1.2.4. Оловянно-свинцовый	–	0,9	–	8,6
2. Свинецсодержащие месторождения	–	6,6	–	9,8
в том числе:				
2.1. Медные (медноколчеданные)	–	2,0	–	3,9
2.2.Оловорудные	–	1,6	–	4,7
2.3. Молибденовые	–	2,3	–	0,4
2.4. Плавикошпатовые	–	–	–	–
2.5. Золото-серебряные	–	0,7	–	0,8

В настоящее время число предприятий, перерабатывающих руды цветных металлов с выпуском цветных металлов, сократилось. Перестали перерабатывать свинецсодержащие полиметаллические руды. АО «Садонский СЦК» (ликвидирован в 2011 году), АО «Салаирский ГОК» (ликвидирован в 2008 году), АО «Алтайполимет» и ЗАО «Полиметалл» перешли на выработку и обогащение медной руды. Одновременно наращивают мощности ОАО «Уральская горно-металлургическая компания» и АО «Горевский ГОК», последний является главным производителем свинцовых концентратов на ближайшее десятилетие. Содержание свинца (вес. %) в рудах с крайними значениями следующее:

- АО «Горевский ГОК» — 7,06;

- АО «Дальполиметалл» — 1,96.

Обогащение полиметаллических свинцово-цинковых, свинцово-цинково-медных руд осуществляется флотацией по коллективно-селективным или селективным схемам с получением кондиционных медных, свинцовых и цинковых концентратов. Однако показатели извлечения ценных компонентов в соответствующие концентраты находятся на уровне 60–87, что приводит к значительным потерям металлов в разноименных концентратах. Так из руды Карболихинского месторождения, содержащей 8,7 % цинка, 1,8 % свинца, 1,3 % меди, извлечение металлов в одноименные концентраты составляет соответственно 85,5; 77,9; 65 %; из руд Рубцовского месторождения, содержащего 10,90 цинка, 6,01 свинца, 4,26 меди, соответственно — 65,1; 72,1, 61,2 % из руд Озерного месторождения, содержащего 4,3 цинка, 0,9 свинца, соответственно — 85 % — 87 % и 55 % — 60 % из руд Горевского месторождения, содержащего 1,22 % цинка и 6,42 % свинца извлечение металлов в одноименные концентраты составляет соответственно 50,4 и 87,7 %. При этом расходы реагентов депрессоров (цинкового купороса, извести, цианида, сернистого натрия и т. д.) в ряде случаев превышают килограммы на тонну руды, что делает бесперспективным освоение ряда месторождений. В этом случае вновь возникает необходимость разработки комбинированных обогатительно-металлургических процессов переработки коллективных концентратов или полупродуктов, что позволит резко повысить извлечение всех ценных компонентов (в том числе и попутчиков), уменьшать расходы на обогащение.

Качество свинцовых концентратов определяется содержанием в них свинца. Металлов-примесей и составом компонентов пустой породы. С технологической точки зрения свинцовые концентраты грубо можно разделить на весьма богатые. Содержащие от 70 % до 80 % свинца при малом содержании кремнезема, сурьмы и других примесей, и на прочие концентраты, содержащие менее 70 % свинца и заметные количества других сопутствующих металлов. Эти прочие концентраты включают как богатые концентраты с 55 % — 70 % свинца. Так и концентраты, содержащие менее 55 % свинца и много примесей.

Основную массу свинца выплавляют из концентратов. Получаемых из сульфидных или смешанных руд самого различного состава и содержащих менее 70 % этого металла. В большинстве случаев руды носят полиметаллический характер, поэтому качество получаемых концентратов во многом зависит от минералогического состава руд, степени прорастания в них минералов и многих других факторов, влияющих на процесс обогащения. Но даже из весьма труднообогащаемых руд можно выделить достаточно удовлетворительные концентраты в результате перевода значительной части

металлов в промежуточные продукты сложного состава. Расчеты показывают, что нередко целесообразно выделять такие продукты и подвергать их самостоятельной переработке, чтобы получать богатые и достаточно чистые концентраты.

Несмотря на достаточную базу минерального сырья, подавляющий объем выпускаемого в России свинца производят из вторичного сырья: аккумуляторного лома, пыли и кеков других производств цветной металлургии.

Основными производителями свинца в России являются:

- ООО «Фрегат» производит высококачественный свинец и сплавы на его основе;
- ОАО «Рязцветмет» - производит высококачественный свинец и сплавы на его основе;
- ЗАО «Метком Групп Зарайск» производит вторичный марочный свинец, свинцово-сурьмяные сплавы;
- ЗАО «Агроприбор» производит свинец и сплавы на его основе, оловянные, свинцовые и кальциевые баббиты;
- ОАО «Электроцинк» - производит свинец, цинк, кадмий, серную кислоту и т.д.[1]
- ОАО «Челябинский цинковый завод» производит цинк, медный клинкер, свинцовый кек, металлы редкие, индий, кадмий, серную кислоту;
- ЗАО «Комбинат по переработке вторичных ресурсов «Сплав» производит свинец, цинк и т.д.;
- ООО «Курский аккумуляторный завод» производит свинцово-кислотные аккумуляторы, щелочные аккумуляторы, закрытые никель-кадмиевые аккумуляторы;
- ООО «АКОМ-инвест» производит мягкий свинец, свинцово-сурьмянистые аккумуляторные сплавы, свинцово-кальциевые аккумуляторные сплавы, сплавы свинца по индивидуальным требованиям Заказчика;
- ОАО «Тюменский аккумуляторный завод» производство свинцовых аккумляторных батарей стартерных и стационарных;
- ЗАО «Эколидер» производство свинца и сплавов;
- ООО «Экорусметалл» производит рафинированный свинец чистотой 99,98%, свинцово-сурьмянистые сплавы, кальций-алюминиевые сплавы.

В 2016 году УГМК планирует запустить свинцовое производство на базе Филиала ПСЦМ АО «Уралэлектромедь». Производительность переоборудованного цеха составит до 20 тыс. т чистого свинца в год.

[1]

Таблица 1.5 — Производство свинца по годам, тыс. т

2008	2009	2010	2011	2012
112,0	106,0	113,0	142,0	150,0

Таблица 1.6 — Потребление свинца в России в общем объеме мирового потребления, тыс. т

2008	2009	2010	2011	2012
47,7	33,0	30,0	30,0	30,0

Олово

Россия располагает одной из крупнейших в мире сырьевых баз олова – запасы металла достигают почти 2,17 млн т, более чем в 1,8 раза превышая запасы Китая – ключевого производителя олова в мире . В российской сырьевой базе олова представлены как коренные, так и россыпные объекты. Качество руд коренных месторождений в целом соответствует мировому уровню – среднее содержание олова на месторождениях, учтенных Государственным балансом запасов, составляет 0,28%. В то же время качество отечественных россыпей, пески которых содержат в среднем 0,6 кг/куб.м олова, заметно превосходит параметры, например, индонезийских объектов.

Таблица 1.7 – Основные месторождения олова и перечень эксплуатирующих их предприятий

Месторождение	Тип руд	Запасы, тыс. т		Доля в балансовых запасах РФ, %	Содержание олова в рудах	Добыча в 2014 г., т
		A+B+C_1	C_2			
ООО «Правоурмийское»						
Правоурмийское (Хабаровский край)	Касситерит-турмалиновый	62,1	22,4	3,9	1,17%	1066
ОАО «Оловянная рудная компания»						
Фестивальное (Хабаровский край)	Касситерит-сульфидный	57,4	29,5	4	0,65%	11
Перевальное (Хабаровский край)	Касситерит-многосульфидный	30,2	13	2	0,53%	0*
Нераспределенный фонд						
Депутатское (Республика Саха	Касситерит-турмалиновый	198,3	57,5	11,8	1,15%	

(Якутия))						
Одинокое (Республика Саха (Якутия))	Касситерит-кварцевый	125,8	1,8	5,9	0,32%	
Верхнее (Приморский край)	Касситерит-хлоритовый	93,7	6	4,6	0,3%	
Тигриное (Приморский край)	Касситерит-вольфрамит-кварцевый	170,5	15,6	8,6	0,12%	
* «0» в последнем столбце означает, что в 2014 г. добыча на данном месторождении не велась по различным причинам.						

Добыча олова в стране в 2014 г. выросла по сравнению с 2013 г. почти втрое и составила 1136 т против 382 т годом ранее.



Рисунок 1.6-2 – Добыча олова российскими компаниями в 2014 г., т

Основным производителем олова в России является Новосибирский оловянный комбинат, мощности предприятия позволяют выпускать около 11 тыс. тонн олова в год.

1.3.2 Основные экологические проблемы отрасли

Свинцовое и оловянное производство представляет собой сложный многоступенчатый процесс с необходимостью строгого поддерживания санитарно-гигиенических условий труда и обеспечения экологической безопасности в районе расположения производственного объекта. Основными экологическими рисками при производстве синца и олова являются эмиссии в атмосферный воздух, сбросы загрязняющих веществ со сточными водами и образованием опасных твердых отходов. С точки зрения современного подхода к металлургии применяемые технологии не в полной мере совершенны, и поэтому продолжаются разработки и поиск новых технологических решений.

Раздел 2. Процессы производства цинка, свинца и кадмия

2.1 Общие производственные процессы

В производстве цинка, кадмия, свинца и олова используется ряд технологических процессов, разнообразное оборудование и различные методы. Для ясного представления излагаемой информации эти процессы и различия необходимо рассматривать в логическом порядке.

Методы снижения воздействия производственных установок на окружающую среду можно условно разделить на три категории:

1) Методы управления/менеджмента — методы, связанные с системами и процедурами управления проектированием и эксплуатацией производственного процесса, а также с подготовкой операторов и другого персонала.

2) Методы, интегрированные в производственный процесс, — это главным образом методы, связанные с предупреждением или снижением эмиссий, образующихся при реализации таких видов деятельности, как хранение, химические реакции, разделение и очистка различных материалов и веществ.

3) Методы борьбы с загрязнением — это методы «на конце трубы», направленные на сокращение эмиссий в воздух, водные объекты и на почву.

В настоящем разделе кратко описаны основные методы, которые применяются при производстве свинца. Там, где возможно, отдельно указываются методы, направленные на предотвращение или снижение эмиссий применительно к конкретным компонентам окружающей среды (воздух, вода, почва). В настоящем разделе также рассматривается, где и на каких этапах производственного цикла могут быть применены эти методы для совершенствования существующих процессов.

2.1.1 Системы менеджмента

Эффективный менеджмент имеет существенное значение для достижения высокой результативности природоохранной деятельности. Это важный компонент НДТ. Практика показывает, что наблюдаются значительные различия между экологической результативностью процесса, который управляется и реализуется хорошо, и аналогичного процесса, который управляется и реализуется плохо. Наиболее значимыми факторами, определяющими эту разницу, являются системы менеджмента и информационного взаимодействия.

Достижение высокой результативности требует приверженности принципам экологического менеджмента на всех уровнях менеджмента в компании: от правления или иного органа, определяющего политику компании, до руководителей объектов, участков и непосредственных операторов. Система должна определять цели и задачи и обеспечивать доведение до исполнителей соответствующих инструкций, а также информации о результатах деятельности. Стандартизированные на международном уровне (а) системы экологического менеджмента, определяемые требованиями стандарта ISO 14001; (б) системы менеджмента в области охраны здоровья и безопасности в соответствии с требованиями стандарта OHSAS 18001; (в) системы менеджмента качества, построенные на основе требований стандарта ISO 9000, позволяют формализовать системы менеджмента компаний и предприятий.

Хотя применение этих стандартов не является обязательным требованием, владельцам/операторам соответствующих установок следует учитывать преимущества, которые может обеспечить их внедрение. Применяемые в рамках соответствующих систем менеджмента методы также могут способствовать улучшению экономических показателей за счет повышения эффективности производства, снижения затрат на энергетические ресурсы и утилизацию отходов, повышения выхода металла. Таким образом, применение этих методов является важным фактором повышения результативности работы современной установки.

2.1.2 Энергетический менеджмент и энергоэффективность

Вопросы использования энергии при оценке НДТ в цветной металлургии в целом и при производстве металлов, входящих в область применения настоящего справочника НДТ, в частности имеют существенное значение. Так, например, существенная доля в общем производстве свинца обеспечивается за счет вторичных ресурсов. Поскольку удельные прямые выбросы плавильных заводов, перерабатывающих лом, в 3 раза ниже, чем выбросы плавильных заводов, работающих на первичном сырье, изготовление свинца из вторичных материалов исключает выбросы десятки тыс. т загрязняющих веществ и CO_2.

Основным методом повышения энергоэффективности является использование систем энергоменеджмента, описанных в международном стандарте ISO 50001 или национальном стандарте ГОСТ Р ИСО 50001.

Утилизация энергии и тепла широко применяется и при производстве цветных металлов. Пирометаллургические процессы обжига, агломерации, плавки обычно сопровождаются интенсивным выделением тепла, содержащегося, в частности, в отхо-

дящих газах. Поэтому для утилизации тепла используются регенеративные и рекуперативные горелки, теплообменники и котлы. Пар или электроэнергия могут вырабатываться на заводе как для собственного использования, так и для внешних потребителей, например для муниципальных систем отопления, и для подогрева материалов или газообразного топлива. Технологии, применяемые для рекуперации тепла на различных объектах, могут существенно различаться. Их характеристики зависят от целого ряда факторов, таких как эксергетический КПД, возможные направления использования тепла и электроэнергии на промплощадке или рядом с ней, масштаба производства и способности газов или содержащихся в них компонентов откладываться или осаждаться в теплообменниках.

Ниже приведены примеры методов, которые могут быть использованы для применяемых технологических процессов производства.

Горячие газы, образующиеся при плавке или обжиге сульфидных руд, почти всегда проходят через паровые котлы. Получаемый пар может использоваться для производства электроэнергии или для отопления. Помимо генерации электроэнергии, пар используется в процессе сушки концентрата, а остаточное тепло используется для предварительного подогрева воздуха, поступающего для поддержания горения.

Другие пирометаллургические процессы также имеют ярко выраженный экзотермический характер, особенно при использовании дутья, обогащенного кислородом. Многие процессы используют избыток тепла, который на этапах обжига или плавки используется для плавки вторичного сырья (лома). В этом случае лом используется для снижения температуры процесса, причем состав лома тщательно контролируется.

Использование в горелках обогащенного кислородом воздуха или кислорода сокращает потребление энергии за счет возможности автогенной плавки или полного сгорания углеродных материалов. Объемы отходящих газов существенно сокращаются, что позволяет применять вентиляторы меньших размеров и т. п.

Материал футеровки печи может также влиять на энергетический баланс плавки. Имеются данные о положительном эффекте применения легких огнеупорных материалов с низкой теплопроводностью, снижающих потери тепла в окружающую среду. При этом необходимо сбалансировать получаемые от этого выгоды со сроком службы футеровки, инфильтрацией металлов в футеровку.

Раздельная сушка концентратов и вторичного сырья при низких температурах сокращает потребность в энергии. Это связано с объемом энергии, необходимой для перегрева пара в плавильной печи, и значительным увеличением общего объема газа при производстве пара. Больший объем газа увеличивает количество тепла, отводимо-

го из печи, и, следовательно, размер вентилятора, необходимого для работы с увеличенным объемом газа. В некоторых случаях сушка может быть обусловлена необходимостью поддержания минимального уровня влажности для предотвращения выбросов пыли и (или) самовозгорания.

Производство серной кислоты из диоксида серы, образующегося на стадиях обжига и плавки, — экзотермический процесс, включающий несколько стадий охлаждения газа. Тепло, накапливаемое в газе при обжиге и плавке, а также тепло, содержащееся в произведенной кислоте, может быть использовано для производства пара и (или) горячей воды.

Тепло утилизируется путем использования горячих газов со стадий плавки для сушки и предварительного подогрева шихты. Аналогичным образом топливный газ и подаваемый для поддержания горения воздух могут быть предварительно подогреты, или в печи может быть использована рекуперационная горелка. Термоэффективность в этих случаях повышается.

Важным методом является охлаждение отходящих газов перед подачей в рукавный фильтр, поскольку оно обеспечивает температурную защиту фильтра и допускает более широкий выбор материалов для его изготовления. В некоторых случаях на этой стадии возможна утилизация тепла.

Образующаяся при восстановительной плавке в шахтной печи окись углерода улавливается и сжигается в качестве топлива в нескольких различных процессах или используется для производства пара, например для местного отопления, а также на другие энергетические нужды. CO может образовываться в существенных объемах, и можно привести целый ряд примеров, когда большая часть энергии, используемой установкой, производится на основе CO, улавливаемого в электродуговой печи.

Значительную экономию энергии также обеспечивает вторичное использование загрязненных отходящих газов в кислородно-топливной горелке. Горелка использует остаточное тепло газа, энергию содержащихся в нем примесей и разрушает последние. С помощью этого процесса можно также сократить выбросы оксидов азота.

Часто практикуется использование тепла газов или пара для увеличения температуры выщелачивающих растворов. В некоторых случаях часть газового потока может отводиться на скруббер для отдачи тепла в воду, которая затем используется для целей выщелачивания. Охлажденный газ затем возвращается в основной поток для дальнейшей очистки.

В отдельных случаях во время переплавки батарейного лома горючий пластик вносит свой вклад в энергию, которая используется в процессе плавки и сокращает объем необходимого ископаемого топлива.

Преимущества предварительного нагрева воздуха, подаваемого для поддержания горения, подтверждены многими документами. Если воздух подогревается на 40 °С, рост температуры пламени составляет 20 °С, а если предварительный подогрев составляет 50 °С, температура пламени растет на 300 °С. Такое увеличение температуры пламени обеспечивает более высокую эффективность плавки и сокращение потребления энергии. Имеются сведения о регенеративных горелках, подогревающих подаваемый воздух до 90 °С, что сокращает потребление энергии на 70 %. Этот метод хорошо освоен, и достигнутый срок окупаемости составляет менее одного года.

Во многих обстоятельствах предварительная сушка сырья обеспечивает энергосбережение, потому что скрытое тепло, аккумулируемое в образующемся паре, не теряется, кроме того, уменьшается объем газов, следовательно, вентиляторы и газоочистки тоже могут быть меньшими по размеру и потреблять меньше энергии. Горячие газы, улавливаемые над литейными желобами, могут использоваться для поддержания горения.

Вторичное использование тепла и энергии — несомненно, важный фактор для предприятий цветной металлургии, отражающий высокую долю энергозатрат в себестоимости. Многие методы вторичного использования энергии относительно легки для применения при модернизации существующих производств, однако иногда могут возникать проблемы, связанные с отложениями в теплообменниках. Поэтому в основе качественного проектирования должны лежать достоверные знания о выбрасываемых компонентах и их поведении при различных температурах. Для поддержания высокой термоэффективности также используются системы очистки теплообменников.

Поскольку эти методы экономии являются примерами экономии на отдельных компонентах установок, их применение и экономическая эффективность зависят от специфических условий конкретной промышленной площадки и технологического процесса.

2.1.3 Предварительная обработка, подготовка и транспортировка сырья

Руды, концентраты и вторичное сырье нередко поступают на производство в такой форме, в которой они не могут быть использованы непосредственно в основном процессе. Из соображений контроля качества и безопасности могут быть необходимы их сушка/размораживание, радиационный и пироконтроль. Размер фракций материала

бывает необходимо увеличить или уменьшить, чтобы интенсифицировать химические процессы или снизить окисление. Для обеспечения металлургических процессов могут добавляться специальные добавки, такие как уголь, кокс, флюсы и (или) другие шлакообразующие материалы. Флюсы добавляют, чтобы оптимизировать процесс извлечения основного металла и отделить примеси. Для того чтобы избежать проблем с очисткой выбросов и для повышения скорости плавки может потребоваться удаление защитных покрытий.

Все эти методы применяются для получения стабильной и надежной смеси исходных материалов (шихты), используемой в основном технологическом процессе.

2.1.4 Размораживание

Размораживание выполняется с целью последующей обработки смерзшихся материалов. Его приходится проводить, например, когда руды, концентраты или твердое ископаемое топливо (прежде всего уголь) выгружаются из железнодорожных составов или судов в зимний период.

2.1.5 Сушка

Процессы сушки используются для обеспечения качества исходных материалов, соответствующего требуемым характеристикам основных технологических процессов. При выборе способов сушки необходимо учитывать экономические аспекты, доступность, надежность и особенности источников энергии, используемых при различных методах сушки, например вращающихся сушилок, паровых и других установок непрямой сушки.

Наличие избыточного количества влаги в шихте может быть нежелательным по нескольким причинам:

- резкое (взрывное) образование больших объемов пара в горячей печи может привести к аварии;

- вода может провоцировать переменную потребность в тепловой энергии, что нарушает управляемость процесса и может тормозить автотермический процесс;

- раздельная сушка при низких температурах уменьшает потребности в энергии. Это связано с сокращением потребления энергии, необходимой для перегрева пара в плавильной печи, который существенно увеличивает объемы и создает проблемы с эвакуацией газов из печи и дальнейшей их утилизацией;

- может возникать химическая коррозия установки и трубопроводов;

- водяной пар при высоких температурах может реагировать с углеродом с образованием H_2 и CO или угольной кислоты;

- большие объемы пара могут вызвать неорганизованные выбросы, поскольку объемы технологических газов могут оказаться слишком велики и превысить мощности системы газоулавливания и газоочистки.

Сушка обычно осуществляется за счет прямого нагрева материала от сгорания топлива либо за счет косвенного нагрева с помощью теплообменных аппаратов, в которых циркулируют горячий пар, газ или воздух. Тепло, выделяемое пирометаллургическими процессами, например в анодных печах, также часто используется для этой цели, равно как и содержащие CO отходящие газы, которые могут сжигаться с целью сушки сырья. Используются вращающиеся печи и сушилки с псевдосжиженным слоем. Высушенный материал, как правило, очень сильно пылит, поэтому для улавливания и очистки газов с высоким содержанием пыли применяются специальные системы. Собираемая пыль возвращается в технологический процесс. Высушенные руды и концентраты также могут быть пирофорными, что учитывается при проектировании системы улавливания и очистки выбросов. Отходящие газы сушильной установки могут содержать SO_2, поэтому возникает необходимость в их очистке от соединений серы.

2.1.6 Дробление, измельчение и грохочение

Дробление, измельчение и грохочение применяются для уменьшения размера частиц продуктов или сырья с целью их дальнейшей переработки. Используются различные виды дробильных установок, такие как валковые, щековые, молотковые дробилки и мельницы с различным типом мелющих тел. Влажные или сухие материалы измельчают и, при необходимости, смешивают. Выбор того или иного оборудования определяется свойствами обрабатываемых исходных материалов. Главным потенциальным источником выбросов пыли является сухое дробление, поэтому здесь всегда используются системы пылеулавливания, собранная пыль из которых обычно возвращается в технологический процесс. Измельчение влажных материалов практикуется в тех случаях, когда образование пыли может вызвать серьезные проблемы и когда за измельчением непосредственно следует стадия мокрой обработки.

Гранулирование используется, в частности, для отходов производства и формирования мелких частиц шлака, которые могут применяться при пескоструйной обработке, противоскользящей подсыпке автодорог в зимний период времени. Расплавленный шлак подается в ванну с водой или пропускается через поток воды. Гранулирование также используется при производстве металлических продуктов. В процессе грануля-

ции могут образовываться мелкодисперсные пыли и аэрозоли, выбросы которых необходимо собирать и возвращать в технологический цикл.

Вторичным источником целого ряда цветных металлов являются отработанные электронные устройства, которые измельчаются для отделения пластика и других материалов от металлических компонентов, таким образом, появляется еще и этап разделки.

2.1.7 Приготовление шихты

Приготовление шихты предусматривает собственно смешивание руд или концентратов различного качества и введение в состав образующихся смесей флюсов или восстанавливающих агентов в определенных пропорциях с целью получения стабильного заданного состава смеси (шихты) для переработки в основном технологическом процессе. Приготовление шихты может осуществляться на собственных смесительных установках на стадии измельчения или во время транспортировки, хранения и сушки. Точность требуемого состава смеси достигается с помощью установок для усреднения шихты, систем дозирования, конвейерных весов или с учетом объемных параметров погрузочной техники. Приготовление шихтовой смеси может быть связано с образованием значительных объемов пыли, поэтому используются системы, обеспечивающие высокую степень улавливания, фильтрации и возврата пыли. Собранная пыль, как правило, возвращается в технологический процесс. С целью уменьшения пылеобразования иногда применяется приготовление влажных шихт. Для этой цели также могут также использоваться покрывающие и связывающие агенты. В зависимости от характера технологического процесса перед дальнейшей обработкой, например перед спеканием, может потребоваться брикетирование/гранулирование.

2.1.8 Брикетирование, гранулирование, окатывание и другие методы компактирования

Для обработки мелкодисперсных концентратов, пылей и других вторичных материалов используются различные методы компактирования и укрупнения, включающие прессование проволоки или мелкоразмерного лома, изготовление брикетов, окатывание, гранулирование (как упоминалось выше).

После добавления связующих или воды смесь подают в пресс для получения прямоугольных брикетов или во вращающийся барабан, диск или смесительную установку для получения гранул (окатышей). Связующий материал должен иметь такие свойства, чтобы брикеты, с одной стороны, обладали достаточной устойчивостью и

не разрушались при подаче в печь, а с другой — легко обрабатывались (имели хорошую газопроницаемость). Используются различные типы связующих, например лигносульфонат (побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности), меласса и известь, силикат натрия, сульфат алюминия или цемент. Для повышения прочности брикетов/гранул могут также добавляться различные смолы. Грубые фракции отфильтрованной пыли с фильтров печей и фильтров, используемых на стадии дробления и грохочения, перед брикетированием могут смешиваться с другими материалами.

Также для уменьшения пыления на последующих стадиях технологического процесса могут использоваться пылеподавляющие, покрывающие и связывающие агенты.

2.1.9 Снятие покрытий и обезжиривание

Операции по снятию покрытий и обезжириванию обычно выполняются применительно к вторичному сырью для снижения содержания органических веществ в материалах, обрабатываемых в рамках некоторых основных процессов. При этом используются процессы промывки и пиролиза. Извлечь масла и снизить нагрузку на термические системы можно с помощью центрифугирования. Существенные изменения в содержании органических веществ могут приводить в некоторых печах к неэффективности процесса горения и образованию больших объемов печных газов, содержащих остаточные органические соединения. Наличие покрытий может также значительно уменьшить скорость плавки. Эти факторы могут вызвать значительные выбросы дыма, ПХДД/Ф и металлической пыли, если системы газоулавливания и сжигания недостаточно надежны. Могут возникать искры или горящие частицы, что может причинить значительный ущерб газоочистному оборудованию. Удаление покрытий из загрязненного металлолома внутри общей печи во многих случаях менее эффективно, чем удаление покрытий из измельченного материала в отдельной печи, поскольку в первом случае образуется большего шлака, однако некоторые печи специально предназначены для переработки органических примесей.

Удаление масла и некоторых покрытий осуществляется в специальных печах, например в сушилках для стружки. В большинстве случаев для испарения масел и воды используется вращающаяся печь, работающая при низкой температуре. Применяется как прямой, так и косвенный нагрев материала. Для разрушения органических продуктов, образующихся в печи, используется дожигательная камера, работающая при высокой температуре (более 85 °С), а отходящие газы, как правило, подаются на рукавный фильтр.

Для удаления изоляции с проводов и покрытий с других материалов также часто применяется механическая зачистка. В некоторых случаях применяются криогенные методы, облегчающие удаление покрытий за счет придания им хрупкости. Также может использоваться промывка с помощью растворителей (иногда хлорированных) или с помощью моющих средств. Наиболее распространенными являются системы испарения растворителей со встроенными конденсаторами. Эти процессы также применяются для обезжиривания производимой продукции. В этих случаях для предотвращения загрязнения воды используются системы водоочистки.

2.1.10 Методы сепарации

Эти процессы применяются для удаления примесей из сырья перед его использованием.

Методы сепарации чаще всего применяются для обработки вторичного сырья, а наиболее распространенной является магнитная сепарация, позволяющая удалять железные предметы. Для предварительной обработки потоков отходов, такой как удаление батарей, контактировавших с ртутью элементов и других частей электронного оборудования, применяются ручные и механические методы сепарации. Сепарация позволяет извлечь с помощью специальных процессов больший объем металлов. Для обогащения использованных выщелачивающих растворов и извлечения меди из печных шлаков также используется флотация. Для отделения тяжелых частиц применяются отсадочные установки.

Магнитная сепарация применяется для удаления кусков железа, чтобы уменьшить загрязнение сплавов. Обычно используемые для сепарации магниты устанавливаются над конвейерами.

Другие методы сепарации предусматривают использование цветовых, ультрафиолетовых, инфракрасных, рентгеновских, лазерных и других систем обнаружения в сочетании с механическими или пневматическими сортировщиками.

2.1.11 Системы транспортировки и загрузки

Эти системы используются для передачи сырья, полупродуктов и готовой продукции между стадиями обработки. Применяются методы, подобные тем, которые используются для сырья, и для них характерны те же проблемы, связанные с образованием, улавливанием и извлечением выбросов пыли. В основном применяются механические системы, но также большое распространение получили пневматические систе-

мы транспортировки, где в качестве носителя применяется воздух, и которые способны наряду с транспортировкой выровнять различия в составе шихты.

Предварительно подготовленные материалы могут быть еще суше, чем сырье, и поэтому для предотвращения выбросов пыли применяются более качественные методы сбора и очистки. Конвейеры для транспортировки пылящих материалов, как правило, закрыты, и в этих случаях в чувствительных зонах, таких как точки перегрузки с одного конвейера на другой, устанавливаются эффективные системы улавливания и очистки выбросов. В качестве альтернативы используют распыление воды. Для предотвращения разноса материала при обратном ходе ленты на конвейерах устанавливаются нижние очищающие скребки. Для транспортировки сыпучих материалов часто используются пневматические системы.

Некоторые материалы поступают в бочках, мешках (биг-бегах, МКР) или в другой упаковке. Если материал пылит, то его выгрузка из упаковки должна осуществляться с использованием пылеулавливающих систем, например герметичных устройств с аспирацией, при орошении водой или в закрытых помещениях. В некоторых случаях целесообразно смешивание этих материалов с водой или увлажненным сырьем, при условии, что исключены нежелательные химические реакции. В противном случае предпочтительна их раздельная обработка в закрытых системах.

2.2 Производство цинка и кадмия

Цинк и кадмий в рудах и концентратах обычно присутствуют вместе, и для извлечения и разделения этих металлов применяется ряд методов. Когда в сырье также присутствует большое количество свинца, то к основным факторам, определяющим выбор пирометаллургических или гидрометаллургических методов или их комбинации, относятся химическое состояние (сульфидное или оксидное) и процентное соотношение извлекаемых металлов. Специфические методы также применяются для переработки вторичного или смеси первичного и вторичного сырья [6], [7].

В концентратах, используемых при производстве цинка и свинца, иногда присутствуют и иные металлы, такие как In, Ge, Ga (см. 2.1.4.3).

2.2.1 Производство первичного цинка

Цинк можно производить из первичного сырья с помощью пирометаллургических или гидрометаллургических методов. Пирометаллургические методы в России в настоящее время не применяются. Определяющие отказ от этих методов факторы — это

необходимость дополнительной стадии дистилляции для получения рафинированного цинка и относительно низкая эффективность извлечения цинка.

2.2.2 Гидрометаллургический способ получения цинка

Гидрометаллургический способ используется для извлечения цинка из сульфида цинка (сернистый цинк), оксида, карбонатных или силикатных концентратов, а также для некоторых вторичных материалов, таких как вельц-оксид. Этим способом получают около 90 % мирового производства цинка [8]. На обоих российских предприятиях применяется гидрометаллургический способ: RLE-процесс («обжиг-выщелачивание-электроэкстракция»). Это непрерывный процесс, упрощенная схема которого представлена на рисунке 2.1.

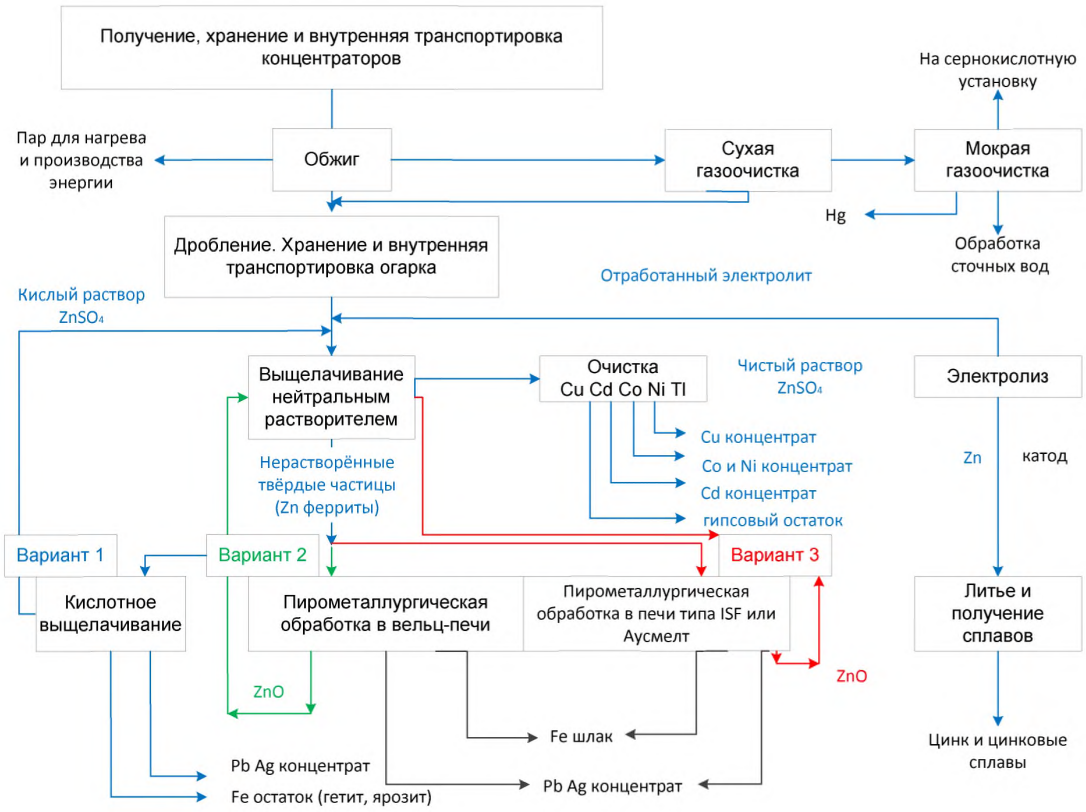


Рисунок 2.9 — Упрощенная схема гидрометаллургического способа

Готовая шихта может быть приготовлена путем отбора из систем бункеров-дозаторов с помощью ленточных весов или весового питателя непрерывного действия. Окончательное смешивание и усреднение происходит в миксерах или в конвейерных и дозирующих системах. Для мелкодисперсных материалов используются закрытые конвейеры или пневматические системы транспортировки. Концентраты перемешиваются,

чтобы получить относительно однородную шихту. Поэтому обычная практика — отбор и анализ проб для разделения и отдельного хранения концентратов по группам, чтобы получать готовую смесь перед обжигом. Для создания хорошего кипящего слоя применяются специальные правила подготовки шихты перед обжигом или агломерацией.

После подготовки шихты выделяются следующие основные этапы процесса:

- обжиг;
- подготовка огарка;
- выщелачивание;
- очистка;
- электролиз.

2.2.2.1 Обжиг

Концентраты сульфида цинка (сфалерита) непрерывно подаются в печь при помощи питателей и лент забрасывателей шихты и обжигаются в закрытых обжиговых печах с кипящим слоем для получения оксида цинка и диоксида серы.

Воздушное дутье (или обогащенный кислородом воздух) вдувается через сопла подины (решетку) печи в слой материала обжиговой печи. Воздух служит несущей средой для образования кипящего слоя и источником кислорода для основной реакции. Обжиг сульфидного материала не требует дополнительного топлива, так как это экзотермический процесс.

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2 \quad \Delta H = -440 \text{ кДж/моль}$$

Часть избыточного тепла после реакции поглощается пароиспарительными охлаждающими элементами (змеевиками, кессонами и т.д.), установленными в кипящем слое и связанными с системой принудительной циркуляции котла-утилизатора (см. рисунок 2.2). Охлаждающие элементы, установленные в кипящем слое, поддерживают температуру обжига между 900 °С и 1000 °С.

Горячий газ из сухого электрофильтра поступает на установку мокрой очистки газа, которая включает в себя систему орошаемых башен или, скрубберов и мокрые электрофильтры, как показано на рисунке 2.3. Использование установки мокрой газоочистки, обеспечивающей снижение содержания в газах пыли и примесей (таких как As, Sb, Se, F, Cl и Hg), гарантирует получение чистой серной кислоты.

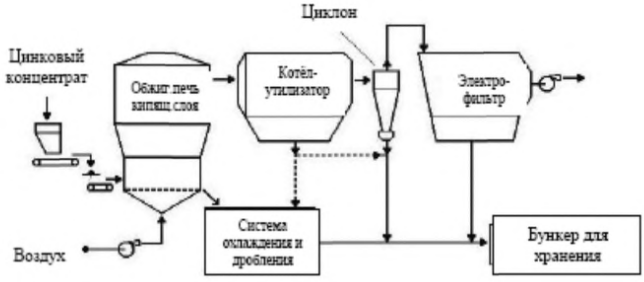
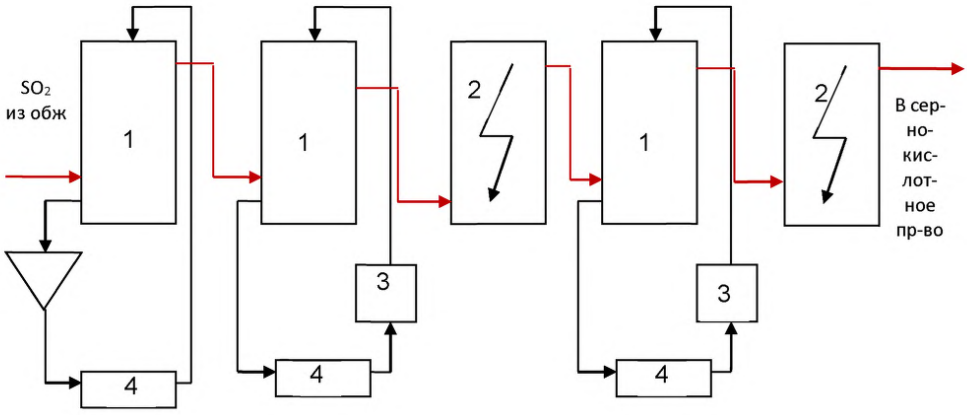


Рисунок 2.10 — Первый этап очистки отходящего газа обжиговой печи — очистка сухого газа (циклон устанавливается при необходимости)



1 – промывные башни (скруббера); 2 – мокрые электрофильтры;
3 – теплообменники (холодильники); 4 – сборники.

Рисунок 2.11 — Второй этап очистки отходящего газа обжиговой печи: мокрая очистка газа

Образующиеся в башнях шламы фильтруются, промываются и частично (по возможности) перерабатываются, а частично отправляются на контролируемые отвалы для опасных веществ.

Затем диоксид серы перерабатывается в серную кислоту с помощью традиционного процесса [8], [7], [9], [6]. Отходящий газ, содержащий H_2SO_4, подается на свечевые фильтры или скрубберы для снижения концентрации кислотных паров в виде SO_3. Используемая в цикле очистки газа вода проходит обработку на водоочистной установке.

Из уловленного SO_2 можно также получить жидкий SO_2. В Российской Федерации этот метод не применяется.

2.2.2.2 Подготовка огарка к выщелачиванию

Оксид цинка (огарок) непрерывно забирается из печи, котла-утилизатора, циклонов (устанавливаются при необходимости) и электрофильтров и охлаждается в поворотном охладителе или охладителе псевдоожиженного слоя. В поворотном (секционном) охладителе теплообмен осуществляется путем контакта огарка с водоохлаждаемой поверхностью охладителя, в то время как в охладителе псевдоожиженного слоя огарок охлаждается путём контакта как с ожижающим газом, так и с водоохлаждаемыми поверхностями. Огарок, подлежащий охлаждению в поворотном охладителе, поступает на входной цилиндр охладителя через загрузочное устройство (например, через пластинчатый конвейер, винтовой конвейер). Секционный охладитель, по существу, состоит из вращающегося ротора, часто с цепным приводом. На концах ротора находятся жесткие короба для загрузки и выпуска огарка. В зависимости от размеров охладителя, ротор либо вращается на концах собственного вала, либо устанавливается на движущихся зубчатых колесах, что характерно для вращающихся барабанов. Внутренняя часть ротора состоит из нескольких секторных камер, расположенных в виде кусков пирога вокруг центрального полого вала. Такая конструкция полностью погружена в водную оболочку. Секторные камеры содержат элементы конвейера (лопатки, цепи и т. д.; имеется также информация об использовании охладителей псевдоожиженного слоя).

Отходящий газ из охладителя поступает в котёл-утилизатор или в аспирационную систему.

Мелкодисперсный обожженный материал, захваченный газом после обжига, охлаждается в котле, забирается цепным скребковым конвейером и выгружается вместе с огарком, поступающим из поворотного охладителя или охладителя псевдоожиженного слоя, в шаровую мельницу, которая перемалывает его до необходимой крупности (примерно 70 % частиц размером менее 50 мкм).

Чтобы предотвратить выброс пыли из системы транспортировки огарка, все оборудование работает при пониженном давлении, которое создается вытяжным вентилятором, а для задержания пыли обычно применяется рукавный фильтр.

Прежде чем попасть на установку выщелачивания огарок временно помещается на хранение в бункер. Из бункера он направляется на участок выщелачивания с помощью пневматических или гидравлических систем транспортировки.

Возможно также использование гидроудаления обожженного продукта из печи КС. Огарок из печи самотеком через разгрузочные течки поступает в желоб смыва

огарка, куда подается пульпа кислотностью до 80 г/дм^3 H_2SO_4. В этот желоб также направляется пыль из циклонов, электрофильтров и других источников. Полученная пульпа поступает на участок классификации, снабженный гидроциклонами и другим оборудованием, для отделения и измельчения песковой фракции.

2.2.2.3 Выщелачивание

Выщелачивание огарка предусматривает ряд последовательных этапов, на которых применяется раствор серной кислоты с постепенно повышающейся концентрацией. Начальные этапы (выщелачивание слабокислым раствором серной кислоты или нейтральное выщелачивание) осуществляются при низких значениях кислотности и температуры (обычно при значениях pH от 4 до 4,5 и температуре 50 °C). Процесс выщелачивания выполняется в ряде реакторов с применением открытых и герметичных резервуаров и резервуаров под давлением или их комбинации [8], [7] (см. рисунок 2.4).

При использовании вторичного сырья после вельцевания пылей электро-дуговых печей, вельц-оксид необходимо заранее отмыть для удаления хлоридов. Этот метод в основном применяется в компаниях, перерабатывающих пыль из электродуговой печи в вельц-печи.

Раствор после выщелачивания дополняется раствором выщелачивания с этапа удаления железного осадка. Если применяются лишь небольшие количества вторичной шихты (<10 % вельц-оксида), вторичное сырье может быть добавлено после этапа обжига.

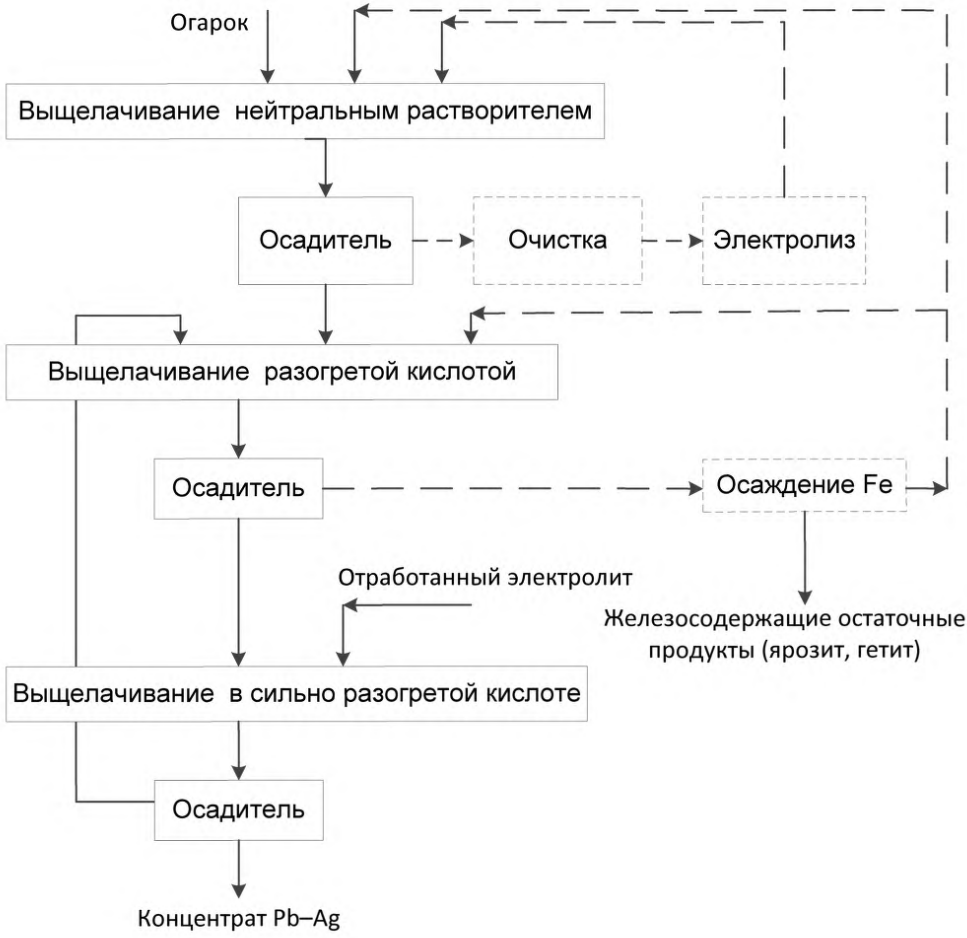


Рисунок 2.12 — Упрощенная схема процесса выщелачивания

В зависимости от присутствия в огарке ферритов цинка и после первых этапов выщелачивания (нейтральным раствором вместе с раствором слабой кислоты) доля перешедшего из шихты в выщелачивающую жидкость цинка составляет от 70 % до 95 %. Прочие металлы, такие как Cu, Cd, Co и Ni, также частично выщелачиваются. Поэтому выщелачивающая жидкость перед поступлением на электролиз должна пройти несколько этапов очистки.

Неизвлеченные 5 % — 30 % цинка оказываются в остаточном продукте выщелачивания вместе с нерастворимым железом, свинцовыми соединениями и прочими примесями.

Помимо емкости для перемешивания в процессе выщелачивания также применяются (для разделения твердой и жидкой фракций) емкости загустители/осветлители, а в некоторых случаях — также фильтры и центрифуги. Для отделения продуктов выщелачивания и (или) образующихся железосодержащих остаточных продуктов, направляемых на конечную утилизацию, обычно применяются вакуумные или мембранные фильтры. Существует несколько вариантов дальнейшей обработки таких остаточных продуктов.

Прямое выщелачивание

Прямое выщелачивание — это процесс, в котором сфалеритовые руды выщелачиваются без предварительного окисления в обжиговой печи. Чтобы получить высокий выход цинка, выщелачивание происходит при высоких температурах в присутствии кислорода. Есть варианты реализации данного процесса при атмосферном давлении, а также при повышенном давлении в автоклавах. Для последних требуются более дорогое оборудование и более строгие меры безопасности, однако процесс идет быстрее.

Процесс прямого выщелачивания при атмосферном давлении имеет некоторые преимущества по сравнению с традиционным процессом:

- процесс может быть экономичен при небольших объемах обработки;
- низкие капитальные затраты;
- может применяться для повышения промежуточной мощности без значительных вложений в обжиговую печь и сернокислотную установку;
- сниженные эксплуатационные затраты;
- простота управления процессом (контролируются значения кислотности и содержания железа);
- очень гибкий процесс, позволяющий применять различные способы удаления железа;
- высокая степень извлечения Zn;
- низкое потребление энергии: требуется незначительный нагрев, или же он не требуется вообще;
- отсутствует риск взрывов;
- отсутствуют выбросы SO_2 или расплавленной серы.

С другой стороны, есть также некоторые недостатки:

- высокая себестоимость серы при отсутствии субсидий и отсутствие утилизации тепла экзотермической реакции в ходе обжига;

- получение остаточной серы, которую необходимо размещать в соответствующих шламохранилищах.

Процессы прямого выщелачивания всегда являются неотъемлемой частью традиционного RLE-процесса, и только незначительная часть руды выщелачивается напрямую.

Некоторые предприятия в различных странах выщелачивают часть концентрата напрямую без стадии обжига. Процессы прямого выщелачивания при атмосферном давлении осуществляются на заводах New Boliden в Кокколе (с 1998 года) и Одде (с 2004 года) в Финляндии, а также Жужоу в Китае (с 2010 года). Прямое выщелачивание под давлением было внедрено на заводе Korea Zinc в Оснане, Южная Корея (в 1994 году). Там железо в процессе выщелачивания остается в растворе, а затем осаждается на отдельном этапе в виде гетита, в то время как в Кокколе и Одде железо осаждается в виде ярозита одновременно с выщелачиванием сульфидов. На Жужоу железо осаждается в виде гетита.

Концентрат вместе с технологическим раствором и кислотой после электролиза подаются в реакторы, где происходит выщелачивание с применением барботажа воздухом. Остаток растворенного железа в растворе после преобразования и растворенного железа из концентрата осаждается как ярозит. Суммарная реакция прямого выщелачивания и одновременного осаждения ярозита может быть выражена с помощью формулы:

$$3ZnS + 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 9H_2O + 1{,}5O_2 =$$

$$2Na(Fe_3(SO_4)_2(OH)_6) + 3ZnSO_4 + 3H_2SO_4 + 3S$$

Концентрат серы отделяется от шлама путем флотации и хранится отдельно от ярозита. Такая сера содержит значительное количество примесей и подлежит захоронению, что ставит процесс прямого выщелачивания в зависимость от местных условий. Применяемое оборудование сложнее оборудования, обычно используемого в гидрометаллургии цинка.

Схема процесса выщелачивания, использующего прямое выщелачивание при атмосферном давлении, показана на рисунке 2.5.

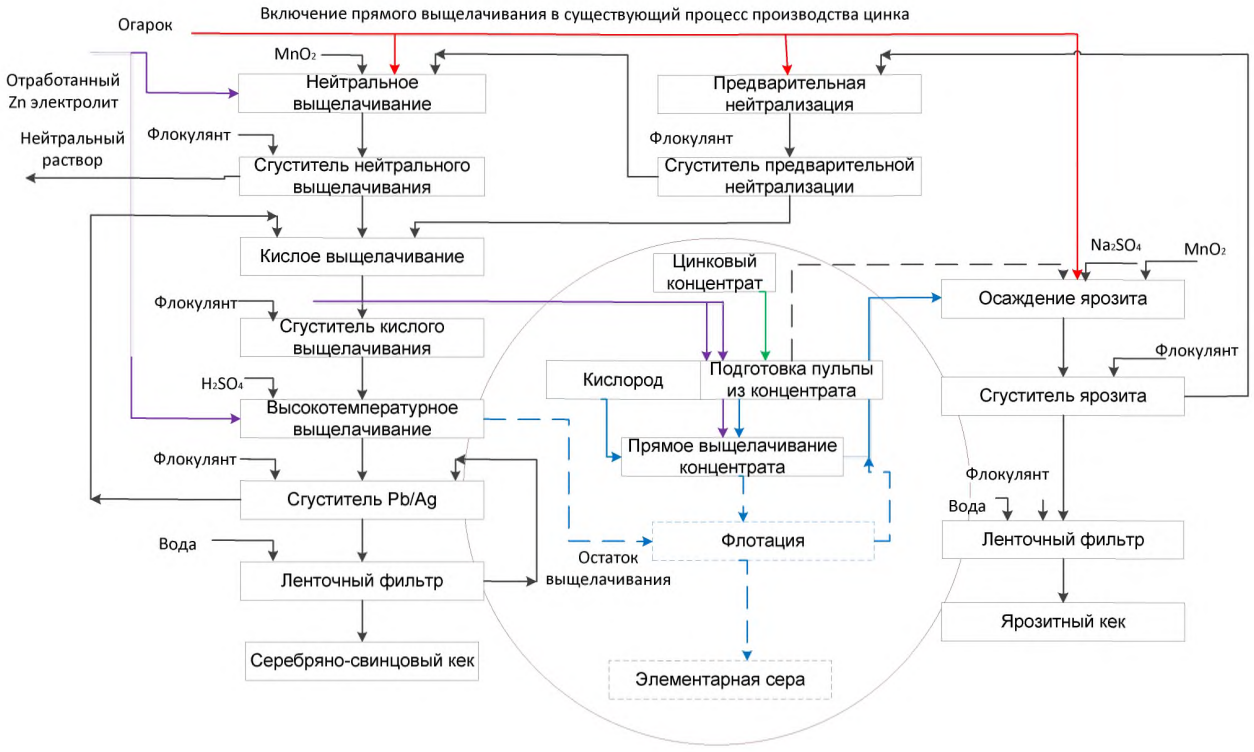


Рисунок 2.13 — Схема процесса выщелачивания с применением прямого выщелачивания при атмосферном давлении для повышения мощности завода

Более подробное описание данного процесса приводиться в работе [10].

2.2.2.4 Очистка

Удаление примесей из электролита перед электролизом — это залог качества цинка, осаждающегося на катодах. Очистка цинксодержащего раствора производится различными способами с применением цинкового порошка (для уменьшения концентрации и осаждения металлических примесей) или экстракции растворителем (для извлечения чистого раствора $ZnSO_4$). Выбор применяемого процесса зависит от концентраций содержащихся в сырье металлов.

2.2.2.5 Очистка с помощью химикатов

Основные процессы химической очистки включают применение цинкового порошка для осаждения таких примесей, как Cu, Cd, Ni, Co и Tl. Являясь более благородными, чем цинк, эти примеси извлекаются и при добавлении в раствор мелкодисперсного цинкового порошка образуют металлический осадок за счет характерной электрохимической реакции:

$$Me^{2+} + Zn^0 => Me^0 + Zn^{2+},$$

где Me^{2+} = Cu, Cd, Co, Ni, Tl или Pb.

Медь и кадмий легко осаждаются с помощью цинкового порошка. Однако кинетика осаждения кобальта и никеля слишком низка для промышленных процессов и требует экономически невыгодных количеств цинкового порошка. Поэтому для удаления Co и Ni необходимо применение дополнительного активирующего агента. Распространенными процессами очистки цинка являются так называемые мышьяковый и сурьмяный. В этих процессах в качестве добавок к цинковому порошку используются ионы As^{3+} и Sb^{3+} соответственно. При использовании мышьяка, например, происходит следующая реакция:

$$As^{3+} + 2Co^{2+} + 5Zn \rightarrow 2CoAs + 5Zn^{2+},$$

где Ni может замещать Co.

Цинковый порошок, используемый в процессе очистки, обычно производится на месте с применением катодного цинка, получаемого с помощью электролиза. Потребление цинкового порошка различными предприятиями и в различных процессах разное, и для очистки используется от 1,5 % до 6 % катодов. На потребление цинкового порошка влияет не только технологический метод, но также концентрация/объемы примесей в обрабатываемом растворе. Несмотря на то, что различные заводы могут иметь различные технологические схемы, основные химические реакции одинаковы.

В процессах, основанных на мышьяке, для достижения желаемой концентрации As в растворе используется As_2O_3. Согласно результатам исследования, проведенного Boliden Odda в 2002 году для цинковых заводов по всему миру, оптимальная концентрация As варьируется от нескольких до 150 мг/л. Исходный раствор триоксида мышьяка может быть приготовлен с применением, например, каустической соды или горячей воды. В качестве примера очистки на основе мышьяка на рисунке 2.6 приведена упрощенная схема этого процесса на одном из заводов. Следует отметить, что существуют и другие варианты процесса на основе As, предусматривающие, например, дополнительную предварительную стадию удаления меди.

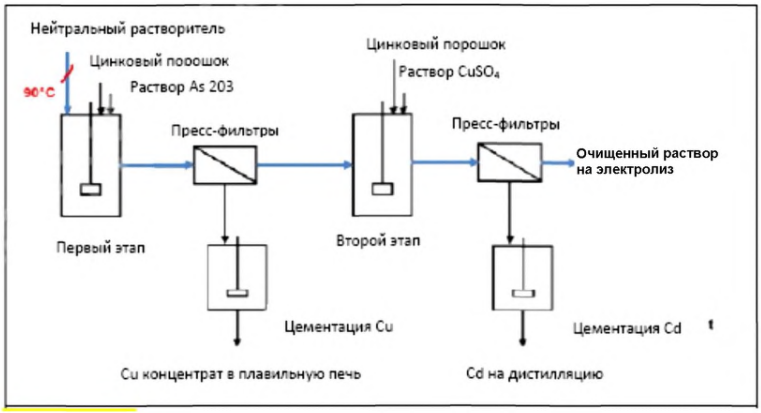


Рисунок 2.14 — Пример схемы процесса очистки, основанного на As, для удаления Co и Ni

Чтобы рабочее место не загрязнялось мышьяком, при приготовлении исходного раствора As следует проявлять осторожность и применять особое оборудование. As_2O_3 обычно поставляется в металлических бочках, и их опорожнение, транспортировка и удаление должны производиться с особым вниманием. Для контроля выбросов пыли все операции с содержащими это вещество бочками может, например, производиться в полностью закрытой зоне, соединенной со скрубберной системой. Пустые стальные бочки перед отправкой на металлолом необходимо тщательно очищать.

Из-за использования в процессе соответствующих реакций сильной восстановительной среды происходят побочные реакции с образованием и выбросом из реакторов небольших объемов AsH_3 (мышьяковистый водород). Чтобы избежать выбросов AsH_3 с воздухом из вентиляционной трубы, AsH_3 (газ) обычно окисляют до As^{3+} за счет мокрой очистки при помощи $KMnO_4$ или серной кислотой. Мышьяк улавливается и повторно вводится в процесс в жидком состоянии или после особой обработки.

Затем мышьяк выводится из процесса в виде компонента побочного медного продукта, который продается на медеплавильное предприятие для извлечения металлов. В качестве альтернативы мышьяк может выщелачиваться из побочного продукта с применением каустической соды и стабилизироваться в цикле выщелачивания для удаления в отвал в качестве компонента железосодержащего остаточного продукта.

В Европе процесс на основе мышьяка применяется на заводе A.

В процессе на основе сурьмы для добавления Sb в технологический раствор обычно применяется тартрат сурьмы. Концентрация Sb обычно составляет несколько

миллиграмм Sb^{3+} на литр. Например, на одном из европейских заводов добавка Sb обычно составляет от 3 до 4 мг/л в зависимости от конкретных условий.

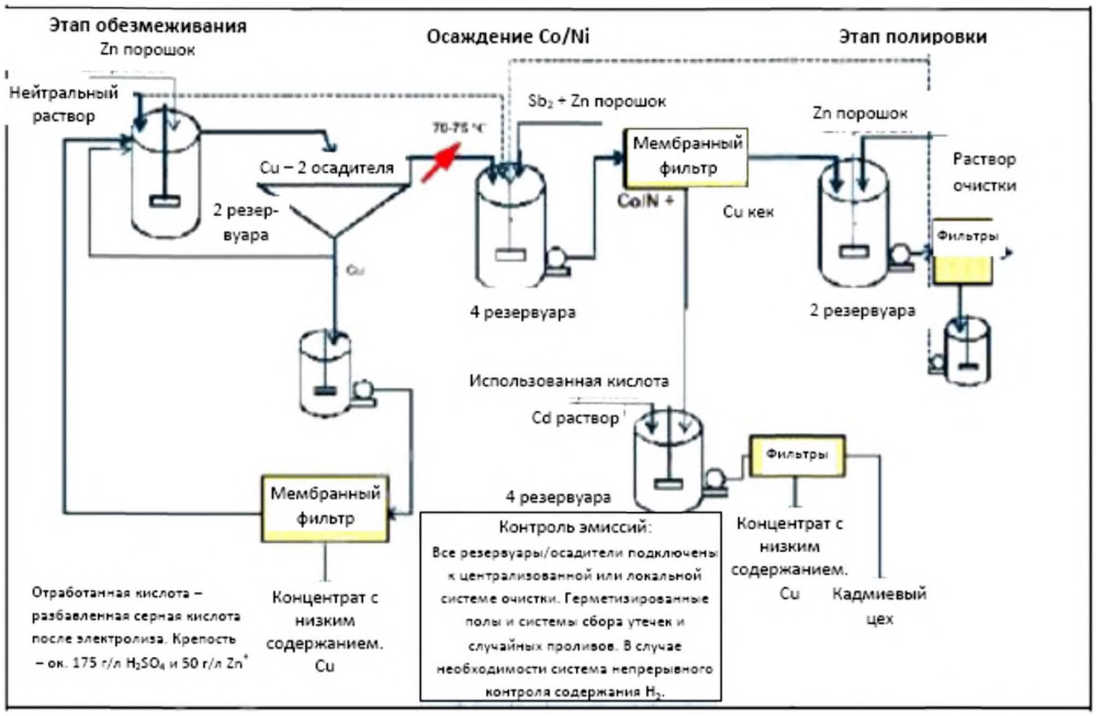


Рисунок 2.15 — Схема процесса очистки на основе сурьмы на одном из европейских заводов

На данном заводе исходный раствор/раствор дозирования доводится до крепости около 4 г/л Sb_3 + (в воде) в стальной цилиндрической емкости, из которой с помощью полуавтоматического устройства опорожнения/дозирования смывается в контейнер для хранения (миксер). Небольшой контейнер имеет внутри пластиковый пакет, содержащий тартрат сурьмы. Металл от опорожненных контейнеров сдается в муниципальную систему вторичной переработки. Эмиссии сурьмы в данном процессе незначительны.

В Европе процесс на основе сурьмы применяется на пяти заводах.

В ходе обоих процессов (на основе мышьяка и на основе сурьмы) в реакторах в связи с наличием восстановительной среды также образуется небольшое количество газообразного водорода (H_2), которое, в свою очередь, не должно превышать нижний взрывоопасный предел, чтобы избежать риска взрыва/возгорания. Это, естественно, создает необходимость принудительной вентиляции реакторов для постоянного под-

держания низкого уровня концентрации H_2 в отходящих газах. Уровень концентрации водорода непрерывно отслеживается системой автоматизированного пробоотбора.

В связи с восстановительным характером этапов очистки (добавление цинкового порошка) комбинация непредусмотренных условий может привести к образованию летучих соединений мышьяка и сурьмы. Соответственно, постоянно контролируется содержание арсина или стибина. Однако на сегодняшний день на многих заводах усовершенствовали характеристики технологического процесса, чтобы избежать опасных условий, связанных с возможным образованием арсина или стибина.

Из-за растущих объемов переработки вторичного сырья возникает необходимость вывода из растворов примесей кальция, магния, хлора, фтора и т. д. Снижение концентрации Ca в цикле выщелачивания достигается путем удаления гипса из раствора. В отдельных случаях для удаления магния, хлорида и фторидов может проводиться обработка части потока раствора. Непрерывное удаление Co более эффективно с точки зрения минимизации выбросов арсина, чем периодическое удаление. Конкретные методы улавливания и очистки отходящих газов зависят от общего проекта (предприятия на открытом воздухе или в помещении), но мокрая очистка газов из реакторов с применением окислительного раствора для удаления арсина, по опыту, более эффективна [11].

2.2.2.6 Очистка с помощью жидкостной экстракции

Электролит также можно концентрировать и очищать при помощи системы жидкостной растворителем, такой как Модифицированный процесс ZincexTM. В данном процессе цинк селективно извлекается в органическую фазу, такую как ди(2-этилгексил) фосфорная кислота в особом керосине, для очистки и обогащения богатого раствора после выщелачивания. Применение жидкостной экстракции означает, что другие металлы не переносятся в электролит. Кальций, магний и галоиды, нежелательные для этапа электрохимического извлечения, также исключаются. Цинк затем десорбируют из органической фазы с использованием отработанного электролита после электрохимического извлечения цинка [12]. Несмотря на то, что данный процесс используется, в основном, для переработки вторичных цинковых материалов, таких как вельц-оксид, он также может применяться для концентрирования слабых растворов цинка, образующихся, например, при выщелачивании оксидных руд и очистке цинковых растворов, полученных после переработки цинковых/марганцевых батарей. Основные этапы экстракции растворителем — это экстракция, промывка, сдирка и регенерация органики (см. рисунок 2.8).

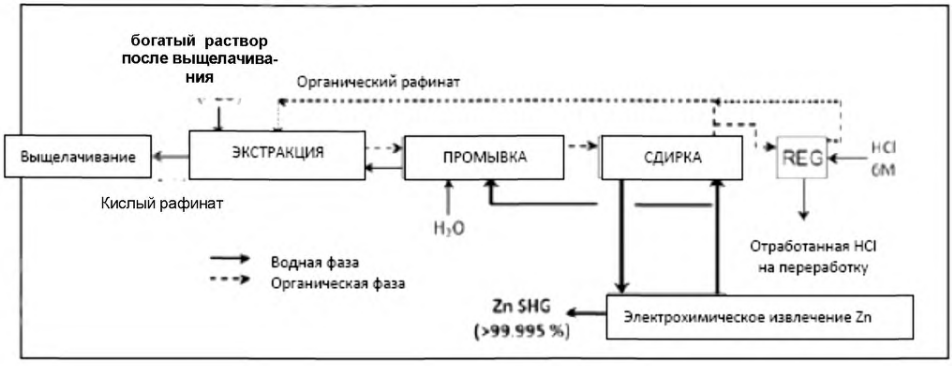


Рисунок 2.16 — Упрощенная схема Модифицированного процесса Zincex™ (экстракция растворителем)

Водный кислотно-цинковый очищенный продукт после этапа экстракции перерабатывается в отделении выщелачивания с предварительным удалением захваченных органических веществ. Небольшая часть направляется в отделение подготовки раствора для уравновешивания компонентов цикла.

Типичные эксплуатационные характеристики: расход — 50 м^3/ч/т полученного цинка. В таблице 2.1. приведены данные по расходу реагентов и энергоносителей в процессе экстракции растворителем.

Таблица 2.7 — Расход основных реагентов и энергоносителей в Модифицированном процессе Zincex™

Компонент	Единица измерения	Потребление на тонну полученного цинка
NaCl	кг	16
Активный уголь	кг	0,9
D_2EHPA	кг	0,7
Керосин	кг	8
Деминерализованная вода	м^3	3
Электричество (за искл. электролиза)	кВт·ч	115
Источник — [13].		

Технология жидкостной экстракции:

- позволяет снизить образование твердых остаточных продуктов и стоков;

- обеспечивает экономию энергии в электролитическом процессе, так как при использовании более чистого электролита, полученного в процессе жидкостной экстракции, на ванне может применяться пониженное напряжение;

- при том же уровне производства требует более низкой мощности электрохимического извлечения цинка, так как для очень чистого электролита не нужна очистка цинковой пылью.

По состоянию на 2014 год только один завод, расположенный в Намибии, применял данный процесс при переработке первичных материалов. Данное предприятие работает на особом концентрате с высоким содержанием марганца, что делает невозможной переработку руды на предприятии со стандартной схемой очистки раствора. В данном случае процесс экстракции позволяет перерабатывать руду месторождений с низкосортным оксидом цинка.

2.2.2.7 Электролиз

Очищенный раствор как после цементационной очистки, так и после процесса экстракции поступает в цех электролиза, где цинк получают с помощью электрохимического извлечения с использованием свинцовых анодов и алюминиевых катодов. Цинк осаждается на катоды и далее поступает на переплавку, а на анодах образуется кислород. В ходе процесса электролиза цинка высвобождается серная кислота. В ходе процесса электролиза образуются выбросы аэрозоля серной кислоты, для минимизации которых могут применяться различные укрытия, а также пенообразующие реагенты. Воздух, поступающий в систему вентиляции из цеха электролиза, может очищаться от аэрозоля серной кислоты, из которого затем конденсируется кислота. Тепло, образующееся в ходе электролиза, отводится в охлаждающий цикл, который спроектирован для оптимизации водного баланса процесса, но попутно может также являться дополнительным источником выброса аэрозоля серной кислоты.

Полученный цинк осаждается на алюминиевые катоды и удаляется путем сдирки катодов, осуществляемой обычно раз в сутки. Для плавки применяются низкочастотные индукционные печи [9]. Небольшая часть полученного цинка превращается в цинковый порошок или пыль, используемые на стадиях очистки. Порошок получают путем воздействия на поток расплавленного цинка с помощью воздуха, воды или путем его центробежного распыления, а также конденсации цинкового пара в инертной атмосфере.

2.2.3 Производство вторичного цинка

Вторичный или переработанный цинк составляет примерно 30 % от общего объема годового потребления цинка в России. Около 50 % такого вторичного цинка перерабатывается в цветной металлургии. Особенно это характерно для цинкования и производства латуни; лом, образующийся в результате производства или переработки различных продуктов, можно перерабатывать практически сразу же.

К остаточным продуктам и ломам, занимающим значительное место при вторичном производстве цинка, относятся:

- пыль, образующаяся при производстве меди и медных сплавов;
- шлак, образующийся при переработке меди и свинца;
- остаточные продукты литья под давлением;
- зола, нижний и верхний дроссы после цинкования;
- старые кровельные и прочие листовые материалы;
- фракции цветных металлов, образующиеся при разделке старых автомобилей и других продуктов, состоящих, в основном, из стали;
- пыль, образующаяся при производстве стали в электродуговых печах и производстве чугуна;
- остаточные продукты, образующиеся при химическом применении цинка и от сгоревших колесных бандажей.

Технология извлечения цинка зависит от формы и содержания цинка, а также степени загрязнения продуктов [9]. Для металлических, смешанных металло-оксидных и оксидных потоков применяются различные процессы.

2.2.3.1 Общие процессы

Применяются физическая сепарация, плавка и прочие высокотемпературные методы обработки. Остаточные продукты, богатые цинком, применяются для производства металлического цинка, цинка высокой чистоты, цинковых сплавов, оксида цинка или продуктов, богатых оксидом цинка. Металлы с примесями или сплавы можно рафинировать, например, в дистилляционной колонне, для получения цинка высокой чистоты или высокосортного оксида или использовать напрямую в процессе вторичного извлечения. Если присутствуют хлориды или прочие галоиды, то они удаляются до получения цинка гидрометаллургическим способом из-за их агрессивных характеристик [9], [14].

На заводах, занимающихся вторичной переработкой цинка, проводится визуальная проверка для удаления нежелательных предметов, таких как использованные изделия из кожи, пластика, дерева и стальная проволока, часто встречающиеся в цинковой изгари, получаемой от потребителей. Все эти посторонние предметы, оказавшиеся в контейнерах с цинковым ломом, необходимо удалять.

Наиболее распространенный метод физического разделения смешанного металлического лома — это магнитная сепарация, направленная на удаление железных предметов. Методы ручного и механического разделения применяются для предварительной обработки потоков отходов, таких как аккумуляторные батареи, ртутные лампы и другие элементы электронного оборудования.

Ручное и механическое разделение применяются для удаления примесей из старого цинкового лома. Для отдельных процессов оно позволяет извлечь большее количество металлов.

Отделение тяжелых фракций и разделение по плотности (погружение/всплытие) обычно используются на ломоперерабатывающих предприятиях, но могут встречаться и в цветной металлургии, например, при переработке лома аккумуляторных батарей для извлечения пластика. В данном случае разница плотности и размеров различных частиц используются для сепарации металлов, оксидов металлов и пластиковых компонентов в водной среде.

Магнитная сепарация используется для отделения частиц железа для снижения загрязнения сплавов. Обычно для этого применяются надленточные магниты, установленные на конвейерах. Наклонный под отражательных печей, используемых для плавки цинка, свинца и алюминия, позволяет осаждать на поду крупнофракционные тугоплавкие примеси (например, железо) и направлять их на дальнейшую переработку.

Движущиеся электромагнитные поля (вихревая сепарация) применяются для отделения алюминия от прочих материалов. В одной из вариаций данного метода движущееся электромагнитное поле служит для нагнетания расплавленного алюминия или иных металлов без прямого контакта между металлом и механическими компонентами.

Другой метод сепарации предусматривает применение цветового, ультрафиолетового, инфракрасного, рентгеновского, лазерного излучения, и прочих аналогичных систем обнаружения в сочетании с механическими или пневматическими устройствами сортировки. Они используются, например, для отделения компонентов никель-кадмиевых аккумуляторных батарей от аккумуляторных батарей другого типа, и эти способы дорабатываются для применения в других сферах.

Зачастую характеристики процессов являются конфиденциальными, поэтому ниже приводятся отдельные примеры переработки:

- Зола с предприятий по цинкованию заготовок, проволоки и труб по существу представляет собой смесь металлического цинка и оксида цинка. Присутствие различных металлических соединений связано с наличием в расплаве горячего цинкования определенных легирующих элементов. Зола измельчается в шаровой мельнице для отделения соответствующих фаз. Сепарация достигается за счет продувки мельницы потоком воздуха для выноса неметаллических включений, которые затем улавливаются рукавным фильтром. В других вариантах в мельницу встраивается сито, которое пропускает мелкие неметаллические фракции, но удерживает крупные металлические частицы. В обоих случаях металлическая фракция выгружается из мельницы, плавится и отливается в слитки для продажи, повторного использования или дальнейшей переработки.

- Нижний дросс (также называемый гартцинк или цинковый технический цинк) — это цинково-металлическая смесь интерметаллических фаз с небольшим количеством отдельных металлических частиц, включая также свинец. Он образуется в миксерах и резервуарах, применяющихся для цинкования партиями и накопления. Если он не удаляется, качество цинкового покрытия снижается и могут возникнуть наплывы и шероховатости на поверхности покрытия, поэтому используются автоматические системы удаления. Верхний дросс — это сплав цинка-железа-алюминия, образующийся в процессе непрерывного горячего глубокого цинкования. Верхний дросс (иначе — съем с поверхности расплава) и прочие остаточные продукты литья под давлением содержат смесь металлического цинка и оксида цинка с небольшим количеством хлоридов или без них. Все схемы переработки, упоминаемые выше, применяются именно для этих материалов. То же самое относится к старым кровельным и прочим листовым материалам, а также к остаточным продуктам химического применения цинка или цинковых продуктов.

- При последовательной переработке отслуживших транспортных средств на ряде мельниц образуются измельченные остаточные продукты. После удаления неметаллической фракции частицы цветных металлов отделяются от стальных частиц путем магнитной сепарации. Для дальнейшей обработки используются методы разделения по силе тяжести, а затем для получения цинка применяется селективная плавка.

- Пыль, содержащая цинк (смешанный оксид), может загружаться в клинкерную печь, где оставшиеся галогены и свинец отделяются путем нагрева до 1000 °С. После

обработки в клинкерной печи ZnO может использоваться без дальнейшей обработки в качестве сырья для выплавки цинка.

Остаточные продукты подвергаются двухстадийной плавке в отражательной печи, работающей на газе. На первом этапе при 340 °С плавится свинец, который затем выгружается и разливается в слитки. На втором этапе температура повышается до 440 °С и плавится цинк, который также выгружается и разливается в слитки. Альтернативный процесс предусматривает применение поворотной печи с непрямым обогревом и перфорированной внутренней футеровкой. Цинк плавится и вытекает через футеровку в печь-миксер, откуда он разливается в слитки. После этого всегда производится дальнейшее рафинирование.

2.2.3.2 Процессы извлечения вторичного цинка с помощью жидкостной экстракции

Стадия жидкостной экстракции необходима для извлечения цинка из загрязненного вторичного сырья, такого как аккумуляторные батареи. Прочие источники вторичных цинковых материалов — это пыли и возгоны пирометаллургических процессов (например, образующиеся в медеплавильных печах, электродуговых печах для выпуска стали и т. д.); процессов сгорания (например, сжигание бытовых отходов, использованных шин и т. д.); вторичные оксиды цинка, образующиеся при возгонке, например, в вельц-печах или в примус-печах и т. д.

При использовании для обработки вторичного сырья данные процессы предусматривают обогащение и очистку насыщенного выщелачивающего раствора путем жидкостной экстракции для выделения из цинкового раствора галогенидов и металлов. Полученный очищенный электролит может направляться в традиционный процесс электрохимического извлечения.

Этот процесс применялся на некоторых заводах в Испании для извлечения цинка из вторичных материалов (сейчас все эти предприятия закрыты). В настоящее время (2014 г.) данный процесс используется на заводе в г. Акита (Япония) для извлечения цинка из различных вторичных материалов, содержащих оксиды цинка. Также сообщалось, что данный процесс будет применяться для обработки вельц-оксида на недавно сданном в эксплуатацию предприятии по рафинированию цинка в Портовесме (Италия), и что существует еще один реализуемый аналогичный реализуемый в настоящее время проект в Форест Сити (США).

2.2.3.3 Вельц-печи

Вельц-оксид — это богатый цинком промежуточный продукт, используемый в процессах извлечения цинка. Его получают из остаточных продуктов, в частности, из пыли электродуговых печей для производства стали. Могут применяться вельц-печи и печи для возгона шлака.

Процесс предназначен для отделения цинка и свинца от других материалов путем восстановления, испарения и повторного окисления цинка и свинца [7], [9]. Пыль из электродуговых печей, другие материалы, богатые цинком, коксовая мелочь и материалы, содержащие CaO, хранятся отдельно. Для создания оптимальных условий процесса загружаемые материалы можно усреднять и гранулировать. Затем они направляются непосредственно в систему загрузки печи или на промежуточное хранение. Для контроля объема восстанавливающих материалов (кокс) в соответствии с содержанием цинка в сырье или флюсах с целью получения желаемого качества шлака может применяться дозирующее оборудование. В зависимости от достигаемой основности шлака существуют некоторые разновидности процесса [7], [9].

Нормальная рабочая температура в Вельц-печи составляет от 1200 °C до 1400 °C. Внутри печи твердые материалы сначала сушатся, а затем нагреваются за счет встречного потока горячего газа и контактируют со стенками, футерованными огнеупорами. В зависимости от наклона, длины и скорости вращения среднее время нахождения материала в печи — от 4 до 6 ч. В сильной восстановительной атмосфере твердого слоя цинк, свинец и прочие металлы восстанавливаются. Цинк и свинец переходят в газовую фазу, а хлориды и щелочи испаряются вместе с прочими летучими металлами и элементами. Так как в печи имеется избыток воздуха, металлические пары окисляются. Смешанные оксиды выходят из печи вместе с технологическими газами и отделяются в системе газоочистки (см. рисунок 2.9).

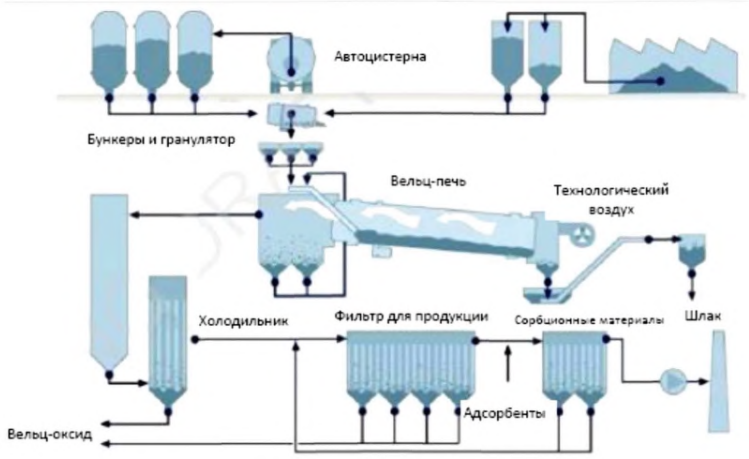


Рисунок 2.17 — Технологическая схема вельц-процесса

На заводе I применяется традиционный основной вельц-процесс. На этом заводе шихта, состоящая из пыли электродуговой печи и содержащая от 13 % до 30 % цинка, смешивается с углем и известью и загружается в вельц-печь. Эта печь имеет длину 60 м, внутренний диаметр — 3,6 м, наклон — 2 % и стандартную скорость вращения — 1 об/мин. Внутри печи твердый материал перемещается от загрузочного отверстия до выгрузки за счет вращения наклонной печи.

Процесс SDHL (получивший свое название по фамилиям изобретателей: Зааге, Диттрих, Хаше, Лангбайн), представляет собой одно из усовершенствований обычного вельц-процесса с использованием системы томас-шлака и добавлением в завершении этапа повторного окисления железа, чтобы снизить расход энергии и повысить объем выпуска цинка [15]. Он был запатентован в 2000 году и может использоваться на существующих вельц-установках. В обычном вельц-процессе кокс загружается на скорости, превышающей стехиометрические требования, в результате чего в шлаке находится остаточный кокс. В процессе SDHL кокс добавляется субстехиометрически (только около 70 % необходимого кокса), и часть металлического железа повторно окисляется в конце печи путем целевого добавления воздуха для создания повышенного технологического тепла.

Из-за высвобождения энергии за счет окисления железа при нормальных условиях работы не требуется дополнительно добавлять природный газ. Процесс позволяет снизить расход коксовой мелочи до 40 %, достичь более высокого объема выпуска, большего извлечения цинка и снижения выбросов CO_2 [16].

Результаты показывают, что система томас-шлака (полученная путем добавления извести к шихте) позволяет достичь сокращения выбросов ПХДД/Ф примерно в 10 раз, фиксации в шлаке около 60 % фтора, а также удлинения срока службы футеровки.

Система газоочистки обычно включает осадительную камеру для удаления крупной пыли, которая переносится механически и загружается напрямую обратно в печь. Горячие технологические газы охлаждаются с применением различных кулеров прямого или непрямого действия. Для выделения из охлажденных газов вельц-оксида применяются электрические или тканевые фильтры. Методы минимизации и улавливания ПХДД/Ф применяются по мере необходимости. На вельц-установках в двухэтапном процессе используется адсорбент, содержащий вельц-оксид, лигнит или активный уголь. Для минимизации выбросов летучих органических соединений может применяться камера дожигания.

Получаемый шлак непрерывно выгружается с конца печи в систему водяного охлаждения. После охлаждения и просеивания шлак процесса SDHL применяется в качестве строительного материала для полигонов отходов и может также, после успешного тестирования на выщелачиваемость, использоваться как материал в гражданском строительстве, например, при строительстве дорог.

Шлак вельц-процесса (клинкер), полученный при переработке остаточных продуктов, образующихся при производстве цинка, может после дробления перерабатываться во флотационных процессах. В результате флотационного процесса получают часть, богатую медью, которая возвращается в печь для плавки меди или свинца для извлечения металла. Этот метод применяется, если есть возможность надлежащей обработки хвостов (см. ИТС НДТ 16–2016 «Горнодобывающая промышленность. Общие процессы и методы»). Клинкер также может использоваться в пирометаллургических процессах производства меди непосредственно.

Полученный вельц-оксид может перерабатываться несколькими способами. Основной процесс — горячее брикетирование или спекание с целью продажи полученного продукта цинковым заводам, использующим пирометаллургический способ его получения. При высоком содержании оксида свинца для испарения свинца дополнительно также используется этап обжига. Термическая обработка вельц-окиси (прокалка) также применяется для удаления галогенов и окисления железа и сульфидной серы.

Вельц-оксид также можно промывать водой и карбонатом натрия, бикарбонатом натрия или, возможно, гидроксидом натрия в двух- или трехэтапном противоточном процессе. С помощью этих добавок хлориды металла могут осаждаться в виде карбо-

натов или гидроксидов металла. Помимо удаления хлорида этот процесс промывки позволяет удалять фториды, натрий и калий. Щелочи из насыщенного раствора после первого этапа промывки можно удалять на стадии кристаллизации и получать соляной остаток и безщелочной конденсат. Соляной остаток захоранивается. Конденсат можно переработать; в данном случае весь процесс может осуществляться без образования сточных вод.

В Европе большая часть вельц-оксида промывается и далее перерабатывается на заводах, использующих процесс RLE.

Если возможно образование хлорсодержащих стоков, применяется двухэтапный процесс с последующей очисткой стоков. По сравнению с процессом промывки и кристаллизации преимущества двухэтапной промывки состоят в низком потреблении энергии, низких операционных и инвестиционных издержках и в отсутствии твердого остаточного продукта.

2.2.3.4 Шлаковозгонка (фьюмингование)

Эти процессы также используются для извлечения цинка из остаточных продуктов. В пыли из электродуговой печи, в большей части шлаков процесса плавки свинца, комплексных шлаков Zn-Cu медеплавильных заводов и в других остаточных продуктах, образующихся в процессе восстановления цинка, содержатся свинец и цинк, которые могут быть потеряны, если остаточные продукты далее не перерабатываются. Указанные материалы могут возгоняться в присутствии углерода, например в виде угля, для извлечения свинца и цинка и рекуперации технологического тепла [9].

Для достижения значений температуры, превышающих 1200 °С, с целью возгонки металлов с последующим образованием оксидов, которые далее извлекаются из газов на этапе фильтрации, используются циклонные печи или печи конвертерного типа. Циклонные печи работают в атмосфере, обогащенной кислородом, но конвертер работает при субстехиометрической атмосфере. Получаемое избыточное тепло используется в котле-утилизаторе и для генерации электроэнергии. В зависимости от результатов теста на выщелачивание и с учетом нормативных требований образующийся шлак может использоваться для целей гражданского строительства или сооружения полигонов для размещения отходов.

Так сообщается, что печь Ausmelt/ISASMELT, многоподовая печь и погружная плазменная печь используются для переработки сталеплавильной пыли, остатков выщелачивания и пульпы от покрытия для извлечения цинка в качестве альтернативы

вельц-процессу [17]. Они, как сообщается, используются для производства стали и других металлов из остатков в сочетании с восстановительной печью [18].

2.2.3.4.1 Процесс возгонки в плазменной электродуговой печи

Этот процесс возгонки/фьюмингования может использоваться для переработки оксидов металлов, содержащихся в собираемой рукавным фильтром пыли из электродуговых печей для выпуска стали или во вторичных материалах, таких как комплексные шлаки, содержащие цинк и ZnO. Эти материалы подаются в шлаковую ванну плазменной дуговой печи, где происходят реакции, в результате которых образуется ZnO. В качестве восстановителя используется кокс или аналогичный материал. При необходимости, в шихту вводятся шлакообразующие добавки. Различные оксиды металлов восстанавливают в соответствии с равновесием, определяемым температурой шлака и кислородным потенциалом [19].

Температура шлака регулируется мощностью плазмы и составом шлака. Потребляемая мощность составляет около 1,2 МВт·ч/т подаваемой пыли. Кислородный потенциал регулируется скоростью подачи в фурмы кокса и потока сжиженного природного газа.

Восстановленные металлы, такие как свинец и цинк, выходят из печи в виде паров металла с высоким давлением. Отходящий газ на выходе из печи имеет температуру около 1300 °С. Отходящие газы повторно окисляются воздухом, образуя ZnO и PbO. Если повторное окисление происходит в печи, около одной трети от выработанного тепла может быть использовано на нагрев шлака, тем самым уменьшая расход энергии в плазменном генераторе.

Степень извлечения Zn составляет около 92 %, а содержание ZnO — около 88 %.

В виде побочного продукта получается стабильный нерастворимый шлак с содержанием Pb около 0,1 %. Основность шлака $(CaO+MgO)/SiO_2$ составляет около 1. Шлак используется для различных целей, например при изготовлении бетона и (или) в строительстве.

2.2.3.4.2 Процесс возгонки для производства вторичного ZnO, образующегося при выплавке меди

Этот процесс, который является неотъемлемой частью медеплавильного процесса, может быть использован для переработки оксидов металлов, содержащихся, например, в собираемой рукавным фильтром пыли из электродуговых печей для вы-

пуска стали, или во вторичных материалах, таких как комплексные шлаки из медеплавильного процесса, содержащие цинк и медь. Шлак с высоким содержанием цинка перерабатывается в фьюминг-печи, где цинк переводится в газообразное состояние с помощью кислорода и углерода. Образуется окись углерода, и происходит восстановление оксида цинка до металлического цинка.

Степень извлечения Zn составляет около 85 %, а содержание ZnO — около 70 % — 75 %.

Шлак из фьюминг-печи передается в осаждающую печь. После определенного периода выдержки от шлака отделяется медный штейн, который возвращается в медеплавильную печь. Оставшийся шлак гранулируется с образованием химически стабильного железного песка, чьи дренажные свойства позволяют использовать его в дорожном строительстве, а также при строительстве зданий и сооружений.

2.2.3.5 Переплавка и рафинирование

Чистый и несмешанный вторичный цинковый лом переплавляется либо рафинируется во вторичные сорта цинка. Такие примеси, как материалы, содержащие Al или Fe, если это возможно, в основном удаляются перед плавкой механическим способом на этапе сепарации. Лом, содержащий тугоплавкие примеси, может предварительно обрабатываться в сепарационной плавильной печи для отделения цинка от металлов с более высокой температурой плавления.

Плавление в основном ведется в индукционных печах. После плавления следует этап сегрегации и легирования. На первом этапе примеси могут быть частично или полностью удалены в зависимости от растворимости элемента в расплаве. При необходимости могут добавляться легирующие элементы.

2.2.4 Процессы плавления, легирования и литья цинка

2.2.4.1 Процессы плавления и легирования цинка

Плавление и легирование обычно осуществляют в тигельных печах с непрямым сжиганием топлива или в индукционных печах. Температуру регулируют таким образом, чтобы гарантированно исключить испарение цинка с образованием газовой фазы. В качестве топлива, как правило, используется газ или жидкое топливо. Газовая или нефтяная горелка может быть расположена за пределами тигля, который находится внутри нагревательной камеры, или внутри тигля в виде трубчатого обогревателя с погружением в расплав [8], [20].

Прямой нагрев происходит в печах для плавки алюминия (иногда расплавленный алюминий загружают в цинковую печь вместо твердого алюминия). Прямой нагрев также применяют для цинковых печей-миксеров, которые располагают между зонами плавки и разливки.

В обоих случаях важен температурный контроль, так как температура при литье не должна превышать 60 °С для большинства составов сплавов во избежание потерь металла при угаре. Обычно в качестве добавок используются твердые вещества, но в некоторых случаях из расположенной в непосредственной близости плавильной печи добавляется расплавленный алюминий.

Если сплавы получают из сырья, содержащего примеси, то для абсорбирования примесей требуются флюсы. Стандартный флюс содержит хлорид цинка и (или) двойные соли с хлоридом аммония; некоторые флюсы составляются таким образом, чтобы исключить содержание галогенов. При добавлении таких веществ или во время чистки печи могут возникать неорганизованные выбросы пыли и газов. Фторидсодержащие флюсы в настоящее время больше не используются, поскольку их применение может приводить к выбросам газообразных фторидных соединений, которые необходимо удалять методом мокрой очистки.

Регулярно с цинковой ванны снимают твердые дроссы, представляющие собой по химическому составу оксид цинка и хлорид цинка. Флюсы часто используются для снижения перехода цинка в дроссы. Окисная фракция в дроссах повторно используется в печи процесса Imperial Smelting, либо в обжиговой печи в процессе электролиза цинка.

При плавке цинковых катодов, цинковых сплавов и цинкового скрапа получают следующие промежуточные материалы:

- цинковый дросс. Образуется в плавильных печах. Состоит из накипи, образующейся на поверхности расплавленного металла, и содержит металлический и окисленный цинк. Удаляется с поверхности ванны механическим способом или вручную;

- цинксодержащие пыли и газы. Их улавливают из потока отходящего из плавильной печи газа с помощью газоочистного оборудования, например, рукавных фильтров.

В большинстве случаев все эти остаточные продукты перерабатываются с целью извлечения цинка.

2.2.4.2 Цинковое литье

Металл обычно сливают в многократно используемые литейные формы, которые изготовлены из чугуна или литой стали. Применяют стационарные литейные машины или конвейерные литейные машины непрерывного действия.

Стационарные литейные формы и конвейерные литейные машины используются для получения слябов и чушек. При получении катанки, используемой для производства проволоки, применяются машины непрерывного литья.

2.2.4.3 Производство цинкового порошка (пусьеры)

Цинковый порошок используют в качестве материала, применяемого в других промышленных технологиях, либо в качестве реагента для очистки технологических растворов от примесей. Расплавленный цинк, получаемый описанным выше методом, впрыскивают под давлением через распылительную форсунку и затем быстро охлаждают в инертной атмосфере для получения цинкового порошка [9]. Для получения цинкового порошка может также использоваться метод воздушного, водяного или центробежного распыления струи расплавленного цинка. Порошок собирают в тканевых фильтрах и направляют в соответствующий процесс или на упаковку.

2.3 Кадмий

2.3.1 Получение кадмия в рамках процессов производства первичного цинка

Кадмий получают в виде промежуточного продукта в процессах извлечения ряда металлов. Основными источниками получения кадмия являются процессы производства цинка и свинца [9].

Цементат кадмия, получаемый в результате очистки цинковых растворов в процессе «обжиг — выщелачивание — электроэкстракция» (RLE), также можно очищать гидрометаллургическим способом. При этом цементат выщелачивается в сернокислотную среду, раствор очищается, а кадмий извлекается электрохимическим способом. Очищенный раствор $ZnSO_4$ возвращается в основной цикл получения цинка [16].

Цементат кадмия также можно перерабатывать путем прессования и плавления с содой для удаления цинка. При необходимости можно включить дополнительный этап дистилляции для получения кадмия высокой степени очистки.

Кадмий также извлекают в виде раствора хлорида кадмия методом ионного обмена. Раствор направляется на смотанную в барабан цинковую ленту высокого качества, погруженную в резервуар, в котором начинается реакция обмена, позволяющая получить кадмиевую губку и хлорид цинка. Губка, полученная по такой технологии, а также по технологии получения цементата или из сульфатных растворов, расплавляется с хлопьями каустической соды (гидроксида натрия) с целью удаления оставшегося цинка. Полученный продукт отливают и продают, либо, в случае содержания значительного количества примесей, отправляют на последующий этап рафинирования кадмия.

Кадмий также можно извлечь из получаемых остаточных продуктов в виде карбоната. Для этого применяют методы выщелачивания и электроэкстракции.

На заводах по переработке кадмия получаемый в рамках описанных выше технологических процессов кадмий можно плавить и отливать в формы. Если кадмий недостаточно очищен, он подлежит дистилляции при высоких температурах. Образующийся при этом конденсат представляет собой кадмий с содержанием примерно 1 % цинка, а оставшийся расплав — высококачественный цинк. Получившаяся фракция кадмия плавится с каустической содой и нитратом натрия с целью удаления остаточного цинка.

Ниже представлены схемы технологических процессов для методов получения кадмия на одном российском (рисунок 2.10) и нескольких зарубежных предприятиях (рисунки 2.11 – 2.15).

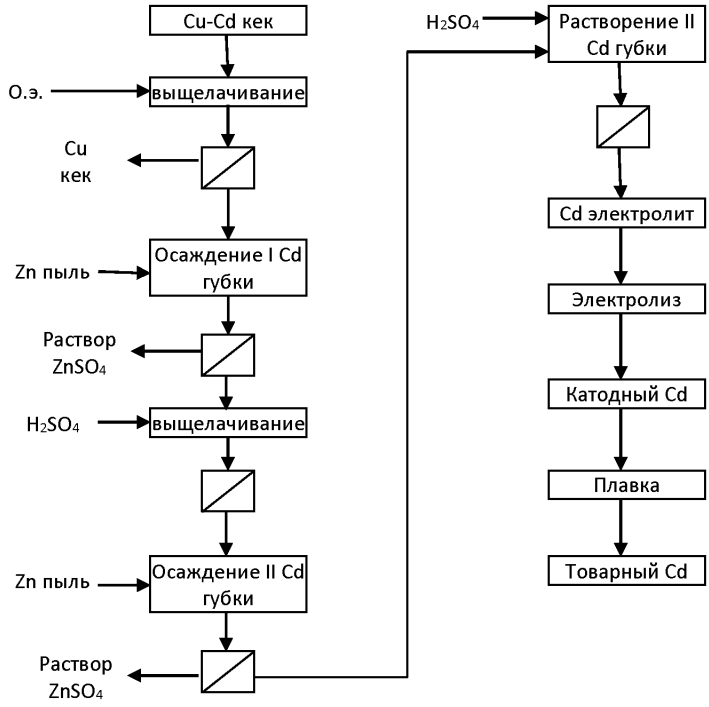


Рисунок 2.18 — Схема процесса производства кадмия: завод А

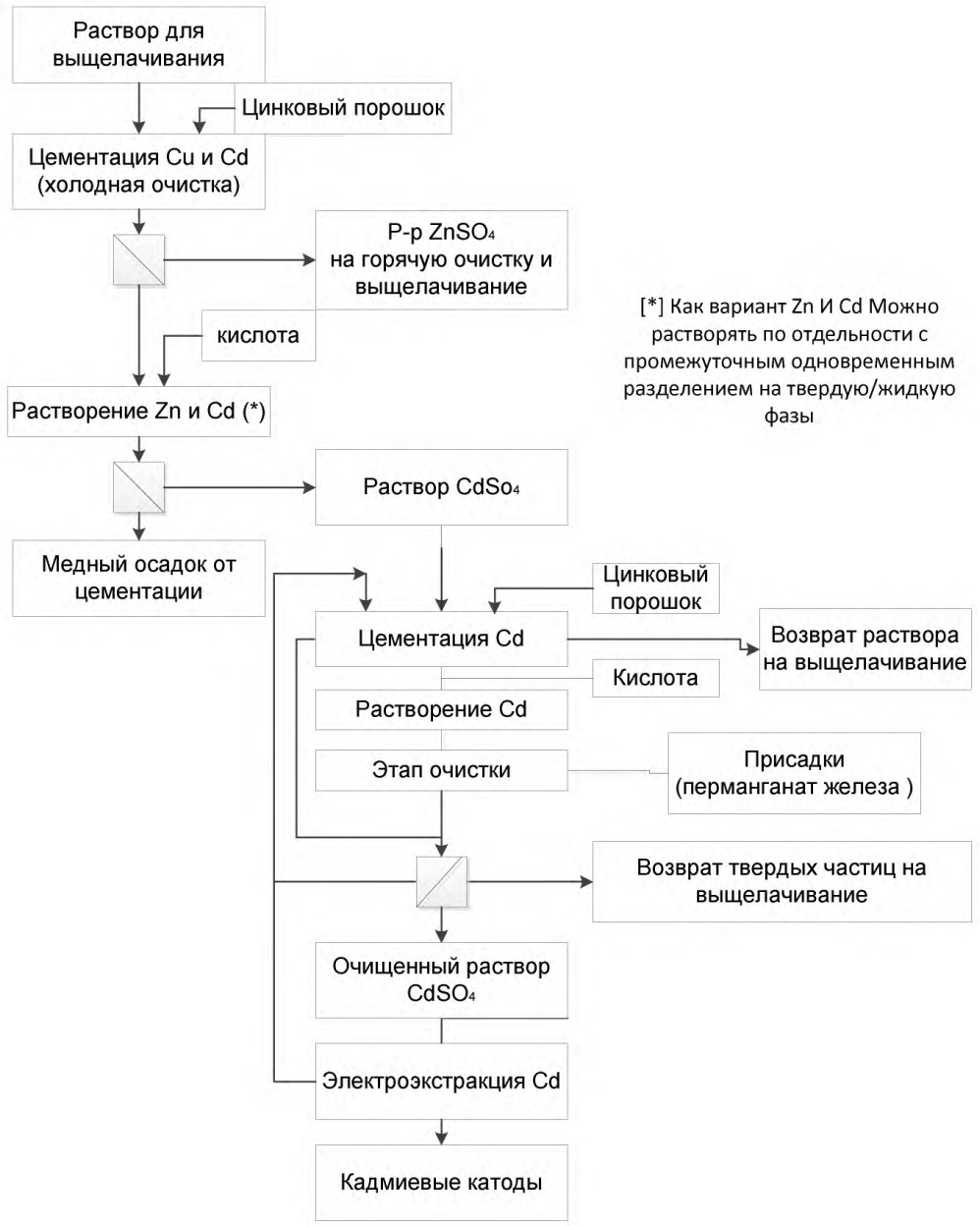


Рисунок 2.19 — Схема процесса производства кадмия: завод B

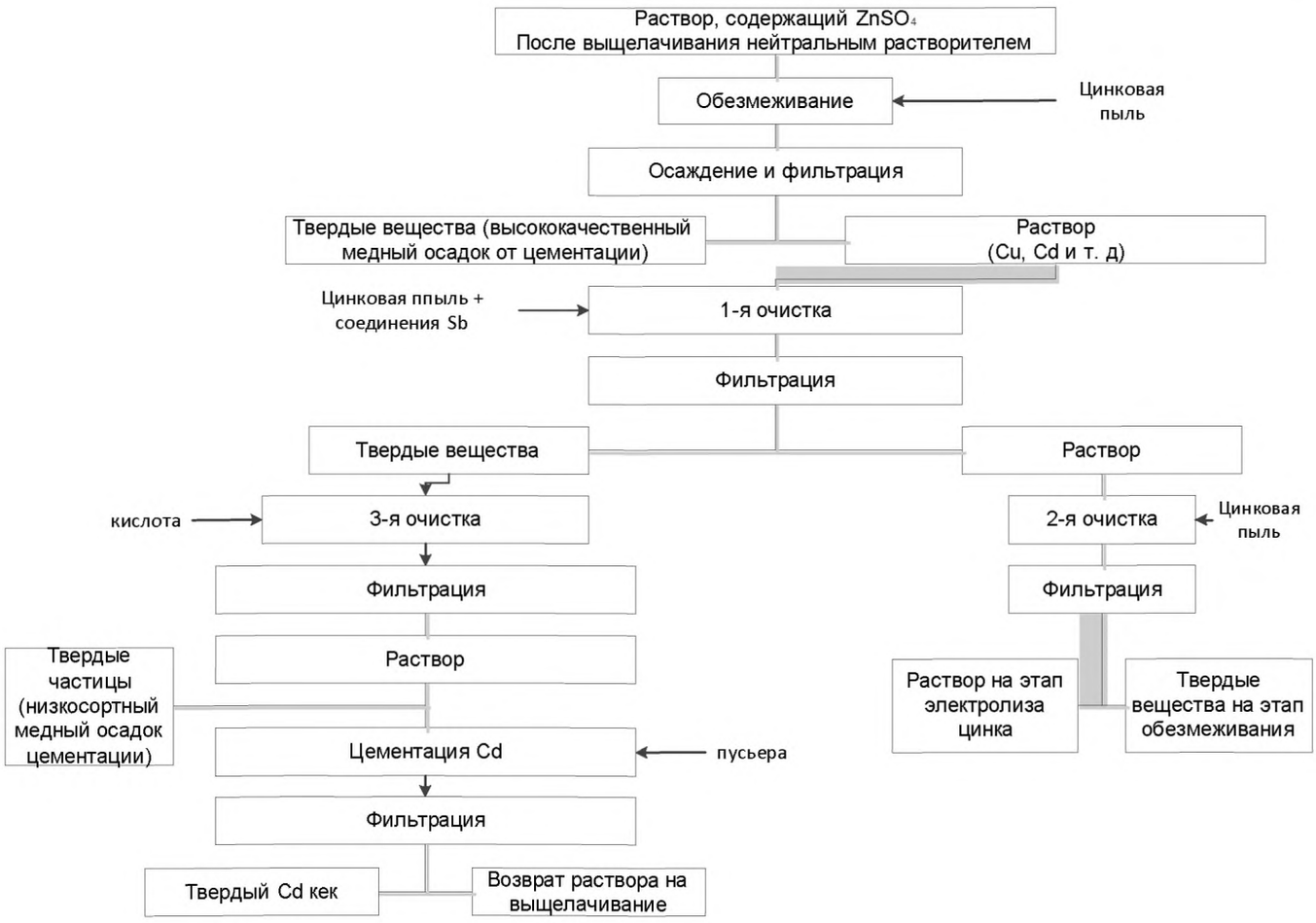


Рисунок 2.20 — Технологическая схема очистки, включая производство кадмия: завод C

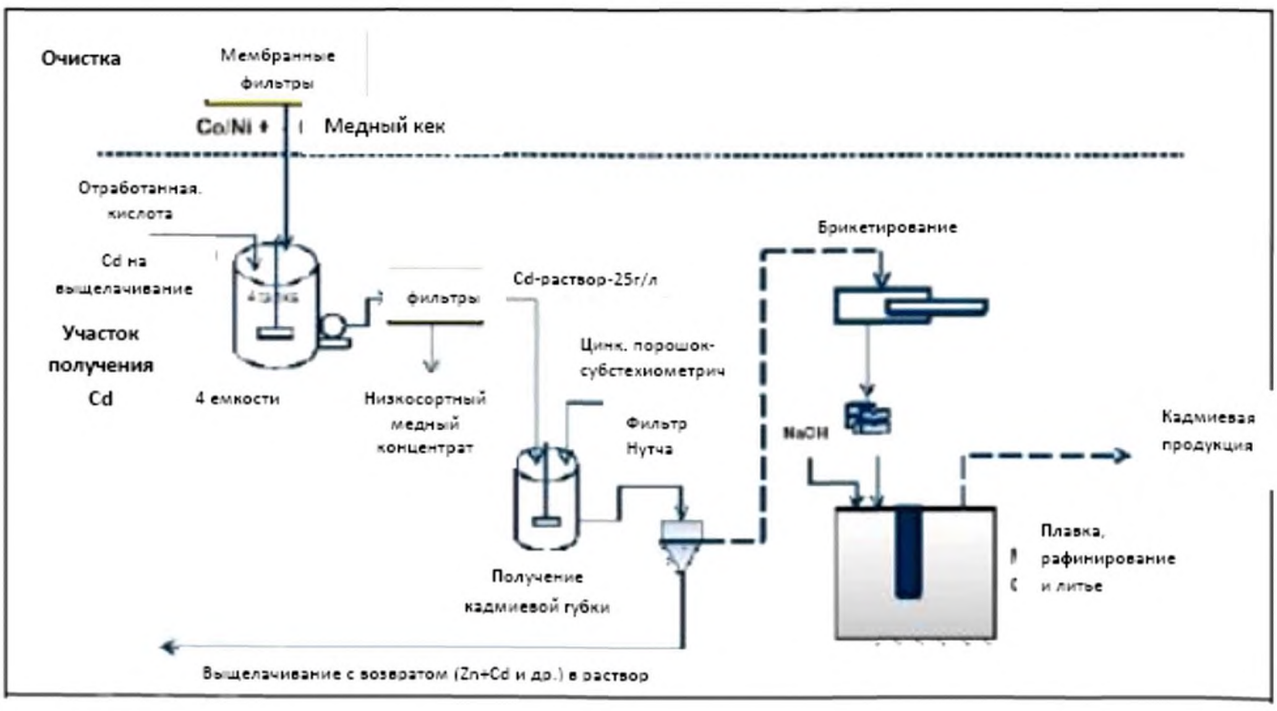


Рисунок 2.21 — Схема процесса производства кадмия: завод D

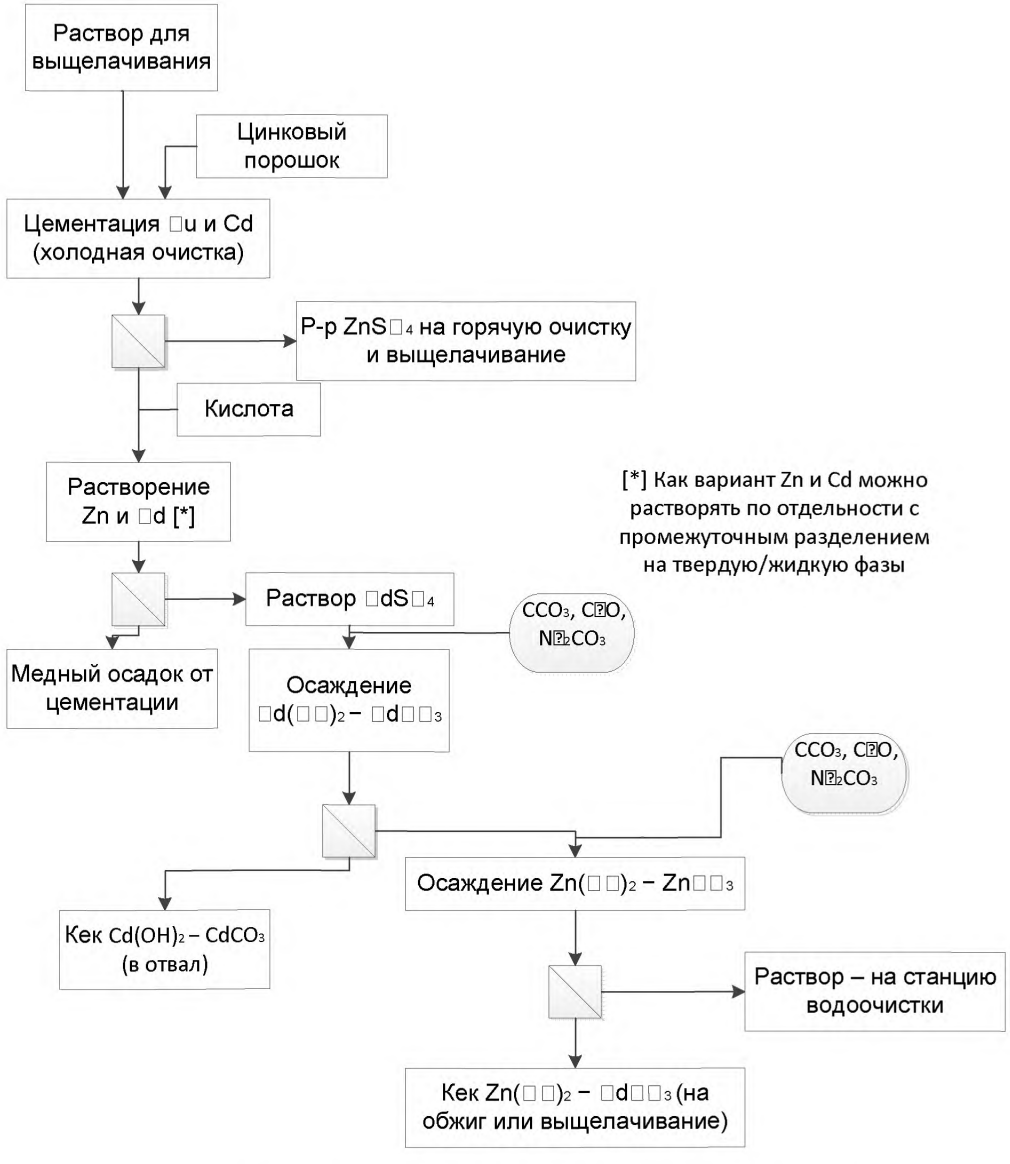


Рисунок 2.22 — Схема процесса производства кадмия: завод E

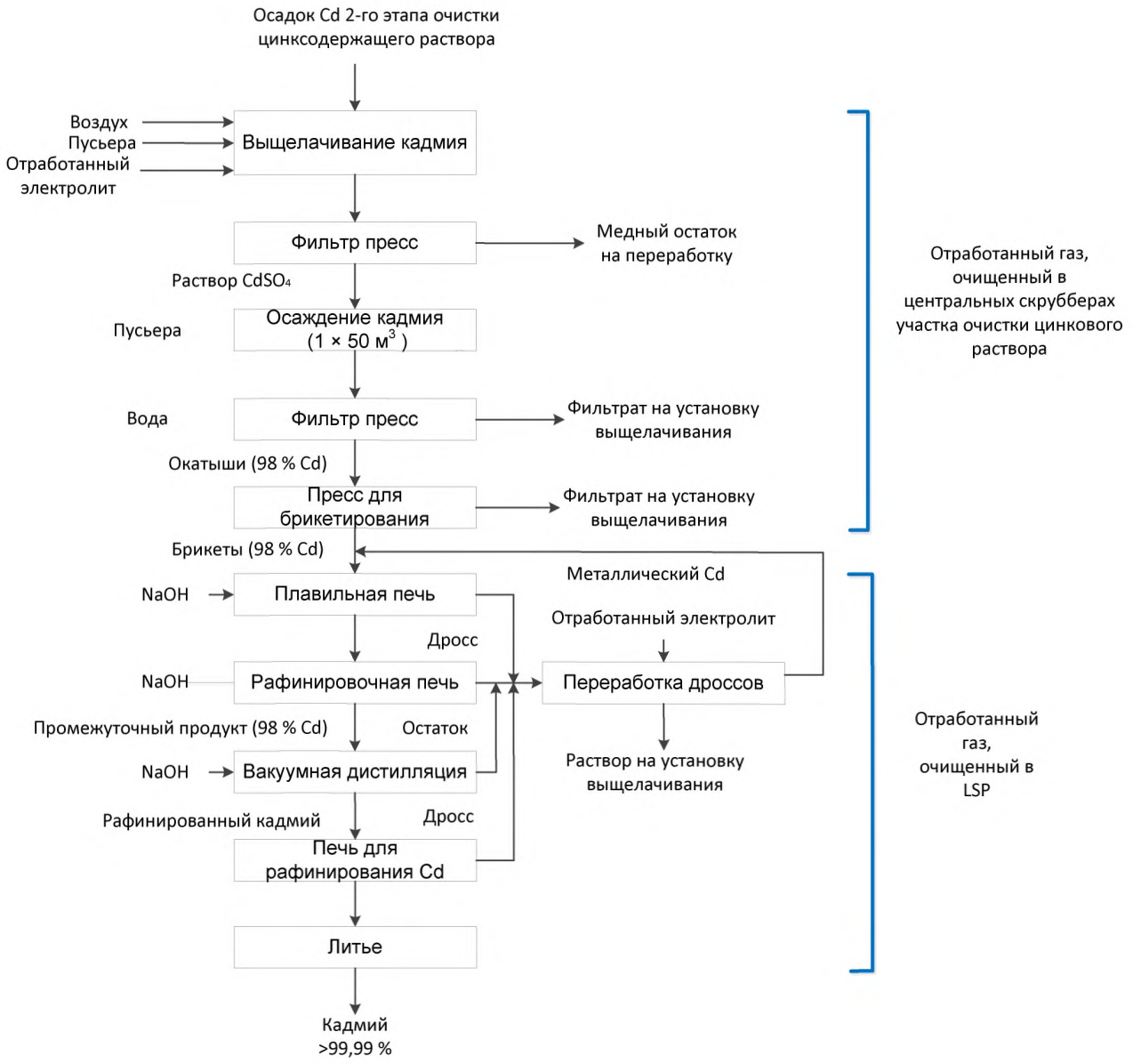


Рисунок 2.23 — Схема процесса производства кадмия: завод F

2.3.2 Производство вторичного кадмия, в основном извлеченного из аккумуляторных батарей

Другим важным источником получения кадмия является переработка использованных никель-кадмиевых аккумуляторных батарей. Существует два типа аккумуляторных батарей: бытовые герметичные батареи и промышленные негерметичные батареи.

Основными компонентами данных аккумуляторных батарей являются:

- анод: Cd;

- катод: NiOH на стальной сетке;

- мембраны и сепараторы: полимерные материалы и бумага;

- оболочка: сталь и пластмасса;

- электролит: KOH.

Процесс переработки состоит из трех этапов:

- Сортировка.

Промышленные и бытовые аккумуляторные батареи необходимо идентифицировать и отсортировывать, чтобы минимизировать количество примесей. Качество сортировки определяет чистоту извлекаемого кадмия и фракции NiFe.

- Подготовка к переработке кадмия.

Использованные промышленные негерметичные аккумуляторные батареи. Из промышленных аккумуляторов сливают жидкий гидроксид калия, и разбирают их вручную. Все содержащие кадмий детали направляются на дистилляцию кадмия. Прочие компоненты (электролит, полимеры, Fe и Ni) идут на вторичную переработку. Разборка выполняется в закрытом помещении. Вентиляция воздуха осуществляется через кассетный фильтр.

Использованные бытовые герметичные аккумуляторные батареи. Бытовые аккумуляторные батареи, которые обычно представляют собой аккумуляторы от бытовых электроинструментов и приборов в пластиковых корпусах, обычно подвергаются механической обработке для отделения пластиковой оболочки. Отделенный пластик идет на производство пластмасс или продается в качестве горючего материала.

Оставшиеся органические фракции и вода удаляются методом пиролиза при температуре 400 °C — 50 °C. Цель процесса — испарение воды, разложение органической фракции методом термического крекинга и ее отделение путем выпаривания из металлической фракции. Оставшаяся металлическая фракция направляется в процесс дистилляции.

Пиролиз выполняют при электронагреве или нагреве пропаном. Перед выпуском в атмосферу отходящие газы фильтруются. Разложенные углеводороды можно извлекать путем конденсации в виде маслянистых веществ, которые продаются в качестве горючих материалов или сжигаются в камере дожигания с извлечением тепла. При применении камеры дожигания используют различные методы газоочистки (например, мокрый скруббер, рукавный фильтр, активный угольный фильтр).

- Дистилляция кадмия.

Из металлической фракции извлекают кадмий методом дистилляции. Для восстановления оксидов добавляют восстанавливающий агент (кокс). Дистиллированный

кадмий имеет чистоту 99,95 %. Конденсированный жидкий кадмий можно обрабатывать путем погружения в воду для получения окатышей или отливать в чушки.

Оставшаяся металлическая фракция содержит Ni и Fe с очень небольшим количеством Cd. При необходимости фракцию Ni-Fe можно гомогенизировать путем плавки. Остаточную фракцию Ni-Fe продают производителям нержавеющей стали.

2.4 Производство свинца и олова

Существует несколько процессов/комбинаций процессов для производства и плавки свинца и свинцовых сплавов. В настоящем подразделе приводится характеристика основных процессов и методов производства свинца и олова по технологическим переделам.

2.4.1 Применяемые процессы и методы

Свинец и олово производится в основном путем пирометаллургических процессов, что предопределяет использование печей. Производство свинца можно разделить на процессы переработки первичного и вторичного свинца в зависимости от перерабатываемых материалов. Плавка первичного свинца основана на преобразовании свинцовых руд и концентратов, сложных вторичных материалов (кек свинцовый, кек карбонизированный свинцовый, глет и т.п.) и некоторых частей скрапа свинцово-кислотных аккумуляторных батарей (пасты или сетки) в сырой черновой свинец, требующий дальнейшей переработки. Плавка вторичного свинца ориентирована в основном на переработку лома свинцовых кислотных аккумуляторных батарей, а также других видов ломов и отходов[1].

Применяемые процессы в ряде случаев могут быть идентичными для плавки первичного, вторичного и смешанного сырья [21]. В других случаях вторичные материалы сепарируют и некоторые их части такие как пасты направляются на переработку на другие предприятия.

Олово может быть извлечено из отходов, полученных в процессе производства свинца и вторичной меди или из внутренних покрытий стальных банок. Также олово может быть получено из первичных руд.

[1] Виды лома и отходов определены в ГОСТ 1639-2009 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов»

2.4.2 Плавка первичного свинца

Для переработки сульфидных свинцовых концентратов применимы как пирометаллургическая, так и гидрометаллургическая технология. Однако гидрометаллургические способа извлечения свинца вследствие технологического несовершенства неконкурентоспособны с пирометаллургическими и до сего времени не нашли применения в промышленности.

Возможны три вида плавки свинца из сульфидных концентратов: реакционная, осадительная и восстановительная плавка.

Существует два основных пирометаллургических способа производства свинца из сульфидного сырья или из смешанного сырья:

- Агломерация или спекание/плавка в шахтной печи или в печи Imperial Smelting (ASF).

Последний завод по прямой плавке агломерата в шахтной печи был пущен в Евросоюзе. Эти процессы могут быть использованы, как для плавки концентратов, так и для смешанного сырья. Состав шихты может меняться в зависимости от состава концентратов и их предварительной обработки, что определяется возможностью восстановления и извлечения сопутствующих металлов, таких как цинк, кадмий и ртуть. Основные компоненты свинцового концентрата приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.8 — Содержание основных компонентов в свинцовом концентрате

Компонент	Содержание (%)	Компонент	Содержание (%)
Свинец	35–90	Медь	0–5
Цинк	0–15	Никель	0–1
Сера	0–35	Кадмий	0–0,2
Диоксид кремния	0–10	Хром	0–10
Оксид кальция	0–20	Мышьяк	0–5
Оксид железа	0–30	Ртуть	0–0,01
Источник — [9].			

2.4.3 Спекание/плавка в шахтной Imperial Smelting печах

Как показано в 2.4.2, в Евросоюзе имеется только один завод, который использует печь ASF для производства цинка и свинца из свинцово-цинковых концентратов. Шахтные и ASF печи все еще используются за пределами Евросоюза для первичной

плавки свинца. Также в некоторых странах применяют комбинацию прямой плавки и плавки в шахтной печи (например, в Китае).

2.4.4 Прямая плавка

В прямой плавке стадия спекания не проводится отдельно. Имеются процессы использующие прямую плавку свинцовых концентратов и некоторых вторичных материалов для производства сырого свинца с получением шлака. Следующие процессы/печи включают прямую плавку и используют обе в Евросоюзе и мире: Ausmelt / ISASMELT (ванна печи, верхняя погружная фурма — копье) иногда в сочетании с шахтными печами; Kaldo (TBRC), QSL (ванна печи), плавка во вращающихся короткобарабанных печах, совмещенные процессы и электропечь (применяемы для переработки первичных свинцовых концентратов совместно с вторичными материалами). Ausmelt / ISASMELT печи и QSL и вращающиеся короткобарабанные печи принимают влажную шихту, а Kaldo и Kivcet используют высушенную шихту [22]. Эти процессы представлены в таблицах 2.2. и 2.3.

Таблица 2.9 — Перечень прямых процессов плавки

Процесс	Содержание свинца в шлаке (%)	Комментарий
Процесс QSL	< 3	Эффективный процесс. Возможный процесс.
Кивцет	3–5	Успешный процесс.
Ausmelt/ ISASMELT	Не образуется шлак[1)]	Эффективный процесс. Возможный процесс.
Kaldo плавка	2–4	Эффективный процесс — смесь Pb/Cu
Вращающаяся печь (короткобарабанная)	2-4	Эффективный процесс. Возможный процесс.
Электроплавка		Эффективный процесс в широком диапазоне Cu/Pb отношения материалов
[1)] Ausmelt в Нордхаме остановила процесс восстановления шлака после стадии окисления и продает свинцовый окисленный концентрат.		
Источник — [9].		

Таблица 2.10 — Сырье, используемое в процессах прямой плавки

Технология	Сырье	Комментарий
Kaldo процесс (TBRC) (полностью завершенный)	Свинцовый концентрат и вторичные материалы (высшие сорта)	Сухая шихта, переменного состава диоксид серы. Оперировал в комплексе с медной плавкой
QSL	Свинцовый концентрат и вторичные материалы	Влажная шихта
Кивцет печь	Cu/Pb концентрат и вторичные материалы	Сухая шихта
Ausmelt/ISASMELT печи	Свинцовый концентрат и вторичные материалы	Влажная, гранулированная шихта
Вращающаяся печь (коротокобарабанная)	Кек свинцовый, кек карбонизированный свинцовый, глет и вторичные материалы	Влажная шихта, карбонизированная
Электропечь	Cu/Pb концентрат и вторичные Cu/Pb материалы	Сухая шихта, гранулированные кеки

Другие печи, такие как Shuikoushan (SKS с донным дутьем) не используются в Европе, но применяются в других странах. Во всех прямых плавильных процессах концентраты или совместно с вторичными материалами смешиваются с другими составляющими шихты и флюсами, чтобы обеспечить постоянство шихты. Главная практика состоит в отборе проб, изучения состава концентратов и обеспечение их хранения по отдельности для приготовления оптимальной смеси для плавки. Шихтовые смеси могут быть приготовлены с помощью бендинг-систем с использованием ленточных дозаторов или систем, фиксирующих потери в весе. Окончательное смешение и усреднение осуществляется в смесителях, грануляторах или транспортирующих и дозирующих систем. Если, для плавильного процесса требуется сухая шихта используется горячая сушка. Сушка может также быть применена для уменьшения влажности шихты, когда содержание влаги лимитировано плавильным процессом.

Во всех печах смешанные сульфидные концентраты и вторичные материалы загружаются непосредственно в печь и затем плавятся и окисляются. Образуется диоксид серы, собирается, очищается и направляется на производство серной кислоты. Углерод (кокс или газ) и флюсы добавляются к загрузке в печь. Оксид свинца восстанав-

ливается до элементного свинца и образуется шлак. Некоторое количество цинка и кадмия улетучивается и их окислы улавливаются и передаются на восстановление в другое производство [9].

Во всех процессах образуется свинецсодержащий шлак, его содержание в QSL и Кивцев процессах потребовало создание восстановительной зоны печи для извлечения свинца до конечных допустимых содержаний в шлаке. Силикатный шлак QSL процесса аттестован, как конструкционный материал. В Кальдо-процессе (также известном как вращающийся вертикальный конвертор) применяют фьюминг-процесс для переработки шлака. Ausmelt/ISASMELT печь может быть представлена в двухстадийном режиме, с одной печью (порционно) или две непрерывные параллельные печи для обработки шлака с получением необходимых кондиций. В другом случае, одна печь, может быть, работать непрерывно для получения сырого свинца и богатого по свинцу шлака для дальнейшей его переработки и восстановления свинца.

Рекуперация тепла и конверсия диоксида серы в серную кислоту являются также частью этих процессов. Управление процессом базируется на измерении концентраций SO_2 в отходящем газе и это приводит к некоторой задержке реакции в процессе производства серной кислоты. Собранная пыль возвращается в процесс и может быть отмыта или выщелочена для уменьшения галогенидов [9].

Все эти процессы требуют определенного времени, чтобы быть полностью освоенными и для достижения проектной производительности и показателей конверсии. Кальдо представляет собой двухстадийный процесс [21], [23], [7] и хорошо разработанный (с 1976 года). QSL и Ausmelt/ISASMELT процессы преодолели первоначальные трудности и эффективно работают в настоящее время [16]. Ausmelt процесс в Германии может работать с восстановлением шлака, но в действительности производит металлургический свинцовый окисленный концентрат для продажи. Печь Кивцет работает успешно с 1999 года [9], [24].

Процесс КИВЦЭТ-ЦС имеет ряд преимуществ перед другими процессами: возможность переработки полиметаллических концентратов с широким отношением Pb: Zn — от 0,4 до 14,4 (содержание свинца в концентратах может изменяться от 12 % до 65 %); высокое извлечение цинка (до 78 %); относительно низкие капиталовложения, небольшие габариты основного оборудования; низкие затраты на внутренний транспорт; улучшение условий труда в связи с незначительным выбросом вредных газов; возможность автоматизации процесса. Процесс КИВЦЭТ-ЦС включает следующие последовательно проводимые в одном аппарате стадии: обжиг и реакционную плавку исходного сырья в атмосфере технологического кислорода; углетермическое восстанов-

ление цинка из шлакового расплава; возгонку и конденсацию цинка и очистку технологических газов.

Продуктами процесса КИВЦЭТ являются черновой свинец, черновой цинк, штейн (иногда), шлак, оборотная пыль и газы, содержащие 40 % — 50 % SO_2.

Ausmelt / ISASMELT

В 1980-х годах в Австралии была разработана новая технология переработки свинецсодержащих материалов, отличающаяся от традиционных способов. Основой этой технологии является использование вертикальной цилиндрической футерованной печи с длинной фурмой специальной конструкции, которая вводится сверху через свод печи и после разогрева печи погружается непосредственно в расплав.

На разных этапах разработки и освоения печи и технологии плавки их называли Isasmelt, Sirosmelt и затем Ausmelt. В настоящее время все права на изготовление оборудования и распространение технологии переработки свинецсодержащего сырья (как рудного, так и вторичного) имеет австралийская компания Ausmelt Ltd (Осмелт лимитэд). Поэтому далее по тексту и печь и технология называются Ausmelt независимо от того, как она называлась ранее в первоисточниках.

Принципиальная схема промышленных печей Ausmelt показана на рисунке 2.16.

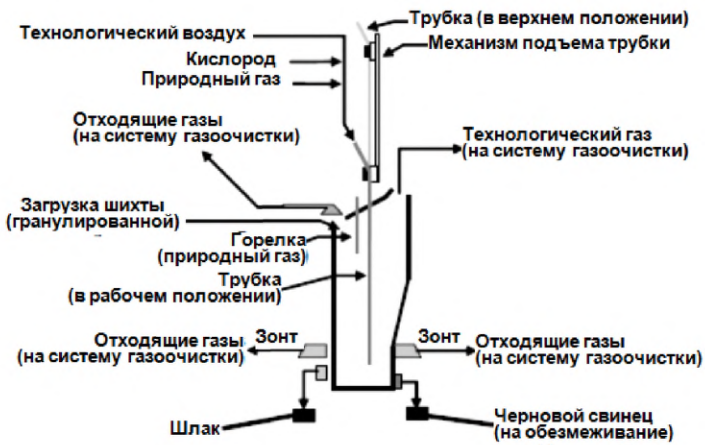


Рисунок 2.24 — Схема печи Ausmelt

Основными особенностями конструкции и работы печи являются:

- погружная фурма особой конструкции (патент Ausmelt);

- цилиндрический корпус печи, футерованный изнутри огнеупором и охлаждаемый снаружи орошением;

- ввод жидкого или газообразного топлива и воздуха (O_2) через фурму непосредственно в расплавленную ванну, т. е. прямой ее нагрев;

- загрузка перерабатываемого пылевидного или окомкованного материала, угля или кокса в ванну через люк в своде печи;

- бурное перемешивание ванны горящими газами из фурмы с всплесками шлака;

- дожигание летучих горючих компонентов над ванной в газовом пространстве печи с передачей части тепла от их сжигания шлаку;

- слив металла и шлака через сифон или летки.

Особенностью конструкции погружной фурмы является установка внутри нее неподвижного спиралевидного вкладыша (типа шнека), который прижимает вдуваемые топливо и воздух к стенкам фурмы. При этом топливно-воздушная смесь нагревается внутри фурмы до высокой температуры, что позволяет уменьшить расход топлива и воздуха, а стенки фурмы непрерывно охлаждаются и снаружи на них образуется слой твердого шлака, защищающий фурму от коррозии и повреждения.

Переработку вторичных свинцовых материалов по технологии Ausmelt проводят в две стадии: сначала расплавление шихты, а затем восстановительное обеднение шлака. Каждая стадия состоит из ряда окислительных и восстановительных реакций, в которых сульфид, сульфат и оксид свинца восстанавливаются до металлического свинца. Основные реакции на обеих стадиях:

На I стадии кроме реакции окисления сульфида:

$$PbS + O_2 = Pb + SO_2$$

$$PbS + 1{,}5O_2 = PbO + SO_2$$

и расплавления идут реакции.

На II стадии обеднение шлака идет преимущественно за счет восстановления оксида свинца углеродом по реакции.

На обеих стадиях в верхнее пространство печи через трубу колпака, присоединенного к фурме Ausmelt, вводится воздух для дожигания паров свинца, его сульфида и любого горючего продукта неполного сгорания угля и углеводородов: оксида углерода, водорода и летучих веществ. До 40 % тепла, выделяющегося при этих реакциях, снова извлекается в ванну плещущимся шлаком, что способствует уменьшению расхода топлива в процессе.

Флюсы и восстановитель (уголь) загружают в печь на стадию расплавления вторичных свинцовых материалов при температуре 1000 °С — 1100 °С. В зависимости от содержания сульфида, сульфата и металлического свинца в шихте печь работает в восстановительных, нейтральных или окислительных условиях за счет регулирования соотношения шихты и восстановителя и (или) топлива и сжигающего кислорода.

Получаются черновой свинец, возгоны и высокосвинцовистый шлак. На установке с двумя печами черновой свинец и шлак выводятся непрерывно. Шлак направляется во вторую печь для обеднения. На установке с одной печью после заполнения печи загрузка шихты прекращается и начинается стадия восстановления шлака. Черновой свинец может выводиться непрерывно в течение плавки или периодически в зависимости от устройства системы переработки чернового свинца.

Плавка во вращающейся печи (короткобарабанной)

Процесс плавки свинецсодержащих материалов представляет собой окислительно-восстановительный процесс при температуре 1100-1200 ^{0}С с использованием в качестве флюсов кальцинированной соды, железной стружки, в качестве восстановителя – коксовую мелочь.

Для нагрева расплава используется не только радиационное тепло, но и физическое тепло стенок печи, нагреваемых факелом при ее вращении. Свинец и шлакоштейновый расплав всегда находятся в нижней части печи по ее длине. Нагретая стенка погружается в расплав и отдает ему часть своего тепла, а выходящая из него остывшая стенка вновь нагревается факелом. Происходит постоянный подогрев расплава изнутри и его перемешивание, необходимая температура поддерживается практически во всем объеме шлака, процессы идут с большей скоростью и меньшим расходом топлива, а использование кислорода в дутье позволяет сократить объем отходящих газов и потери с ними тепла.

Процесс, протекающий в печи во время плавки, описывается следующими основными реакциями:

1. Восстановление свинца:

$PbSO_4 + Na_2CO_3 + 3C = Pb + Na_2S + 3CO_2 + CO$;

$PbCO_3 = PbO+CO_2$;

$PbO + Na_2CO_3 + C = Pb + Na_2O + CO_2+CO$;

$PbS + Na_2CO_3 + C = Pb + Na_2S + CO_2 + CO$;

$3PbS + 2Na_2O = 3Pb + 2Na_2S + SO_2$.

2. Образование шлака:

$2PbOxSiO_2 + Na_2CO_3 + C = 2Pb + Na_2OxSiO_2 + 2CO_2$.

Продуктами плавки являются: черновой свинец, возгоны и низкосвинцовистый шлак. Черновой свинец и шлак выводятся периодически, по мере окончания протекания химических реакций.

Электроплавка

Этот процесс применяют на заводе Косака в Японии. Смесь, состоящую из цинковых кеков выщелачивания, свинцовых дроссов, пасты аккумуляторных батарей и других вторичных материалов загружают в электропечь.

Процесс электроплавки отличается от других пирометаллургических процессов способом нагрева шлака и загружаемой в него шихты. В производстве вторичного свинца применяют руднотермические электрические печи, в которых тепло выделяется непосредственно в слое жидкого шлака с высоким удельным сопротивлением при прохождении через него электрического тока, а также при микродуговом разряде в газовой фазе у поверхности электрода. Электрический ток подводят через графитовые электроды погруженные в слой жидкого шлака. Электропечь обеспечивает глубокое извлечение свинца из шихты.

Основными недостатками электропечи являются:

- высокий расход дорогостоящей электроэнергии и значительная зависимость экономических показателей производства от ее стоимости. Расчеты показывают, что применение электроплавки на заводах малой производительности неэффективно, и только при производительности завода более 25 000 т свинца и его сплавов в год технология становится эффективной;

- периодическое появление настылей на стенках печи, что приводит к необходимости повышения температуры расплава, т. е. к увеличению непроизводительного расхода электроэнергии, электродов, огнеупоров.

2.4.5 Первичное олово

Первичное олово производится пирометаллургическими процессами, путем восстановлением окисленной руды, углеродом или коксом. В Евросоюзе не производят олова непосредственно из руд.

Основным минералом олова является касситерит, представляющий собой оксид олова (SnO_2). Меньшее практическое значение имеет другой минерал — смешанный сульфид олова, меди и железа — станнин (Cu_2FeSnS_4). Содержание олова в рудах

обычно составляет 0,1 % — 3 %. Руды оловянных месторождений можно подразделить на россыпные и коренные.

Россыпные месторождения содержат преимущественно мелкозернистые пески. Основные методы их разработки — драгирование и добыча песковыми насосами. При методе драгирования большие многоковшовые или землесосные драги добывают оловоносную россыпь со дна рек, искусственных водоемов и даже с морского дна. Драга представляет собой плавучий горно-обогатительный агрегат, который выполняет различные процессы гравитационного обогащения (грохочение, отсадку и концентрирование на столах) и, сбрасывая пустую породу за корму, выдает концентрат касситерита.

При разработке песковыми насосами месторождение сначала вскрывают механическими средствами. Затем мощными водяными струями дробят руду и смывают ее в пред-накопитель на нижнем уровне карьера. Погружной песковый насос подает водно-грязевую суспензию на промывную галерею, расположенную на более высоком уровне. Суспензия стекает по промывным шлюзам, которые представляют собой длинные деревянные лотки. Тяжелый касситерит оседает на дно и периодически отбирается для отсадки и концентрирования на столах. Полученный концентрат касситерита содержит 70 % — 76 % олова.

Россыпи обычно значительно легче обогащаются гравитационными методами, чем руды коренных месторождений, они не требуют применения дорогостоящих процессов дробления, измельчения. Доводка черновых концентратов легко осуществляется магнитными, электрическими и другими методами.

В России около 95 % олова извлекается из коренных, обычно очень сложных и труднообогатимых, тонковкрапленных руд, требующих развитых схем обогащения, применения флотации.

Отдельные коренные жильные месторождения могут разрабатываться открытым способом. Но чаще используют наклонную штольню в косогоре, наклоном которой обеспечивается непрерывное дренирование воды. В некоторых случаях необходим вертикальный шахтный ствол. Щековые дробилки и мельницы размельчают необогащенную руду до крупности песка. Методы дальнейшего концентрирования зависят от характера руды.

В соответствии с вещественным составом руды, свойствами входящих в нее ценных минералов и минералов пустой породы, а также с применяемым для обогащения руд процессом, коренные оловянные руды можно классифицировать на следующие основные технологические группы: руды, обогащаемые гравитационными методами; руды, обогащаемые комбинированными гравитационно-флотационными методами,

руды, обогащаемые комбинированными флотационно-гравитационными методами. Возможность применения гравитационных методов обогащения обусловлена тем, что минералы олова тяжелее большинства минералов вмещающей породы. Сульфиды железа, меди, свинца и некоторых других примесей могут быть отделены от касситерита флотацией (иногда этот процесс совмещается с гравитацией и тогда носит название флотогравитации).

Для удаления магнитных минералов применяют магнитную сепарацию, а минералы, резко отличающиеся от касситерита по электропроводности, удаляют с помощью электростатической сепарации. Содержание олова в концентратах, предназначенных для плавки, составляет обычно 40 % — 70 %.

Технологическая схема металлургической переработки оловянных концентратов включает следующие основные переделы: удаление из концентратов вредных примесей обжигом, выщелачиванием или последовательным осуществлением обеих названных операций; восстановительную плавку концентратов на черновое олово; рафинирование (очистку) чернового олова с получением марочного (т. е. соответствующего по составу стандарту) металла (рисунок 2.17). Кроме перечисленных операций в технологическую схему входят дополнительные операции по переработке полупродуктов производства: шлаков, пылей и др.

Цель обжига концентратов — удаление из них примесей мышьяка и серы, осложняющих последующие операции выщелачивания (если оно проводится после обжига), плавки и рафинирования. Мышьяк в оловянных концентратах содержится главным образом в виде минерала арсенопирита (FeAsS), сурьма — стибнита (антимонита) Sb_2S_3, железо — многочисленных сульфидов, включая и оловосодержащие, а сера, кроме того, — в виде пирита и или пирротина.

При обжиге оловянных концентратов возможно также образование нелетучих пентаоксидов As_2O_5 и Sb_2O_5, которые затрудняют удаление примесей. Добавляя в шихту обжига уголь, можно создать условия для восстановления пентаоксидов мышьяка и сурьмы до летучих триоксидов:

$$As_2O_5 + 2CO \rightarrow As_2O_3 + 2CO_2$$

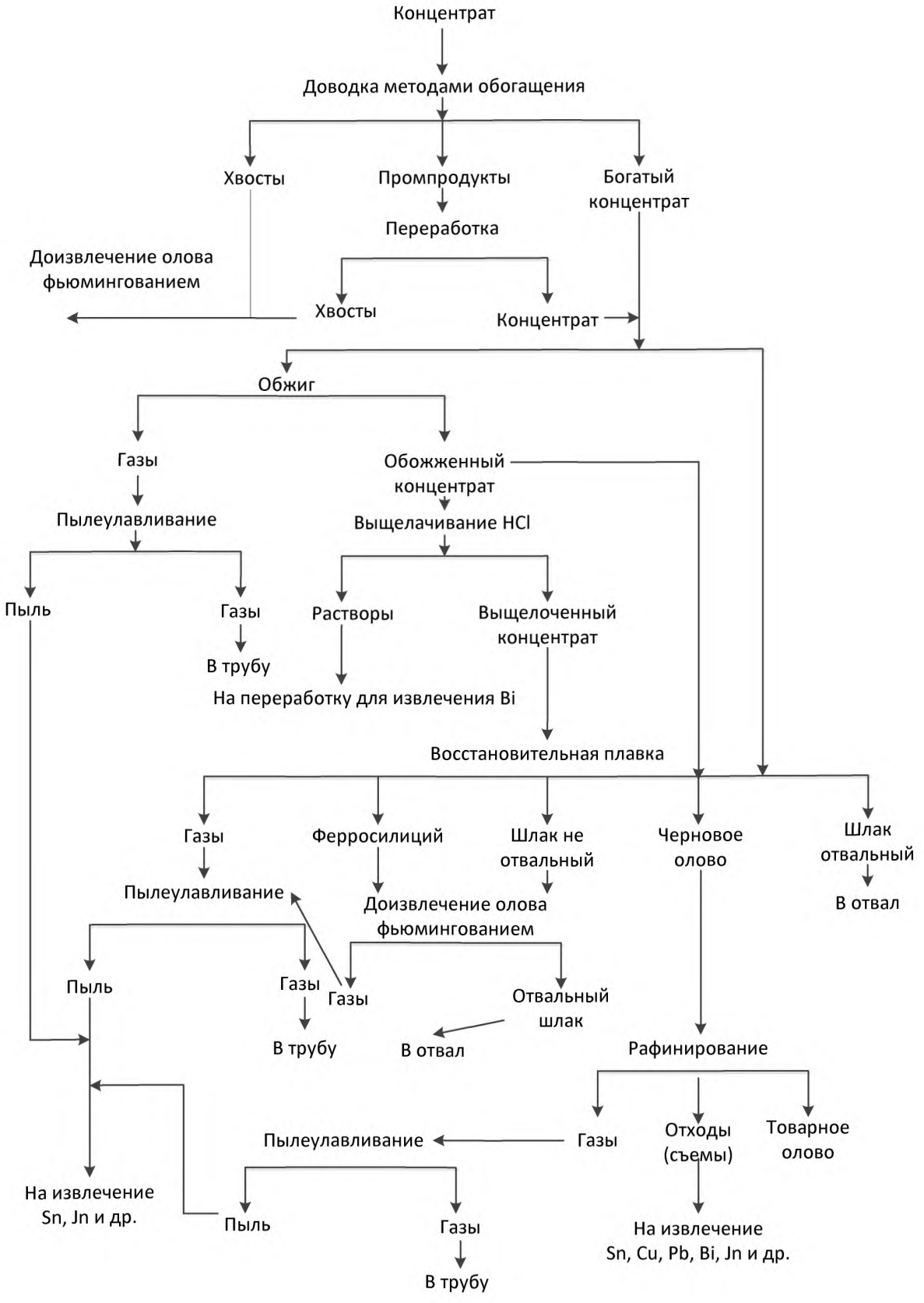


Рисунок 2.25 — Принципиальная технологическая схема переработки оловянных концентратов на товарное олово

В зависимости от состава руды огарок подвергают предварительному выщелачиванию или прямому восстановлению до чернового олова. В качестве растворителя в этом случае используют 30%-ную HCl. Оловянные концентраты иногда можно выщелачивать без обжига, если они содержат ≤1 % (S + As).

В результате воздействия растворителя растворяются оксиды меди, вольфрама, висмута, сурьмы, мышьяка, оксиды железа и свинца переходят в хлориды, т. е. происходят процессы очистки и обогащения концентрата.

Серу и мышьяк удаляют при обжиге за счет термической диссоциации (разложения под действием высоких температур) и окисления. В результате мышьяк и сера возгоняются в элементарной форме или в виде оксидов, содержащееся в указанных выше минералах железо переходит в Fe_2O_3 или Fe_3O_4.

На отечественных предприятиях обжиг оловянных концентратов осуществляют в многоподовых печах, либо в печах кипящего слоя (КС), за рубежом — в основном в трубчатых вращающихся печах.

Оловянные концентраты обжигают в многоподовых печах при 650 °С — 850 °С. Повышение температуры обжига способствует полноте отгонки мышьяка и серы, но может привести к спеканию лежащего на подах материала. Показатели работы этих печей: удельная производительность 0,15–0,3 т/(м^2·сут), расход угля или кокса 30–130 кг на 1 т обжигаемого концентрата.

Степень деарсенизации (удаления мышьяка) — до 70 % — 80 %, а десульфуризации (удаления серы) — до 80 % — 95 %, конечное содержание каждой из примесей в обожженном концентрате не более 0,3 % — 1 %. Выход обожженного концентрата (огарка) 80 % — 95 % от массы исходного концентрата. Потери олова при обжиге 0,2 % — 1,3 %.

При обжиге оловянных концентратов в трубчатых вращающихся печах обжигаемый материал постоянно пересыпается, поэтому температуру обжига можно поднять до 1000 °С и выше без опасения образования спеков. Благодаря этому удается повысить полноту отгонки мышьяка и серы, а в ряде случаев наряду с этими примесями удалить также менее летучие свинец и висмут.

Технология обжига оловянных концентратов в печах кипящего слоя основана на интенсивном взаимодействии обжигаемого материала с перемещающим его воздухом. Обжиг в печи КС производят при температуре 780 °С — 820 °С, создаваемой за счет выделения тепла по экзотермической реакции окисления серы или (в случае малого содержания последней в концентрате) за счет сгорания угля, добавляемого в количестве до 60–100 кг на 1 т концентрата.

Производительность печи КС в расчете на 1 м^2 площади пода значительно выше, чем производительность многоподовой печи, и составляет до 25 т/(м^2·сут). Степень деарсенизации достигает 75 % — 90 %, степень десульфуризации 85 % — 98 %.

Газы, выделяющиеся при обжиге оловянных концентратов, очищают по следующей схеме: в первую стадию улавливают оловосодержащую пыль в горячем электрофильтре при 300 °С (мышьяк при этой температуре еще не конденсируется), во вторую стадию — мышьяковые возгоны в мокром электрофильтре при температуре не выше 80 °С — 120 °С (это необходимо для обеспечения полной конденсации мышьяка). Уловленные по такой схеме оловянные возгоны содержат не более 0,3 % — 1 % As, в то время как мышьяковые возгоны содержат 71 % — 73 % As и являются, по существу, техническим триоксидом мышьяка (As_2O_3).

Концентраты, поступающие на плавку, обычно содержат, %: 45–75 Sn; 1–4 Fe; до 0,1 Pb; до 0,01 Bi; 0,2–0,5 As; 0,1–0,4 S; 0,4–2 WO_3; до 25 SiO_2; 0,1–4 CaO; 0,2–3 $A1_2O_3$. Олово восстанавливается из касситерита оксидом углерода уже при 500 °С — 600 °С по схеме: $SnO_2 \rightarrow SnO \rightarrow Sn$, т. е. сначала до низшего оксида, а затем до металла.

В отечественной практике восстановительную плавку оловянных концентратов осуществляют только в электротермических печах, а за рубежом — также в отражательных, барабанных вращающихся и других печах.

Электропечи для плавки оловянных концентратов имеют мощность 350–3000 кВА при площади пода 2–11 м^2. Площадь пода отражательных печей 24–46 м^2.

Восстановительную плавку оловянных концентратов в электропечах и отражательных печах ведут при 1150 °С — 1350 °С.

Удельная производительность электропечей по концентрату составляет 3–7 т/(м^2·сут); удельный расход электроэнергии 800–1200 кВт·ч/т. Прямое извлечение олова в черновой металл при восстановительной плавке составляет 90 % — 95 %; остальное количество распределяется между оборотными пылями и шлаком, направляемым на фьюмингование с целью доизвлечения из него олова.

Железистые шлаки восстановительной плавки оловянных концентратов содержат, как правило, не менее 5 % Sn. При фьюминговании степень отгонки олова — до 90 % — 98 %.

Получаемый в результате восстановительной плавки оловянных концентратов и оборотных продуктов (пылей, фьюминг-возгонов и др.) черновой металл содержит, %: 93–99 Sn; 0,2–0,5 Fe; 0,2–2 As; до 0,1 S; до 3 Pb; до 2 Cu; до 3,5 Sb; до 0,4 Bi. Черновой металл очищают огневым или электролитическим рафинированием до следующего,

например, состава, %: 99,92 Sn; 0,10 As; 0,009 Fe; 0,01 Cu; 0,025 Pb; 0,01 Bi; 0,015 Sb; 0,01 S; 0,002 Zn; 0,002 Al.

Огневое (реагентное) рафинирование чернового олова применяют в отечественной и зарубежной практике. Метод заключается в обработке расплавленного металла различными реагентами с последовательным удалением примесей железа, мышьяка, меди, сурьмы, висмута и свинца.

Железо до содержания 0,1 % удаляют обработкой чернового олова при 350 °С — 450 °С элементарной серой, переводящей железо в форму сульфида. Для облегчения снятия тяжелых железистых съемов в расплав после обработки серой иногда вмешивают при 500 °С — 600 °С мелкий уголь. Всплывая он увлекает с собой соединения железа. Одновременно с железом удаляется часть мышьяка и меди.

Удаление мышьяка до содержания 0,01 % достигается обработкой чернового олова при 500 °С — 600 °С алюминием, образующим с мышьяком тугоплавкие интерметаллические соединения. После рафинирования от мышьяка в черновом олове остается до 0,05 % — 0,1 % алюминия. Его удаляют хлористым аммонием при 300 °С — 320 °С, используя реакцию $2Al + 6NH_4CL = 2AlCl_3 + 6NH_3 + 3H_2$.

Одновременно с мышьяком при обработке алюминием удаляется железо до содержания не выше 0,02 %, а также частично медь и сурьма (указанные примеси, как и мышьяк, образуют с алюминием интерметаллические соединения).

Медь до содержания не выше 0,1 % удаляют, как и железо, с помощью элементарной серы. Температура расплава при этом составляет 220 °С — 350 °С.

Удаление сурьмы осуществляют аналогично удалению мышьяка при 550 °С с помощью обработки алюминием. Наряду с удалением сурьмы в этой операции олово окончательно очищается от остатков железа, мышьяка и меди.

Удаление висмута реагентным методом основано на образовании им интерметаллических соединений с магнием и натрием. Эти реагенты вмешивают в расплав при температурах соответственно 380–400 и 240 °С — 300 °С. После снятия висмутовой пены при 280 °С — 350 °С удаляют с помощью хлористого аммония остаточные магний и натрий (аналогично удалению остаточного алюминия). В этой операции вместе с висмутом удаляются остатки сурьмы.

Удаление свинца основано на реакции $Pb + SnCl_2 = PbCl_2 + Sn$, идущей слева направо при температуре ниже 450 °С. Возможно также прямое удаление свинца из чернового олова обработкой элементарным хлором при 250 °С — 270 °С.

Реагентное рафинирование олова проводят в чугунных или стальных котлах полусферической формы рабочей емкостью (по олову) 5–45 т, обогреваемых электрическим или природным газом.

Общая продолжительность полного цикла реагентного рафинирования обычно 40–80 ч, удельная производительность котлов по олову 2–6 т/сут на 1 $м^3$ объема. Прямое извлечение олова в марочный металл составляет 80 % — 90 %, остальное олово переходит в съемы и возгоны.

Плавку проводят в небольших электропечах (200–500 кВА) или отражательных печах при 1300 °С — 1400 °С. Разовая загрузка съемов составляет 2–5 т, продолжительность плавки 3–6 ч, удельная производительность печей для переплавки съемов 5–10 $т/(м^2 \cdot сут)$.

Черновой металл, полученный в результате переплавки съемов и возгонов рафинировочного передела, обычно используют для производства сплавов (баббитов). Шлак после насыщения оловом до содержания 20 % (через 2–8 плавок) направляют на восстановительную плавку, заменяя его свежим.

Висмутовые съемы (пену) подвергают специальной переработке с целью концентрирования висмута. Хлористые (свинцовистые) съемы обрабатывают жидким цинком (25 % — 35 % от массы съемов), цементирующим из них олово и свинец по реакции:

$$SnCl_2 + Zn = Sn + ZnCl_2 \text{ и } PbC1_2 + Zn = Pb + ZnCl_2$$

Эту операцию проводят при 400 °С — 480 °С, продолжительность ее составляет 6–9 ч. Полученный оловянно-свинцовый сплав направляют на рафинирование, и цинковистые съемы — на гидрометаллургическую переработку.

В отечественной практике освоены физические методы рафинирования олова — центробежный и вакуумный. При центробежном рафинировании жидкое олово фильтруется через слой кокса под воздействием центробежных сил.

Операцию осуществляют при 310 °С — 400 °С. В результате удается очистить черновое олово до конечного содержания железа не более 0,1 %, мышьяка — не более 0,1 %. В фильтрат извлекается 80 % — 85 % Sn, остальное количество переходит в съемы, содержащие 50 % — 65 % Sn, 5 % — 20 % Fe, 5 % — 25 % As и направляемые обычно на обжиг вместе с оловянными концентратами.

Вакуумное рафинирование позволяет очистить олово от летучих примесей (свинца и висмута) в результате обработки чернового олова при 1000 °С — 1300 °С и остаточном давлении 13–65 Па.

Операцию проводят в индукционных или вакуумных электрических печах непрерывного действия производительностью до 20–25 т/сут. В результате вакуумного рафинирования содержание свинца в черновом олове может быть снижено с 1–3 до 0,03 % — 0,22 %, а висмута — с 0,1–1,5 до 0,01 % — 0,06 %. Извлечение олова в рафинированный металл составляет 99,8 %. Первичный конденсат, выход которого составляет 4 % — 6 % от массы олова, содержит, %: 15–35 Sn; 40–60 Pb; 6–10 Bi; до 1,5 Sb. Его подвергают многократной вакуумной разгонке с целью доизвлечения олова и концентрирования висмута. После четырех — пяти таких операций можно получить товарный конденсат, содержащий, %, не более: 2–3 Sn; 65–92 Pb; 7–25 Bi; до 3–4 Sb; 0,1–0,2 As, и направляемый на извлечение висмута.

В целом технология производства олова сложна, практически индивидуальная для каждого типа руд и требует усовершенствования практически на всех переделах.

Приведенные выше технологии обогащения, обжига оловосодержащих руд, гидро-пирометаллургические способы получения чернового олова из концентратов и его рафинирования не в полной мере отвечают современным воззрениям на горно-металлургические производства и оптимальным решениям экологической безопасности.

Ученым и специалистам предстоит решить эти проблемы в ближайшие годы за счет увеличения исследований и инновационных разработок.

Ниже приводим основные направления исследований для обеспечения роста технико-экономических показателей производства олова:

- разработка принципиально новых физико-химических методов обогащения коренных руд, обеспечивающих упрощение технологического цикла, повышения извлечения и качества концентратов;

- совершенствование обжига оловянных концентратов с выводом мышьяка в безопасные товарные продукты;

- повышение комплексности использования оловосодержащего сырья с извлечением тяжелых, тугоплавких и редких металлов;

- повышение энергоэффективности электроплавки за счет регулирования направления тепловых потоков и увеличения межремонтного пробега печей;

- разработка новых непрерывных способов термического рафинирования олова;

- разработка высокотемпературного выщелачивания концентратов и огарков;

- поиск новых высокоэффективных областей использования олова и замену его в традиционных видах продукции.

2.4.6 Производство вторичного свинца и олова

При производстве вторичного свинца и олова может быть использован широкий круг материалов. Этот перечень может включать свинец/оловосодержащий дроссы, золы, штейны, отходы и шлак с широким диапазоном составляющих. Лом листового свинца и отливов также может быть использован. Тем не менее свинцово-кислотные аккумуляторные батареи составляют основную часть сырья для производства вторичного свинца.

2.4.6.1 Восстановление свинца из свинцовых кислотных аккумуляторных батарей

Лом автомобильных и промышленных аккумуляторных батарей (автомобильных, движков или резервных) являются основными источниками вторичного свинца. Типичный состав скрапа свинцово-кислотной аккумуляторной батареи приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.11 — Типичный состав скрапа аккумуляторных батарей

Состав	Вес, %
Свинцовые компоненты (сетка, перегородки и т. д.)	25–30
Электродная паста (мелкие частицы оксида и сульфата свинца)	35–45
Разбавленная серная кислота (10 % — 20 % H_2SO_4)	10–25
Полипропилен	5–8
Другие пластические материалы	2–5
Другие материалы (стекло и т. д.)	< 1
Источник — [25]	

Имеются два основных процесса для восстановления свинца из автомобильных аккумуляторных батарей [21], [23], [7].

Переработка в шахтной печи

После сбора использованные аккумуляторные батареи освобождаются от кислоты, которая в зависимости от местных условий продается, как раствор кислоты для процессов выщелачивания или нейтрализуется. Полипропиленовый пластик может быть отделен от всей или части аккумуляторных батарей, осушенные аккумуляторные батареи затем смешиваются с коксом, флюсами или другими видами свинцовых скра-

пов и дополняют загрузку в шахтную печь. Полученный сурьмянистый черновой свинец совместно с кремнистым шлаком и свинцовожелезистым штейном может быть восстановлен в печи плавки первичного свинца [9], [22].

Схема всего процесса показана на рисунке 2.18.

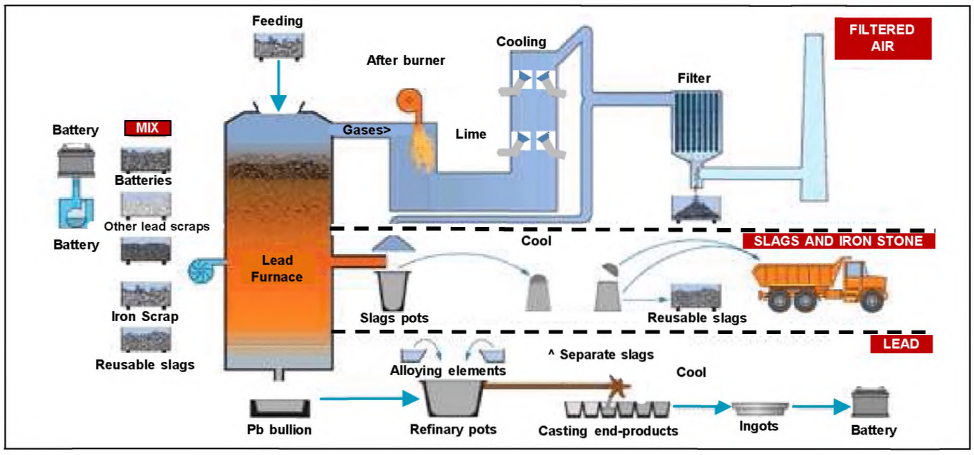


Рисунок 2.26 — Схема типичного процесса восстановления аккумуляторных батарей в шахтной печи

Органические соединения в отходящих газах печи доокисляются в последующей камере дожигания и газа, затем охлаждаются и очищаются в тканевом фильтре. Пыль фильтра дихлорируется и возвращается в печь.

Механические процессы разделки аккумуляторных батарей для последующей плавки

Примерами процессов механической сепарации является MA и CX (Engitec). Эти процессы аналогичны в принципе, но технические решения довольно различны для пасты и серной кислоты. В обоих случаях аккумуляторная батарея осушается от кислоты, раздавливаются и разделяются на различные фракции с использованием автоматического оборудования. Десульфатизированная перед плавкой паста может уменьшить количество получаемого шлака и зависит от использованного метода плавки и количества выбрасываемого диоксида серы в атмосферу. Процесс показан схематично на рисунке 2.19.

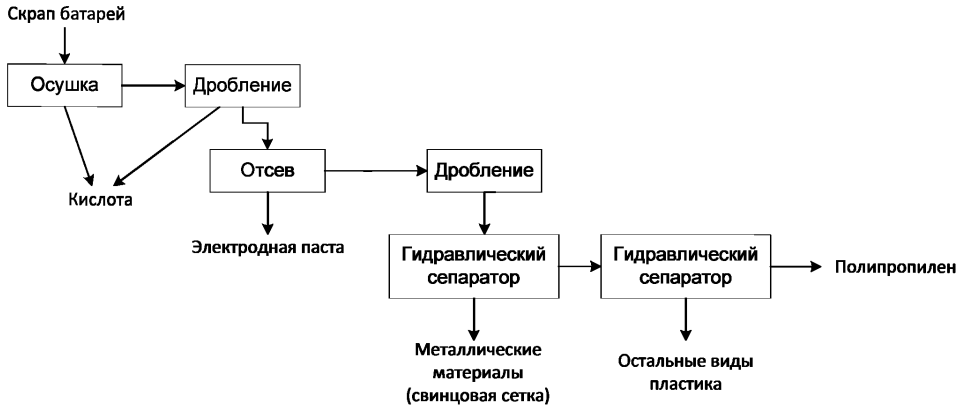


Рисунок 2.27 — Схема типового процесса переработки аккумуляторных батарей

Оба процесса МА и СХ используют молотковые мельницы, чтобы разрушить целые аккумуляторные батареи. Разрушенные материалы затем проходят через серию рассевов, мокрых классификаторов и фильтров для получения отдельных фракций, которые содержат металлические компоненты, оксид-сульфатную свинцовую пасту, полипропилен, неподдающийся регенерации пластик, резина и разбавленная серная кислота [26]. Некоторые процессы используют вторую стадию измельчения перед конечной обработкой фракции пластиков. Полипропилен возвращается на сколько это возможно в широком диапазоне применения.

Аккумуляторная кислота содержит от 10 % до 15 % серной кислоты и примеси. Возможность ее применения зависит от ситуации в регионе и различные возможности для использования содержащейся серы в материалах аккумуляторных батарей:

- щелочное выщелачивание с использованием соли или раствора гидроокиси щелочного металла для удаления сульфатов со вторичных материалов перед плавкой;
- десульфаризация загружаемых материалов;
- связывание серы в расплаве, используя добавки;
- обработка содержащего SO_2 газового потока известью или инжекции бикарбоната натрия;
- щелочной или известковый скрубер после очистки пыли;
- производство серной кислоты;

Плавка вторичного свинца может быть осуществлена в 4 основных типах печей:

- шахтные печи;
- вращающиеся печи;

- отражательные печи;

- электропечи.

В шахтной печи (около 15 % вторичного свинца производится в Евросоюзе), шихта заполняет верхнюю часть печи, в нижней части печи обогащенный кислородом воздух вдувается внутрь, чтобы зажечь кокс и расплавить шихтовые материалы. Воздух инжектируется в нижнюю часть печи и образующиеся потоки газа поступают в верхнюю часть печи, проходя через материал загруженный сверху. Сера от батарейной пасты (сульфат свинца) в основном (более 90 %) поглощается железным штейном, оставшаяся сера в печи (менее 10 % от первоначального объема) отходит из печи в виде SO_2 газа. Отходящие газы, содержащие непрореагировавшие углеводороды и остаточные CO обрабатываются в камере дожигания с последующей очисткой сухой известью и щелочной водой. Там, где это применимо может быть использовано тепло отходящих газов.

Вращающиеся, (наиболее распространенные печи до сих пор), качающиеся-вращающиеся и отражательные (наиболее распространенная печь в США и также используемая в Евросоюзе) печи могут использовать сжигание газа или мазута с обогащенным кислородом в различных вариантах. Во вращающихся печах плавка обычно осуществляется порционно, шлак и металл сливаются отдельно и партия шлака обрабатываются для извлечения большего свинца и для производства шлака постоянного состава. Большая часть серы из шихты переходит в шлак. Шлак может включать: содово-сульфидно-железное соединение с небольшим количеством свинца и других металлов или силикатный шлак, который более приемлем для утилизации. В наклоняющихся вращающихся печах плавка также осуществляется порционно. Но шлак и металл могут быть успешно отделены после охлаждения. Сера также успешно переходит в шлак и может быть на 40 % — 80 % эффективнее, чем во вращающихся печах (обе печи используют десульфаризированную пасту). В отражательных печах плавка непрерывна, спек и металл удаляются отдельно. Спек расплавляется (обычно во вращающейся печи для производства силикатного шлака), поток отходящего газа из отражательной печи содержит SO2, который взаимодействует с известью с получением гипса. Печи, описанные выше для плавки первичного сырья, упомянуты здесь, так как они могут быть использованы для плавки вторичных материалов.

В процессе Ausmelt/Изасмелт серосодержащая паста и восстановитель непрерывно подаются в печь и черновой свинец сливается периодически. Когда ковш полностью заполняется шлаком восстанавливающий агент и флюсы добавляются для про-

изводства высокосурьмянистого черного металла и отвального шлака [7], [24]. Шлак может быть также восстановлен в отдельной печи.

В QSL-процессе некоторые компоненты аккумуляторных батарей, такие как паста перерабатываются вместе с другими вторичными материалами (дроссы, шламы, отходы выщелачивания, пыли и другие) [22].

2.4.6.2 Извлечение свинца из отходов

Металлический лом свинца может быть различной формы. Это может быть загрязненные пластический материала или битум, может быть сплавлен с другими элементами, в частности оловом, сурьмой и серебром. Чистый скрап плавится в специально конструированных котлах, которые нагреваются косвенно мазутом или газом. Скрап загружается из бункера, расположенного над котлом. Дросс и твердый отход снимаются с поверхности металлического расплава и посредством сита сепарируются на тонкие крупные фракции. Дросс представляет собой мелкую фракцию и возвращается как неметаллический отход. Твердый отход представляет из себя в основном металл с более высокой температурой плавления чем свинец и перерабатывается в другом месте. Остатки в основном неметаллического состава, но часто смешанные со скрапом металлического свинца плавятся с флюсами во вращающейся или шахтной печах. Свинец или сплавы свинца, полученные из скрапа или используемый процесс рафинирования остатков представлены ниже.

2.4.6.3 Извлечение свинца и олова из остатков и пылей медной плавки

Следующие методы применяются для извлечения свинца и олова в процессе вторичных медных плавках.

Использование второй восстановительной стадии. Это практикуется на одном заводе вторичной медной плавки [27] в которых свинец и олово восстанавливается с остальными скрапом или оловянными банками в TBRC. Добавляются свинец и оловянный скрап, шлак и остатки и производится свинцово-оловянный сплав. Сплав проходит через обработку в качающемся ковше для удаления остатков меди, никеля и кремния и обезмеженный сплав затем обрабатывается в системе трехстадийной вакуумной дистилляции для разделения свинца и олова. Олово рафинируется посредством кристаллизации перед второй стадии вакуумной дистилляции.

Использование газовой пыли из конвертера плавки вторичной меди (иногда также шахтной печи) как составляющие шихты. В восстановительных условиях цинк уле-

тучивается и извлекается, как окись, в то же время свинец и олово получают в форме сплава.

Использование печной технологии получения оловянно-свинцового сплава в многоступенчатом процессе восстановления для производстве черной меди оловянно-свинцового сплава и железа силикатного шлака из KRS или TBRC конвертерного шлака [16]. Также, как расплавленный конвертерный шлак, другие полупродукты местного производства и от третьих партий и вторичных материалов используется в качестве исходных материалов. Материалы или добавки могут загружаться в течение всего процесса. Состав шлака контролируется в определенных пределах, чтобы получить товарный продукт. После заключительной стадии — грануляции шлак может быть продан. Черная медь возвращается в печь KRS или TBRC. Отходящие газы от плавки и вторичные за напыльником отправляются в фильтр-систему. Рафинирование оловянно-свинцовых сплавов включает следующие шаги:

- сегрегацию и удаление дроссов (удаление меди и никеля);

- удаление остатков меди, цинка и мышьяка, добавлением серы, хлорида аммония и алюминия.

Использование качающейся вращающейся печи для извлечения свинца из пыли первичной медной плавки. Потоки пыли из печей медной плавки поступают в сухую и мокрую системы пылеулавливания. С карбонатом соды (флюс) и если необходимо (коксом) смешиваются в необходимой пропорции и герметично затариваются и транспортируются в контейнер, находящийся над печью. Железный скрап имеет важное значение для процесса и он хранится в отдельном контейнере. Загрузка печи осуществляется с помощью специального загрузочного устройства и начинается процесс плавки. Сырой свинец разливается в мульды для последующего рафинирования. Отходящий газ после обезпылевания в мешочном фильтре транспортируется в установку (полусухой) десульфуризации, в которой известковое молоко (водная суспензия мелких частиц гидроокиси кальция) распыляется. Продукт десульфуразции собирается в конечном мешочном фильтре и утилизируется или возвращается в печь медной плавки как флюс. Свинцовый шлак, полученный при плавке свинецсодержащей пыли от медной плавки возвращается на установку производства меди, где он добавляется в шахтные печи вместе с брикетированным медным концентратом.

Использование электропечей для комплексной переработку вторичных материалов, таких как содержащих свинец/медь, а именно пыли, дроссы, шлаки, шламы, скрап медного сплава, низкосортный штейн, свинец/медные концентраты и другие свинцово-медные загружаемые материалы. Печь работает в режиме компании. В зависимости от

исходного материала, черновой свинец, медно-свинцовый штейн или медно-свинцовый шпейзы отделяются от шлака. Восстановительные реагенты состоят из железа, угля и кокса. Мелкие и материалы типа шламов гранулируются, чтобы предотвратить пылевынос, затем сушатся горячим воздухом до остаточной содержания влаги менее 2 % — 3 % на конвейерной сушилке или вакуумной. Сырье подают на верхнюю часть ванны, в которой происходят реакции, в результате которых получается металл и шлак, который периодически выпускается. Пыль из газа собирается и из нее восстанавливается цинк. Сырой черновой цинк в последующем рафинируется пирометаллургическим способом.

2.4.6.4 Извлечение олова из стального скрапа

Олово может быть извлечено из стального скрапа, либо электролитически или химическим выщелачиванием с использованием каустической соды или нитрида натрия (Hatch Associates Ltd 1993). В последнем случае извлекается аммиак (0,048 кг на кг олова). Олово растворяется и затем извлекается электролизом, в течение которого олово удаляется с катодов путем погружения их в расплав олова. Производятся слитки или оловянный порошок и затем могут быть использованы для производства ряда сплавов и покрытий. Олово выплавляют в котлах, аналогичных используемых для производства свинца и производят сплавы из него. Скрап олова также извлекается процессами плавки. Наиболее распространенными сплавами являются припои, и они включают свинец, как легирующий материал. Используют также другие печи, но температурный контроль достаточно сложный.

2.4.6.5 Извлечение свинца, олова и других металлов из вторичного сырья и отходов

Свинец и другие металлы могут быть извлечены из вторичных материалов и отходов, таких как остатки выщелачивания от плавки свинца, дроссы от рафинирования свинца, штейны, шлаки, шламы и пыли. Дополнительные составляющие могут состоять из комплексных первичных материалов (например, свинцово-медные концентраты) и отслуживших срок эксплуатации материалов (электронный лом). Это приводите к сложной технологической схеме, в которой не только свинец, но также другие металлы, такие как, медь, никель, олово, сурьма, драгоценные металлы, селен и индий могут быть извлечены. Расчетная смесь этих материалов подается в окислительный плавильный агрегат, такой как ISASMELT, в котором медьсодержащая драгоценные металлы отделяется от остальных металлов, которые окисляются и переходят в шлаки. Этот шлак затем восстанавливается (например, в шахтной печи) и загрязненный чер-

новой свинец получает вместе с обедненным шлаком. Черновой свинец направляется на дальнейшее рафинирование, в котором олово, сурьма, мышьяк, висмут и драгоценные металлы концентрируются в отдельные продукты. Технологические газы из окислительной печи содержат более высокие содержание SO_2. Газы направляются на сернокислотный завод после обеспылевания и сушки.

Извлечение свинца из богатых шлаков целесообразно осуществлять фьюмингованием, используя для улучшения экономических показателей этого процесса заливку расплавленного шлака и подачу в печь некондиционного угля в качестве части необходимого топлива и восстановителя (рисунок 2.20). Для осуществления использования дешевого топлива и создания необходимых условий дожигания горючих компонентов в подсводовом пространстве разработана и запатентована возгоночная печь оригинальной конструкции.

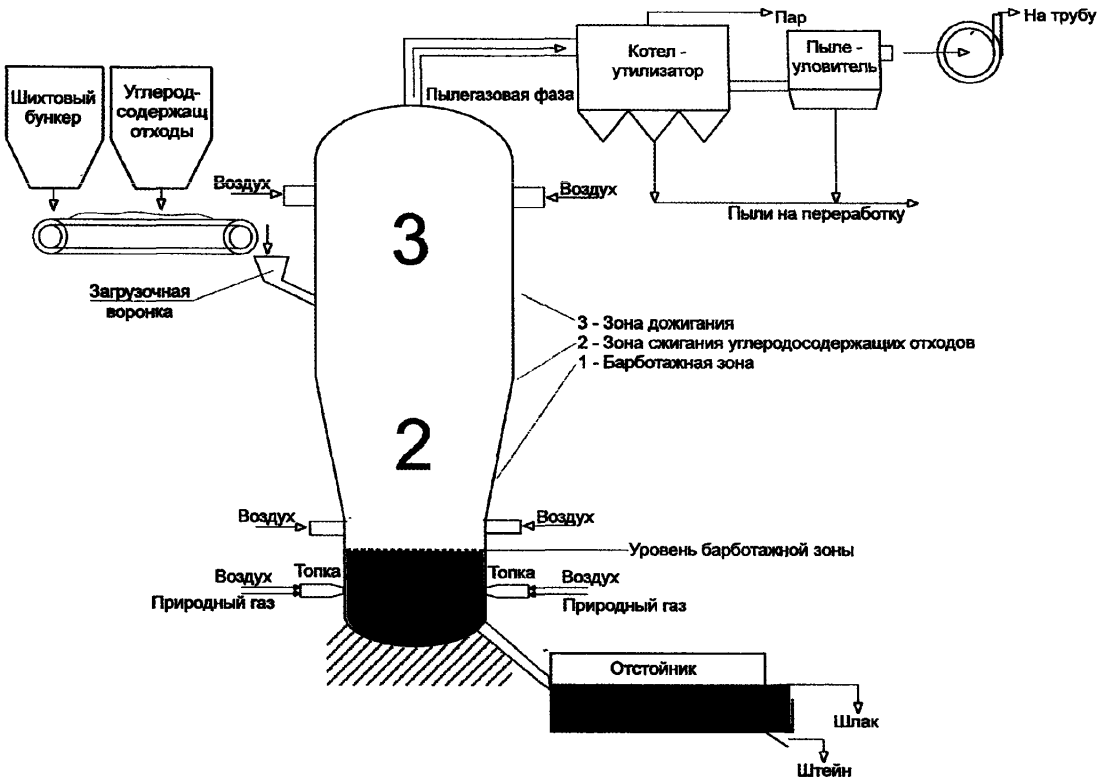


Рисунок 2.28 — Схема установки фьюмингования богатых свинецсодержащих шлаков (расплавленных или твердых)

2.4.6.6 Извлечение свинца из вторичного сырья и отходов по комбинированной технологии

Технологические процессы, применяемые на производстве по переработке вторичного свинца, можно разделить на два основных процесса: гидрометаллургический и пирометаллургический.

Технология и оборудование для проведения гидрометаллургических процессов предполагают переработку отработанных свинцовых аккумуляторов, содержащих электролит или гель, включающую дробление, сепарацию, сгущение, осветление, гидравлическую классификацию, десульфатацию, фильтрацию с получением содержащих свинец промпродуктов (дробленых клемм, решеток и обезвоженного кека), легкой и тяжелой органики и товарного сухого сульфата натрия (высшего сорта).

Крошка вторичного полипропилена благодаря высокой степени отмывки практически не содержит свинца, а также других загрязняющих веществ и пользуется спросом у производителей полипропилена.

Сырьём для пирометаллургического передела являются продукты гидрометаллургического передела (металлическая фракция и обессеренная паста), а также сырье поставщиков (черновые сплавы, кабельная оболочка, разделанный лом и др. содержащее свинец промпродукты).

Металлическая фракция и обессеренная паста переплавляются во вращающихся коротко-барабанных печах с получением черновых «мягких» и сурьмяных сплавов. Печи оборудованы люками, через которые происходит загрузка шихты и выпуск чернового свинца в установленные на передвижные тележки ковши. Печи полностью закрыты колпаками, которые соединены с рукавными фильтрами.

Черновые сплавы собственного производства и от поставщиков подвергаются рафинированию с целью получения марочного свинца и сплавов на основе свинца по согласованию с потребителями.

Управление технологическими процессами максимально автоматизировано и компьютеризировано. Системы аварийных защит не позволяют обслуживающему персоналу выполнить неправильные операции. Весь технологический процесс наглядно представлен на многочисленных мониторах.

Территория завода выполнена под уклоном – это позволяет все ливнестоки, воду от мытья колес выезжающего автотранспорта, воду от увлажнения и мытья территории спецавтотранспортом собирать в коллектор и направлять на свои очистные сооружения, очищенная вода с которых возвращается в гидрометаллургический передел.

2.4.6.7 Гидрометаллургические способы переработки отработавших аккумуляторных батарей

Необходимость повышения экономической эффективности вторичного производства свинца и удовлетворения возрастающих требований к защите окружающей среды от выброса вредных веществ привела к разработке и постепенному внедрению в существующее пирометаллургическое производство сначала отдельных гидрометаллургических процессов и установок.

Первой по срокам внедрения и наиболее удачной внедренной разработкой с использованием гидрометаллургической технологии была технология разделки дробленых отработавших аккумуляторных батарей. Затем в производство была внедрена технология десульфуризации пасты растворами кальцинированной или каустической соды. Подробное описание этих процессов приведено в разделе 3.

Разработана и внедрена технология жидкостной экстракции железа из отработавшего электролита с подкреплением кислотой и возвратом очищенного электролита на заливку новых аккумуляторных батарей, а также электрохимическая технология очистки растворов орошения скруббера от селена.

Разработана также технология производства различных соединений свинца непосредственно из пасты аккумуляторных батарей без промежуточной стадии получения и рафинирования металлического свинца.

Длительное время проводилась работа по созданию гидрометаллургической технологии переработки свинецсодержащих фракций от разделки отработавших аккумуляторных батарей, исключающей высокотемпературные процессы, образование возгонов и шлаков. К настоящему времени разработаны два варианта технологии переработки свинецсодержащих фракций:

- комбинированная технология, включающая низкотемпературную пирометаллургическую переплавку металлической фракции, гидрометаллургическую технологию десульфуризации пасты с последующей гидрометаллургической же переработкой десульфуризованной пасты и получением металлического свинца из раствора электролизом;

- полностью гидрометаллургическая технология переработки свинецсодержащих фракций с получением металлического свинца из раствора электролизом и последующей переплавкой, окончательным рафинированием и разливкой катодного свинца существующими низкотемпературными пирометаллургическими способами.

2.4.6.7.1 Очистка электролита отработавших аккумуляторных батарей от примесей

Одним из продуктов разделки отработавших аккумуляторных батарей является электролит — раствор серной кислоты с плотностью 1,05–1,15 г/см^3. Обычно этот раствор нейтрализуют известью с получением отвального гипса или содой с последующей очисткой, выпариванием раствора и получением кристаллического сульфата натрия.

Отработавший электролит после подкрепления крепкой серной кислотой можно было бы использовать для заливки в новые аккумуляторные батареи. Однако в процессе эксплуатации и разделки аккумуляторных батарей в нем снижается концентрация кислоты и накапливаются примеси, снижающие эффективность работы новых аккумуляторных батарей. Основной из них является железо.

Компания East Penn Manufacturing Inc (США) разработала технологию очистки электролита от железа с помощью раствора жидкого ионообменника в органическом растворителе. Технология включает непрерывную противоточную жидкостную экстракцию и реэкстракцию железа в экстракторах типа смеситель-отстойник. Реэкстракцию железа из органической фазы проводят более концентрированным раствором серной кислоты (35 % — 38 %). Для удаления остатков экстрагента очищенный раствор обрабатывают активированным углем, а затем подкрепляют серной кислотой и заливают в новые аккумуляторные батареи.

Экстрагент состоит из смеси реагента (30 об. %) и растворителя, не имеющего запаха (70 об. %). Реагентом является смесь замещенного 8-гидроксихинолина (Kelex-100), ди-2-этилгексил-фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и тридеканола.

В органическую фазу переходит только Fe^{3+}, а для извлечения всего железа ионы Fe^{2+} необходимо перед экстракцией окислять путем продувки воздуха через электролит.

Реэкстракт (35 % — 38 % H_2SO_4) используют на реэкстракции несколько раз. Конечный выход его не превышает 10 % от исходного раствора. Рекомендуется 5 стадий экстракции и 3 стадии реэкстракции. Концентрация железа в очищенном растворе не превышает 15 ppm (1 ppm равен 0,0001 %).

Для исключения образования третьей фазы при экстракции и улучшения расслаивания фаз исходный раствор необходимо фильтровать.

Экстрагент устойчив в течение нескольких лет. Содержание органики в очищенной кислоте составляет от 50 до 100 ppm, что свидетельствует о ее незначительных

потерях. Пропускание очищенного раствора через колонку с активированным углем снижает содержание органики до 30 ppm и менее.

Установлено, что восстановление Fe^{3+} в реэкстракте до Fe^{2+} существенно увеличивает емкость реэкстрагента по железу (до 2–3 г/л). Восстановление проводят в электролизере с разделением катодного и анодного пространств анионообменной мембраной.

Нагрев до 30 °С повышает скорость разделения фаз. После 2 лет работы было замечено уменьшение экстракционной способности экстрагента. Установлено, что периодическая добавка Kelex-100 восстанавливает экстракционную способность до прежнего уровня. Установка находится в постоянной промышленной эксплуатации и с 1992 по 2000 г., на ней переработано более 30000 $м^3$ электролита.

Экстракционная очистка электролита исключает образование жидких и твердых отходов при переработке отработавшего электролита аккумуляторных батарей, уменьшает расход крепкой серной кислоты и деионизированной воды в производстве новых аккумуляторных батарей, исключает необходимость использования теплообменников для отвода тепла из раствора от смешения крепкой кислоты и воды при приготовлении нового электролита.

2.4.6.7.2 Очистка растворов орошения скрубберов от селена

На заводе компании East Penn Manufacturing Inc., США, в скруббере очищают отходящие газы отражательной печи и восстановительной шахтной печи. Раствор содержит сульфит, бисульфит и тиосульфат аммония, а также небольшие количества ионов металлов. В конечном итоге раствор отправляют на производство удобрений, но содержание таких примесей, как As, Ba, Cd, Cr, Hg, Se и Ag, должно соответствовать установленным нормам.

Содержание селена превышает установленную норму 1 ppm. Фактическое состояние ионов селена в растворе неизвестно, так как он может находиться в виде ионов разной валентности: в селенате (6+), в селените (4+) и в селениде (2-).

Было установлено, что эффективное снижение содержания селена до установленной нормы может быть достигнуто в электролизере с разделением катодного и анодного пространств анионообменной мембраной и разработана технология вывода его из электролита.

Предположительно, на электродах происходят следующие реакции:

- на катоде $Se^{6+} + 2e \rightarrow Se^{4+}$, $Se^{4+} + 4e \rightarrow Se$ (осадок);
- на аноде $Se^{2-} — 2e \rightarrow Se$ (осадок).

Конечное содержание селена в очищенном растворе — <1 ppm.

В промышленном электролизере раствор орошения скруббера поступает через отверстие в дне анодного отделения, а сливается сверху и поступает в 1 микронный полипропиленовый рукавный фильтр. Затем через дно он подается в катодное отделение и при выходе из его верхней части фильтруется второй раз. Для разделения катодного и анодного пространств были использованы рамы фильтр-пресса и анионоселективная мембрана. В качестве электродов используются прокатанные пластины из чистого свинца, и в каждое пространство загружается гранулированный графит.

Большое влияние на удаление селена оказывают следующие лимитирующие факторы процесса:

- температура раствора не должна превышать 65 °С;

- время пребывания раствора в электролизере зависит от содержания в нем селена и должно исходить из максимального его содержания;

- в процессе очистки раствора на гранулированном графите происходит осаждение твердых веществ и поэтому необходимо увеличивать напор насоса, что может привести к повреждению мембран;

- электроды покрываются осажденным материалом и их необходимо чистить. Мембраны со временем загрязняются и их необходимо заменять.

На заводе East Penn Manufacturing перерабатывают 30 л раствора в минуту. Расход тока составляет около 600 А при напряжении 12 В.

Кроме уменьшения содержания селена, при переработке раствора в электролизерах есть несколько сопутствующих положительных эффектов:

- выходящий раствор очень чистый, прозрачный;

- перед вводом в электролизер в сборном баке образуются кристаллы солей, но после электролизера кристаллы не образуются и не создают трудностей в циркуляционной цепочке;

- процесс идет в непрерывном режиме.

Затраты на электролизер незначительны.

Продолжается работа по совершенствованию конструкции электролизеров, подбору мембранных материалов и других материалов для электродов.

Ожидается, что с увеличением количества новых аккумуляторных батарей с решетками из сплава, модифицированного селеном, проблема очистки растворов газоочистных сооружений от селена будет приобретать все большее значение.

2.4.6.7.3 Технология получения химических соединений свинца из отработавших аккумуляторных батарей

Одной из крупных областей потребления свинца (кроме производства аккумуляторных батарей) является производство его химических соединений, используемых при получении специальных стекол (электровакуумных, электротехнических, оптических, антирадиационных и пр.), хрусталя, красок (свинцовых и свинцово-молибденовых кронов, антикоррозионных красок на основе сурика и пр.), пластмасс (стабилизаторов поливинилхлоридных пластикатов).

В настоящее время химические соединения свинца производят из его оксида (глета), который получают окислением расплавленного марочного металлического свинца, что требует существенных затрат на исходный металл и не всегда обеспечивает высокое качество изделий из-за присутствия в глете небольшого количества металлического свинца.

Разработана гидрометаллургическая технология получения соединений свинца из промпродуктов переработки отработавших аккумуляторных батарей, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.21. В качестве исходного сырья могут быть использованы сульфат-оксидная фракция от разделки аккумуляторных батарей (паста) и пыли (в т. ч. хлорсодержащие) от ее переработки в печах различного типа.

Технология переработки этих промпродуктов включает следующие основные гидрометаллургические операции:

- десульфуризация (обесхлоривание) пасты кальцинированной содой;
- упарка растворов после десульфуризации (обесхлоривания) с получением товарных солей (сульфата или хлорида натрия), не содержащих свинца;
- выщелачивание карбонатного кека азотной кислотой (HNO_3);
- упарка раствора нитрата свинца;
- кристаллизация нитрата свинца;
- сушка нитрата свинца;
- осаждение трехосновного сульфата свинца или силиката свинца из раствора нитрата свинца.

Возможна комбинированная технология переработки, включающая пирометаллургическую переработку нитрата свинца с получением глета и силиката свинца (фритты) высокого качества и с заданными свойствами.

По сравнению с существующей технологией получения соединений свинца из марочного металла гидрометаллургическая технология получения их из промпродуктов переработки аккумуляторных батарей позволяет:

- исключить пирометаллургические переделы получения и рафинирования металлического свинца, используемого для производства химических соединений, и связанные с ними затраты на производство металлического свинца и защиту окружающей среды от выброса вредных веществ;

- снизить энергоемкость производства химических соединений свинца;

- повысить качество готовой конечной продукции за счет отсутствия в ней примеси металлического свинца;

- повысить прямое извлечение свинца в готовую продукцию.

Гидрометаллургическая технология проверена в полупромышленных условиях, полученные партии химических соединений свинца прошли испытания у потребителей и получили подтверждение их высокого качества. Технико-экономические расчеты показали высокую экономическую эффективность этой технологии.

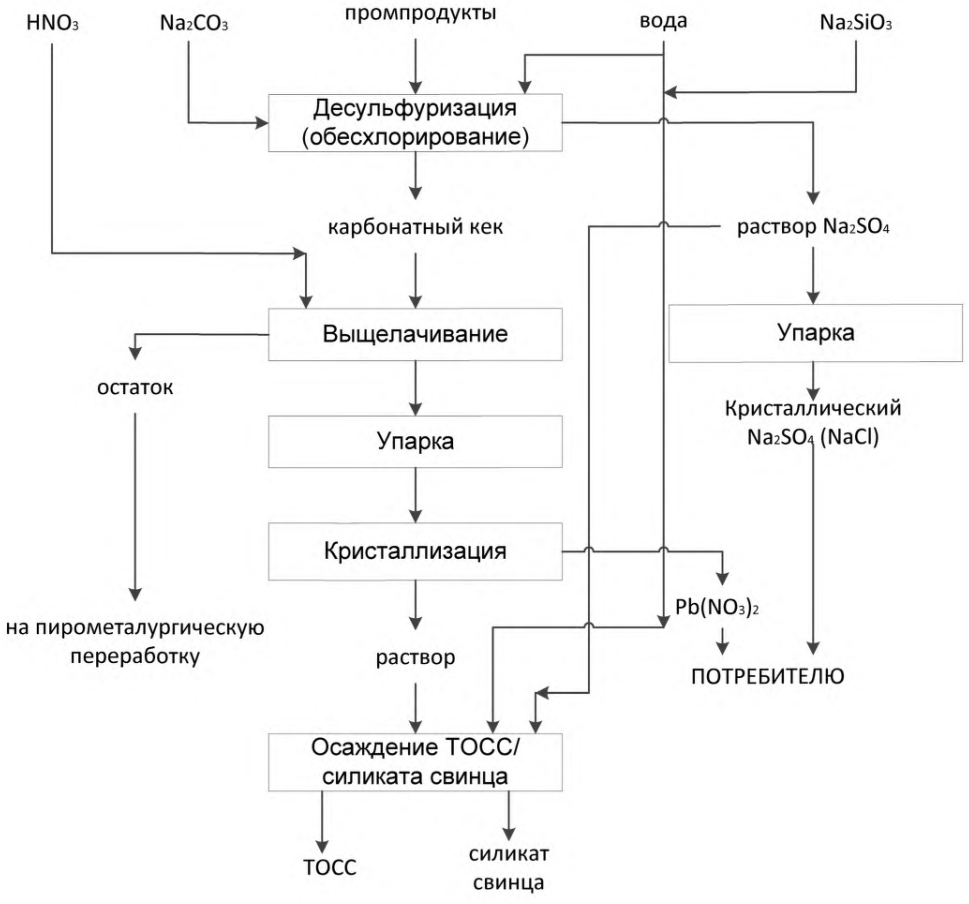


Рисунок 2.29 — Принципиальная технологическая схема получения химических соединений свинца из промпродуктов переработки батарей трехосновный сульфат свинца (ТОСС)

2.4.6.7.4 Технология производства свинца из продуктов разделки отработавших аккумуляторных батарей

Параллельно с совершенствованием пирометаллургических способов переработки отработавших аккумуляторных батарей в различных странах в течение длительного времени проводились исследования по разработке гидрометаллургической технологии извлечения свинца из аккумуляторных батарей. Разработаны технология, специальное оборудование, проведены их испытания в полупромышленных условиях, но по разным причинам в производство они еще не внедрены.

Каждая из разработанных технологий имеет свои особенности, но практически все они включают следующие основные операции:

- дробление и разделение аккумуляторных батарей на фракции;
- превращение нерастворимых соединений свинца в растворимые, в т. ч. восстановление PbO_2;
- выщелачивание свинца из растворимых соединений оборотным электролитом;
- очистка растворов свинца от примесей;
- электролитическое извлечение свинца из раствора;
- плавка и разливка катодного свинца;
- переработка остатков выщелачивания.

Часть этих операций, например, механизированная технология дробления аккумуляторных батарей, разделения их на фракции, десульфуризации пасты успешно используется в промышленности и существенных проблем не вызывает.

2.4.6.7.4.1 Извлечение свинца в раствор и очистка растворов от примесей

Наиболее интересные способы и краткая характеристика процессов гидрометаллургической переработки свинецсодержащих фракций от разделки аккумуляторных батарей приведены в таблице 2.7, где они расположены в порядке появления информации о них.

Значительные трудности были преодолены при разработке технологии перевода содержащихся в пасте нерастворимых соединений свинца (в основном $PbSO_4$, PbO_2) в растворимые ($PbCO_3$ или PbO). В 1980-х годах сульфат свинца переводили в растворимые карбонаты или оксид свинца путем десульфуризации пасты растворами карбонатов или гидроксидов щелочных металлов или аммония. Затем эти соединения растворяли в растворах различного состава, полученные растворы с высоким содержанием свинца очищали от примесей и направляли на его электрохимическое извлечение в электролизерах различной конструкции. В 1990-х годах появились другие способы перевода свинца из $PbSO_4$ в раствор или даже прямого электрохимического разложения его в электролизерах.

Трудности вызвало также превращение PbO_2 в растворимые формы или хотя бы в сульфат свинца. В результате исследований было разработано несколько способов его разложения (как термических, так и гидрометаллургических).

Таблица 2.12 — Способы гидрометаллургической переработки свинецсодержащих фракций от разделки аккумуляторных батарей

Наименование технологии	Реагенты для десульфуризации	Способ восстановления PbO_2	Раствор для выщелачивания	Примечание
RSR Process	карбонаты шелочных металлов и NH_4^+	добавка сульфита или бисульфита этих металлов	H_2SiF_6 илиHBF_4 с добавкой H_3BO_3	
Bureau of Mines Process	карбонаты щелочных металлов и NH_4^+	выщелачивание в H_2SiF_6 с добавкойPb порошка		Большой расход Pb порошка
Ginatta Process	–	–	электроразложение вHBF_4	
Engitec CX-EW	Na_2CO_3 или NaOH	выщелачивание в HBF_4 с добавкойPb порошка или H_2O_2		Большой расход Pb порошка
$PbSO_4$ Slurry Process	–	добавка SO_2 или Na_2SO_3 к остатку от электроразложения	электроразложение $PbSO_4$ в растворе $Na_2SO_4 + H_2SO_4$	
PLACID Process	–	выщелачивание в HCl + NaCl с восстановлением PbO_2 Pb порошком, цементацией примесей, кристаллизацией $PbCl_2$ и растворением его в HCl		Большой расход Pb порошка
AAS Process	–	выщелачивают в растворе $(NH_4)_2SO_4 + NH_4OH$ (AAS *), затем остаток разлагают в H_2SO_4 (>50 %) при t > 80 °C с возвратом $PbSO_4$ на выщелачивание		
CX-EWS + FLUBOR® Process	сульфидизацию свинца и восстановление PbO_2 проводят с помощью Na_2S		PbS выщелачивают в растворе $Fe(BF_4)_3$	
THIOPAQ® + FLUBOR® Process	–	бактериальное восстановление PbO_2 и сульфидизация	PbS выщелачивают в растворе $Fe(BF_4)_3$	
* AAS — аммиачно-аммонийный сульфат.				

1) Термическое разложение до PbO при нагреве пасты до температуры 290 °С по реакции:

$$PbO_2 \rightarrow PbO + ½O_2,$$

2) Добавка диоксида серы, сульфитов или бисульфитов щелочных металлов при десульфуризации пасты растворами карбонатов или гидроксидов.

3) Введение тонкого свинцового порошка в растворы кислот при выщелачивании карбоната свинца.

4) Добавка H_2O_2 при выщелачивании в HBF_4.

5) Сначала в раствор переводят $PbSO_4$, а остаток с PbO_2 обрабатывают крепкой H_2SO_4 (более 50 %) при температуре выше 80 °С, образующийся $PbSO_4$ возвращают на выщелачивание.

6) К остатку после электрохимического разложения $PbSO_4$ добавляют SO_2 или Na_2SO_3 и вновь полученный $PbSO_4$ направляют на электрохимическое разложение.

7) Сульфидизация свинца в пасте.

После приведения свинца к одной валентности (2+) и перевода в растворимые формы проводят его выщелачивание. Если свинец переведен в карбонаты или оксид, их выщелачивают соответствующей кислотой по обычным реакциям нейтрализации или разлагают электрохимическими способами с получением на катоде свинца, на аноде — кислорода.

Если свинец переведен в PbS по реакциям:

в т. ч. с помощью бактерий,

перевод его в раствор проводят по реакциям окисления:

Аналогично можно перевести в раствор свинец и из металлической фракции.

Сера из $PbSO_4$, при гидрометаллургической технологии переработки пасты может быть переведена в безводный кристаллический сульфат натрия Na_2SO_4 либо в элементную серу S^o и не будет загрязнять окружающую среду, как при пирометаллургической переработке.

Элементная сера может быть получена разными способами.

Сульфат натрия при температуре 900 °С переводят в сульфид натрия по давно используемой в промышленности реакции:

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2,$$

полученный сульфид натрия можно использовать для сульфидизации следующей порции пасты по реакциям или для получения чистой серы из остатка от выщелачивания PbS. Для этого серу по реакции:

$$Na_2S + n\ S^o \rightarrow Na_2S_{n+1},$$

переводят в полисульфиды натрия и после отделения нерастворимого остатка к раствору полисульфидов натрия добавляют H_2SO_4. По реакции:

$$Na_2S_{n+1} + ½\ H_2SO_4 \rightarrow ½\ Na_2SO_4 + NaHS + n\ S^o,$$

сера выпадает в осадок, отфильтровывается и после промывки и переплавки может может быть товарным продуктом. Раствор возвращается на сульфидизацию свинца в пасте.

Для получения чистой серы предлагается использовать органический растворитель — перхлорэтилен. Растворимость серы в нем зависит от температуры: при нагреве до 60 °С сера растворяется, а при охлаждении до 20 °С из него выпадают желтые кристаллы серы.

Предложен и другой путь использования части элементной серы. Ее растворяют в растворе извести по реакции:

$$S^o + 3\ Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ CaS + CaS_2O_3 + 3\ H_2O,$$

и раствор сульфида и тиосульфата кальция добавляют к раствору Na_2SO_4. Полученный по реакции:

$$CaS + CaS_2O_3 + Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + Na_2S + Na_2S_2O_3,$$

раствор после отделения гипса может быть использован для сульфидизации свинца в пасте. Образующийся тиосульфат натрия также участвует в сульфидизации по реакции и реакциям:

$$PbSO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow PbS + Na_2SO_4 + H_2SO_4,$$

$$PbO + Na_2S_2O_3 \rightarrow PbS + Na_2SO_4.$$

Затем при окислительном выщелачивании PbS в электролите по реакциям снова получается элементная сера. Единственным используемым в процессе реагентом является недорогая известь.

2.4.6.7.4.2 Электрохимическое восстановление свинца из раствора

Растворы $PbSiF_6$, $Pb(BF_4)_2$ или $PbCl_2$ подают в катодное отделение электролизера, отделяемое от анодного диафрагмой или ионообменной мембраной.

Независимо от состава электролита на катоде происходит следующая реакция:

$$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb^0.$$

Для получения компактных осадков в раствор добавляют поверхностно-активные вещества, иногда очень экзотичные. Например, в предлагается добавлять до 1 г/л Triton x-100 и фенолфталеин.

На аноде же в зависимости от состава электролита могут происходить следующие реакции:

$$H_2O - e^- \rightarrow O_2 + 4H^+,\ Pb^{2+} + 2H_2O - e^- \rightarrow PbO_2 + 4H^+.$$

Эта реакция является нежелательной, и в раствор вводят добавки, ингибирующие образование PbO_2 на аноде: фосфат- и арсенат-ионы, ионы Co^{2+}, пероксид водорода H_2O_2. Нужен строгий контроль за содержанием этих добавок в поступающем растворе.

При одновременном присутствии в растворе солей свинца и железа на аноде может происходить реакция:

$$Fe(BF_4)_2 + HFB_4 - e^- \rightarrow Fe(BF_4)_3 + H^+.$$

Стандартный потенциал этой реакции почти на 1 В меньше, чем у двух предыдущих анодных реакций, и на аноде не выделяется ни газообразный кислород, ни твердый диоксид свинца.

Характеристика некоторых опубликованных процессов электрохимического получения свинца приведена в таблице 2.7.

Из приведенных в ней данных видно, что выбор электролитов пока что невелик, и возможность реализации процесса будет определяться конструкцией электролизера и показателями его работы. В литературе (ссылки на нее приведены в таблицах 2.6. и 2.7) приводятся и другие детали этих процессов.

Большинство разработанных гидрометаллургических технологий не вышло за рамки полупромышленных испытаний. Единственным заводом, работавшим несколько лет по технологии Ginatta, был завод компании Elettrochimica Marco Ginatta в Santena, Турин, Италия, мощностью 4500 т свинца в год. Технология включала следующие основные операции:

- отрезание дна корпусов аккумуляторных батарей;
- электрохимическая десульфатация электродов в растворе H_2SO_4;
- растворение свинца из электродов в растворе HBF_4;
- электроосаждение чистого свинца на катоде из полученного борфторидного раствора;

- дробление корпусов после растворения электродов и разделения, разделение массивных металлических деталей и полипропилена;

- переплавка массивных металлических деталей в котлах с получением свинцово-сурьмянистого сплава.

Завод проработал несколько лет, но был закрыт из-за большого объема ручного труда по установке аккумуляторных батарей в электрические цепи, трудности дальнейшего укрупнения производства.

Таблица 2.13 — Характеристика процессов электроосаждения свинца из растворов от выщелачивания свинецсодержащих фракций аккумуляторных батарей

Наименова-ние технологии	Тип электролита	Концентрация, г/л		Ингибиторы осаждения PbO_2 на аноде	Поверхностноактивные вещества	Плотность тока на катоде, А/м^2	Материал анода	Тип осадка на катоде
		свинец	свободная кислота					
RSR Process	H_2SiF_6/HBF_4 и соли Pb	70–120	>50 + +H_3BO_3	As > 0,5 г/л в виде AsO_4^{3-}			PbO_2 на графите	плотн.
Bureau of Mines Process	H_2SiF_6 + $PbSiF_6$	>150		Фосфаты 1–2 г/л	0,05 г/л костного клея + 4 г/л лигнин-сульфоната	150–250	PbO_2 на Ti	плотн.
Ginatta Process	HBF_4 + соли Pb			Co>0,2 г/л		400	графит	плотн.
Engitec CX-EW	HBF_4 + соли Pb	100–120	100	H_2O_2	клей	350	PbO_2/Ta/Cu или Pt/Ta/Cu	плотн.
$PbSO_4$ Slurry Process	Na_2SO_4 + H_2SO_4, этилендиаминтетрауксусная кислота, нитри-лотриацетат, уксусная и щавелевая кислоты	анод и катод разделены анионообменной мембраной				Кипящий слой частиц под током		губка
PLACID Process	NaCl + $PbCl_2$ + HCl	анод и катод разделены катионообменной мембраной						губка
AAS Process	$(NH_4)_2SO_4$ + NH_4OH + + соли Pb							плотн.
CX-EWS + FLUBOR® и THIOPAQ® + FLUBOR® Processes	$Pb(BF_4)_2$ + $Fe(BF_4)_2$					300		плотн.

2.4.6.7.4.3 Технологии PLACID и PLINT

Технология PLACID включает следующие основные операции:

- хлоридное выщелачивание свинца из пасты при температуре 80 °С;
- очистку раствора от сульфат-иона известью и (или) раствором $CaCl_2$;
- очистку раствора от примесей цементацией на свинцовом порошке;
- электролитическое выделение свинца на катоде и кислорода на аноде с разделением катодного и анодного пространств электролизера ионообменной мембраной;
- промывку и брикетирование свинцовой губки с катода, плавку брикетов и разливку катодного свинца;
- очистку части раствора от примесей известью:с возвратом PbS на выщелачивание, а раствора $CaCl_2$ на стадию очистки основного раствора от сульфат-иона. Примеси выводятся с отвальными гидроксидными продуктами.

Принципиальная схема PLACID-процесса представлена на рисунке 2.22, принципиальная схема электролизера — на рисунке 2.23.

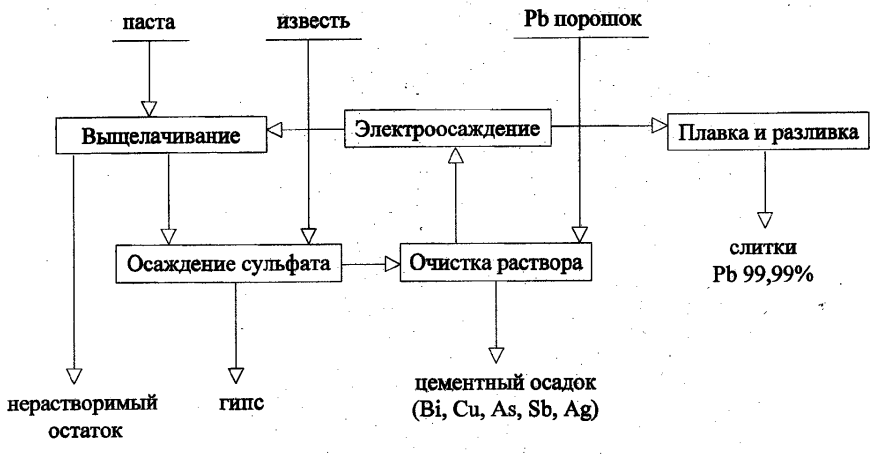


Рисунок 2.30 — Принципиальная схема PLACID-процесса

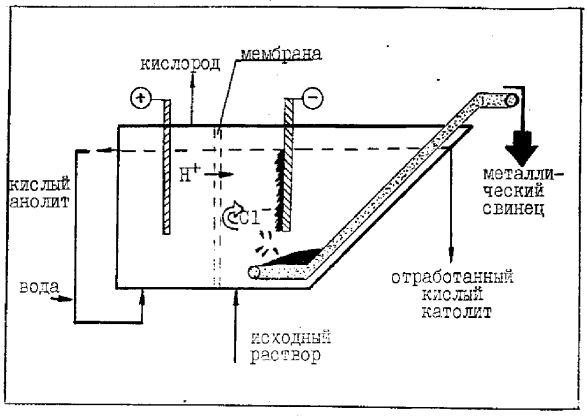


Рисунок 2.31 — Схема электроосадительной ванны PLACID.

Свинец осаждается в виде губки, которая отрывается от катода и падает на дно, откуда специальным транспортным устройством ее выгружают из электролизера. Ожидаемый расход электроэнергии составит 800 кВт·ч/т свинца. Расчеты показывают, что процесс электроосаждения более выгоден для крупных заводов.

Основные недостатки PLACID-процесса:

- свинец на катоде получается в виде губки, что приводит к его частичному окислению при промывке, брикетировании губки и переплавке брикетов, увеличению количества оборотных съемов при плавке;

- большой расход свинцового порошка на восстановление PbO_2 при выщелачивании пасты: учитывая, что почти половина свинца в пасте находится в виде PbO_2, каждый раз в раствор возвращается то же количество свинца из свинцового порошка, на получение которого электроэнергия уже была израсходована, т. е. расход электроэнергии превышает теоретический почти в полтора раза;

- в осадке гипса после очистки раствора от сульфат-иона содержание свинца составляет от 1 % до 3 %, т. е. с осадком теряется часть свинца, и на захоронение такого гипса потребуются дополнительные затраты (то же относится к нерастворимому остатку от выщелачивания пасты).

Одним из вариантов совершенствования PLACID-процесса является PLINT-процесс, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.24. От PLACID-процесса PLINT-процесс отличается тем, что вместо электроосаждения свинца на катоде свинец из очищенного электролита осаждают известью, раствор

направляют на выщелачивание пасты, осадок — на восстановление свинца твердым углеродом при более низкой, чем обычно, температуре с получением свинца 99,99 %.

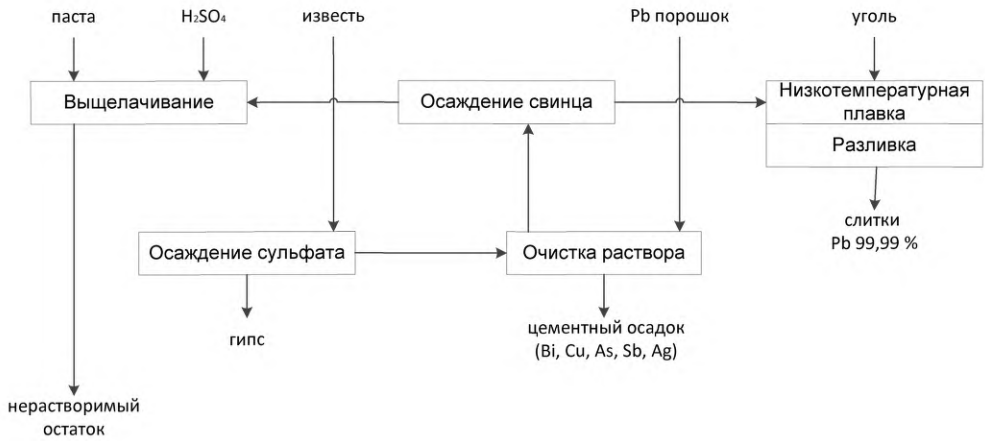


Рисунок 2.32 — Принципиальная схема PLINT-процесса

2.4.6.7.4.4 CX-EW-процесс и его совершенствование

Разработкой и совершенствованием гидрометаллургической технологии переработки свинецсодержащих фракций от разделки аккумуляторных батарей уже более 30 лет занимаются итальянские компании группы Engitec.

Первоначально была предложена технология CX-EW, включавшая следующие основные операции:

- разделка аккумуляторных батарей;

- низкотемпературная (400 °C — 450 °C) переплавка металлической фракции с получением слитков сурьмянистого сплава;

- десульфуризация пасты с помощью Na_2CO_3 или NaOH с получением кристаллического сульфата натрия упаркой его раствора;

- выщелачивание десульфуризованной пасты в оборотном электролите, содержащем HBF_4 и $Pb(BF4)_2$ с восстановлением PbO_2 по реакциям;

- электроосаждение свинца из богатого по свинцу электролита с получением чистого свинца на катоде и кислорода на аноде;

- переплавка катодного свинца и разливка в слитки.

Основными недостатками этого процесса, три первых операции которого успешно внедрены на многих заводах мира, являются:

- большой расход реагентов на десульфуризацию сульфата свинца;

- большой расход реагентов на восстановление диоксида свинца;

- высокая стоимость нерастворимых анодов;

- повышенные энергозатраты на выделение кислорода на аноде из-за высокого потенциала его образования;

- необходимость применения реагентов-ингибиторов образования PbO_2 на аноде;

- повышенные энергозатраты на выпаривание воды при получении кристаллического сульфата натрия.

В результате дальнейших исследований на основе CX-EW-процесса была разработана новая технологии CX-EWS (или CX-EWS + FLUBOR®), принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.25.

Технология CX-EWS имеет следующие отличия от технологии CX-EW:

- операция десульфуризации пасты заменена операцией сульфидизации свинца сульфидом натрия по реакциям;

- предложено получать Na_2S растворением элементной серы в щелочном растворе или восстановлением кристаллического Na_2SO_4 твердым углеродом;

- предложено использовать FLUBOR®-процесс, т. е. проводить выщелачивание сульфида свинца раствором $Fe(BF_4)_3$ (анолитом) с получением элементной серы по реакции с последующим электроосаждением чистого свинца на катоде и регенерацией $Fe(BF_4)_3$ на аноде по реакции без выделения кислорода.

Сульфидизация свинца позволяет улучшить фильтруемость и отмывку сульфидного кека, а окисление $Fe(BF_4)_2$ на аноде позволяет уменьшить его потенциал (следовательно, и напряжение на ванне) почти на 1 в и полностью исключить образование кислорода и осаждение PbO_2 на аноде, так как не достигается потенциал их образования. Пропорционально уменьшается расход электроэнергии.

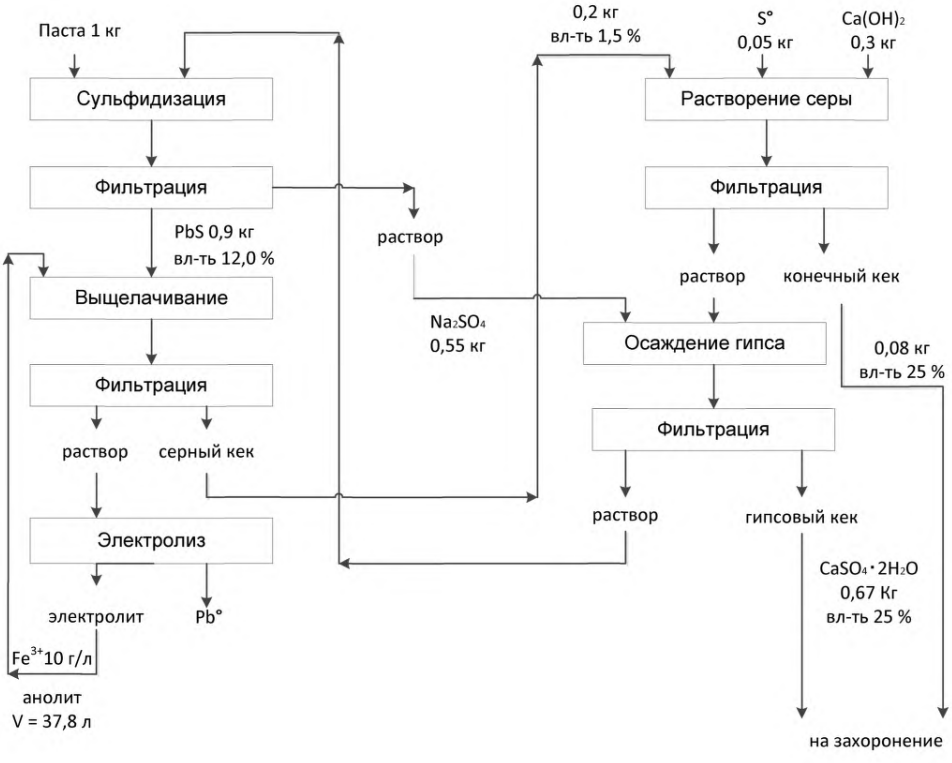


Рисунок 2.33 — Принципиальная схема СХ — EWS + FLUBOR®-процесса

Содержащаяся в пасте сера может быть переведена в товарный продукт — элементную серу.

Предложено также отдельно растворять некондиционные сурьмянистые сплавы в анолите, оставляя примеси в шламе, полученный раствор свинца подавать в катодное отделение и также получать на катоде чистый свинец, что позволяет исключить все операции рафинирования чернового свинца обычными пирометаллургическими способами.

Дальнейшей ступенью развития гидрометаллургической технологии переработки пасты стал процесс THIOPAQ® + FLUBOR®, принципиальная схема которого представлена на рисунке и который включает THIOPAQ®-процесс и FLUBOR®-процесс.

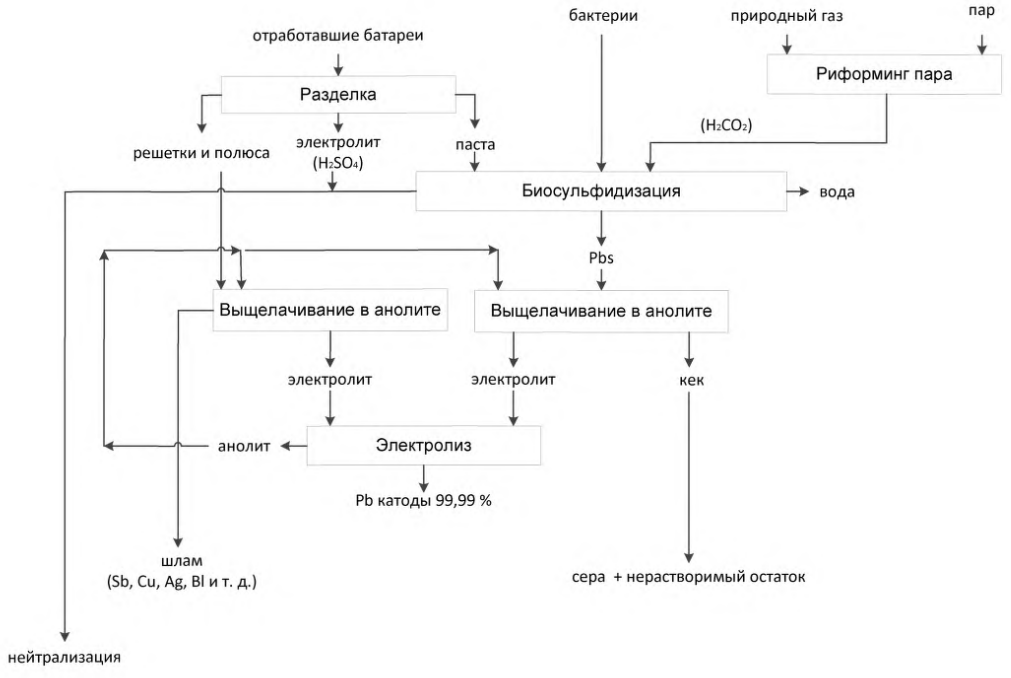


Рисунок 2.34 — Принципиальная схема THIOPAQ® + FLUBOR® — процесса.

По THIOPAQ®-процессу сульфат-ионы в твердой фазе (в недесульфуризованной пасте) восстанавливают методом биосульфидизации по реакциям с помощью анаэробных бактерий и газов, содержащих H_2 и CO_2, например, получаемых при высокотемпературной обработке смеси природного газа с парами воды. Эта технология позволяет исключить трудо- и энергоемкие операции десульфуризации пасты содой, очистки и выпаривания раствора сульфата натрия, получения его в кристаллическом виде. Соответственно уменьшению количества технологических операций по сравнению с технологией CX-EWS + FLUBOR® уменьшается количество технологического оборудования, снижаются эксплуатационные и энергетические затраты. Сера из остатка от выщелачивания сульфида свинца анолитом может быть извлечена в товарный продукт.

Катодное и анодное пространства электролизера разделяются обычной полипропиленовой диафрагмой, используемой, например, в электролизе никеля. Свинец осаждается на катоде в виде компактного осадка. Прямые затраты электроэнергии во время испытаний составили около 500 кВт·ч/т свинца.

Расчеты показывают, что капитальные вложения в обычный пирометаллургический завод мощностью 30000 т свинца в год составят 11 млн долларов США, а по технологии CX-EWS — около 15 млн долларов США, но эти вложения быстро окупаются за счет значительной экономии эксплуатационных затрат и затрат на защиту окружающей среды.

Сравнение гидрометаллургических и пирометаллургических схем переработки пасты показывает, что гидрометаллургическая технология позволяет практически полностью исключить выброс пыли и вредных газов в окружающую среду и снизить энергозатраты, но требуется ее доработка. Так, выход отвальных продуктов в количестве 75 % от поступившей пасты (см. рисунок 54) вряд ли можно считать большим достижением. Если $Ca(OH)_2$ будет не очень чистым, выход отвальных продуктов будет еще больше.

Кроме того, не указан состав отвальных продуктов, в которых будут содержаться PbF_2, BaF_2, CaF_2 и другие опасные для окружающей среды вещества, что приведет к повышению затрат на их захоронение.

Поскольку растворы содержат соединения фтора, необходимо отвальные осадки тщательно промывать водой. Баланс же системы по воде можно поддерживать только за счет ее выпаривания, что потребует существенных энергозатрат, которые также необходимо учитывать в расчетах.

Следовательно, реальную эффективность гидрометаллургической технологии переработки отработавших аккумуляторных батарей можно будет оценить только после завершения исследований по всем переделам, учета эксплуатационных и энергетических затрат при работе по полной схеме, затрат на захоронение отвальных материалов.

Разнообразие применяемых технологий переработки вторичного свинцового сырья в настоящее время определяется на большинстве действующих промышленных предприятий стремлением обеспечить как возможность выполнения федеральных и региональных экологических нормативов, так и экономичность производства в условиях неоднородности цен на сырье, топливо-энергетические ресурсы, рабочую силу, транспортные тарифы и минимизацию капитальных затрат на новое или реконструируемое предприятие. В последнем случае решающим фактором является наличие освоенной промплощадки с возможностью использования имеющейся инфраструктуры и оборудования (как, например, отражательные и шахтные печи на заводах США или электропечи на заводе «Рязцветмет», Россия).

При этом следует учитывать необходимость предотвращения загрязнения токсичными ингредиентами воздушной и водной среды окружающего объект района с учетом существующих фоновых концентраций от других предприятий, а также соблюдения санитарно-гигиенических норм на рабочих местах.

В ряде случаев затраты на охрану окружающей среды могут достигнуть 75 % от общей стоимости строительства завода, но рентабельность такого производства возможна при переработке дешевого вторичного сырья.

Изложенное выше позволяет сделать вывод о том, что создание безотходного экологичного производства вторичного свинца в настоящее время возможно.

2.4.7 Рафинирование первичного и вторичного свинца и олова

В производстве свинца и олова из первичного и вторичного сырья получаемые металлы рафинируются, производятся сплавы и литье рыночного качества. Используются также другие источники (свинец и свинцовый скрап, олово и оловянный сплав, сплавы металлов).

Черновой свинец может содержать различное количество меди, серебра, висмута, сурьмы, мышьяка и олова. Свинец извлеченный с вторичных материалов может содержать подобные примеси, но преимущественно сурьму. Существует два метода рафинирования черного свинца – электролитическая и пирометаллургическая.

Электролитическое рафинирование использует аноды из обезмеженного чернового свинца и катодной основы из чистого свинца. Это дорогостоящий процесс, который не используется заводами в Евросоюзе, хотя применяется в ряде других стран.

Пирометаллургическое рафинирование включает в себя операции серии котлов, которые косвенно нагреваются мазутом или газом [21].

В качестве первого шага осуществляется переплав металла, если он не получен в жидком виде. Рафинировочные котлы не являются подходящими для расплавления свинцового скрапа загрязненного органическими материалами. Медь является первым элементом удаляемым из расплава и отделяемым как шликер медный. Если в черновом металле недостаточно серы, она может быть добавлена в виде порошка серы или галенита / пирита. Шликер медный удаляется с поверхности металла с помощью механического съемщика, который перегружает его в контейнер.

Телур, мышьяк, сурьма и олово удаляется посредством окисления (Харрис процесс). Используемый метод часто называется, как смягчение, включает реакцию со смесью нитрата натрия и каустической содой с последующим удалением окислов ме-

ханическим съемником. Воздух, как и кислород, могут быть использованы как окислительные агенты. В зависимости от состава чернового свинца, т.е. количества содержащихся в нем примесей, расплавленная смесь солей может быть гранулирована в воде, а примеси могут быть удалены гидрометаллургически [22]. Олово и свинец могут быть также разделены процессом высокотемпературной вакуумной дистилляции. В результате этого, будут получены чистый свинец и олово. Удаление серебра производится Паркес процессом, который использует предпочтительное растворение серебра в цинке. Цинксодержащий материал (цинк, гартцинк и т.п.) добавляется к свинцу при температуре около 470^0С и расплав затем охлаждается до $315 \div 325^0$С. Серебряно-цинковый сплав отделяется и образуется корка на поверхности из которой серебро извлекается вакуумной дистилляцией. Черновое серебро подвергается рафинированию с использованием кислорода для производства сырого серебра.

Висмут удаляется обработкой расплава смесью кальция и магния (Кролл – Бетртоне процесс). Кальций-магний-висмутовый сплав формируется как дросс висмутистый на поверхности свинца и удаляется съемником. Далее в процесс вводят сурьму. Всплывшие дроссы сурьмянистыеудаляют с поверхности свинца съемником и направляют в оборот на операцию окислительного рафинирования следующей плавки. Дроссы висмутистые окисляются хлоридом свинца, газообразным хлором или смесью каустической соды и нитратом натрия после чего оксиды кальция и магния удаляются съемником с получением сплава свинцово - висмутистого. Сплав свинцово - висмутистый восстанавливается и подвергается дальнейшему рафинированию с получением висмута. Примерная диаграмма процесса рафинирования свинца дана на рисунке 2.27.

В случае присутствия таллия он может быть удален с помощью хлорида цинка и кремния с образованием богатого таллиевого дросса, который снимают [28].

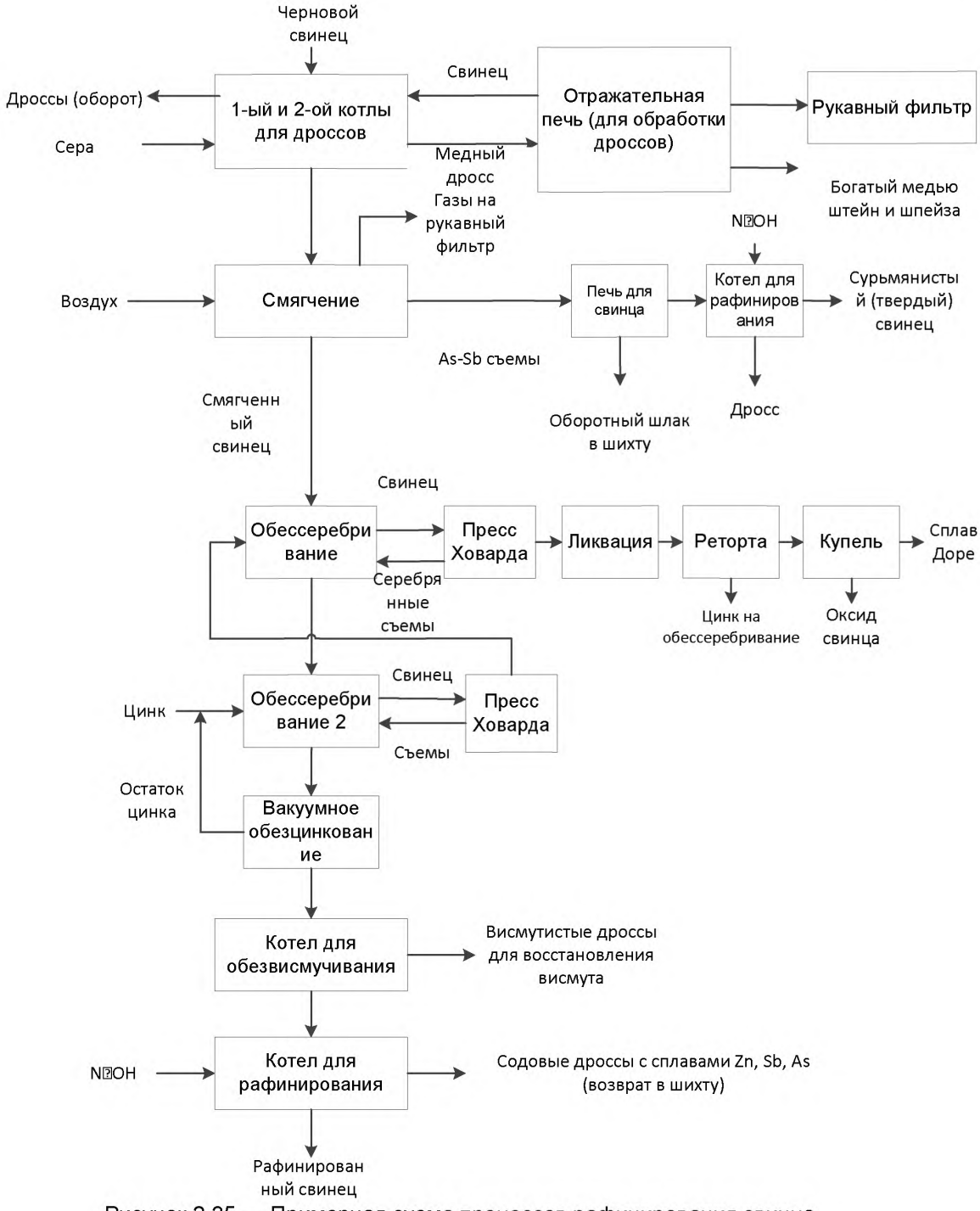


Рисунок 2.35 — Примерная схема процессов рафинирования свинца

Завершающей стадией рафинирования свинца является качественное щелочное рафинирование. Проводится с целью удаления кальция, магния, сурьмы и цинка, введенных в ванну при обессеребрении и обезвисмучивании. Расплав обрабатывается смесью натра едкого и натрия азотнокислого. По окончании процесса с поверхности

ванны металла съемником снимают окислы сыпучие, которые возвращают на операцию окислительного рафинирования следующей плавки.

Чистый свинец разливается в блоки или слитки в качестве металла или сплава.

Возгон, дросс, глет и другие отходы обычно переплавляются в маленькой шахтной печи или вращающейся печи для производства чернового свинца который возвращается в цикл рафинирования. Олово и оловянно свинцовые сплавы рафинируются гидрометаллургическим и пирометаллургическим способом. Гидрометаллургический метод применяет электрорафинирование. Это, однако, имеет небольшой объем в ЕС (менее 1000 т/год). Пирометаллургическое рафинирование подобно рафинированию свинца. Железо удаляется ликвацией расплава, медь удаляется с помощью добавки серы и мышьяк или сурьма удаляются добавкой алюминия или соды.

2.4.8 Плавление и производство свинцовых сплавов

Плавление и производство сплавов обычно производят в косвенно-нагреваемых тигельных печах, использующих электроэнергию или мазут или газ. Рафинированный свинец расплавляют в котле, в который добавляют лигирующие добавки. Температурный контроль может быть важен [22]. Свинец и свинцовые сплавы обычно разливают в стационарные железные мульды [21]. Статические мульды и конвейерные литьевые машины используют для производства блоков, слябов и слитков. Машина для непрерывного литья используют для производства стержней для уменьшения проводов. Улавливание возгонов производят над желобами и в точках отбора.

2.5 Производство других металлов (In, Ge, Ga)

В используемых при производстве цинка и свинца концентратах иногда присутствуют и другие металлы. Они обычно накапливаются в шлаках, дроссах, колошниковой пыли и других остаточных продуктах, образующихся в процессе производства. Такие продукты могут использоваться в качестве шихты для специальных установок, предназначенных для извлечения этих ценных металлов.

Технологии извлечения металлов могут быть достаточно сложными и во многих случаях представляют коммерческую тайну. Эти технологии объединяют ряд методов, таких как выщелачивание, цементация, экстракция растворителем, хлорирование, электроэкстракция и вакуумная дистилляция. Далее могут применяться зонная плавка и методы выращивания кристаллов для получения сверхчистых металлов.

Раздел 3. Существующие уровни потребления ресурсов и эмиссий в окружающую среду

3.1 Производство цинка и кадмия

Основные экологические проблемы при производстве цинка связаны с загрязнением воздуха и воды и образованием опасных отходов. На предприятиях обычно устанавливают собственные водоочистные сооружения и используют замкнутые системы водооборота.

Для восполнения объемов оборотной воды, используемой в технологическом процессе, и потерь, связанных с испарением, могут собираться поверхностные стоки, а также дренажные стоки с полигонов захоронения отходов. Если позволяют объемы воды, выводимой из производственного процесса, может добавляться финальный этап кристаллизации (например, на некоторых предприятиях в Германии, использующих вельц-процесс), что позволяет полностью исключить сбросы загрязняющих веществ в принимающие водные объекты.

Многие виды отходов повторно используются в производстве, но основным видом, оказывающим значительное воздействие на окружающую среду, являются остаточные продукты выщелачивания [8], [7]. Для подотрасли характерны некоторые локальные аспекты, такие как шум. В связи с тем, что ряд потоков твердых и жидких отходов являются опасными, существует значительный риск загрязнения почвы [29].

3.1.1 Расход материальных ресурсов

В таблице 3.1 приведены показатели материальных потоков на примере одного из заводов в Германии, работающих по технологии RLE.

Таблица 3.14 — Типичные показатели для завода в Германии, работающего по технологии RLE с использованием вторичного сырья

Материал	Описание	
Сырье	Концентраты (47 % — 56 % Zn) Вельц-оксид (55 % — 70 % Zn)	1,3–1,8 т/т Zn возможно 0,03–0,58 т/т Zn

Материал	Описание	
Продукция	Цинк SHG (99,99 %) Кадмий[1)] Серная кислота, напр. 96 %	3–4 кг/т Zn 1,23–1,68 т/т Zn
Отходы	Гетит[1)] или ярозит[1)] Обезвоженный кислый осадок Остаток производства кадмия[1)] Шлам Hg/Se Осажденный шлам	0,3–0,8 т/т Zn < 0,5 кг/т Zn 3–4 кг/т Zn 0,3 кг/т Zn 7–15 кг/т Zn
Промежуточные продукты/полуфабрикаты	Сульфатный свинцовый кек[1)] Медный кек Zn/Fe кек или Zn кек (нейтральный остаток выщелачивания)[1)] Хлорид ртути (каломель)[1)] Гипс	115 кг/т Zn 7–15 кг/т Zn 0,5–1 т/т Zn < 4 кг/т Zn < 4 кг/т Zn
Объем производства	Цинк марки SHG Серная кислота Кадмий[1)]	130 000 т/год 225 000 т/год 480 т/год
[1)] В зависимости от технологического процесса.		
Источник — [16].		

В таблице 3.2 представлен типичный состав шихты и образующихся остаточных продуктов для завода, работающего по технологии RLE с использованием вторичного сырья.

Таблица 3.15 — Типичный состав шихты и образующихся остаточных продуктов для завода, работающего по технологии RLE с использованием вторичного сырья

Металл (%)	Цинковый концентрат	Концентрат Zn/Fe	Остаточный продукт с высоким содержанием Cu	Сульфат свинца	Нейтральный остаток выщелачивания Pb/Ag	Ярозит
Zn	54	18–21	8	4	2,5	5,5
Fe	6,7	17–19	0,3	2	5	27
Pb	2,1	7–8	4	40	25	4,9
S	32	6–9	2	11	НД	НД
Cu	0,4	0,6–1	51	0,05	НД	0,2
Cd	0,2	0,1–0,2	1,2	НД	0,2	0,06
Ag	0,01	0,04–0,06	< 0,01	0,04	0,01	НД
SiO_2	НД	4–7	0,7	2	25	0,24
НД = нет данных						
Источник — [16].						

В таблице 3.3 представлен типичный состав шихты и сырья для процесса RLE с привлечением вторичного материала.

Таблица 3.16 — Типичный состав шихты и сырья для процесса RLE с привлечением вторичного материала

Содержание металла, %	Концентрат Zn	Концентрат Zn/Fe	Медьсодержащий остаточный продукт	Сульфат свинца	Остаточный продукт нейтрального выщелачивания, содержащий Pb/Ag	Ярозит
Zn	54	18–21	8	4	2,5	5,5
Fe	6,7	17–19	0,3	2	5	27
Pb	2,1	7–8	4	40	25	4,9
S	32	6–9	2	11	НД	НД
Cu	0,4	0,6–1	51	0,05	НД	0,2

Содержание металла, %	Концентрат Zn	Концентрат Zn/Fe	Медьсодержащий остаточный продукт	Сульфат свинца	Остаточный продукт нейтрального выщелачивания, содержащий Pb/Ag	Ярозит
Cd	0,2	0,1–0,2	1,2	НД	0,2	0,06
Ag	0,01	0,04–0,06	< 0,01	0,04	0,01	НД
SiO_2	НД	4–7	0,7	2	25	0,24
НД = нет данных.						
Источник — [16].						

В таблице 3.4 показан баланс «вход — выход» для вельц-процесса на заводе, перерабатывающем пыль, образующуюся в электродуговой печи.

Таблица 3.17 — Баланс «вход — выход» для вельц-процесса на заводе, использующем процесс SDHL

Вход	т/т сухого продукта	Выход	т/т сухого продукта
Этап 1: обработка в вельц-печи			
Остатки Zn (пыль от ЭП и т. д.)	2,68	Вельц-оксид (не промытый)	1
Коксовая мелочь	0,48	Шлак сухой	1,63
CaO, известь	0,21	Чистые отходящие газы ($нм^3$/т)	2,07
Промышленная вода ($м^3$/т сухого продукта)	1,22		
Природный газ(1) ($нм^3$/т сухого продукта)	3,66		
Электроэнергия (кВт·ч/т сухого продукта)	240		
Дизельное топливо ($м^3$/т сухого продукта)	< 0,001		

Вход	т/т сухого продукта	Выход	т/т сухого продукта
[1] Природный газ в вельц-печи используется только для предварительного нагрева, а не для обычного режима работы.			
Источник — [16].			

В вельц-оксиде высокий уровень содержания Cl, и на заводах, использующих процесс RLE, перед выщелачиваем они подлежат промывке. В таблице 3.5 показан баланс «вход — выход» при промывке вельц-оксида при наличии и без процесса кристаллизации.

Таблица 3.18 — Материальный баланс процесса водно-содовой отмывки вельц-окисида

Вход	т/т сухого продукта	Выход	т/т сухого продукта
Этап 2а: Промывка с кристаллизацией			
Вельц-оксид (не промытый)	1,13	Вельц-оксид (промытый)	1
Углекислый натрий	0,06	Щелочной остаток	0,13
Промышленная вода ($м^3$/т сухого продукта)	1		
Природный газ ($нм^3$/т сухого продукта)	15		
Электроэнергия (кВт·ч/т сухого продукта)	94		
Этап 2 б: Классическая водно-содовая отмывка			
Вельц-оксид (не промытый)	1,13	Вельц-оксид (промытый)	1
Углекислый натрий	0,06	Стоки ($м^3$/т сухого продукта)	4
Промышленная вода ($м^3$/т сухого продукта)	4		
Природный газ ($нм^3$/т сухого продукта)	33		
Электроэнергия (кВт·ч/т сухого продукта)	36		
Источник — [16].			

В таблицах 3.6 и 3.7 представлены материальные балансы процесса фьюмингования пыли ЭДП в плазменно-дуговой печи и процесса плазменно-дугового фьюмингования с получением вторичного оксида цинка (ZnO) от медеплавильных печей.

Таблица 3.19 — Материально-сырьевой баланс для процесса фьюмингования в плазменно-дуговой печи

Вход, кг		Выход, кг	
Пыль ЭП	1000	Шлак	426
Кокс	80	Газ	7505
Песок	90	Продукт	494
Сжатый воздух	5915		
Вода	1286		
Масло LNG	54		
Всего	8425		8425
Источник — [13]			

Таблица 3.20 — Средний расход цинка и расходных материалов

Вход, тыс. т/год		Выход, тыс. т/год	
Медный шлак	290–300	Гранулированный шлак	265
Пыль ЭП	25	Шпейза/штейн	4,5
Уголь	45–50	Цинковый клинкер	40
Масло WRD	1,1 т	Гранулированная клинкерная пыль	5
CO_2		150	
Источник — [13]			

3.1.2 Расход энергии

Потребности в энергоресурсах значительно отличаются для различных технологий получения цинка. Они зависят от качества сырья и продукции, использования скрытого тепла или тепла отходящих газов и производства промежуточной продукции. В таблице 3.8 показаны средние значения потребностей в энергоресурсах по различным процессам за исключением энергоемкости сырья.

Таблица 3.21 — Потребность в энергоресурсах для различных процессов получения цинка

Процесс	Продукт	Электро-энергия (кВт·ч/т)	Кокс (кг/т)	Природный газ ($нм^3$/т)	Вода для выщелачивания ($м^3$/т)
RLE[1]	Цинк марки SHG	3850 — 4905	0,48 ГДж/т среднее для других видов энергии	НП	НП
Возгонка шлака	шлак	150	250	НП	НП
Вельц-печь					
(Процесс) SDHL без промывки	Непромытый вельц-оксид	240	480	4[2]	НП
SDHL с 2-этапной промывкой	Промытый вельц-оксид	300	540	38	6
SDHL с 3-этапной промывкой и кристаллизацией	Промытый вельц-оксид	360	540	19	1

НП = не применимо.

[1] Общие затраты энергии: 13,86–20,00 ГДж/т.

[2] Только для предварительного нагрева.

Источник — [16]

Пример удельного потребления энергоресурсов при производстве цинка в России приведен в таблице 6.9

Таблица 3.22 — Удельный расход энергоресурсов на различных этапах технологического процесса на одном из отечественных предприятий

Этап: Технология	Переработка вельцокиси	Обжиг цинковых концентратов	Выщелачивание огарка	Цементационная очистка растворов	Электролиз цинка	Плавление катодного цинка	Переработка дроссов	Переработка цинковых кеков	Прокалка вельцокиси	Переработка цинковых кеков в условиях КВП	Производство серной кислоты методом ДК/ДА	Производство сульфата цинка технического
Электроэнергия, кВт.ч/т	112,4–117,5	51,1–66,3[1)]	40,6–53,1[1)]	51,19–59,53[1)]	2945,4–3371,1[3)]	137,2–155,9[4)]	129,1–154,1[5)]	137,5–195	104,3–136,5	–	153,1–178,4	535,8–590,1
Природный газ, м^3/т	–	–	54,6–76,3[2)]	–	–	1,6–8,3[4)]	–	14,5–24	50,8–462	–	0,1–0,9	819,2–1071,8
Сжатый воздух, м^3/т	217,5–450	–	1921–2198[2)]	–	–	–	–	186,7–356,5	217,5–449,8	–	0,7–3,5	1053,8 — 1400,2
Промышленная вода, м^3/т	5,845–7,5	0,062–0,126[1)]	0,65–1,31[1)]	–	–	–	–	0,5–1,4	3,5–7,9	–	1,1–1,8	–
Пар, Гкал/т	0,503–0,65	–	0,031–0,157[1)]	0,08–0,32[1)]	–	–	–	0,01	0,3 — 0,7	–	–	–
Кислород, м^3/т	–	274,6–338,1[1)]	–	–	–	–	–	0,4–10,7	–	–	–	–
Вода хим. очищенная, м^3/Гкал	–	1,53–2,12	–	–	–	–	–	–	–	1,5–1,8	–	–

Этап: Технология	Переработка вельцокиси	Обжиг цинковых концентратов	Выщелачивание огарка	Цементационная очистка растворов	Электролиз цинка	Плавление катодного цинка	Переработка дроссов	Переработка цинковых кеков	Прокалка вельцокиси	Переработка цинковых кеков в условиях КВП	Производство серной кислоты методом ДК/ДА	Производство сульфата цинка технического
[1] На 1 т Zn в р-ре. [2] На 1 т Zn пыли. [3] Катодный Zn (пер). [4] Zn чушковой. [5] Катодный Zn моторы.												

3.1.3 Выбросы в атмосферу

Выбросы в атмосферу либо улавливаются в виде дымовых газов, либо отходят в виде неорганизованных выбросов в зависимости от возраста установки и используемой технологии. Выбросы дымовых газов обычно контролируются либо в непрерывном режиме, либо периодически, и по ним представляется соответствующая отчетность. Большее беспокойство вызывают неорганизованные выбросы, которые необходимо улавливать.

К основным типам выбросов в атмосферу от цинкового производства относятся:

- диоксид серы (SO_2), иные соединения серы и кислотные пары;
- оксиды азота (NO_x) и иные его соединения;
- металлы и их соединения;
- ЛОС и ПХДД/Ф.

Иные загрязнители в подотрасли пренебрежимо малы, в частности, потому что они либо не присутствуют в производственном процессе, либо немедленно нейтрализуются (например, хлор или HCl), либо встречаются в низких концентрациях (например, CO). Существенные объемы загрязняющих веществ выбрасываются в составе пылей (кроме кадмия, мышьяка и ртути, которые могут присутствовать в газообразной фазе) [8].

Источники выбросов определяются используемой технологией (см. таблицу 3.10). К ним относятся:

- транспортировка, погрузка/разгрузка и подготовка сырья;
- обжиг/спекание и сернокислотная установка (большинство выбросов происходят во время незапланированных остановов);
- пирометаллургические операции: возгонка, плавка и рафинирование;
- гидрометаллургические операции: выщелачивание, очистка и электролиз;
- механическая обработка: измельчение, размол и гранулирование;
- литье.

Таблица 3.23 — Значимость возможных выбросов в атмосферу из цинкового и кадмиевого производств

Компонент	Обжиг и иные пиро-металлург. процессы	Выщела-чивание и очистка	Электролиз	Механиче-ская обра-ботка	Литье и т. п.	Сернокис-лотная уста-новка
Оксиды и сульфаты серы	••(1)	•	•• (кислотные пары)	•	•	•••
Оксиды азота	•(1)	НП	НП	НП	•	•
Пыль и метал-лы	•••(1)	•	•	•••	•••	НП
ЛОС и ПХДД/Ф	•(••)(2)	НП	НП	НП	•(1)	НП

Примечания: ••• наиболее важные — • наименее важные; НП = не применимо. (1) Прямые выбросы с этапов обжига или плавки подвергаются обработке и/или передаются на этапы газоочистки и на сернокислотную установку; по-прежнему остаются значимыми остаточные выбросы диоксида серы или оксидов азота с сернокислотной установки. Для этих источников также достаточно значимы неорганизованные и не уловленные выбросы. (2) ПХДД/Ф и ЛОС могут присутствовать во вторичных материалов (если они используются), ЛОС могут также использоваться в процессе экстракции растворителем.

Помимо технологических выбросов образуются неорганизованные выбросы. Основными источниками неорганизованных выбросов (см. таблицу 3.11) являются [8]:

- пыль, образующаяся при хранении, погрузке/разгрузке и обработке концентратов;

- утечки из обжиговых и плавильных печей;

- аэрозоли и пыли, содержащиеся в отходящих газах от ванн выщелачивания и очистки;

- отходящие газы градирен для устройств выщелачивания и очистки;

- отходящие газы градирен процесса электролиза;

- прочие.

Таблица 3.24 — Выбросы в атмосферу от установок RLE

Источник	Объем, т/год	Удельные выбросы, г/т цинка
Пыль от хранения, погрузки/разгрузки и обработки концентратов и огарка	< 0,25	0,25–0,75
Аэрозоли и пыли из отходящих газов от ванн выщелачивания и очистки;	< 2	1–9
Отходящие газы градирен для устройств выщелачивания и очистки	< 4	2–16
Отходящие газы градирен процесса электролиза (0,8 т/год)	< 5	3–20
Источник — [13].		

Хотя неорганизованные выбросы трудно измерить и оценить, существуют некоторые успешно применяемые методы (см. раздел 5).

Общая информация о контроле выбросов загрязняющих веществ на российских предприятиях приведена в таблице 3.12

Таблица 3.25 — Информация о нормировании выбросов загрязняющих веществ на Российских предприятиях и в справочнике НДТ ЕС

Загрязняющее вещество	Наличие ЗВ в разрешении		Справочник ЕС		
	Предприятие 1	Предприятие 2	Контроль	BAT-AEL	Передел
Азота диоксид	+	+	–	–	
Азота оксид	+	+	–	–	
Взвешенные частицы PM10	–	–	–	–	
Взвешенные частицы PM2,5	–	–	–	–	
Взвешенные вещества	+	+	пыль	пыль	все переделы
ПХДД/Ф	–	–	+	+	плавка смешан-

Загрязняющее вещество	Наличие ЗВ в разрешении		Справочник ЕС		
	Предприятие 1	Предприятие 2	Контроль	BAT-AEL	Передел
Летучие органические соединения	–	–	+	+	ных материалов, шлакокозгонная и вельц-печи
Кадмий и его соединения	+	+	+	+	пирометаллургия кадмия
Медь, оксид меди, сульфат меди, хлорид меди (в пересчете на медь)	+	+	при необходимости	–	–
Мышьяк и его соединения, кроме водорода мышьяковистого	+	+	при необходимости	–	–
Ртуть и ее соединения, кроме диэтилртути	+	–	+	+	пирометаллургия, при наличии в сырье
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	+	+	при необходимости	–	–
Серы диоксид	+	+		+	пирометаллургия
Углерода оксид	+	+	–	–	–
Цинк и его соединения	+	+	+	+	выщелачивание, очистка, электролиз
Сумма AsH3 и SbH3	+	–	+	+	
Хлориды газообразные в пересчете на HCl	+	+	+	+	плавка смешанных материалов, шлакокозгонная и

Загрязняющее вещество	Наличие ЗВ в разрешении		Справочник ЕС		
	Предприятие 1	Предприятие 2	Контроль	BAT-AEL	Передел
Фториды газообразные в пересчете на HF	–	–	+	+	вельц-печи
Серная кислота	нет данных	нет данных	+	+	выщелачивание, очистка, электролиз

3.1.3.1 Диоксид серы и иные сернистые соединения

Основным источником выбросов диоксида серы являются прямые выбросы сернокислотного производства установки. Эффективность предотвращения неорганизованных выбросов определяется полнотой удаления технологического газа (тягодутьевым режимом) и герметичностью газоходного тракта и прочего оборудования (обжиговая печь, охлаждение огарка, установка предварительной очистки газа и сернокислотная установка).

После удаления пыли и очистки технологического обжигового газа, диоксид серы, находящийся в отходящем газе процессов спекания и обжига преобразуют в триоксид серы (SO_3). При запуске сернокислотной установки после плановых остановок (обычно каждые 15–20 мес) могут происходить незначительные выбросы слабо концентрированного газа, не конвертированного в SO_3. Такие случаи необходимо выявлять по каждой установке отдельно, и многие компании достигли больших успехов в применении методов технологического контроля, позволяющих предотвращать или сокращать такие выбросы [8], [7].

Улучшение работы систем технологического контроля позволяет обеспечивать подачу газов с более стабильной концентрацией SO_2 на сернокислотные установки. Применение катализаторов, легированных цезием, позволяет увеличить степень конверсии контактных аппаратов. Стабильность концентрации, а также включение пятого контактного слоя позволили обеспечить предельно низкий уровень выбросов (стандартная практика предусматривает четыре слоя; пятый считается лишним) [30].

Внутри цеха электролиза в процессе электролиза происходят выбросы аэрозолей (серной кислоты и сульфата цинка). Эти выбросы выходят из цеха через естественную вентиляцию или через воздуходувки градирни (если это позволяют погодные условия). По сравнению с выбросами от сернокислотной установки объем этих выбро-

сов намного меньше, но поскольку они образуются в виде аэрозолей, их можно улавливать с помощью туманоуловителей [8]. На большинстве заводов применяют покрытия для ванн, добавляя в электролит пенообразующий агент с целью сокращения/контроля образования паров [11].

В таблицах 3.13 и 3.14 приведены данные по образованию диоксида серы в некоторых процессах получения цинка.

Таблица 3.26 — Образование диоксида серы в некоторых процессах получения цинка

Процесс	Продукт	Общее производство металла, т/год	Получение диоксида серы, г/т металла
Концентрат с низким содержанием железа	цинк + кадмий	238 800	280
Обжиг и электролиз	цинк	65000–482 000	200–4000
Печь ISF и установка спекания	цинк + свинец	100 000 Zn 45000 Pb	5000–9000
Источник — [16]			

Таблица 3.27 — Выбросы диоксида серы на одном из предприятий в Российской Федерации

Процесс	Продукт	Общее производство металла, т/год	Выбросы диоксида серы, г/т цинка
Производство в целом (в т. ч. сернокислотная установка)	цинк	≈ 184 000	≈ 12500*
* Расчетное значение на основе данных официальной статистической отчетности.			

3.1.3.2 Оксиды азота

Этапы обжига и плавки являются потенциальными источниками образования оксидов азота (NO_x). Оксиды азота (NO_x) могут образовываться из соединений азота, присутствующих в концентратах, или из азота воздуха при высокой температуре. Получаемая серная кислота может поглощать большую часть NO_x, что может негативно влиять на качество серной кислоты. Если после обжига наблюдается высокий уровень NO_x, из экологических соображений и для поддержания качества продукта может потребоваться очистка газов, образующихся при обжиге. Диапазон значений концентрации для всех процессов составляет от 20 мг/нм^3 до 400 мг/нм^3.

3.1.3.3 Пыль и металлы

Вынос пыли от обжига или иных пирометаллургических процессов является потенциальным источником как организованных, так и неорганизованных выбросов. Пирометаллургические газы улавливаются и обрабатываются сначала в процессе газоочистки и затем при производстве серной кислоты. Пыль удаляется из газа и возвращается в технологический процесс.

Газы после разбрызгивающих или оросительных конденсаторов, используемых в процессе ISP, из ректификационных колонн и из мест слива металла также являются потенциальными источниками выбросов. В этих точках с целью предотвращения неорганизованных выбросов необходимо осуществлять максимально возможное улавливание отходящих газов и их очистку. Переработка и быстрое охлаждение шлака также являются источником образования пыли. Диапазон значений выбросов пыли из данных источников составляет от менее 1 мг/нм^3 до 15 мг/нм^3.

Аспирация реакторов на этапах выщелачивания и очистки может привести к выбросу аэрозолей, которые можно при необходимости (при наличии регулярного контроля) улавливать с помощью скрубберов или туманоуловителей/демистеров. Выбросы, содержащие опасные вещества (арсин, стибин, водород и кадмий), контролируют в местах возможных выбросов. Эти выбросы постоянно улавливают и пропускают через устройства газоочистки, например, скрубберы и туманоуловители (в системах мокрой очистки) и рукавные фильтры (в системах сухой очистки).

В цехе электролиза образуются выбросы аэрозолей, которые могут содержать металлы в растворенном виде. Диапазон значений выбросов пыли и паров из данных источников составляет от 0,2 до 1,25 мг/нм^3.

Плавка, легирование, разливка и процессы получения цинковой пусьеры являются потенциальными источниками выбросов пыли и металлов. Диапазон значений концентрации для неочищенного газа составляет от 200 мг/нм^3 до 900 мг/нм^3 [8], [7]. Чаще всего для улавливания отходящих газов и пыли применяются рукавные фильтры Значения концентрации пыли для очищенного газа составляют менее 10 мг/нм^3, а нередко и около 1 мг/нм^3 [7].

Выбросы металлов непосредственно связаны с выбросами пыли, причем из них около 50 % приходится на цинк. При плавке, легировании и литье чистого цинка кадмий и свинец отсутствуют.

В то время как для контролируемых выбросов всегда установлены определенные источники и эти выбросы можно улавливать и подвергать очистке, неорганизован-

ные выбросы распространяются практически по всей производственной площадке. Основными источниками неорганизованных выбросов являются места хранения и транспортировки материалов; пыль, оседающая на транспортных средствах или проездах или на открытых участках рабочей зоны, где никаких мер по их предупреждению и сокращению обычно не предпринимается. В таблице 3.15 представлены данные по общим объемам выбросов соответствующих металлов на цинковых заводах. Сокращение неорганизованных выбросов достигается благодаря реализации таких мероприятий, как [16]:

- обновление систем улавливания и фильтрации отходящих газов;
- сокращение времени останова печи путем усовершенствования процессов футеровки (соответственно, сокращение времени запуска и останова, когда за ограниченный отрезок времени происходят значительные выбросы);
- укрытие/размещение внутри строений мест доставки, хранения материала, установка там газоулавливающих систем;
- усовершенствование обращения с материалами (например, путем увлажнения сыпучих материалов до и во время погрузки) и сокращение частоты транспортных операций (например, путем использования более мощных погрузчиков);
- установка обязательной мойки автотранспортных средств (для внутрицехового и внешнего транспорта);
- укрепление покрытий площадок и подъездных путей и оптимизация их уборки;
- закрытие и обезвреживание старых шлакоотвалов.

Таблица 3.28 — Общие объемы выбросов металлов на некоторых заводах по первичному и вторичному производству цинка

Процесс	Продукт	Производство	Пыль	Zn	Pb	Cd	As
		тонн	г/т продукта			г/т металлов	
Обжиг, очистка и электролиз (без литья)	цинк	130 000 — 1450 000	НД	6,6–7,6	НД	< 0,05	НД
Обжиг, очистка и электролиз (с литьем)	цинк или цинковые сплавы	130 000 — 1450 000	3–17	1–15	< 0,3	< 0,05	< 0,03 в виде оксида

Процесс	Продукт	Производство	Пыль	Zn	Pb	Cd	As
		тонн	г/т продукта			г/т металлов	
Обжиг, очистка и электролиз (все этапы начиная с концентрата с низким содержанием железа)	Zn + Cd	238 850	3	2	0,007	0,0004	< 0,0001
Вельц-процесс	вельц-оксид	29000–60000	14–73	4–21	0,3–2,0	0,13–0,42	< 0,1
Переплавка, рафинирование	цинк	40000	60	15	< 3	НД	НД
НД= нет данных							
Источник — [30].							

3.1.3.4 ПХДД/Ф

Образование ПХДД/Ф в зоне сгорания и в отделении охлаждения системы газоочистки («образование с нуля») может стать возможным в некоторых процессах, в первую очередь, если во вторичных материалах, добавляемых в шихту, содержатся пластиковые компоненты [29]. В ряде случаев ПХДД/Ф также были обнаружены в пыли из вельц-печей, в которых перерабатывается пыль из электродуговых печей. При отсутствии специальных методов предупреждения и улавливания измерения дают значения концентрации ПХДД/Ф до 100 нг/нм^3.

При переходе от кислотных вельц-процессов на систему высокоосновного /томасовского шлака можно добиться снижения концентрации ПХДД/Ф в неочищенном газе до менее 0,1 нг/нм^3. При необходимости содержание органических соединений можно сократить с помощью систем дожигания.

Процесс SDHL также позволяет достичь очень низких показателей концентрации ПХДД/Ф (менее 0,01 нг/нм^3).

Выбросы ПХДД/Ф, образующиеся при извлечении кадмия из аккумуляторных батарей, снижают путем сочетания дожигающих горелок и методов фильтрации. При этом показатель по ПХДД/Ф в значительной степени ниже 0,1 нг МЭТ/нм^3.

3.1.4 Сбросы в водные объекты

При производстве первичного и вторичного цинка и кадмия основными загрязняющими веществами, содержащимися в стоках, являются металлы и их соединения, а также материалы в форме суспензии. Это такие металлы, как Cd, Pb, Cu (и в меньшей степени, Hg, Se, As) [31], [8], [7], [32], [16].

Другие вещества, попадающие в воду в значительных количествах — это хлориды, фториды и сульфаты.

Потоками сточных вод, в которых могут содержаться вышеуказанные вещества, являются:

- стоки с этапов обжига и газоочистки: мокрые скрубберы, мокрые электрофильтры, этап извлечения ртути;
- стоки, образующиеся при грануляции шлака (если она применяется);
- случайные утечки из различных гидрометаллургических процессов.

Другими потенциально загрязненными потоками сточных вод, которые собираются и повторно используются как промывочная вода при фильтрации (если позволяет их качество), являются:

- стоки, образующиеся при промывке анодов и катодов;
- уплотняющая вода из вакуумных насосов;
- общие операции, включая чистку оборудования, мытье полов и т. п.;
- слив из охлаждающих контуров (обычно следующих за некоторыми закрытыми циклами водооборота);
- ливневые и поверхностные стоки (прежде всего, в зонах хранения) и стоки с крыш;
- вода, подаваемая с полигонов отходов и подземных полостей.

3.1.4.1 Стоки с водоочистных сооружений

В общем случае системы мокрой газоочистки эксплуатируются при замкнутом цикле оборота жидкости.

В мокрых скрубберах производится очистка кислых насыщенных SO_2 растворов, образующихся в процессе обжига. В скруббере удаляются фториды, хлориды, большая часть ртути и селена и некоторые частицы, которые проходят механическую газоочистку. Во избежание накопления загрязняющих веществ некоторое количество жидкости непрерывно сливают из скруббера. Растворенный SO_2 удаляют для дальнейшей обработки.

В мокрых электрофильтрах также образуются кислые растворы. После фильтрации их перерабатывают. Некоторое количество жидкости сливают из данного контура, чтобы удалить накапливающиеся частицы загрязняющих веществ. Перед сливом данную жидкость обрабатывают и анализируют [8].

При необходимости перед отправкой на сернокислотную установку, из жидкости удаляется ртуть. Для этого используется газо-жидкостная контактная емкость или оросительная колонна. Поступающая в нее жидкость содержит реагент, который вступает в соединение с ртутью и удаляет ее. В качестве реагента часто применяется хлорид ртути ($HgCl_2$), который вступает в реакцию с металлической ртутью из газа, в результате чего образуется твердый осадок (Hg_2Cl_2, также называемый каломелью). Относительно чистую жидкость сливают и отправляют на дальнейшую переработку. Для конечной утилизации твердый осадок Hg_2Cl_2 перерабатывают и стабилизируют.

Продувочная жидкость в определенных количествах содержит взвешенные твердые частицы и растворенные соли. Продувочную жидкость перед сбросом очищают либо локально, либо в центральной водоочистной установке с целью удаления твердых и растворенных веществ. Место утилизации отделенных материалов зависит от источника происхождения сточных вод. В таблице 3.16 указан состав газоочистных жидкостей до переработки.

Таблица 3.29 — Типичный состав стоков до очистки

Компонент	Концентрация (растворенных веществ)	Состав взвешенных твердых частиц
Твердые частицы		250–1500 мг/л
Сульфат	13–25 г/л	
Хлорид	1,3–1,8 г/л	
Фторид	0,3–0,5 г/л	
Ртуть	0,1–9 мг/л	5 % — 30 % взвешенных твердых частиц
Селен	0,1–50 мг/л	10 % — 60 % взвешенных твердых частиц
Мышьяк	5–95 мг/л	< 0,05 % взвешенных твердых частиц
Цинк	0,1–2,5 г/л	2 % — 6 % взвешенных твердых частиц
Кадмий	1–95 мг/л	5 % — 50 % взвешенных твердых частиц
Свинец	1–13 мг/л	
Источник — [7].		

Таблица 3.30 — Информация о нормировании сбросов загрязняющих веществ в водный объект на Российских предприятиях и в справочнике НДТ ЕС

Наименование загрязняющего вещества	Код ЗВ по 1316	Предприятие А	Предприятие Б	BREF NFM	
				Контроль	BAT-AEL
Железо	47	+	+	+	—
Кадмий	48	+	+	+	+
Медь	63	+	+	+	+
Мышьяк и его соединения	71	—	+	+	+
Никель	75	—	—	+	+
Ртуть и ее соединения	87	—	—	+	+
Свинец	88	+	+	+	+
Сульфат-анион (сульфаты)	98	+	+	+	—
Цинк	135	+	+	+	+
Взвешенные вещества	166	+	+	—	—
pH	доп. 170	—	—	—	—
	Источник — [данные предприятий в Российской Федерации].				

3.1.4.2 Слив электролита

Электролит можно сливать из ванн с целью контроля накопления примесей, например, магния, которые могут отрицательно влиять на работу электролитических ванн. При производстве цинка поток, обращающийся через электролитические ванны, относится к тому же закрытому водному контуру, к которому принадлежат этапы выщелачивания и очистки. Серная кислота, образующаяся во время электролиза, поступает в процесс выщелачивания, а оставшаяся часть жидкости очищается и подается на электролиз [7], [8].

Стоки из цикла электролиза, выщелачивания и очистки являются сильно кислыми и содержат цинк и взвешенные твердые частицы в высокой концентрации. Объем стоков зависит от состава цинковых концентратов, используемых на этапе обжига.

Элементы, которые склонны накапливаться в контуре, особенно магний, определяют объем сливаемой жидкости и необходимость ее очистки. Увеличение количества кальция в цикле выщелачивания, благодаря использованию вторичного сырья, контролируется путем удаления гипса из выщелачивающего раствора. Стоки из этой системы можно перерабатывать с целью извлечения Mg, Na, K, хлоридов и фторидов [33].

Кроме контроля за накоплением указанных примесей, вывод части электролита (нейтрального очищенного раствора) из процесса позволяет компенсировать избыток сульфатов, введенных с продуктами обжига и серной кислотой. Эффективным способом вывода данных примесей является получение кристаллического сульфата цинка (цинкового купороса) с использованием упаривания раствора на специальных установках, снабженных циклонами и скрубберами для улавливания пыли и аэрозолей.

3.1.4.3 Стоки из других источников

Электроды, используемые при электролизе, необходимо регулярно промывать с целью удаления осаждаемого на их поверхность материала. В результате реакции кислорода с растворенным марганцем на поверхности анодов образуется диоксид марганца. MnO_2 остается на поверхности анодов, образует шлам на дне электролитических ванн или твердые отложения в трубопроводе. Все такие остатки периодически удаляются механическим путем или смываются водой под высоким давлением. Марганец отделяют из промывочной воды для повторного применения за пределами завода или утилизации. Катоды подлежат очистке после удаления электролитного цинкового осадка. Отработанная жидкость после промывки анодов и катодов является кислой и может содержать медь, цинк, свинец и взвешенные твердые частицы [7], [8].

В таблице 3.18 приведены результаты анализа состава сточных вод для некоторых процессов.

Таблица 3.31 — Типичные данные анализа состава стоков

	Сток	Поток	Основные элементы					
			Pb	Cd	As	Zn	Ni	ХПК
Процесс	$м^3$/год	$м^3$/час	мг/л					
Электролиз	НД	40–200	0,01–0,8	0,001–0,15	0,01	0,01–1,9	НП	НП
Процесс ISP	НД	380–420	0,05–0,5	0,005–0,035	0,005–0,1	0,05–1,0	НП	НП

	Сток	Поток	Основные элементы					
			Pb	Cd	As	Zn	Ni	ХПК
Вельц-печь процесса SDHL с промывкой без кристаллизации	190 000 – 228 000	35	< 0,2	< 0,1	< 1,0	< 1,0	< 0,5	< 200
Источник — [16].								

При промывке вельц-оксида применение кристаллизации может привести к бессточному процессу. Как вариант перед сливом стоки можно очистить.

В таблице 3.19 представлены сводные данные по потенциальным источникам сточных вод и технологиям их переработки.

Таблица 3.32 — Потенциальные источники стоков и технологии их переработки

Этап техпроцесса	Операция/источник	Использование/переработка
Общие операции	Ливневые стоки с дорог, площадок, крыш, мокрая уборка дорог, мытье грузовиков и т. д.	Повторное использование и (или) переработка на водоочистной установке
Грануляция шлака	Мокрый осадок электрофильтра Грануляционная вода	Рециркуляция и охлаждение, поступление стоков на водоочистную установку
Обжиг/мокрая газоочистка	Мокрая очистка газов из обжиговой печи	Водоочистная установка
Выщелачивание	Общие операции, включая мокрую газоочистку	Возврат на выщелачивание
Очистка	Общие операции	Возврат на выщелачивание
Электролиз	Чистка ванн, анодов и катодов	Возврат на выщелачивание
Выщелачивание кадмия	Выщелачивание кадмия	Возврат в цикл выщелачивания цинка или, при отсутствии возможности, передача на водоочистную установку

Этап техпроцесса	Операция/источник	Использование/переработка
Все технологические установки	Техобслуживание	Водоочистная установка
Водоочистная установка	Очистка стоков	Для некоторых методов повторное применение/сброс

3.1.5 Остаточные продукты технологических процессов

Производство металлов приводит к образованию ряда побочных продуктов, остаточных продуктов и отходов. Твердые остаточные продукты, образующиеся при реализации различных процессов и этапов очистки, могут использоваться по трем направлениям:

- повторное использование в данном процессе или на предыдущих процессах;
- переработка на последующих этапах с целью извлечения других металлов;
- окончательная утилизация после переработки, обеспечивающей безопасную утилизацию.

Значимыми являются следующие образующиеся твердые отходы.

- Твердые остаточные продукты с высоким содержанием металлов, образующиеся в процессах выщелачивания, очистки и электролиза цинка. Эти продукты обычно повторно перерабатываются на соответствующем этапе технологического процесса.

- Печи Imperial Smelting или печи прямой плавки также являются значимыми источниками образования твердых шлаков. Такие шлаки обычно уже подвергались действию высоких температур, и, в целом, содержат небольшое количество выщелачиваемых металлов. Следовательно, они впоследствии, после проведения определенных испытаний, могут использоваться как строительные материалы [34].

- Твердые остаточные продукты также получают в результате переработки стоков. Основными потоками являются гипсовые отходы ($CaSO_4$) и гидроксиды металлов, которые образуются на установке нейтрализации стоков. Данные отходы рассматриваются как проявление побочного эффекта этих методов очистки, однако многие из них возвращаются в пирометаллургический процесс для дальнейшего извлечения из них металлов.

- Пыль или шлам, образующиеся при газоочистке, используются в качестве сырья для производства других металлов, например, Ge, Ga, In и As и т. д. или возвращаются на плавку или же в цикл выщелачивания с целью извлечения цинка.

- Остаточные продукты, содержащие ртуть и селен, образуются на этапе предварительной обработки ртуть- и селенсодержащих потоков из газоочистки. Из-за при-

нятых ограничений на использование ртути извлечение ртути из отходов, содержащих Hg-Se, или из каломели более не проводится. Оба побочных продукта необходимо стабилизировать для окончательной утилизации. В исключительных случаях, когда высоко соотношение Se к Hg, можно в качестве альтернативы извлекать селен.

- Отходы, образующиеся при производстве кадмия из аккумуляторных батарей, такие как пластик из корпусов разобранных промышленных и бытовых аккумуляторных батарей, направляют на производство пластмасс. Другие органические фракции продают цементным предприятиям в качестве топлива, размещают на полигонах или сжигают с целью извлечения тепла. Ni-Fe электроды, образующиеся при разборе промышленных аккумуляторных батарей, и Ni-Fe скрап, остающийся после тепловой обработки, продают производителям нержавеющей стали.

В таблице 3.20 показаны варианты использования или переработки остаточных продуктов, образующихся при реализации некоторых процессов.

Таблица 3.33 — Остаточные продукты, образующиеся при получении цинка

Этап производства	Продукты, включая остаточные	Количество кг/т цинка	Вариант использования или переработки
Процесс RLE			
Обжиговая печь/ сернокислотная установка	Серная кислота Пар Ртутьсодержащий продукт (каломель) Продукт, содержащий Hg/Se Обезвоженный кислый шлам	< 1200–1700 < 1700–2000 < 0,1 0,4 < 0,5	Продажа Получение энергии Контролируемая утилизация Контролируемая утилизация Контролируемая утилизация
Установка выщелачивания	Нейтральный остаточный продукт выщелачивания (концентрат Zn-Fe) Концентрат PbAg Конечный остаточный продукт, если концентрат Pb/Ag утилизируется	500 450 600	В ISF, вельц-печь или горячий кислый выщелачивающий раствор, контролируемая утилизация Извлечение Ag и Pb Контролируемая утилизация или в печь для плавки Pb/Zn

Этап производства	Продукты, включая остаточные	Количество кг/т цинка	Вариант использования или переработки
Очистка	Кадмиевая губка Цементат Cu Цементат Co и Ni	3–4 7–15	Продажа или контролируемая утилизация Продажа Продажа
Цех электролиза	Гипс	3–4	Цементный завод или Контролируемая утилизация
Водоочистная станция	Осевший шлам	7–100 (1)	Удаление или в печь плавки Pb/Zn
Процесс Imperial Smelting (ISF)			
Агломерационная/сернокислотная установка	Кислый шлам Ртутьсодержащий продукт Пылеуносы Серная кислота	0,25 0,15 200 1300	Контролируемая утилизация Контролируемая утилизация В кадмиевый цех Продажа
Установка по переработке кадмия	Карбонат кадмия Сульфид таллия Остаточный продукт выщелачивания	18 0,25 180	Продажа Контролируемая утилизация На агломерационную фабрику
Печь Imperial Smelting	Шлак из печи Imperial Smelting	600–900	Продажа или контролируемая утилизация (2)
Водоочистная станция	Осевший шлак	30	Возврат на агломерацию
Процесс дистилляции New Jersey			
Ликвация	Свинец Гартцинк	15(3) 25–50(3)	На рафинирование свинца или в печь ISF Возврат в печь ISF
Удаление As	Дросс	< 1–5(1)	Возврат в печь ISF
Газоочистка	Пылеуносы	10	Возврат на агломерацию
Вельц-процесс с промывкой и кристаллизацией			

Этап производства	Продукты, включая остаточные	Количество кг/т цинка	Вариант использования или переработки
Грануляция шлака	Вельц-шлак, кг/т сухого продукта	1600	Строительный материал для дорог и на полигон для отходов
Промывка вельц-оксида	Солевой остаток(2), кг/т продукта	130	Захоронение в шахты
Газоочистка	Абсорбент (2)	НД	Контролируемая утилизация
Переплавка, рафинирование			
Переплавка, рафинирование	Гарт-цинк/цинксодержащий донный дросс	25	Внешняя переработка в ZnO
Газоочистка	Концентрат цинковой изгари	130	Внешняя переработка в вельц-печи или печи IS (при наличии)
Сортировка скрапа, плавильная печь	Скрап Al-Fe	50	Внешняя переработка в качестве скрапа с высоким содержанием Al или Fe

1) Расчетное значение.

2) В зависимости от технологии, качества и нормативного регулирования (3) количество может зависеть от шихты

НД — нет данных

3.1.5.1 Пирометаллургические шлаки и остаточные продукты

Шлаки из печей для возгонки цинка и вельц-печей (при переработке пылей из ЭДП или подобных компонентов шихты) содержат выщелачиваемые металлы в очень низких концентрациях. Поэтому они, как правило, пригодны для использования в строительстве [7]. Выход шлака находится в пределах от 10 % до 70 % от массы полученного металла в зависимости от используемого сырья.

3.2 Производство свинца и олова

Основные экологические проблемы свинцовой и оловянной промышленности состоят в загрязнении воздуха и воды и образования опасных отходов. Заводы обычно имеют свои собственные очистные сооружения сточных вод и обычно практикуется переработка или повторное использование сточных вод.

Многие отходы повторно, но основной проблемой является выщелачивание остаток, который имеет высокое воздействие на окружающую среду [7], [8]. Некоторые локальные аспекты, как шум, также имеют отношение к отрасли. Из-за опасного характера некоторых твердых и жидких отходов, также существует значительный риск загрязнения почв [29].

В таблице 3.21–3.24, приведены материальные балансы для некоторых свинцовых заводов в Европе.

Таблица 3.34 — Материальный баланс плавки в печи Ausmelt/ISASMELT

Загружено	Тонн/год	Получено	Тонн/ год
Батарейная свинцовая паста	100 000	Черновой свинец	125 000
Свинцовый концентрат	60000	Серная кислота	50000
Батарейная сетка	35000	Свинцовый концентрат	43500
Другие вторичные материалы	5000	Серебро	30–70
Уголь или кокс	5000	Футеровка	300–400
Кислород	15000 000 нм^3/год	CO_2	50000
Природный газ	140 000 мгВт/г	Оборотная вода	3 м^3/час
Электроэнергия	45000 мгВт/г	Отходящие газы	32000–49000 м^3/час
Источник — [16].			

Таблица 3.35 — Материальный баланс установки QSL

Загружено	Тонн/год	Получено	Тонн/ год
Свинцовые концентраты	145 000	Черновой свинец	135 000

Загружено	Тонн/год	Получено	Тонн/ год
Вторичные материалы	100 000	Серная кислота	100 000
Флюсы	8000	Шлак	75000
Уголь	15000	Медно-свинцовый штейн	4500
Нефть	100	Серебро	260–300
Кислород	50000 000 нм^3/г	Карбонаты Zn-/Cd	250
Природный газ	3300 000 нм^3/г	CO_2	61500
Электроэнергия	9000 000 мгВт/г	Отходящие газы	20400 м^3/час
		Сброс воды на охлаждение	2 м^3/час
Источник — [16].			

Таблица 3.36 — Материальный баланс установки по переработке аккумуляторных батарей с десульфуризацией (подготовка и короткая вращающаяся печь)

Загружено	Тонн/год	Получено	Тонн/ год
Материалы плавки			
Батарейный скрап	42000	Сырой свинец	43000
Свинцовый скрап	5400	Полипропиленовый лом	1800
Вторичные материалы	2600	Шлак	10000
Обороты	10700	Сульфат натрия	4700
Флюсы		Футеровка	35
NaOH	7000	CO_2	10800
Стальные сверла	2300	Отходящие газы	22000 м^3/час
Сода	2200	Оборотная вода	105 000 м^3/г
Свинцовое стекло	1700	Шлак	10000
Энергия			
Кокс	2400		
Кислород	3700 000 нм^3/г		
Природный газ	1400 000 нм^3/г		
Электроэнергия	3800 000 мгВт/г		
Источник — [16].			

Таблица 3.37 — Материальный баланс установки по переработке аккумуляторных батарей с плавкой целых аккумуляторных батарей (шахтная печь)

Загружено	Тонн/год	Получено	Тонн/ год
Использованные сухие батареи	50000–60000	Черновой свинец	49000–50000
Свинцовый скрап, отходы	13250–16500	Пыль газоходов	2500–2800
Железные отходы	5500–7000	Отвальный шлак	1500–3000
Шлак	12500–14000	Оборотный шлак	12500–14000
Оборотный шлам	3850–4450	Отходящие газы	65000
Пыль газоходов	500–650	Свинцовый штейн	9800–10200
Кокс	4950–5950	Использованная кислота	4000–8000
Уголь	0	CO_2	
Кислород	1000 000 нм^3/г	Отходящие газы	65000 м^3/час
Природный газ	477 500 нм^3/г	Оборотная вода	0 м^3/г
Электроэнергия	10390 000 мгВт/г	Футеровка	110
Источник — [16].			

3.2.1 Энергия

Энергетические требования к различным процессам получения свинца и олова варьируются в широких пределах, в зависимости от качества исходного сырья и продуктов, использования внутреннего или теряемого тепла, а также от производства побочных продуктов. В таблице 3.21 показаны средние потребности в энергии различных процессов, за исключением теплоемкости исходного материала.

Таблица 3.38 — Потребность в энергии для различных процессов производства свинца

Процесс	Расход электро-энергии (кВт/т Pb)	Кокс (кг/т Pb)	Кокс(1) (кВт/т Pb)	Газ (м^3/т Pb)	Газ(2) (кВт/т Pb)	Кислород (нм^3/т Pb)
QSL(3)	70	Уголь:110	900	25	275	370

Процесс	Расход электро-энергии (кВт/т Pb)	Кокс (кг/т Pb)	Кокс[1] (кВт/т Pb)	Газ ($м^3$/т Pb)	Газ[2] (кВт/т Pb)	Кислород ($нм^3$/т Pb)
Ausmelt/Isasmelt плюс рафинирование и другие опера-ции	360	40	350	102	1120	120
Шахтная печь для плавки вторичного свинца[4]	100–150	110–130	930–1150	20–30	200–300	20
Барабанная печь с системой разделки батарей и выделения сульфатов нат-рия и кальция	180–250	60–100	520–900	90–180	1000–2000	150–200
Отражательная печь[4]	80–140	20–30	175–270	55–70	600–800	110–150

[1] Перевод кт/т в кВт/т с коэффициентом 8.85.

[2] Перевод Nm_3 в кВт/т с коэффициентом 11.

[3] Первичные печи.

[4] Вторичные печи.

Источник — [16].

3.2.2 Выбросы в атмосферу

Выбросы в атмосферу либо могут уловлены, как выбросы отходящих газов или их можно избежать в качестве неконтролируемых выбросов, в зависимости от возраста завода и используемой технологии. Выбросы дымовых газов обычно контролируются непрерывно или периодически, и контролируются. Неконтролируемые выбросы являются причиной для беспокойства, и должны быть уловлены.

Основные выбросы в атмосферу из производства свинца и олова являются:

- диоксид серы (SO_2), другие сернистые соединения и кислотные туманы;
- оксиды азота (NO_x) и другие соединения азота;
- металлы и их соединения;
- пыли;
- летучие органические соединения и ПХДД /Ф.

Другие загрязняющие вещества не имеют видимого значения для промышленности, потому что они не присутствуют в производственном процессе, что они сразу нейтрализуются (например, хлор или HCl) или потому, что их концентрация слишком мала (например, CO). Выбросы в значительной степени связаны с пылью (за исключением кадмия, мышьяка и ртути, которые также могут присутствовать в газовой фазе) [8].

Источники выбросов зависят от используемого процесса и приведены в таблица 3.6. К ним относятся:

- обжиг (большая часть выбросов происходит во время внеплановых остановок);
- другие виды предварительной обработки (например, батареи разбивка);
- транспортировка и обработка материала;
- завод серной кислоты;
- плавка (включая грануляцию шлака) и рафинирование;
- разливка в формы.

Таблица 3.39 — Перечень потенциальных эмиссий в атмосферу при производстве свинца

Компонент	Обжиг агломерация плавка	Рафинирование	Разделка батарей	Литье	Завод серной кислоты
Оксиды серы	●●[1)]	●	●	●	●●●
Оксиды азота	● [1)]	не значимо	не значимо	●	●
Пыль и металлы	●●● [1)]	●	●●●	●●●	не значимо
Летучие органические соединения и ПХДД /Ф	●(●●)[2)]	не значимо	не значимо	●	не значимо

●●● — более существенный, ● — менее существенный.

[1)] Непосредственные эмиссии от процессов обжига или плавки перерабатывается и (или) перерабатывается очисткой перед заводом производства серы.

[2)]Летучие органические соединения и ПХДД /Ф могут быть выявлены, если используются вторичные материалы, содержащие органику.

Общая информация о контроле выбросов загрязняющих веществ на российских предприятиях, производящих свинец из вторичного сырья, приведена в таблице 3.27.

Таблица 3.40 — Информация о нормировании выбросов загрязняющих веществ на Российских предприятиях и в справочнике НДТ ЕС

Загрязняющее вещество	Предприятие				Справочник ЕС		
	1	2	3	4	Кон-троль	BAT-AEL	Нормируемый передел
Азота диоксид	+	+	+	+	+	–	
Азота оксид	+	+	+	+	+	–	
Взвешенные частицы PM10	–	–	–	–	–	–	
Взвешенные частицы PM2,5	–	–	–	–	–	–	
Взвешенные вещества	+	+	+	–	пыль	пыль	все переде-лы
Диоксины (полихлорирован-ные дибензо-п-диоксины и дибензофураны) в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин	–	–	–	–	+	+	Вторичный свинец. Плавка
Кадмий и его соединения	–	–	–	–	+	–	
Медь, оксид меди, сульфат меди, хлорид меди (в пере-счете на медь)	–	–	+	–	+	–	
Мышьяк и его соединения, кроме водорода мышьякови-стого	–	–	+	–	+	–	
Ртуть и ее соединения, кро-ме диэтилртути	–	–	–	–	+	+	Пирометал-лургия, при наличии в сырье
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	+	+	+	+	+	+	Загрузка, плавка, вы-грузка
Серы диоксид	+	+	+	+	+	+	
Углерода оксид	+	+	+	–	–	–	
Сурьма и ее соединения	–	–	+	+	+	–	

Загрязняющее вещество	Предприятие				Справочник ЕС		
	1	2	3	4	Кон-троль	BAT-AEL	Нормируемый передел
Общие летучие органические соединения	–	–	–	–	+	+	Вторичный свинец. Сушка сырья

Значение потенциальных выбросов в атмосферу в производстве свинца. Помимо технологических выбросов, происходят неорганизованные выбросы. Основными источниками неорганизованных выбросов являются:

- пыль от хранения и обработки концентратов;
- утечки от обжиговых и плавильных печей;
- пыль от выхлопных газов литейных печей;
- пыль из других источников.

Несмотря на то, неорганизованные выбросы трудно определить и оценить, есть некоторые методы, которые были успешно использованы для этого. В таблице 3.28. приведены некоторые данные о выбросах из процесса плавки первичного свинца с использованием печи Ausmelt / Isasmelt [7], что иллюстрирует потенциально высокий уровень неорганизованных выбросов.

Таблица 3.41 — Значения неорганизованных выбросов

Установка Ausmelt/Isasmelt внедрен (2009) (кг/год)			
Эмиссия	Контролируемый ход	Рассеяние	Всего
Свинец	596	312	908
Кадмий	3.07	0.24*	3.31
Сурьма	5.05	1.77*	6.82
Мышьяк	0.93	1.55*	2.48
Таллий	1.83	< 0.01*	1.83
Ртуть	0.87	< 0.01*	0.87
Диоксид серы(т/)	343	–	343
Производство свинца в 2009 году — 114 161 т. * Расчетные оценки.			
Источник — [35].			

3.2.3 Диоксид серы и другие соединения серы

Основными источниками выбросов двуокиси серы являются неорганизованные выбросы на стадиях окисления, прямые выбросы от завода по производству серной кислоты и выбросы остаточной серы в шихте. Хорошее извлечение и герметизации печей предотвращает такие выбросы, которые вместе с технологическими газами из стадий окисления, передаются на газоочистку, а затем на установку по производству серной кислоты или гипса.

После очистки диоксид серы в газе из стадий спекания, обжига или прямой плавки конверсируется в триоксид серы (SO_3).

Во время запуска и остановки, могут быть случаи, когда слабые газы выбрасываются без преобразования. Эти случаи должны быть предусмотрены для отдельных установок. Тем не менее, многие компании сделали значительные улучшения для контроля чтобы предотвращать или уменьшать эти выбросы [7], [8]. Свинцовый агломерат и некоторые вторичные сырьевые материалы содержат остаточную серу и сульфаты. Сообщалось [36], что 10 % от содержания серы в свинцовом концентрате остается в спеченном материале, который подается в печи. Кроме того, содержание сульфатов в ломе аккумуляторных батарей может быть значительным в зависимости от способа его предварительной обработки [37] и наличия в нем пасты. В большинстве случаев сера остается в шлаке или в других побочных продуктов. Степень усвоения серы зависит от используемых флюсов и других металлов, связанных с процессом, например, может быть получен медный штейн при совместной переработке свинцово-медных концентратов. Свинцово-железный штейн образуется в восстановительных условиях при добавлении железа стружек. В других случаях может выделяться SO_2, возможно, потребуется дальнейшая переработка.

Эмиссии при различных процессах производства свинца показаны в таблице 3.29.

Таблица 3.42 — Образование диоксида серы в различных процессах получения свинца

Процесс	Общее производство свинца (т/год)	Производство серной кислоты (г/т Pb)
QSL[(1)]	135 000	700
ISA[(1)]	120 000	3000
Батарея аккумуляторная — целая[(2)]	50000	4000–6000

Процесс	Общее производство свинца (т/год)	Производство серной кислоты (г/т Pb)
Батарея аккумуляторная — десульфуризованная паста[2]	35000–50000	1070–3000
Батарея аккумуляторная с извлеченной пастой[2]	35000	3200
Батарея аккумуляторная + дополнительная паста	10000	210(FGD система)
Шахтная печь для свинца и агломерационный завод[1]	110 000	10000–45000
Батарея аккумуляторная — MA процесс	33000	6600
[1] Основной процесс. [2] Вторичный процесс.		
Источник — [16]		

Туманы от разрушения аккумуляторных батарей также могут приводить к подобным выбросам. Выбросы от плавильных печей с загрузкой извлеченного из аккумуляторных батарей материала, содержащего SO2, концентрация которого зависит от того, плавят ли пасту или десульфуризованный материал или сера поглащается шлаком. Типичные цифры от 50 мг/нм^3 до 500 мг/нм^3 [8].

3.2.4 Оксиды азота

Операции плавки являются потенциальными источниками оксидов азота (NO_X). NO_X, могут быть образованы из компонентов азота, присутствующих в концентратах, или в качестве термического NO_X. Полученная серная кислота, может поглощать большую часть NO_X, и это может влиять на качество серной кислоты. Другие печи, использующие кислородно-топливные горелки, могут также демонстрировать снижение NO_X. Диапазон для всех процессов, составляет 20 до 300 мг/нм^3.

3.2.5 Пыль и металлы

Пыль из процессов плавки является потенциальным источником прямых и неорганизованных выбросов пыли и металлов. Газы собирают и обрабатывают в газоочист-

ных процессах и газы, богатые по SO_2, в установке по производству серной кислоты. Пыль удаляется, выщелоченная для вывода Cd или Cl_2 в случае необходимости, и возвращается в процесс.

Переработка и закалка шлака также приводит к образованию пыли. Диапазон пылевыноса из этих уловленных источников от менее <1 мг/нм^3 до 20 мг/нм^3. Шлаки и дроссы, полученные в процессе восстановления свинца из аккумуляторов могут содержать Sb. Когда эти остатки становятся влажными, существуют потенциальная возможность образования выбросов стибина, который является ядовитым газом. Тем не менее, это не касается всех шлаков, если они не содержат выделяющих водород материалов.

Выбросы аэрозолей происходят в помещения, где разрушают аккумуляторные батареи и они могут содержать металлы. Диапазон выбросов тумана и пыли из этих источников составляет от 0,1 до 4 мг/нм^3.

В то время как контролируемые выбросы имеют известные источники и могут быть уловлены и обработаны, неконтролируемые выбросы могут происходить в любом месте на территории завода. Основными источниками неконтролируемых выбросов являются хранение и обращение материалов, пыль с транспортных средств или улиц, а также открытые рабочие зоны, где не было оборудовано средств для сокращения выбросов. Данные по выбросам металлов для некоторых европейских процессов приведены в таблице 3.9. В последние годы некоторым компаниям удалось существенно сократить неконтролируемые выбросы путем применения таких мер, как [16]:

- увеличение нагрузки шахтной печи и улучшения сбора отходящих газов;
- обновление метода сбора и фильтровальных устройств для отходящего газа;
- сокращение времени простоя печи за счет улучшения огнеупорной футеровки (тем самым снижая время пуско-наладки и простоя, что может привести к увеличению выбросов в течение ограниченного времени);
- закрытие крыши технологических зданий и модернизация фильтров;
- закрытие/корпус поставки, материал для хранения и зона очистки и расположение систем сбора отходящих газов;
- совершенствование процедур обработки материалов (например, путем смачивания сыпучих материалов до и во время загрузки), и снижение транспортных частот (например, с использованием больших колесных погрузчиков);
- установка обязательного мытья транспортных средств (для заводных и внешних транспортных средств);

- применение укреплений дорог в зонах завода и подъездных путей и оптимизация процедур их очистки;

- закрытие и обеззараживающие зоны утилизации отвального шлака.

Таблица 3.43 — Производство свинца некоторыми европейскими производителями

Процесс	Продукт	Производство (т)	Пыль г/$т_{продукт}$	Zn г/$т_{продукт}$	Pb г/$т_{продукт}$	Cd г/$т_{металл}$	As г/$т_{металл}$
QSL	Свинец						
-процесс	Черновой Pb	120 000	1	NA	< 0.1	< 0.01	< 0.0001
-рафинирование	Чистый Pb, сплавы Pb	135 000	5.4	NA	< 0.1	< 0.01	< 0.01
-вторичный(1)			12	NA	2.3	0.03	0.09
Ausmelt/Isasmelt	Свинец						
-процесс	Черновой Pb	113 000	< 1	0.09	2.5	< 0.1	0.01
-рафинирование	Чистый Pb, сплавы Pb	120 000	NA	1	4	0.01	0.02
-вторичный(1)			NA	0.04	0.3	< 0.1	0.01
Батареи целые (шахтная печь)	Свинец						
-процесс		49000	10–25	0.1	2.5	< 0.1	< 0.15
-рафинирование		53000	0.49	NA	0.024	NA	NA
-вторичный(1)			< 2 мг/нм^3	NA	< 0.01 мг/нм^3	NA	NA
Батарея — десульфуризованная паста	Свинец						
-процесс		43000	1–3	NA	0.1–1	0.01	0.18
-рафинирование		52000	4	NA	0.5	0.02	0.24
-вторичный(1)			6	NA	0.3	NA	0.02

Процесс	Продукт	Производство (т)	Пыль $г/т_{продукт}$	Zn $г/т_{продукт}$	Pb $г/т_{продукт}$	Cd $г/т_{металл}$	As $г/т_{металл}$
Батарея — целая (короткая барабанная печь)	Свинец						
-процесс		10000	15–35	NA	< 0.5	NA	< 0.3
[1]Вторичная газоходная пыль							
Источник сведений [16]							

3.2.6 Органические соединения (VOC_s, PCDD/F) и CO

Органические соединения углерода и CO могут выделяться на стадии сушки в зависимости от сырья и топлива, используемого для сушки. Но в производстве свинца, наиболее важным источником органических соединений углерода и CO является восстановительная стадия процесса плавки, особенно когда пластик/пластика остатки присутствуют в шихте. Дожиг является наиболее распространенным методом, используемым для ликвидации этого загрязнителя [35].

В производстве свинца, выбросы общего летучего органического углерода (TVOC), выраженные, как C зависят от типа печи и используемых процессов. При использовании камеры дожигания, выбросы TVOC, в среднем, менее 10 мг/нм^3 и максимальные значения, как правило, ниже 40 мг/нм^3.

Выбросы CO из шахтной печи находятся в диапазоне 500 мг/нм^3. Образование ПХДД/Ф в зоне горения и в охлаждающей части системы обработки отходящего газа (первичный синтез) может быть в некоторых процессах, в частности, если пластиковые компоненты включены в состав шихты [29].

3.2.7 Сбросы в воду

Металлы и их соединения и материалы в виде суспензии являются основными загрязнителями в воду. Соответствующие металлы Zn, Cd, Pb, Hg, Se, Cu, Ni, As, Co и Cr [31], [8], [7], [32], [16].

К другим значимым веществам, попадающим в воду, относятся хлориды, фториды и сульфаты.

Возможными потоками сточных вод, которые содержат вышеупомянутые вещества, являются:

- сточные воды от мокрых скрубберов;
- сточные воды от мокрых электрофильтров;
- сточные воды со стадии удаления ртути;
- сточные воды от разрушения аккумуляторных батарей и дальнейших стадий;
- сточные воды от грануляции шлака;
- уплотняющей воды из насосов;
- стоки от общих операций, в том числе от очистки оборудования, мытья полов и т. д.;
- выделения из контура охлаждающей воды;
- дождевые стоки с поверхности (в частности, мест хранения) и крыши.

Сточные воды из газоочистки плавильных агрегатов могут быть наиболее важным источником загрязнения.

3.2.8 Сточные воды от газоочистки

Как правило, влажные газоочистные системы работают с рециркуляцией водных растворов. Контролируемый отбор поддерживает количество взвешенных твердых частиц и растворенных солей в определенных заданных пределах. В системах мокрой газоочистки при переработке сырья, содержащего серу, раствор приобретает кислую реакцию. Раствор является оборотным и используется на орошение после фильтрации. Часть раствора выводится из оборота, с целю удаления накопленных загрязнений. Выведенный раствор подлежит обработке (очистке). Перед сбросом осуществляется экоаналитический контроль сточных вод [8].

Таблица 3.44 — Типичный состав растворов от очистки газов

Компонент	Содержание (раствор)	Количество взвешенных твердых частиц
Твердое		250–1500 мг/л
Сульфаты	13–25 г/л	
Хлориды	1.3–1.8 г/л	
Флюориты	0.3–0.5 г/л	
Ртуть	0.1–9 мг/л	5 % — 30 % от твердых частиц
Селен	0.1–50 мг/л	10 % — 60 % от твердых частиц
Мышьяк	5–95 мг/л	< 0.05 % от твердых частиц

Компонент	Содержание (раствор)	Количество взвешенных твердых частиц
Цинк	0.1–2.5 г/л	2 % — 6 % от твердых частиц
Кадмий	1–95 мг/л	
Свинец	1–13 мг/л	5 % — 50 % от твердых частиц
Источник — [7]		

3.2.9 Сточные воды от восстановления аккумуляторных батарей

В результате разделки аккумуляторных батарей на стадии промывки образуется кислый поток, который содержит свинец и другие металлы в виде суспензии и раствора. Этот поток нейтрализуют и воду возвращают в процесс. Если это возможно, кислота используется в другом месте. Часть ее обычно отводится из системы для контроля растворенных солей [29].

Процессы разделки аккумуляторных батарей загрязняют поверхностные воды и, следовательно, эту воду необходимо очистить и использовать повторно. Качество и количество сточных вод зависит от используемого процесса, состава сырья, используемого в процессе. Повторное использование технологической воды и дождевых вод достаточно распространенно. Охлаждающая вода от грануляции шлаков и охлаждения оборудования обычно циркулирует в замкнутой системе. Загрязнение дорог и поверхностей на промплощадке сводится к минимуму за счет частой влажной уборки дорог, грузовых автомобилей, очистке проливов. Типичный состав сточных вод некоторых технологических процессов показан в таблице 3.27.

Таблица 3.45 — Типовой состав анализируемой воды

	Сточные воды	Расход (поток)	Основные компоненты (мг/л)					
Процесс	($м^3$/г)	($м^3$/час)	Pb	Cd	As	Zn	Ni	COD
QSL[1]	158 000	18	0.06	0.02	0.04	0.15	0.01	20
Ausmelt/ Isasmelt[1][2]	110 000	13	0.01–0.09	0.001–0.01	0.001–0.1	0.01–0.2		50–200
Разделение механических батарей (СХ)+ барабанная печь[3]	190 000	< 0.2[1]						
Разделение механических батарей (МА)+ барабанная печь[3]	124 000		0.02	0.07	< 0.0005	0.27	0.09	

	Сточные воды	Расход (поток)	Основные компоненты (мг/л)					
Целые батареи[3]	150 000	40	0.4	0.01	< 0.001	0.01	< 0.05	96
Шахтная печь[3]	17000		< 0.2	< 0.1		< 0.3		
СХ + барабанная печь + рафинирование Pb[3]	105 000	2.1	0.13	0.01	0.01		0.03	
[1] Первичные печи. [2] Цех Ausmelt не имеет очистки воды. Обработанные сбросы поступают с плавильных установок цинка свинца и с поверхности. [3] Вторичные печи. [4] В процессе СХ производится конденсат из кристаллизатора, которые имеет очень низкое содержание металлов и проводимостью <10 микросименсов.								
Источник — [16]								

Источники сбросных вод и технологии их переработки даны в таблице 3.28.

Таблица 3.46 — Источники отработанной воды и технологии их переработки

Наименование процесса	Операция/источник	Возможное использование/ обработка
Главный	Дождевая вода с дорог, тротуаров, крыш, от мытья дорог, грузового автотранспорта и т. д.	Установка обработки воды, затем удаление или рециркуляция
Разделка батарей	Растворение	Использование в процессе десульфуризации/на установку обработки воды
Десульфуризация пасты	Растворение	Использование в процессе десульфуризации/на установку обработки воды
Плавильные операции	Вода охлаждения печей, машин и оборудования	Рециркуляция
Грануляция шлака	Сточные воды от скруббера. Гранулированная вода	Рециркуляция, на установку обработки воды. Рециркуляция

Наименование процесса	Операция/источник	Возможное использование/ обработка
Система очистки газа	Конденсат от охлаждения газа и водного скруббера Конденсат от удаления ртути	Удаление суспензии, остаток, как исходный материал. После удаления ртути на очистку воды. Рециркуляция
Завод серной кислоты	Вода от охлаждения оборудования. Протечки	Рециркуляция На установку обработки воды
Склад сырья	Поверхностная вода (дождевая)	На установку обработки воды
Агломерация	Скруббер (охлаждающая вода от спекания)	На установку обработки воды
Общее оборудование	Ремонт	На установку обработки воды
Установка очистки воды	Обработка сточной воды	Остаток для текущего использования/сброс

3.2.10 Промежуточные продукты

Промежуточные продукты, получаемые из различных процессов, а так же технологий минимизации выбросов могут иметь один из трех возможных способов переработки:

1. повторное вовлечение в технологический процесс

2. повторное вовлечение в технологический процесс с целью концентрирования других металлов с последующим извлечением этих металлов.

3. Доизвлечение ценных составляющих, обработка оставшегося продукта с целью возможной утилизации в других отраслях промышленности, в случае невозможности утилизации отходов – их размещение на полигоне.

При рафинировании свинца образуются промпродукты: шликира, дроссы (съемы), серебристая пена, богатые свинцом и другими металлами, которые возвращаются в соответствующий производственный процесс. Кроме того, шлак от производства олова из касситерит является основным источником тантала и ниобия.

Твердые остатки также возникают в результате обработки стоков. основой твёрдого остатка является составляет гипс ($CaSO4$) и гидроксиды металлов, которые образуются на участках нейтрализации сточных вод. Эти отходы при возможности

утилизируются, либо возвращают в пирометаллургические процессы для извлечения металлов.

Пыль или шлам от обработки газов используются в качестве сырья для производства других металлов, таких, как Ge, Ga, In и As, или может быть возвращен на переплавку или в контур выщелачивания для извлечения свинца и олова.

Ртуть и селеновые остатки возникают из предварительной обработки ртутных или селеновых потоков от газовой очистки. Этот твердый поток отходов составляет примерно 40 - 120 т / год в типичном заводе. нет Из-за ограничений на использование ртути, извлечения ртути из Hg-Se остатков, или из каломели со стадии удаления ртути, уже не представляет интереса. Оба побочных продукта должны быть стабилизированы для окончательного удаления. В исключительных случаях, когда отношение Se к ртути является высоким, восстановление селена может быть одним из вариантов.

3.2.11 Пирометаллургические шлаки и отходы

Шлаки из шахтной печи и печи прямой плавки, как правило, содержат очень низкие концентрации растворяемых металлов. Таким образом, они, как правило, пригодны для использования в конструкционных материалах [7]. Выход шлака находится в пределах от 10 % по массе и 70 % от массы полученного металла в зависимости от используемого сырья.

Шлаки от обработки аккумуляторных батарей составляют 13 % до 25 % от веса полученного свинца. Они могут быть пригодны для использования в конструкциях в зависимости от растворимости металлов, которые они содержат. Вымываемость зависит от используемых флюсов и условий эксплуатации [7]. Использование флюсов на натриевой основе (Na_2CO_3), чтобы зафиксировать серу в шлаке, приводит к увеличению количества вымываемых металлов. Эти шлаки и дроссы от процессов восстановления батарей могут содержать Sb. Это, как правило, перерабатываются, но хранение во влажных условиях может привести, при определенных условиях, к эмиссии стибана.

Ряд стандартных тестов на растворимость используются государствами-членами ЕС, и они являются специфическими для данной страны. Процессы находятся под контролем, чтобы понизить содержание растворяемых металлов, с тем, чтобы обеспечить будущую пригодность материалов для строительства и других применений.

Шлак и твердые частицы, удаленные на стадиях плавления, рафинирования свинца и олова, содержат металлы, которые доступны для извлечения.

В таблице 3.29 приведены характеристики твердых материалов, полученных при рафинировании чернового свинца.

Таблица 3.47 — Твердый материал от рафинирования чернового свинца

Этапы рафинирования	Твердые продукты	Возможность использования обработки
Образование дроссов/обезмеживание	Медные дроссы	Последующий процесс для извлечения меди и свинца
Смягчение (Харрис процесс, Кислородное смягчение)	Шлаки от Харрис процесса. Сурьмяные шлаки	Гидрометаллургическое извлечение металлов. Пирометаллургическое извлечение металлов
Обессеребрование	Цинково-серебрянная корка	Извлечение драгметалла
Обесцинкование	Металлический цинк	Повторное обессеребрение
Обезвесмучивание	Висмутовые корки	Извлечение висмута
Удаление щелочных металлов и редких металлов	Дроссы оксидов Mg-Ca	Флюс на внутреннюю рециркуляцию
Конечная стадия	Натриевые дроссы	Внутренняя рециркуляция
Источник — [38].		

В таблицах 3.30 и 3.31 показаны возможности для использования отходов, полученных в некоторых процессах

Таблица 3.48 — Отходы от производства свинца

Этапы производства	Продукт или отходы от процесса	Количество (кг/т Pb)	Возможности использования или переработки
Завод фьюмингования шлака			
Фьюмингование шлака	Шлак Штейн Пар	700 2.5–25 2500	Водостойкие конструкционные материалы На медную плавку Пар на превращение энергии
Процесс переработки аккумуляторных батарей — короткая барабанная печь			

Этапы производства	Продукт или отходы от процесса	Количество (кг/т Pb)	Возможности использования или переработки
Разделка батарей	Na_2SO_4 (CX) Батарейная паста (MA) Полипропилен Остатки пластика	220 700 100–300 70–80	Продажа На первичную или вторичную плавку Продажа В отвал или сжигание
Плавка	Черновой свинец Шлак Пыль дымоходов	830 80–120 30–50	На рафинирование В отвал После обработки в Pb плавку
Рафинирование	Дросс	60–90	На плавку первичного сырья
Сбрасная вода	Образованный шлам		Возврат в плавку
Все стадии	Шлак, пыль домоходов	500–550	Внутренняя рециркуляция
Процесс переработки аккумуляторных батарей — шахтная печь			
Приготовление шихты	Отработанный электролит	70–120	Стороннее использование или нейтрализация
Шахтная печь	Железно-свинцовый штейн Шлак Пыль	80–250 40–60 30–80	Продажа на PbCu плавку или в отвал Дорожные конструктивные материалы или в отвал Внутренний или сторонний рециклинг
Рафинирование	Дроссы	70–120	Продажа для извлечения металла
Все стадии	Шлак, поток пыли	500–550	Сторонняя рециркуляция
[1] Короткобарабанные печи могут быть также использованы в первичной плавке свинца для переработки отходов от рафинирования			
Источник — [9]			

Таблица 3.49 — Отходы от прямой плавки свинца

Этапы производства	Продукт или процесс образования отходов	Количество кг/т Pb	Возможность использования или переработки
Кивцет процесс			
Плавильный агрегат	Шлак	700	Контролируемые отходы
	Газоходная пыль 1	110	Возврат в плавильный агрегат
	Газоходная пыль 2	100	На выщелачивание
	Пар	1300	Преобразование энергии
Обработка воды	Шлам		
Сернокислотный завод	H_2SO_4	1100	Продажа
	Каломель	< 0.10	Продажа
	Кислый шлам	0.5	Контролируемый отход
Кальдо процесс			
ТБРС (Кальдо)	Шлак	350	На фьюмингование
	Газоходная пыль	160	Возврат в плавильный агрегат
	Пар	700	Преобразование энергии
Сернокислотный завод	H2SO4	500	Продажа
	Каломель		
	Кислый шлам		
QSL-процесс			
Плавильный агрегат	Шлак	550	Дорожное покрытие
	Газоходная пыль	60	Возврат в плавильный агрегат
	Медный дросс	100	(после выщелачивания Cd)
	Пар	1300	Продажа
			Преобразование энергии
Рафинирование	Серебро	2	Продажа
Сернокислотный завод	H2SO4	700	Продажа
	Каломель	0.02-0.05	Продажа
	Кислый шлам	0.5	Возврат в плавильный агрегат
Пыль выщелачивания	Кадмий цинковая грануляция	1.9	Контролируемый отход
Обработка воды	Шлам		Возврат в плавильный агрегат или в отвал[2]

Этапы производства	Продукт или процесс образования отходов	Количество кг/т Pb	Возможность использования или переработки
Все этапы	Шлак, газоходная пыль, шламы и т.д.	130-150	Внешняя циркуляция
Ausmelt / ISASMELT печь			
Плавильный агрегат	Дросс Оксид цинка пыль Пар	125 50 NA	Возврат на плавку[1] Возврат в плавильный агрегат цинка Преобразование энергии
Сернокислотный завод	H2SO4 Кислый шлам Осаждение ртути	400 >1 0.2	Продажа Возврат в плавильный агрегат Производство каломели
Обработка воды	Шлам	>5	Возврат в плавильный агрегат или в отвал[2]
Все этапы	Шлак, газоходная пыль, шламы и т.д.	130-150	Внешняя циркуляция
Переработка безотходной пыли от прямой плавки меди во вращающейся, качающейся печи			
Плавильный агрегат	Шлак Шпейза Продукт полусухой нейтрализации отходящего газа	1330 36 115	Возврат в плавильный агрегат меди На свалку Возврат в плавильный агрегат меди как флюс, частично на склад
(1) — специальные компании для восстановления шлака (2) — зависит от ценности металлов, содержащихся в шламе Источники – [9], [16], [24], [35]			

3.2.12 Пластмассы от обработки аккумуляторных батарей

Некоторые заводы по переработке аккумуляторных батарей также производят полипропилен и полиэтилен из измельченных корпусов аккумуляторов. Общее содержание пластика составляет от 11% по весу до 20% по массе полученного свинца [7]. Есть целый ряд производств пластмасс, разработанных специально для этого материала, и они производят гранулированный полипропилен для ряда пром ышленных и бытовых применений, в том числе автомобилей, труб и дренажных систем, компонентов в

домашних кухнях и т.д. Эффективная промывка полипропиленовой фракции и отделения другие пластмассовые компоненты, такие как эбонита или ПВХ имеет важное значение для производства продукции в пределах спецификации.

Таблица 3.32 — Отходы от прямой плавки свинца

Этапы производства	Продукт или процесс образования отходов	Количество кг/т Pb	Возможность использования или переработки
Кивцет процесс			
Плавильный агрегат	Шлак	700	Контролируемые отходы
	Газоходная пыль 1	110	Возврат в плавильный агрегат
	Газоходная пыль 2	100	На выщелачивание
	Пар	1300	Преобразование энергии
Обработка воды	Шлам		
Сернокислотный завод	H_2SO_4	1100	Продажа
	Каломель	<0.10	Продажа
	Кислый шлам	0.5	Контролируемый отход
Кальдо процесс			
ТБРС (Кальдо)	Шлак	350	На фьюмингование
	Газоходная пыль	160	Возврат в плавильный агрегат
	Пар	700	Преобразование энергии
Сернокислотный завод	H_2SO_4	500	Продажа
	Каломель		
	Кислый шлам		
QSL-процесс			
Плавильный агрегат	Шлак	550	Дорожное покрытие
	Газоходная пыль	60	Возврат в плавильный агрегат
	Медный дросс	100	(после выщелачивания Cd)
	Пар	1300	Продажа
			Преобразование энергии
Рафинирование	Серебро	2	Продажа
Сернокислотный завод	H_2SO_4	700	Продажа
	Каломель	0.02-0.05	Продажа
	Кислый шлам	0.5	Возврат в плавильный агрегат
350Пыль выщелачивания	Кадмий цинковая грануляция	1.9	Контролируемый отход

Этапы производства	Продукт или процесс образования отходов	Количество кг/т Pb	Возможность использования или переработки
Обработка воды	Шлам		Возврат в плавильный агрегат или в отвал[2]
Все этапы	Шлак, газоходная пыль, шламы и т. д.	130-150	Внешняя циркуляция
Ausmelt / ISASMELT печь			
Плавильный агрегат	Дросс Оксид цинка пыль Пар	125 50 NA	Возврат на плавку[1] Возврат в плавильный агрегат цинка Преобразование энергии
Сернокислотный завод	H_2SO_4 Кислый шлам Осаждение ртути	400 >1 0.2	Продажа Возврат в плавильный агрегат Производство каломели
Обработка воды	Шлам	>5	Возврат в плавильный агрегат или в отвал[2]
Все этапы	Шлак, газоходная пыль, шламы и т. д.	130-150	Внешняя циркуляция
Переработка безотходной пыли от прямой плавки меди во вращающейся, качающейся печи			
Плавильный агрегат	Шлак Шпейза Продукт полусухой нейтрализации отходящего газа	1330 36 115	Возврат в плавильный агрегат меди На свалку Возврат в плавильный агрегат меди как флюс, частично на склад
(1) — специальные компании для восстановления шлака (2) — зависит от ценности металлов, содержащихся в шламе Источники — [9], [16], [24], [35]			

Раздел 4. Определение наилучших доступных технологий

Термин «наилучшие доступные технологии» определен в Федеральном законе «Об охране окружающей среды» № 7-ФЗ.

Под «технологией» понимается как используемая технология, так и способ, с помощью которого объект спроектирован, построен, эксплуатируется и выводится из эксплуатации; это не только технология производства, но и различные технические и нетехнические методы (экологический менеджмент, управленческие решения) повышения экологической результативности.

Под «доступной» понимается экономически целесообразная и неуникальная технология, которая достигла уровня, позволяющего обеспечить ее внедрение в свинцово-цинково-кадмиевой промышленности с учетом экономической и технической обоснованности, принимая во внимание затраты и преимущества; при этом технология должна быть реализована хотя бы на двух предприятиях отрасли.

Под «наилучшей» понимается технология, в максимальной мере обеспечивающая охрану окружающей среды и сбережение ресурсов (сырья, воды, энергии).

Порядок определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии определен постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям», на основании которого Министерство промышленности и торговли Российской Федерации разработало «Методические рекомендации по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии.

Согласно этим документам, при отнесении технологических процессов, оборудования, технических способов и методов к НДТ необходимо учитывать следующие критерии:

а) наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу времени или объем производимой продукции (товара), выполняемой работы, оказываемой услуги либо соответствие другим показателям воздействия на окружающую среду, предусмотренным международными договорами Российской Федерации; приоритетным, оказывающим наименьшее отрицательное воздействие на окружающую среду, рекомендовано считать воздействие от отходов, затем выбросы в воду и загрязнение почвы; воздействие от выбросов в воздух рекомендовано рассматривать как фактор, имеющий наибольший отрицательный эффект;

б) экономическая эффективность внедрения и эксплуатации; анализ экономической эффективности заключается в оценке затрат на внедрение и эксплуатацию технологии и выгоды от ее внедрения путем применения метода анализа затрат и выгод; в

процессе оценки рекомендуется разделять объекты (предприятия) на новые и действующие;

в) применение ресурсо- и энергосберегающих методов;

г) период внедрения;

д) промышленное внедрение технологических процессов, оборудования, технических способов, методов на двух и более объектах в Российской Федерации, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

В качестве источников информации о применяемых на практике технологиях, относящихся к НДТ, были использованы окончательный проект второй редакции справочника ЕС по НДТ для предприятий цветной металлургии (октябрь-2014), сведения, полученные в результате анкетирования предприятий отрасли, результаты научно-исследовательских работ, публикаций, а также информация, полученная в ходе консультаций с отраслевыми экспертами.

Наилучшие доступные технологии и методы, а также, в необходимых случаях, соответствующие им технологические показатели (значения концентрации эмиссий), определены технической рабочей группой применительно к основным и вспомогательным процессам производства свинца, цинка и кадмия, описанным в разделе 2 настоящего справочника.

Раздел 5. Наилучшие доступные технологии

5.1 Общие НДТ для производства свинца, цинка и кадмия

5.1.1 Системы экологического менеджмента (СЭМ)

НДТ 1. Повышение общей результативности природоохранной деятельности. Внедрение и поддержание системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001[1)] или ISO 14001[1)].

5.1.2 Энергоменеджмент

НДТ 2. Повышение эффективности использования энергии: использование комбинации двух или более методов, приведенных в таблице 5.1

Таблица 5.1

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Система управления энергоэффективностью (например, в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 50001 и национального ГОСТ Р ИСО 50001)	Общеприменимо
б)	Использование избыточного тепла (например, пара, горячей воды или горячего воздуха), образующегося при реализации основных процессов	Применим для пирометаллургических процессов
в)	Повышение температуры выщелачивающих растворов с использованием пара или горячей воды за счет избыточного тепла	Применим для гидрометаллургических процессов
г)	Подача на горелки воздуха, обогащенного кислородом, или чистого кислорода для уменьшения потребления энергии за счет автогенной плавки или полного сгорания углеродистого материала	Применим для печей, в которых используется сырье, содержащее серу или углерод
д)	Низкотемпературная сушка концентратов и влажного сырья перед плавкой	Общеприменимо

[1)] Соответствие систем менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию

е)	Теплоизоляция объектов, функционирующих при высоких температурах, например, трубопроводов пара и горячей воды	
ж)	Использование тепла, образующегося при производстве серной кислоты из диоксида серы, для предварительного нагрева газа, используемого на заводе серной кислоты, или для выработки пара и / или горячей воды	Применим для заводов по производству цветных металлов, включающих производство серной кислоты или жидкого SO_2
з)	Использование высокоэффективных электродвигателей, оборудованных частотными преобразователями, для таких устройств как, например, вентиляторы.	Общеприменимо
и)	Системы контроля, которые автоматически активируют включение местных отсосов пыли или отходящих газов только при возникновении выбросов	

5.1.3 Контроль технологических процессов и мониторинг эмиссий

НДТ 3. Обеспечение стабильности производственного процесса: внедрение системы автоматизированного контроля и использование комбинации двух или более методов, приведенных в таблице 5.2

Таблица 5.2

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Проверка и сортировка исходных материалов в соответствии с требованиями, определяемыми используемым технологическим оборудованием и применяемыми методами сокращения загрязнения	Общеприменимо
б)	Тщательное перемешивание различных материалов, входящих в состав шихты для достижения оптимальной эффективности переработки и сокращения выбросов и отходов	
в)	Системы взвешивания и дозирования шихты	

г)	Использование автоматических устройств для контроля скорости подачи материала, ключевых технологических параметров, включая сигнализацию, условий сжигания и подачи дополнительного газа.	
д)	Непрерывный инструментальный контроль температуры, давления в печи и подачи газа	
е)	Контроль критических параметров процессов, реализуемых на установках очистки воздуха, таких как температура газа, количество подаваемых реагентов, падение давления, ток и напряжение на электрофильтре, объем подачи и pH жидкости в мокром скруббере, состав подаваемого газа (например, O_2, CO)	
ж)	Контроль содержания пыли в отходящих газах перед их подачей на завод серной кислоты	Применим для заводов по производству цветных металлов, включающих производство серной кислоты или жидкого SO_2
з)	Непрерывный инструментальный контроль уровня вибрации для обнаружения завалов и возможных отказов оборудования	
и)	Непрерывный инструментальный контроль силы тока, напряжения и температуры электрических контактов	Общеприменимо
к)	Контроль и регулирование температуры для предотвращения образования выбросов металлов и оксидов металлов из-за перегрева	Применим для процессов плавки
л)	Использование микропроцессорных устройств для контроля подачи реагентов и работы очистного оборудования, включая непрерывный инструментальный контроль температуры, pH, электропроводности и объемов стока	Применим для установок очистки сточных вод

НДТ 4. Сокращение выбросов взвешенных веществ и металлов: поддержание в качестве составляющей СЭМ системы управления эксплуатацией, ориентированной на поддержание эффективности систем пылеподавления и пылеулавливания (см. НДТ 1)

5.1.4 Общий подход к предотвращению неорганизованных эмиссий

НДТ 5. Предотвращение или, где это нецелесообразно, сокращение неорганизованных эмиссий в воздух и водные объекты: улавливание эмиссий по возможности максимально близко к источнику и последующая очистка

НДТ 6. Предотвращение или, где это нецелесообразно, сокращение неорганизованных выбросов взвешенных веществ: разработка и реализация в качестве составной части системы экологического менеджмента (см. НДТ 1) плана мероприятий по неорганизованным выбросам, предусматривающего, в том числе инвентаризацию наиболее характерных источников неорганизованных выбросов

НДТ 7. Уменьшение неорганизованных выбросов, образующихся при хранении сырья: использование комбинации двух или более методов, приведенных в таблице 5.3

Таблица 5.3

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Использование закрытых помещений или емкостей/бункеров	Применяется для пылящих материалов, таких как концентраты, флюсы и пульпа
б)	Сооружение укрытий над площадками хранения	Применяется для непылящих материалов, таких как концентраты, флюсы, твердое топливо, крупнотоннажные насыпные материалы и кокс, а также вторичного сырья, содержащего растворимые в воде органические соединения
в)	Герметичная упаковка	Применяется для хранения пылящих материалов, а также вторичного сырья, содер-

		жащего растворимые в воде органические соединения
г)	Сооружение укрытий над пролетами	Применяется при гранулировании/ агломерации материала
д)	Размещение устройств для улавливания пыли / газов в точках загрузки и перегрузки	Применяется в местах складирования пылящих материалов
е)	Использование для сооружения емкостей строительных материалов, устойчивых к загружаемым материалам	Общеприменимо
ж)	Применение надежных систем обнаружения утечек и индикации уровня заполнения емкостей с подачей сигналов для предотвращения их переполнения	Общеприменимо
з)	Хранение концентрированной серной кислоты и других агрессивных материалов в емкостях с двойными стенками или в емкостях, размещенных внутри устойчивого к воздействию агрессивных сред обвалования двойной вместимости	Общеприменимо
и)	Проектирование площадок для хранения таким образом, чтобы любые утечки из емкостей и систем доставки удерживались внутри обвалования, способного вместить объем жидкости, равный, по крайней мере, объему наибольшей емкости, размещенной внутри обвалования. Площадка для хранения должна быть обвалована и иметь покрытие, не подверженное воздействию хранящегося агрессивного материала	Общеприменимо
к)	Сбор и обработка эмиссий, образующихся при хранении, с помощью систем, предназначенных для обращения с химическими веществами. Вода, использованная для смыва пыли, также должна собираться и очищаться перед сбросом	Общеприменимо при хранении газов. При хранении жидкостей любые утечки должны собираться и обрабатываться

л)	Регулярная уборка и, при необходимости, увлажнение площадки хранения	Общеприменимо
м)	Хранение материалов там, где это возможно, в одной куче вместо нескольких	Применяется при складировании на открытом воздухе
н)	Использование нефтеловушек и песколовушек в дренаже открытых площадок хранения. Использование для хранения материалов, которые могут содержать нефтепродукты (например, замасленной стружки), бетонированных площадок с бортами или иными удерживающими устройствами	Применяется при складировании на открытом воздухе

НДТ 8. Уменьшение неорганизованных эмиссий, образующихся при обработке и транспортировке сырья: использование комбинации двух или более методов, приведенных в таблице 5.4

Таблица 5.4

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Сооружение закрытых конвейеров или пневматических систем для транспортировки и обработки пылящих концентратов, флюсов и пульпы.	Общеприменимо
б)	Сооружение конвейеров для непылящих твердых материалов под навесами	
в)	Установка устройств для сбора пыли в пунктах доставки, вентиляционных отверстиях, пневматических транспортных системах и точках перегрузки на конвейерах передачи и их подключение к системе фильтрации	Применяется при использовании пылящих материалов
г)	Использование для обращения с измельченными или водорастворимыми материалами закрытых мешков или бочек	Общеприменимо
д)	Использование специальных контейнеров для обработки уложенных на поддонах материалов	
е)	Разбрызгивание воды для увлажнения материалов в местах их обработки	
ж)	Использование максимально коротких маршрутов	

	транспортировки	
з)	Уменьшение высоты падения с конвейерных лент, механических лопат или захватов	
и)	Регулировка скорости открытых ленточных конвейеров (<3,5 м/с)	Применяется при использовании открытых ленточных конвейеров
к)	Минимизация скорости спуска или свободного падения материалов с высоты	Общепримениимо
л)	Размещение передающих конвейеров и трубопроводов на безопасных открытых площадках выше уровня земной поверхности с целью оперативного обнаружения утечек и предупреждения повреждений транспортными средствами и другим оборудованием. Если для перемещения неопасных материалов используются подземные трубопроводы, местоположение их трасс должно быть документально зафиксировано и отмечено на местности соответствующими предупреждающими знаками; должны применяться системы безопасного ведения земляных работ.	
м)	Мойка колес и шасси транспортных средств, используемых для доставки или обработки пылящих материалов	Не применяется в условиях, которые могут привести к обледенению
н)	Проведение плановых кампаний по уборке дорог	Общепримениимо
о)	Разделение несовместимых материалов (например, окислителей и органических материалов)	
п)	Минимизация материальных потоков между процессами	

НДТ 9. Предупреждение или сокращение неорганизованных выбросов: оптимизация параметров эффективности улавливания и очистки отходящих газов и использование комбинации двух или более методов, приведенных в таблице 5.5

Таблица 5.5

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Использование закрытых печей, оснащенных системами пылеулавливания, или оснащение печей и другого технологического оборудования вытяжными системами	Применение может быть ограничено соображениями безопасности (например, типом/конструкцией печи, наличием угрозы взрыва)
б)	Оснащение печей и конверторов вторичными системами отведения газов в точках загрузки и выгрузки	Применение может быть ограничено соображениями безопасности (например, типом/конструкцией печи, наличием угрозы взрыва)
в)	Сбор пыли и испарений в местах перегрузки пылящих материалов (например, в точках загрузки и выгрузки печей, на литейных лотках)	Общеприменимо
г)	Оптимизация конструкции и технологии эксплуатации вытяжных устройств и газоходов с целью улавливания газов, возникающих при загрузке шихты и отходящих от разогретого металла; выдача и перемещение расплавов сульфидов или шлаков по закрытым желобам	Для существующих заводов применение может быть ограничено имеющимся пространством и сложившейся планировкой размещения объектов в цехах
д)	Сооружение укрытий печей / реакторов, например, с помощью местной аспирации, для улавливания выбросов при загрузочных операциях и выдаче расплавов	Для существующих заводов применение может быть ограничено имеющимся пространством и сложившейся планировкой размещения объектов в цехах
е)	Использование систем, позволяющих подавать сырье небольшими порциями	Применяется только для полузакрытых пе-

		чей
ж)	Очистка улавливаемых отходящих газов с помощью систем, сконструированных с учетом особенностей их состава	Общеприменимо

5.1.5 Удаление ртути

НДТ 10. Сокращение выбросов ртути от пирометаллургических процессов, в которых применяется сырье, содержащее ртуть: предпочтительное использование сырья с низким содержанием ртути

5.1.6 Сокращение выбросов NO, NO_2

НДТ 11. Предотвращение выбросов NO, NO_2 от пирометаллургических процессов: использование одного из методов, приведенных в таблице 5.6

Таблица 5.6

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Горелки с низкими выбросами NO_X	Общеприменимо
б)	Кислородно-топливные горелки	Общеприменимо

Таблица 5.7 – Технологический показатель: выбросы NO, NO_2 от пирометаллургических процессов

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
NO, NO_2 (суммарно)	мг/нм^3	≤ 300
[1)] Среднесуточное значение или среднее значение за период пробоотбора		

5.1.7 Отведение сточных вод

НДТ 12. Предотвращение образования сточных вод: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.8

Таблица 5.8

	Метод/оборудование	Применимость

а)	Измерение объемов используемой и сбрасываемой воды	Общеприменимо
б)	Возврат в технологический процесс воды, использованной для промывки (в том числе промывки анодов), и разлитой воды	Общеприменимо
в)	Повторное использование слабых кислот из стоков, образующихся в мокрых электростатических фильтрах и мокрых скрубберах	Применяется в зависимости от содержания в сточных водах металлов и твердых веществ
г)	Использование очищенных поверхностных стоков	Может быть неприменимо на действующих предприятиях
д)	Использование системы охлаждения с замкнутым контуром	Применение может быть ограничено технологическими соображениями, когда требуется низкая температура
е)	Повторное использование воды, проходящей через очистные сооружения	Применяется в зависимости от содержания солей. Может быть неприменимо на действующих предприятиях

НДТ 13. Предотвращение загрязнения незагрязненных вод и сокращение сбросов загрязняющих веществ в водные объекты: отделение незагрязненных стоков от других сточных вод, которые требуют очистки

Применимость НДТ 13: Отделение незагрязненных ливневых стоков может быть неприменимо на существующих установках

НДТ 14. Сокращение сбросов загрязняющих веществ со сточными водами: очистка сточных вод, образующихся при производстве свинца, олова, цинка и кадмия с целью удаления металлов и сульфатов с использованием одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.8

Таблица 5.8

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Химическое осаждение	Общеприменимо
б)	Седиментация	
в)	Фильтрация	

Таблица 5.9 – Технологические показатели: средний уровень концентраций загрязняющих веществ в прямых сбросах, образующихся при производстве свинца, олова, цинка и кадмия, в принимающие водные объекты

Параметр	Единица измерений	Концентрация загрязняющего вещества[1)]
As	мг/л	≤ 0,2
Cd	мг/л	≤ 0,5
Cu	мг/л	≤ 1,0
Pb	мг/л	≤ 1,0
Zn	мг/л	≤ 1,2
взвешенные вещества	мг/л	≤ 25
pH	ед.	6 – 9,5
[1)] Среднесуточное значение		

5.2 НДТ для производства свинца и олова

5.2.1 Выбросы в воздух

5.2.1.1 Неорганизованные выбросы

НДТ 15. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от подготовки (например, смешения, перемешивания, дробления, резки, скрининга) первичных и вторичных (за исключением аккумуляторных батарей) материалов: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.10:

Таблица 5.10

	Метод/оборудование	Применимость

а)	Закрываемые конвейерная или пневматическая системы передачи для пылящего материала	Общеприменимо
б)	Закрываемое оборудование. При использовании пыльных материалов выбросы собирают и направляют в систему подавления выбросов	Применяется только для подачи смесей, подготовленных с использованием системы, включающей бункер с дозатором или взвешиванием
в)	Смешение сырья осуществляется в закрытом здании	Применяется только для пылящих материалов. Для существующих установок, это может быть затруднено из-за недостаточного пространства

НДТ 16. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от предварительной обработки материалов (такой как сушка, демонтаж, спекание, брикетирование, грануляция и дробление батарей, просеивание и классификация) при производстве первичного и вторичного свинца и олова: использование одного из или комбинации или комбинации методов, приведенных в таблице 5.11

Таблица 5.11

	Метод/оборудование
а)	Закрытая конвейерная или пневматическая системы передачи для пылящего материала
б)	Закрытое оборудование. При использовании пылящих материалов выбросы собирают и направляют в систему подавления выбросов.

НДТ 17. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от загрузки, плавки и предварительно обезмеживающей операции при производстве первичного свинца и олова: использование комбинации одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.12

Таблица 5.12

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Эксплуатация печи и газоотводящая система под разряжением и с достаточной скоростью отвода газа для предотвращения повышения давления	Общеприменимо
б)	Уплотнение сочленений с газоходом и леткой при загрузке и выпуске металла	Общеприменимо
в)	Закрытое здание	Общеприменимо
г)	Поддержание герметичности печи	Общеприменимо
д)	Система газоотвода для загрузки и сочленения с системой фильтрации	Общеприменимо

НДТ 18. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от загрузки сырья до выпуска металла при производстве первичного и вторичного свинца и олова: использование одного или комбинации методов, приведенных в таблице 5.13

Таблица 5.13

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Герметичная система загрузки, такая как двойной колокол, закрытые конвейеры и питатель, оснащенные системой отвода газа	Общеприменимо
б)	Изолированные или отгороженные печи с уплотнением подачи сырья	Дверь уплотнительная применима только для процессов с прерывистой подачей и выходом
в)	Эксплуатация печи и газоотводящая система под разряжением и с достаточной скоростью отвода газа для предотвращения повышения давления	Общеприменимо
г)	Уплотнение сочленений с газоходом и леткой при загрузке и выпуске металла	Общеприменимо
д)	Закрытое здание	Общеприменимо

е)	Полная герметизация с системой отвода газа	Применимо для новых заводов. При реконструкции действующих установок, применение может быть затруднено из-за потребности в помещениях
ж)	Поддержание герметичности печи	Общеприменимо
з)	Поддержание температуры в печи на минимально необходимом уровне	Общеприменимо
и)	Система газоотвода для загрузки и сочленения с системой фильтрации	Общеприменимо
к)	Предварительная подготовка пылевидного сырья, например гранулирование	Применяется только когда процесс и печь может использовать гранулированное сырье
л)	Установка домика (укрытия для ковшей при выпуске)	Общеприменимо

НДТ 19. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от переплавки, рафинирования и разливки в производстве первичного и вторичного свинца и олова: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.14

Таблица 5.14

а)	Укрытие тигельной печи или котла с системой отвода газа
б)	Крышки для закрытия котлов во время рафинирования и загрузки химических веществ
в)	Укрытие на желоба и летки с системой отвода газа
г)	Контроль температуры расплава
д)	Закрытые механические съемщики для удаления запыленного дросса/отходов

5.2.1.2 Организованные выбросы пыли

НДТ 20. Сокращение выбросов в воздух пыли (взвешенных веществ) и металлов от подготовки сырья (например, прием, обработка, хранение, перемешивание, смешивание, сушка, измельчение, резка и просеивание) в производстве первичного и вторичного свинца и олова: использование рукавного фильтра.

Таблица 5.15 – Технологический показатель НДТ 20: выбросы взвешенных веществ от процессов подготовки сырья (кроме аккумуляторных батарей)

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	3 – 11
[1)] Среднесуточное значение или среднее значение за период пробоотбора		

НДТ 21. Снижение выбросов в воздух пыли (взвешенных веществ) и металлов от процессов подготовки аккумуляторных батарей (дробление, просеивание и классификация): использование рукавного фильтра или мокрого скруббера

Таблица 5.16 – Технологический показатель НДТ 21: выбросы взвешенных веществ от процессов подготовки аккумуляторных батарей

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	2 – 5
[1)] Среднесуточное значение или среднее значение за период пробоотбора		

НДТ 22. Для сокращения выбросов в воздух пыли (взвешенных веществ) и металлов, за исключением тех, которые направляются на производство серной кислоты или жидкого SO_2 от загрузки, плавки и выпуска металла первичного и вторичного производства свинца и олова: использование рукавного фильтра

Таблица 5.17 – Технологический показатель НДТ 22: выбросы взвешенных веществ и свинца от процессов загрузки, плавки и выпуска металла

Параметр	Единица измере-	Средний уровень выбросов

	ний	для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	2 – 10
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	мг/нм3	≤ 2
[1)] Среднесуточное значение или среднее значение за период пробоотбора		

НДТ 23. Сокращение выбросов пыли и металлов в атмосферу от переплавки, рафинирования и литья в производстве первичного и вторичного свинца и олова: использование одного из методов, приведенных в таблице 5.18

Таблица 5.18

	Метод/оборудование	Применимость
а)	поддержание температуры ванны расплава на минимально возможном уровне, в зависимости от стадии технологического процесса в сочетании с рукавным фильтром	для пирометаллургических процессов
б)	использование мокрого скруббера	для гидрометаллургических процессов

Таблица 5.19 – Технологический показатель НДТ 22: выбросы взвешенных веществ и свинца от процессов переплавки, рафинирования и литья

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	2 – 10
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	мг/нм3	≤ 2
[1)] Среднесуточное значение или среднее значение за период пробоотбора		

5.2.1.3 Выбросы органических соединений

НДТ 24. Уменьшение выбросов органических соединений в атмосферу из сушки исходного материала и процесса плавки при производстве вторичного свинца и олова: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.20

Таблица 5.20

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Выбирать и подавать сырьё в соответствии с печью и используемыми методами подавления выбросов	Общеприменимо
б)	Оптимизировать условия сгорания для уменьшения выбросов органических соединений	Общеприменимо

НДТ 25. Сокращение выбросов ПХДД/Ф в воздухе при выплавке вторичного сырья свинца и олова и материалов: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.21

Таблица 5.21

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Выбор и подача сырья в соответствии с печью, использующей методы подавления выбросов	Общеприменимо
б)	Системы загрузки сырья небольшими порциями	Применяется только для полузакрытых печей
в)	Внутренняя система горелки	Применяется только для печей
г)	Фор-камера или рекуператор	Общеприменимо
д)	Избегать систем дымоотсоса с высокой запыленностью поверхности при температуре > 250 ° С	Общеприменимо
е)	Использование эффективной системы сбора пыли	Общеприменимо
ж)	Использование инжекции кислорода в верхней зоне печи	Общеприменимо
з)	Оптимизировать условия сгорания для подавления выбросов органических соединений	Общеприменимо

5.2.1.4 Выбросы SO_2

НДТ 26. Предотвращение или уменьшение выбросов SO_2 в воздух (кроме направляемых на производство серной кислоты или жидкого SO_2) от загрузки, плавки и розлива при производстве первичного и вторичного свинца и олова: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.22.

Таблица 5.22

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Щелочное выщелачивание	Относится только к материалу, который содержит серу в виде сульфата
б)	Фиксирование серы в фазе расплава	Применяется только для производства вторичного свинца

Таблица 5.23 – Технологический показатель НДТ 26: выбросы диоксида серы от загрузки, плавки и розлива

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
SO_2	мг/нм^3	50 – 350
[1)] Среднесуточное значение или среднее значение за период пробоотбора		

5.2.2 Почва и защита подземных вод

НДТ 27. Предотвращение загрязнения почвы и грунтовых вод от складирования батарей, дробления, просеивания и операций классификации: использование кислотостойкой поверхности пола и системы для сбора кислотных проливов

5.2.3 Образование и очистка сточных вод

НДТ 28. Предотвращение образования сточных вод при щелочном выщелачивании: повторное использования воды от кристаллизации раствора соли щелочного металла.

НДТ 29. Уменьшение сбросов в воду от подготовки аккумуляторных батарей при направлении кислотного тумана отработавшего электролита в технологический процесс получения сульфатных солей или на очистные сооружения сточных вод. Использование адекватно спроектированной установки очистки сточных вод, позволяющей улавливать загрязняющие вещества, содержащиеся потоке.

5.2.4 Отходы

НДТ 30. Уменьшение количества отходов, направляемых на захоронение от производства первичного свинца: организация операций на месте, с целью упрощения повторного использования остатков или, если это невозможно их направление на рециклинг с использованием одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.24

Таблица 5.24

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Вторичное использование пыли из системы удаления пыли в процессе производства свинца	Общепримениимо
б)	Восстановление Se и Te от влажной или сухой очистки газов из пыли / шлама	Применимость может быть ограничена количеством присутствующей ртути
в)	Восстановление Ag , Au, Bi, Sb и Cu от переработки дроссов, шликеров, окислов	Общепримениимо
г)	Восстановление металлов из шлама очистки сточных вод	Прямая переплавка шлама от установки очистки сточных вод может быть ограничена наличием нежелательных в плавке элементов, таких как As, Cd и Tl

НДТ 31. Извлечение полипропилена и полиэтилена из свинцовых аккумуляторных батарей: отделение полипропилена и полиэтилена от батарей перед плавкой.

Применимость: не может быть применимо для шахтных печей вследствие газопроницаемости, обеспечиваемой демонтированными (целыми) батареями, которая требуется для печных операций.

НДТ 32. Повторное использование или восстановление серной кислоты, полученной от процесса переработки аккумуляторных батарей: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.25

Таблица 5.25

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Производство сульфата натрия	Применяется только для процесса выщелачивания. Повышение температуры растворов при выщелачивании за счет теплоты химических реакций без принудительного подогрева
б)	Повторное использование в качестве травильного агента	Общеприменимо в зависимости от местных условий, таких как наличие процесса травления и совместимости примесей, присутствующих в кислоте с процессом
в)	Повторное использование в качестве химического сырья	Применимость может быть ограничена в зависимости от наличия местного химического завода
г)	Производство гипса или гипсодержащих материалов	Используется только если примеси, присутствующие в регенерации кислоты не оказывают влияния на качество гипса или гипс более низкого качества, может быть использован для других целей, таких как составляющая флюса

НДТ 33. Уменьшение количества отходов производства вторичного свинца и олова, отправляемых на захоронение: организация операций на месте, с целью облегчения процесса повторного использования остаточных продуктов или, если это невозможно, направление их на рециклинг с применением одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.26

Таблица 5.26

	Метод/оборудование

а)	Повторное использование остатков в процессе плавки для получения свинца и других металлов
б)	Переработка остатков и отходов в специальных установках для получения материалов
в)	Обработка остатков и отходов для использования в других областях
г)	Использование отработанного электролита в качестве реагента при очистке сточных вод

5.3 НДТ для производства цинка

5.3.1 Потребление энергии

НДТ 34. Эффективное использование энергии: использование тепла отходящих газов, образующихся в обжиговой печи, с помощью одного из или комбинации следующих методов, приведенных в таблице 5.27.

Таблица 5.27

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Использование котла-утилизатора избыточного тепла и турбин для производства электроэнергии	Применение зависит от стоимости энергии
б)	Использование котла-утилизатора избыточного тепла для производства тепла, которое будет применяться в данном процессе и/или для отопления офисов	Общеприменим

5.3.2 Выбросы в атмосферный воздух

5.3.2.1 Пирометаллургические процессы

5.3.2.1.1 Неорганизованные выбросы

НДТ 35. Уменьшение неорганизованных выбросов взвешенных веществ, образующихся в процессе подготовки сырья для обжиговой печи и при загрузке в нее этого сырья: использование мокрой шихты.

НДТ 36. Уменьшение неорганизованных выбросов взвешенных веществ, образующихся при обработке огарка: выполнение операций при пониженном давлении.

НДТ 37. Сокращение неорганизованных выбросов взвешенных веществ, образующихся при производстве цинковой пыли: применение оборудования при отрицательном давлении.

5.3.2.1.2 Организованные выбросы

НДТ 38. Уменьшение выбросов взвешенных веществ, мышьяка и цинка, образующихся при работе прокалочной печи и вельц-печи: использование рукавного фильтра.

Таблица 5.28 – Технологический показатель НДТ 38. Выбросы взвешенных веществ и металлов, образующиеся при работе прокалочной печи и вельц-печи

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 60
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 42
Мышьяк и его соединения, кроме водорода мышьяковистого (при наличии в сырье)	мг/нм^3	≤1
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

НДТ 39. Уменьшение выбросов взвешенных веществ, мышьяка и цинка, образующихся при работе помольного комплекса: использование рукавного фильтра.

Таблица 5.29 – Технологический показатель НДТ 39. Выбросы взвешенных веществ и металлов, образующиеся при работе помольного комплекса

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 60

Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 60
Мышьяк и его соединения, кроме водорода мышьяковистого (при наличии в сырье)	мг/нм^3	≤ 16
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

НДТ 40. Сокращение выбросов взвешенных веществ и цинка при плавке, легировании и литье цинковых слитков: применение рукавного фильтра.

Таблица 5.30 – Технологический показатель НДТ 40. Выбросы взвешенных веществ и цинка, образующиеся при плавке, легировании и литье цинковых слитков и производстве цинковой взвешенных веществ

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 50
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 50
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

НДТ 41. Сокращение выбросов взвешенных веществ и цинка при производстве цинковой пыли: применение рукавного фильтра.

Таблица 5.31 – Технологический показатель НДТ 41. Выбросы взвешенных веществ и металлов, образующиеся при производстве цинковой пыли

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 200
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 200

[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора

НДТ 42. Сокращение выбросов SO_2 от пирометаллургических процессов производства цинка, за исключением тех, которые направляются на сернокислотную установку: применение мокрого скруббера.

Таблица 5.32 – Технологический показатель НДТ 42. Выбросы SO_2, за исключением тех, которые направляются при пирометаллургическом производстве цинка на сернокислотную установку

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
SO_2	мг/нм^3	≤ 500
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

Применимость: только для новых предприятий

НДТ 43. Снижение выбросов SO_2: направление отходящих газов (с предварительной очисткой от взвешенных веществ) на установки по производству серной кислоты или других аналогичных продуктов.

Таблица 5.33 – Технологический показатель НДТ 43. Выбросы SO_2 с сернокислотной установки

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
SO_2	мг/нм^3	≤ 850
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

Применимость: применимо в зависимости от содержания диоксида серы в газах и от наличия рынка производимого продукта или условий для долговременного хранения.

5.3.2.2 Гидрометаллургические процессы: выщелачивание, очистка, электролиз

5.3.2.2.1 Неорганизованные выбросы

НДТ 44. Уменьшение неорганизованных выбросов, образующихся при промывке, разделении твердых и жидких фракций и очистке: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.34.

Таблица 5.34

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Укрытие емкости крышкой	Общеприменим
б)	Укрытие впускных и выпускных лотков для технологической жидкости	Общеприменим
в)	Соединение емкостей с механической вытяжной централизованной системой газоочистки или с локальными системами для одной емкости	Общеприменим

НДТ 45. Уменьшение неорганизованных выбросов паров, образующихся при электролизе: использование в электролизёрах добавок, особенно пенообразующих агентов.

5.3.2.2.2 Организованные выбросы

НДТ 46. Уменьшение выбросов аэрозоля соединений цинка, образующихся при производстве сульфата цинка: использование одного из методов, приведенных в таблице 5.35

Таблица 5.35

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Мокрый скруббер	Общеприменим
б)	Центробежная система	Общеприменим

Таблица 5.36 – Технологический показатель НДТ 46. Выбросы аэрозолей цинка образующиеся при выщелачивании, очистке и электролизе.

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм3	≤ 400
Цинк и его соединения	мг/нм3	≤ 120
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

5.3.4 Охрана почвы и подземных вод

НДТ 47. Сокращение потребления воды при переработке вельц-окиси: применении многостадийной противоточной промывки.

НДТ 48. Сокращение образования сточных вод при плавке и литье цинковых слитков: повторное использование воды для охлаждения после отвода тепла при помощи градирен или теплообменников, подключенных к вторичному контуру.

НДТ 49. Предотвращение загрязнения почвы и грунтовых вод: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.37.

Таблица 5.37

	Метод/оборудование
а)	Водонепроницаемая обвалованная площадка для емкостей, используемых при выщелачивании
б)	Водонепроницаемая обвалованная площадка для емкостей, используемых при очистке
в)	Система вторичного защитного обвалования цехов электролиза

НДТ 50. Сокращение потребления воды и предотвращения образования сточных вод: использование одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.38.

Таблица 5.38

	Метод/оборудование
а)	Возврат стоков от процесса очистки/утечек жидкостей с обжиговой печи, сернокислотной установки, электролизеров и литейной на стадию выщелачивания
б)	Возврат стоков от процесса очистки/ утечек жидкостей с этапов выщелачивания и очистки, от промывки фильтрационного кека и влажной газоочистки на этапы выщелачивания и/или очистки
в)	Применение многостадийной противоточной промывки при переработке вельц-оксидов

5.3.5 Отходы

НДТ 51. Сокращение объемов образования отходов, предназначенных для конечной утилизации: организация операций таким образом, чтобы содействовать повторному использованию остаточных продуктов, или, если это невозможно, их вторичной переработке с использованием одного или комбинации методов, приведенных в таблице 5.39.

Таблица 5.39

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Повторное использование взвешенных веществ, образующейся при хранении и обработке концентрата и на иных стадиях технологического процесса (включая подачу концентрата)	Общеприменимо
б)	Вторичная переработка остаточных продуктов, содержащих свинец и серебро, в качестве сырья для других предприятий	Применимо, в зависимости от содержания металлов и наличия рынка/процесса переработки
в)	Вторичная переработка остаточных продуктов, содержащих Cu, Co, Ni, Cd, Mn, в качестве сырья для производства товарной продукции другими предприятиями.	Применимо, в зависимости от содержания металлов и наличия рынка/процесса переработки

НДТ 52. Сокращение объемов отходов, образующихся при литье цинковых слитков и направляемых на конечную утилизацию: организация операций таким образом, чтобы содействовать повторному использованию остаточных продуктов, или, если это невозможно, их вторичной переработке с использованием одного из или комбинации методов, приведенных в таблице 5.39.

Таблица 5.39

	Метод/оборудование
а)	Применение цинковых дроссов и цинкосодержащей взвешенных веществ, образующейся в плавильных печах, в обжиговых печах или в технологическом процессе получения цинка из окисленных фракций.
б)	Использование металлических фракций цинковых и металлических дроссов, образующихся при плавке катодов в плавильных печах или при получении цинковой взвешенных веществ или оксида цинка, на установке для плавки цинка.

НДТ 53. Обработка отходов выщелачивания с целью обеспечения их пригодности для конечной утилизации: пирометаллургическая обработка отходов выщелачивания в вельц-печи.

5.4 НДТ для производства кадмия

5.4.1 Воздушные выбросы

НДТ 54. Сокращение неорганизованных выбросов в атмосферу: использование централизованной вытяжной системы, подсоединенной к системе газоочистки.

НДТ 55. Сокращение выбросов взвешенных веществ и металлов, образующихся при пирометаллургическом получении кадмия, плавке, легировании и отливке кадмиевых слитков: использование мокрого пылеуловителя или рукавного фильтра.

Таблица 5.40 – Технологический показатель НДТ 55. Выбросы взвешенных веществ и кадмия, образующиеся при пирометаллургическом получении кадмия, плавке, легировании и литье кадмиевых слитков

Параметр	Единица измерений	Средний уровень выбросов для НДТ[1)]
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 50

Кадмий	мг/нм^3	≤ 0,3
[1)]Среднесуточное значение или среднее значение за период проботбора		

5.4.2 Отходы

НДТ 56. Сокращение объемов образования отходов гидрометаллургического производства кадмия, предназначенных для конечной утилизации: организация операций таким образом, чтобы содействовать повторному использованию остаточных продуктов, или, если это невозможно, их вторичной переработке с использованием одного из методов, приведенных в таблице 5.42.

Таблица 5.42

	Метод/оборудование	Применимость
а)	Извлечение полученного на стадии очистки цементного материала с высоким содержанием кадмия в виде товарного металла или соединений кадмия	Применимо только при наличии экономически значимого спроса
б)	Осаждение цементного материала с высоким содержанием кадмия	Применимо только при доступности соответствующего полигона для захоронения отходов
в)	Утилизация кадмий содержащего материала путем вельцевания совместно с цинксодержащими материалами	Применимо при наличии соответствующего оборудования

Раздел 6. Экономические аспекты применения наилучших доступных технологий

6.1 Факторы, влияющие на данные по затратам при производстве свинца, олова, цинка и кадмия

В настоящем разделе рассматриваются вопросы, связанные с оценкой затрат промышленных предприятий цветной металлургии на реализацию отдельных природоохранных мероприятий, включая приобретение, монтаж, наладку и эксплуатацию оборудования, обеспечивающего сокращение эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду.

Данные, приведенные в настоящем разделе, получены из различных источников, в том числе от предприятий, поставщиков технологий и оборудования, консультантов. Кроме того, для оценки затрат могут использоваться результаты исследований и иная опубликованная информация (корпоративные доклады и отчеты, журналы, открытые источники в сети Интернет, материалы конференций и др.). Однако информация из упомянутых источников не является универсальной и не может быть использована для хоть сколько-нибудь достоверной оценки необходимых будущих вложений конкретного предприятия в оборудование и технологии в целях сокращения эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду, а отражает лишь примерный масштаб затрат, которые могут возникать при реализации отдельных природоохранных проектов.

Зачастую имеющиеся данные агрегированы и не позволяют однозначно определить ключевые компоненты затрат и, тем самым провести разграничение между затратами на природоохранные мероприятия и затратами, связанными с общей модернизацией производственного процесса и пуско-наладочными работами. Единственными «чистыми» затратами природоохранного характера являются затраты на оборудование и технологии «на конце трубы», которые, как правило, не имеют иных целей, кроме уменьшения или предотвращения эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду. Учитывая, что наиболее результативные природоохранные мероприятия оказываются интегрированными в производственный процесс, оценка фактического объема ресурсов, направленных на охрану окружающей среды, представляется крайне затруднительной.

Кроме того, в силу высокой специфичности производственных объектов, само по себе наличие более детальной информации не всегда гарантирует применимость имеющихся данных для оценки требующихся вложений российских металлургических предприятий в технологии и оборудование природоохранного назначения. Помимо масштаба предприятия и особенностей производственного процесса существенное влияние на потенциальные расходы, связанные с внедрением природоохранных методов и технологий, и оценку экологической результативности конкретного инвестиционного проекта оказывает целый ряд иных факторов, в том числе:

- логистика и развитость транспортной инфраструктуры, оказывающие прямое воздействие на затраты на поставку материалов и продукции;

- прямые операционные издержки, которые могут быть связаны с особенностями трудового законодательства и местного рынка труда, климатическими условиями, удаленностью отдельных цехов и подразделений, наличием (или стоимостью) энергии и инфраструктуры, специальными требованиями по охране окружающей среды;

- расходы, связанные со сбытом и доступом на рынок, влияние на масштаб которых также оказывают развитость транспортной инфраструктуры, климатические условия, структура рынка и ограничения, связанные с выходом на новые рынки;

- конъюнктура рынка, в том числе цена конечной продукции и ее динамика, стоимость сырья и иных используемых в производстве материалов, объем спроса и возможности для расширения производства;

- индивидуальные особенности конкретного инвестиционного проекта, в том числе график и протяженность инвестиций во времени, параметры поставки и различные сроки эксплуатации оборудования, доступность энергетической и иной инфраструктуры, процентная ставка и доступность кредитных ресурсов, корпоративная структура.

Приведенные выше факторы свидетельствуют, что получить надежные данные по расходам, связанным с внедрением природоохранных методов и технологий, которые могли бы быть использованы без опасности существенного искажения результатов, крайне затруднительно. Полные и достоверные экономические расчеты в любом случае будут возможны только с учетом всех местных условий и ключевых параметров, влияющих на финансовые результаты предприятия.

В российских условиях существенное влияние на достоверность и применимость сведений о затратах компаний отрасли производства цинка на природоохранные мероприятия оказывает высокая волатильность валютных и финансовых рынков. Вследствие этого необходима существенная корректировка имеющихся данных о затратах, поскольку годовая процентная ставка, расходы на ссудные выплаты, уровень инфляции и валютные курсы в текущем периоде окажутся несопоставимы с условиями, в которых компаниями ранее осуществлялись соответствующие вложения. Представленные в настоящем разделе сведения о прошлых инвестициях российских предприятий — производителей цинка в рублевом эквиваленте зачастую агрегированы и приводятся в виде общего объема вложений в модернизацию конкретного производства, приведшую в числе прочего к повышению его экологической результативности. Поэтому их непосредственное применение для прогнозирования будущих затрат во многих случаях может привести к получению недостоверных результатов и значительному занижению требуемого объема инвестиций.

Затраты на модернизацию предприятий, как правило, содержат значительный валютный компонент, связанный с приобретением, монтажом, наладкой и в некоторых случаях эксплуатацией импортного, в том числе природоохранного, оборудования/технологий, который в силу существенного изменения курсов валют в текущих условиях в рублевом эквиваленте может увеличиться почти кратно. В свою очередь,

рублевый компонент, увязываемый со строительством, приобретением работ и услуг на местном рынке, административными расходами и т. д., подвергается воздействию инфляции, что также требует учета при оценке будущих затрат на модернизацию производства и повышение его экологической результативности. Это определяется рядом факторов. Например, многие природоохранные мероприятия связаны со строительством, которое может занимать годы с момента выделения средств в зависимости от размера предприятия и сложности технологических процессов; инфляция, воздействующая на заработную плату, административные расходы и стоимость материалов, может приводить к существенному увеличению объема необходимых затрат в сравнении с первоначально утвержденными.

Сообразный инфляции рост ключевой ставки Банка России и, как следствие, увеличение процентных ставок по розничным кредитам предприятиям обусловливают, по меньшей мере, удлинение периода окупаемости инвестиционных проектов и, тем самым, влияют на оценку доступности вложений в природоохранные мероприятия, оборудование и технологии для конкретных производителей.

Описанные обстоятельства необходимо принимать во внимание при подготовке и принятии решений о реализации природоохранных мероприятий и внедрении методов и технологий, обеспечивающих сокращение эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду. Приведенные в настоящем разделе объемы затрат российских предприятий — производителей цветных металлов позволяют получить лишь некоторое представление о потенциальных объемах требуемых инвестиций. Вместе с тем фактические расходы, связанные с внедрением природоохранных технологий в производство, напрямую зависят от текущих условий, в том числе от общей экономической ситуации, налогового режима, доступности финансовых ресурсов, наличия льгот и субсидий, технических характеристик предприятия и конкретного оборудования.

6.2 Примеры инвестиционных затрат по заводам по производству цинка

Ресурсы, которые предприятия отрасли могут направить на модернизацию производств и реализацию природоохранных мероприятий, напрямую зависят от конъюнктуры рынка цинка, являющейся глобальным биржевым товаром. На таком рынке компании — производители цинка не обладают хоть сколько-нибудь существенной рыночной властью и не имеют возможности по отдельности воздействовать на цену конечной продукции, что позволило бы в той или иной степени переложить понесенные в связи с

реализацией природоохранных мероприятий и внедрением экологически эффективных технологий затраты на потребителя. Также отсутствует и обратная возможность — перенесения части издержек на реализацию природоохранных мероприятий на поставщиков сырья за счет снижения последними цен на сырье — цены на цинковые концентраты, как и на цинкосодержащий лом, увязаны с котировками на Лондонской бирже металлов.

Это означает, что возможности по компенсации любых существенных затрат, понесенных в связи с реализацией природоохранных мероприятий компаниями — производителями цинка, в значительной мере ограничены и преимущественно могут быть реализованы одним способом — за счет увеличения объемов производства.

Усовершенствования «на конце трубы», которые изначально могут казаться относительно более дешевыми и не требовать существенных временных затрат на реализацию, в большинстве случаев приводят к увеличению эксплуатационных расходов и не дают такого повышения эффективности производственного процесса, которое может быть получено в результате внедрения мер, интегрированных в технологический процесс производства продукции. Это также свидетельствует в пользу выбора проектов коренной модернизации производственного процесса при определении мер, направленных на сокращение эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду. Вместе с тем такой подход связан со значительными капитальными вложениями и иными потерями ввиду необходимости временной остановки производства и перестройки производственного процесса в целом, что обусловливает снижение привлекательности полномасштабной модернизации производства при неблагоприятной рыночной конъюнктуре.

Собственный экономический потенциал природоохранных мероприятий, таких как, например, внедрение малоотходных технологий, производство побочной продукции и (или) полезное использование образующихся в основном производственном процессе отходов в российских условиях следует признать скорее незначительным. С одной стороны, природоохранные технологии во многих случаях характеризуются высокой энергоемкостью, а поддержание оборудования в функциональном состоянии требует регулярных затрат на расходные материалы и комплектующие и иных эксплуатационных затрат; в некоторых случаях при производстве побочной продукции, например, такой как серная кислота, значительные издержки могут возникать и в связи с необходимостью хранения и транспортировки агрессивного вещества. С другой стороны, низкая емкость российских рынков не обеспечивает достаточного спроса для вывода «побочных» производств на экономически эффективный уровень и не сможет га-

рантировать устойчивое потребление продукции вновь вводимых производственных мощностей, а потенциал выхода на внешние рынки ограничен и малоперспективен с экономической точки зрения.

Таким образом, наибольшим потенциалом с точки зрения возмещения затрат, понесенных в связи с внедрением на предприятии новых природоохранных методов и технологий, обладают комплексные меры, увязывающие экологическую модернизацию производства с перенастройкой производственного процесса в целом, оптимизацией отдельных его звеньев и расширением объемов производства. В этом случае высокие начальные затраты на внедрение интегрированных в производственный процесс природоохранных мер и технологий могут быть в конечном счете возмещены за счет увеличения объемов производимой продукции, повышения эффективности и снижения удельных эксплуатационных расходов. Однако на практике обособление «экологической составляющей» в рамках таких «встроенных» в технологический процесс мероприятий на фоне других капитальных и эксплуатационных расходов представляет собой достаточно сложную задачу.

В свою очередь, потенциал прямой «монетизации» природоохранных мероприятий во многом определяется наличием или отсутствием соответствующих рынков сбыта и, как правило, в отраслях тяжелой промышленности, в том числе в цветной металлургии и производстве цинка, невелик.

По данным ОАО «Электроцинк» (г. Владикавказ) в период 2010–2015 годов расходы на природоохранные мероприятия составили 1707 млн руб., что соответствует 37 % от общего объема инвестиций общества за указанный период. К основным экологическим мероприятиям, выполненным в течение 2010–2015 гг. относятся:

- оборудование аспирационными установками участков загрузки и выгрузки вельцпечей № 1–6 (2007–2011 гг.);

- увеличение высоты трубы сернокислотного цеха до 120 м (2011–2012 гг.);

- переоснащение аспирационными установками электролитного цеха (2011 г.);

- перевод завода на бессточную систему водопотребления, в том числе:

- организация системы водооборота участка электропечей свинцового производства (2011 г.).

- организация системы водооборота участка электропечей купеляционного отдела свинцового производства (2011 г.).

- снижение водопотребления в выщелачивательном цехе за счет внедрения новых технологий (2011 г.)

- строительство системы воздушного охлаждения электролита (градирня) (2008–2013 гг.).

- реконструкция сернокислотного производства, осуществляющего утилизацию обжиговых газов (2014–2015 гг.)

Затраты на техническое перевооружение сернокислотного цеха в 2015 году составили 232,1 млн руб. Согласно программе развития ОАО «Электроцинк» о 2017 года объем инвестиций на модернизацию сернокислотного производства запланирован в размере 523,2 млн руб.

Согласно данным годовых отчетов ПАО «Челябинский цинковый завод», совокупные затраты на охрану окружающей среды в период 2011–2015 гг. составили 1602 млн рублей. К числу крупных мероприятий по охране окружающей среды, реализованных в указанный период, относятся ремонты существующих газоочистительных установок, техническое перевооружение систем очистки от пыли газов печей «кипящего слоя» при их пуске и остановке в обжиговом цехе с установкой скруббера Вентури с двухъярусным орошением, строительство новой системы водооборота в сернокислотном цехе.

6.3 Примеры инвестиционных затрат по заводам по производству свинца

Таблица 6.51 — Затраты на строительство нового завода по производству свинца

Наименование и описание объекта/ установки/ технического решения	Капитальные затраты на строительство объекта/установки/внедрение технического решения, млн руб.	Год строительства	Капитальные затраты на ввод объекта в эксплуатацию, млн руб	Эксплуатационные затраты, млн руб/год
Линия по переработке аккумуляторных батарей КРАБ 40	14,338	2007	14,338	2,024
Установка сушки свинцового концентрата	28,957	2016	28,957	4,137

Наименование и описание объекта/ установки/ технического решения	Капитальные затраты на строительство объекта/установки/внедрение технического решения, млн руб.	Год строительства	Капитальные затраты на ввод объекта в эксплуатацию, млн руб	Эксплуатационные затраты, млн руб/год
Рудно-термическая печь	41,501	1998	41,501	6,572
Печь коротко-барабанная роторно-наклонная KL–710 (2 шт)	155,551	2016	155,551	21,96
Котлы рафинировочные (6 шт)	9,871	2007	9,871	0,964
Конвейер разливочный свинца	0,03	1967	0,03	0

6.4 Данные о затратах на природоохранные мероприятия

Ниже в таблице 6.2 представлены укрупненные данные о затратах на реализацию отдельных природоохранных мероприятий российских производителей цинка.

Таблица 6.2 – Данные о затратах на реализацию природоохранных мероприятий

Описание мероприятия	Эффект от внедрения	Год внедрения	Капитальные затраты, млн руб.	Эксплуатационные затраты, млн руб./год
Модернизация системы водооборота при производстве серной кислоты методом с двойным контактированием и двойной абсорбцией (ДК/ДА)	Снижение расхода промышленной воды. Очистка воды от взвешенных веществ. Увеличение мощности системы водооборота	2014	273,01	1,2
Система автоматизированного налива серной кислоты в ж/д цистерны	Исключение выбросов в атмосферу паров серной кислоты и сернистого ангидрада	2014	17,12	0,4
Модернизация системы орошения увлажнительной башни при производстве серной кислоты методом с двойным контактированием и двойной абсорбцией (ДК/ДА)	Увеличение плотности равномерности орошения башни и эффективности очистки газа от примесей	2015	11,52	

Описание мероприятия	Эффект от внедрения	Год внедрения	Капитальные затраты, млн руб.	Эксплуатационные затраты, млн руб./год
Скруббер для улавливания газов при пусках и остановках печей «кипящего слоя» при обжиге цинкового концентрата	Снижение выбросов тяжелых металлов и диоксида серы	2013	20,08	

Раздел 7. Перспективные технологии

7.1 Производство цинка

Процесс, позволяющий увеличить извлечение металла из вельц-шлака (i-Meltor™). Он заключается в обработке вельц-шлака в специально приспособленной электродуговой печи на переменном токе для извлечения тяжелых металлов и чугуна. Процесс схож с процессом, применяемым для извлечения цинка из пыли, образующейся в дуговой электропечи, используемой в сталелитейной промышленности.

До настоящего времени, это процесс был испытан на нескольких европейских вельц-печах, но до сих пор экономически неконкурентоспособен из-за повышенных затрат на энергопотребление.

Использование данного процесса требует дополнительных методов сокращения выбросов, таких как камера дожигания, сухой скруббер и система пылеудаления.

Имеются данные о системе SX-EW, предназначенной для извлечения цинка из пыли, образующейся в электродуговой печи.

По имеющейся информации на стадии демонстрационного проекта апробируются процессы выщелачивания с помощью хлорида для извлечения цинка и свинца. [14].

Использование плазменной горелки при получении цинка из вторичного сырья.

Имеются сведения о демонстрационном проекте по термической обработке ярозита и гетита в процессе Outotec [8]. Цинк и другие летучие металлы подвергаются возгонке и извлекаются. Образующийся шлак пригоден для использования в строительстве. Однако процесс оказался экономически неприемлемым в качестве общего метода обработки остаточных продуктов.

Успешно применяется ввод тонкодисперсного материала через фурмы шахтной печи, что позволяет уменьшить объемы обработки пылящих материалов и расходы энергии, необходимые для вторичной переработки тонкодисперсного материала в агломерационной установке.

Процесс EZINEX основан на аммонийно-хлоридном выщелачивании цинка с последующей цементацией и электролизом. Он был разработан для прямой обработки пыли, образующейся в электродуговой печи, и успешно применяется на одном из заводов. Он может быть использован для приготовления более богатой шихты при вторичном производстве цинка [9].

Активно разрабатываются процессы, позволяющие оптимизировать процесс утилизации аккумуляторных батарей путем переработки в замкнутом цикле лишь некоторых их частей. Однако известные процессы такого рода до сих пор находятся на стадии разработки.

Изучаются процессы обработки шлаков, образующихся при пирометаллургическом производстве цинка и свинца в печи с погруженной дугой, для извлечения цинка и свинца и производства практически применимого и безопасного для окружающей среды шлака.

Рециркуляция пыли, образующейся в электродуговой печи, через рукавный фильтр приводит к окомкованию пыли. Это позволяет увеличить содержание цинка в пыли, собираемой в рукавных фильтрах.

7.2 Производство свинца

К перспективным технологиям в российских методических документах по НДТ (в частности в [2]) предлагается относить «технологии, которые находятся на стадии научно-исследовательских, опытно-конструкторских работ или опытно-промышленного внедрения, позволяющие повысить эффективность производства и сократить эмиссии в окружающую среду».

Несколько иное определение аналогичного понятия используется в Евросоюзе (ст. 3, 14 Директивы о промышленных эмиссиях) В этой директиве под «разрабатываемыми/появляющимися методами/технологиями» понимаются новаторские методы/технологии для определенного вида промышленной деятельности, которые при их коммерческом использовании могут обеспечить более высокий общий уровень охраны окружающей среды или, по крайней мере, такой же уровень охраны окружающей среды при достижении повышенной по сравнению с существующими НДТ экономией затрат.

В любом случае речь идет о методах/технологиях, которые, при соответствующих условиях могут быть освоены в отрасли в обозримом будущем.

В европейском справочнике НДТ для предприятий цветной металлургии для всей отрасли приводится одна такая технология — процессы LUREC® и BAYQIK® для преобразования высококонцентрированного диоксида серы в серную кислоту (с некоторыми эксплуатационными и стоимостными характеристиками). Что касается свинцовой подотрасли, много информации посвящено работам по совершенствованию пирометаллургических и гидрометаллургических процессов переработки аккумуляторов.

Процесс QSL

Процесс QSL (Queneau-Schuman-Lurgi) позволяет получать свинец как из первичного, так и вторичного сырья с соблюдением современных норм и требований к энергозатратам и охране окружающей среды.

Плавка протекает в горизонтальном реакторе, где черновой свинец и шлак перемещаются в противотоке. Реактор разделен на две различные зоны: зона окислительной (автогенной) плавки сырья, в которой расплав снизу продувается через фурмы техническим кислородом, и зона восстановления шлака пылеуглем, продуваемым снизу через фурмы.

Процесс внедрен на трех заводах общей производительностью по свинцу 200 тыс. т/год.

Сырьевые материалы, совместно с флюсами, оборотной пылью и, если требуется, твердым топливом могут предварительно окатываться или брикетироваться. В настоящее время нет системы сушки и агрегирования сырьевых материалов, имеются лишь дозирующие и перемешивающие устройства.

Схема завода компании Metallgesellschaft AG (Германия) в Штольберге приведена на рисунке 7.1. Установка введена в строй в 1990 году и предназначена для переработки 150 тыс. т/год свинецсодержащих материалов, доля вторичного сырья в которых по проекту составляет около 1/3. В отдельные периоды работы соотношение аккумуляторного лома к концентрату составляет 1:1 и даже 3:2.

Производительность конвертера QSL по свинцу составляет 80 тыс. т/год при длине 33 м, в том числе длине плавильной зоны 12,5 м, зоны восстановления шлака — 20,5 м, их диаметрах 3,5 и 3 м соответственно.

Содержание свинца в шлаке при 1200 °С в зоне восстановления снижается до 2 %. Общее извлечение свинца превышает 98 %. Кислород вдувают через 3 донных

фурмы в зоне плавления. Смесь 0_2 + уголь вдувается электростатическом фильтре и поступает в сернокислотное производство.

С 1992 года технология QSL внедрена на свинцовом заводе компании Korea Zink в г. Onsan, Республика Корея. Установка рассчитана на 60 тыс. т свинца в год и работает на смеси различных концентратов и вторичных материалов, главным образом, свинцово-серебряных кеков собственного производства. Содержание вторичного сырья в шихте 35 % — 47 %. Конвертер подобен германскому, однако в конце шлаковой зоны имеет второй газоход для вывода цинковых-паров, которые осаждаются в рукавных фильтрах и поступают в гидрометаллургический передел. Общее извлечение свинца составляет −98 %, но возгонка цинка из шлаков осуществляется лишь на 30 % — 40 %. Окончательное их обеднение до 3 % по Zn и до 1 % по Pb проводится в печи Ausmelt с погружной фурмой.

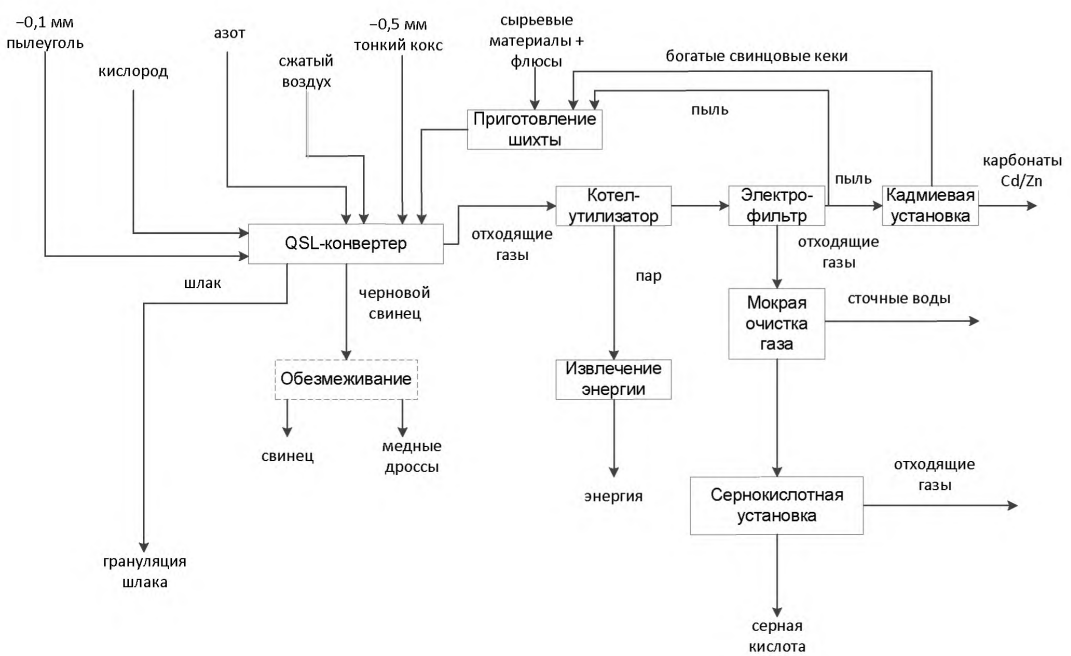


Рисунок 7.36 — Схема QSL-завода в Штольберге (Германия)

Информация о пуске подобной установки QSL — плавки для свинцового сырья в КНР в 1997 г. Технико-экономические показатели не сообщаются. Завод должен производить 52 тыс. т Pb/год.

Компания Cominco (Канада) пыталась ввести в строй в 1989 году установку по технологии QSL для получения свинца совместно из первичного и вторичного сырья. В соответствии с требованиями компании для восстановления шлака было запроекти-

ровано применение природного газа, а не пылеугля. Процесс не был освоен. После неудачных попыток заменить пыле-уголь на медленно горящий метан реактор QSL был заменен КИВЦЭТной печью.

Kaldo-процесс

Kaldo-процесс внедрен компанией Boliden Metall AB, в Швеции, для переработки свинецсодержащих материалов и осуществляется в компактном конвертере (объемом 1 или 2 м^3) с верхним дутьем (см. рисунок 2.3.) в периодическом режиме.

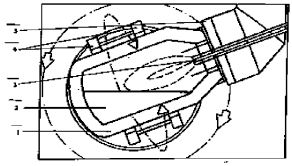
Первоначально процесс использовали для переработки свинецсодержащих пылей медного производства, затем — для смеси свинцовых концентратов, лома аккумуляторных батарей и оборотных пылей, в настоящее время перерабатывают только свинцовые концентраты и пыли.

Kaldo-процесс включает две стадии: автогенную кислородно-факельную плавку сырья (при переработке концентратов) и восстановительное обеднение расплава, которое осуществляется в этом же конвертере после расплавления шихты.

Свинцовый концентрат перед загрузкой сушат до содержания влаги не более 0,5 % и пневматически подают в конвертер вместе с кислородно-воздушной смесью через фурму специальной конструкции.

Выделяющееся на I стадии тепло от окисления сульфидов расплавляет концентрат и добавляемые флюсы. Как при отражательной плавке или на I стадии плавки Ausmelt, основную часть свинца восстанавливают до металла, но содержание его в шлаке I стадии плавки оставляют около 30 %. Окончательное восстановление свинца до содержания его в шлаке около 4 % проводят на II стадии после добавления кокса к расплаву.

Процесс используется на заводе Ronnskar, Швеция, для производства 35000 т свинца в год из сульфидных свинцовых концентратов и на заводе Иранской Национальной свинцово-цинковой компании в Занджане, Иран, для производства свинца из оксидных свинцовых концентратов (с добавкой топлива на I стадию).



1 — кожух конвертера; 2 — расплав; 3 — фурма; 4 — опорно-поворотное устройство;
5 — напыльник содержание SO_2. Газы направляются на сернокислотный завод после обеспылевания и сушки.

Рисунок 7.37 — Конвертер для Kadlo-технологии

Пирометаллургические процессы в стадии разработки

КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ процессы

В институте ВНИИЦветмет (Казахстан) разработаны базовые пирометаллургические процессы КЭПАЛ-ЖВ, КЭПАЛ и соответствующие им агрегаты, проведены их полупромышленные испытания.

В основу процесса КЭПАЛ-ЖВ заложена концепция автогенной плавки дробленого аккумуляторного лома в барботируемой жидкой ванне технологического расплава с восстановлением оксидов свинца содержащейся в ломе органикой. Для эффективной реализации этого процесса разработан агрегат КЭПАЛ-ЖВ, схематически изображенный на рисунке 2.7 и состоящий из плавильной и электротермической частей.

Шихта крупностью не более 150 мм подается через загрузочное отверстие в своде плавильной шахты и падает на поверхность расплава. Через фурмы в расплав подается технический кислород или воздух, обогащенный кислородом. Тепло экзотермических реакций взаимодействия кислорода и органических материалов обеспечивает нагрев расплава до заданной температуры, разложение сульфатов свинца до оксида и восстановление его до металлического свинца.

На базе процесса и агрегата КЭПАЛ-ЖВ (рисунок 2.7) разработана технологическая схема переработки дробленого неразделанного аккумуляторного лома (рисунок 2.8). Основными продуктами процесса являются свинцово-сурьмянистый сплав, кондиционный медный штейн и отвальной шлак. Хлор ПВХ-сепараторов выводится из процесса с хлорсодержащими пылями, а затем переводится в товарный хлорид натрия. Сера из сульфатов свинца и эбонита переводится в штейн и товарный строительный гипс.

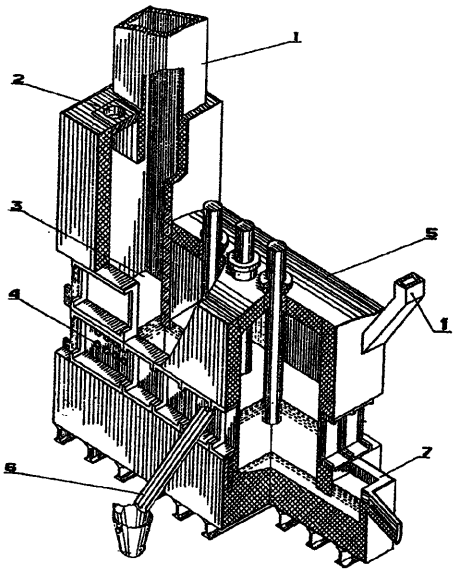
Полупромышленные испытания этого процесса на установке производительностью около 40 т лома в сутки позволили получить следующие показатели:

- удельная производительность по шихте, т/м^2·сутки — 40–50;
- расход кислорода, нм^3/т шихты, не более — 350;
- извлечение свинца в Pb-Sb сплав, % — 97,3;
- выход шлака, % от сырья, не более — 10;
- содержание свинца в шлаке, % — менее 1;
- извлечение Cu в товарный штейн, % — 80;
- расчетный расход электроэнергии на промышленной установке, кВт·ч/т чернового свинца — 210.

На переработку обычно поступает смесь аккумуляторного лома с корпусами из полипропилена и частично из эбонита. Полипропилен может быть использован повторно для различных промышленных целей, а сжигание его в агрегате КЭПАЛ-ЖВ или захоронение экономически нецелесообразно.

В институте ВНИИцветмет разработана также технология разделки отработанных аккумуляторов, содержащих полипропилен и эбонит. Основу ее составляют два основных процесса: гидродинамическое разделение лома на фракции (в том числе полипропиленовую) и пирометаллургическая переработка свинецсодержащих фракций и эбонита с использованием КЭПАЛ-ЖВ или КЭПАЛ — процессов.

В основу КЭПАЛ-процесса заложена концепция автогенной взвешенной плавки высушенной смеси всех отделенных от полипропилена фракций и восстановления оксидного расплава органикой корпусов в агрегате КЭПАЛ. Процесс и агрегат для его осуществления аналогичны промышленно освоенным КИВЦЭТ-ЦС процессу и КИВЦЭТному агрегату, состоящему из плавильной и электротермической частей, газовые пространства которых разделены охлаждаемой перегородкой, погруженной в расплав. Автогенность плавки в агрегате КЭПАЛ достигается за счет тепла сгорания органики. Свинец из оксидного расплава восстанавливается в плавильной шахте печи КЭПАЛ органикой корпусов без добавки дополнительного топлива или восстановителя.



1 — стояк; 2 — загрузка; 3 — плавильная шахта; 4 — фурмы; 5 — электроотстойник;6 — выпуск шлака; 7 — сифонный выпуск свинца

Рисунок 7.38 — Агрегат КЭПАЛ-ЖВ

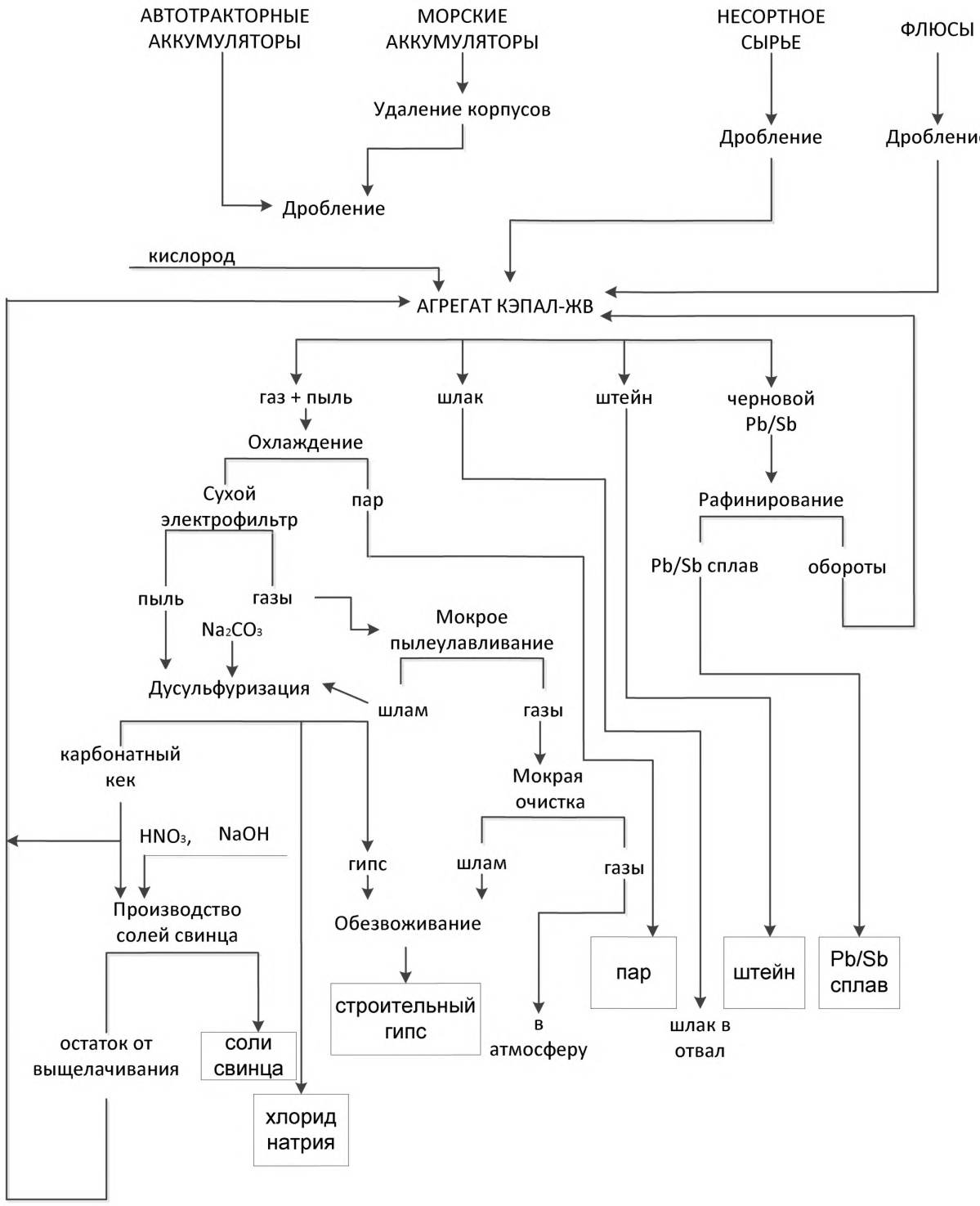


Рисунок 7.39 — Технологическая схема переработки лома свинцовых аккумуляторов без предварительной разделки

Базовый вариант технологической схемы переработки разделанного аккумуляторного лома с использованием КЭПАЛ — процесса и КЭПАЛ агрегата представлен на рисунке 2.9.

Технология предусматривает механическую и гидродинамическую разделку аккумуляторного лома с получением полипропилена, десульфуризацию сульфатно-оксидной фракции раствором карбоната натрия с получением товарного сульфата натрия, десульфуризацию пылей с получением товарного хлорида натрия и строительного гипса, плавку карбонатов в агрегате КЭПАЛ с получением чернового свинцово-сурьмянистого сплава.

Сухую смесь сульфатно-оксидной фракции и оборотных пылей после десульфуризации вместе с металлизированной фракцией, эбонитом крупностью не более 30 мм и ПВХ-сепараторами загружают в печь в потоке технического кислорода через вертикальную горелку в своде плавильной шахты. За счет тепла реакций окисления органических веществ температура в факеле достигает 1300 °С — 1400 °С, а сульфат свинца термически разлагается с образованием капель оксидного расплава и диоксида серы. Диспергированный расплав падает на слой горящей органики на поверхности шлака и оксиды свинца восстанавливаются в нем до металла. Расплав перетекает в электротермическую часть печи, где происходит гравитационное его разделение на свинцово-сурьмяный сплав и отвальной шлак. Хлор из ПВХ-сепараторов выводится из процесса с пылью, а затем после обработки ее содой переводится в товарный хлорид натрия. Сера из эбонита выводится в пыли и из растворов после их десульфуризации — в гипс.

При полупромышленных испытаниях этого процесса на установке производительностью 40 т лома в сутки были получены следующие результаты:

- удельная производительность плавильной зоны по шихте, т/м^2·сут — 40;
- расход кислорода, нм^3 т шихты, не более — 300;
- извлечение свинца в черновой сплав, %, — 97,2;
- выход шлаков, % от сырья, — 4;
- содержание свинца в шлаке, % — менее 1;
- расход электроэнергии на промышленной установке, кВт·ч/т чернового свинца — 220.

Использование КЭПАЛ процесса позволяет существенно повысить гибкость технологии переработки аккумуляторного лома, как с точки зрения достижения высоких технических показателей, так и с точки зрения получения различных видов товарной продукции.

Возможно получение попеременно как свинцово-сурьмянистого сплава, так и малосурьмянистого свинца в одной и той же печи КЭПАЛ.

КЭПАЛ и КЭПАЛ-ЖВ процессы открывают возможности для переработки других видов вторичного свинцового сырья: свинцовой изгари, пасты, пылей, сплавов, струж-

ки, кабельных оболочек, различных промпродуктов: некондиционных штейнов, оборотов рафинирования свинца и др.

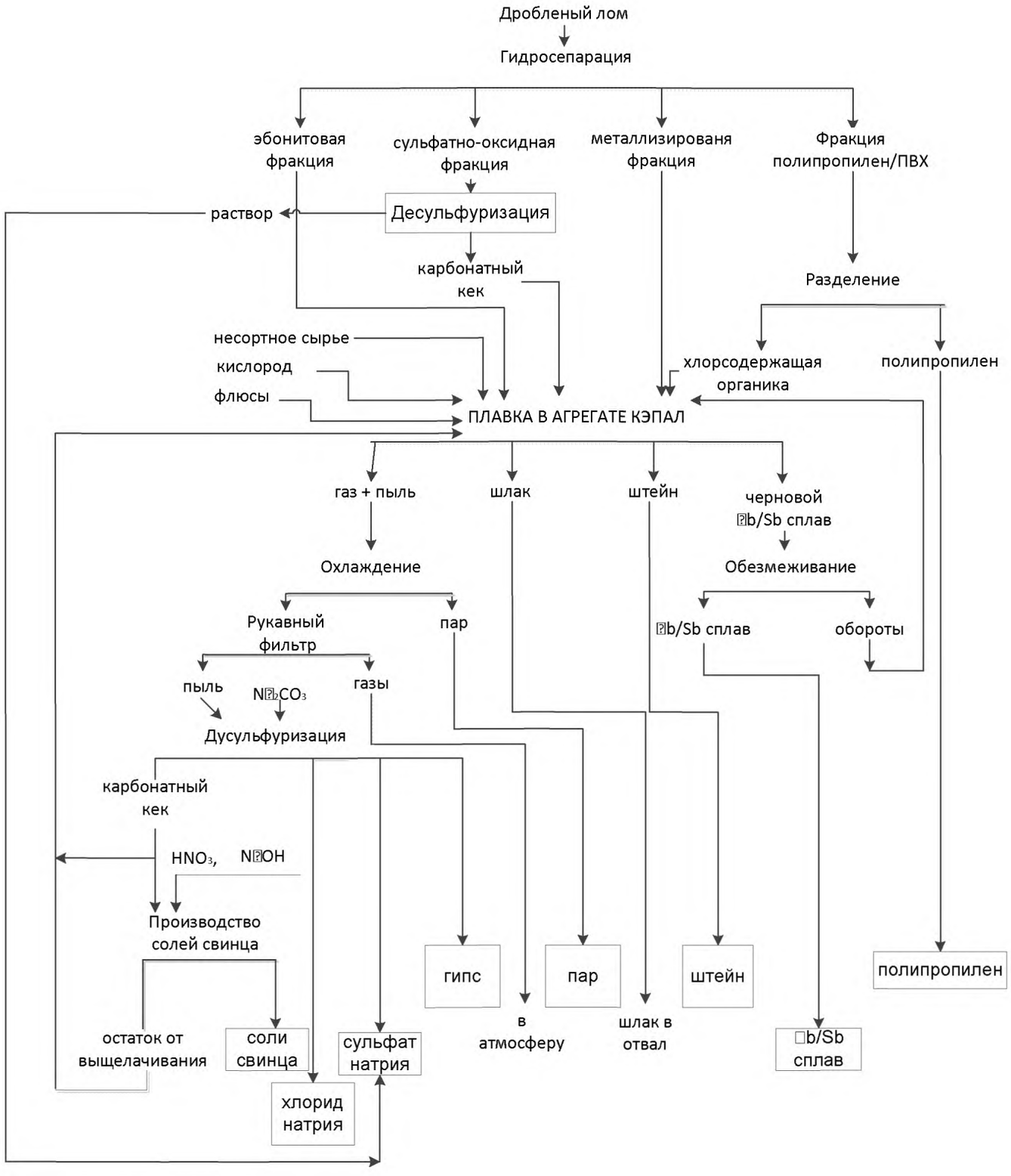


Рисунок 7.40 — Технологическая схема переработки лома свинцовых аккумуляторов с предварительной разделкой

По мнению авторов, процессы КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ обеспечивают следующие преимущества технологии переработки аккумуляторного лома:

- автогенность процессов;

- высокая удельная производительность по сырью;

- незначительная зависимость технологических показателей переработки исходного сырья от его состава;

- низкий уровень расхода топлива и электроэнергии;

- исключение сложных стадий подготовки сырья;

- уменьшение объема технологических газов и достижение норм выброса вредных веществ в окружающую среду;

- исключение расхода топлива на дожигание органики в газах;

- использование тепла отходящих технологических газов для получения энергетического пара;

- отсутствие сточных вод;

- отсутствие необходимости в специализированных хранилищах для захоронения отвальной органики и водорастворимых шлаков;

- безопасные условия труда.

На основании изложенного авторы утверждают, что использование процессов КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ позволяет создать практически безотходную эффективную технологию переработки вторичного свинцового сырья.

Низкотемпературные процессы

Учитывая, что при переработке вторичного свинцового сырья необходимо соблюдение повышенных требований по охране окружающей среды, для легкоплавкого, летучего и токсичного свинца наиболее перспективными могут оказаться низкотемпературные процессы, поиск и разработка которых ведется.

Совместная щелочная плавка металлической и оксидной фракций от разделки аккумуляторных батарей

В Гинцветмете разработан и опробован в опытно-промышленном масштабе на Подольском заводе вторичных цветных металлов щелочной низкотемпературный способ переработки вторичного свинецсодержащего сырья.

Лабораторные опыты по плавке разделанных свинцовых аккумуляторов (без органики) осуществлялись в тиглях из стали, опытно-промышленные плавки — в электротермической печи.

Температура процесса — 700 °С. Было установлено, что при расходе щелочи 25 % к весу лома и 2 % серы (или сульфидного свинцового концентрата в пересчете на 2 % серы) извлечение металлов составляет 98 % — 99,6 %. Продукты плавки выпускаются из печи в жидком виде. Содержание примесей в получаемом сурьмянистом свинце, %: Sb-2,2; Cu — 0,05; Sn — 0,05; As — 0,02. Плав на 50 % — 60 % состоит из сульфата натрия и его предполагается использовать в стекольной промышленности.

Позднее в 1996–1997 годов в Гинцветмете были продолжены исследования низкотемпературной плавки оксисульфатных фракций аккумуляторного лома. Разработан технологический регламент и выполнен эскизный проект на создание опытно-промышленной установки по переработке лома аккумуляторных батарей (без органики) по щелочной схеме.

При плавке вторичного свинцового сырья при 700 °С с добавкой 25 % щелочи (едкий натр) и 3 % коксика извлечение свинца и сурьмы в сплав составило, соответственно, 98,0 и 48,6 % (остальная сурьма перешла в щелочной плав).

Разработана схема переработки щелочного плава с выделением полупродукта — Pb-Sb шлама и раствора сульфата натрия, соответствующего ТУ Рязанского завода искусственного волокна.

Технологическое направление щелочной плавки аккумуляторного лома перспективно при условии решения проблемы утилизации всех промпродуктов (в первую очередь щелочного плава), так как безвозвратно использованный, не утилизируемый дорогостоящий едкий натр существенно ухудшает экономику процесса и экологическую безопасность производства.

Щелочная плавка металлической фракции от разделки аккумуляторных батарей

Получившие распространение процессы предварительной разделки лома аккумуляторных батарей позволяют выделить металлизированную и оксидно-сульфатную свинецсодержащие составляющие лома в отдельные фракции. Их раздельная переработка дает возможность с наибольшей экономической эффективностью извлекать свинец из вторсырья.

Металлические фракции разделанного аккумуляторного лома (решетки, полюса, перемычки) успешно перерабатывают на черновой сурьмянистый свинец в приведенных выше схемах в плавильных печах (коротко-барабанных, отражательных и др.) с высоким прямым выходом свинца. Однако в этих технологиях применяется температура процесса выше 900 °С, позволяющая восстановить углеродом расплавленный оксид

свинца. При плавке металлических фракций в котлах при более низкой температуре (500 °С — 550 °С) прямой выход металлического свинца не превышает 75 % и оксидный съем, содержащий значительное количество свинца, отправляют в плавку оксисульфатной фракции лома.

Для низкотемпературной плавки металлизированной фракции предложено переплавлять ее в котле при 470 °С — 550 °С с наведенной ванной расплавленного свинца, покрытого слоем флюса из гидроксида натрия.

Удельный расход гидроксида натрия составляет 5,8 % от веса лома, при этом обеспечивается извлечение свинца в металл до 96,5 %.

Применение флюсового слоя способствует растворению окисных твердых фаз с поверхности металла по реакциям:

$$PbO_{тв} + 2NaOH_{ж} = Na_2PbO_{2\,ж} + H_2O_{пар}$$

$$PbSO_{4\,тв} + 4NaOH_{ж} = Na_2PbO_{2\,ж} + Na_2SO_{4\,ж} + H_2O_{пар}$$

и предохраняет расплав свинца от окисления.

Образующиеся Na_2PbO_2 и Na_2SO_4 растворимы в расплавленном гидроксиде натрия.

По мнению автора публикации, отработанный плав (солевой шлак) может использоваться для десульфуризации аккумуляторной пасты перед ее плавкой.

Процесс проверен в лабораторном масштабе с навесками до 2 кг.

Переработка оксисульфатной фракции в содово-солевом расплаве

Для извлечения свинца из оксидно-сульфатной фракции от разделки лома аккумуляторных батарей разработан и проверен в укрупненно-лабораторном масштабе усовершенствованный способ содово-восстановительной плавки.

С целью снижения температурного предела использования кальцинированной соды, как флюсующего агента, предложена солевая смесь Na_2CO_3-NaCl, образующая эвтектику с 36,5 мол. % хлорида натрия при температуре 634 °С.

По этому способу оксидно-сульфатная фракция (ОСФ) шихтуется с карбонатом и хлоридом натрия в соотношении 100:14:4,7 и расплавляется в нейтральной или слабоокислительной среде при 700 °С. После прекращения газоотделения, свидетельствующего о завершении реакций между сульфатом свинца и содой, в объем расплава при постоянном перемешивании подается твердый восстановитель в количестве 3,5 % (к весу лома). Получаемый свинец осаждается в донной части под флюсом.

Химический состав исходной ОСФ и продуктов ее переработки содово-восстановительной плавкой приведен в таблице 7.1.

Таблица 7.52 — Химический состав исходной ОСФ и продуктов ее переработки

Продукт	Выход, %	Содержание элементов, %								Извлечение, %	
		Pb	Sb	Cu	Fe	Sn	S	п.п.	Na	Pb	Sb
ОСФ	100	67,5	0,52	0,48	0,61	0,02	3,52	12,97	–	100	100
Металл	67,3	осн.	0,65	0,08	0,01	н.о.	0,01	–	–	98,81	84,13
Солевой шлак	39,3	1,64	0,19	1,08	1,42	0,05	8,93	–	19,83	0,96	14,36

Извлечение свинца в металл >98 %. В газовых выбросах содержится минимальное количество вредных составляющих (диоксида серы, хлора, свинца).

К недостаткам предложенной технологии авторы относят отсутствие схемы переработки получаемого водорастворимого солевого шлака при достаточно высоком содержании в нем свинца.

Электротермическая плавка в расплаве карбонатов

В институтах Уральского отделения РАН проведен цикл работ по переработке техногенных отходов и вторичного сырья, в т. ч. лома аккумуляторных батарей и отходов аккумуляторных заводов.

Разработана технология электротермической плавки аккумуляторного лома (по-видимому, после отделения органических компонентов батарей) под слоем расплава смеси карбонатов натрия и калия при температуре 800 °С — 950 °С.

Прямое извлечение свинца в свинцово-сурьмянистый сплав при полупромышленных испытаниях технологии составило 98 % — 99 %, пылеунос — доли процента, расход электроэнергии — 600–700 кВт·ч на 1 т сплава.

Однако в карбонатном расплаве накапливаются соединения As, Se, Te и других элементов, остается неясным, нужна ли предварительная десульфуризация пасты и в виде чего выводить из нее серу, сколько плавок можно провести на одном расплаве без его замены, не разработана технология регенерации расплава и вывода накапливающихся в нем примесей.

До решения этих основных вопросов использование разработанного процесса в промышленности вряд ли возможно.

Технологические схемы производства свинца из свинецсо-держащих промпродуктов предприятий цветной металлургии

На предприятиях по переработке медных и цинковых концентратов, а также на горнообогатительных комбинатах, перерабатывающих полиметаллическое сырье, образуются свинецсодержащие промпродукты (пыли, кеки, шламы, шлаки и некондиционные по основным цветным металлам коллективные продукты обогащения), самостоятельная переработка которых в настоящее время не ведется, несмотря на значительное количество в них цветных и благородных металлов. Обычная практика извлечения ценных компонентов из этого техногенного сырья заключается в подмешивании его к шихте свинцовых заводов, перерабатывающих рудные концентраты. При этом из-за увеличения объема отвальных шлаков на этих предприятиях все равно происходят большие потери цветных и благородных металлов.

Предложенные до сих пор пиро- и гидрометаллургические схемы переработки таких сложных по составу промпродуктов не получили признания из-за неудовлетворительного разделения меди, свинца и цинка в самостоятельные товарные продукты (пирометаллургия) или из-за образования больших объемов загрязненных технологических растворов, требующих дорогостоящей очистки (гидрометаллургия). Кроме того, извлечение благородных металлов, как правило, было недостаточным, а распределение металлов по различным товарным продуктам неудовлетворительным.

В институте «Гинцветмет» разработаны и испытаны в полупромышленном масштабе технологические схемы металлургической переработки свинцовых кеков цинковых заводов, пылей и шлаков плавильных и конвертерных переделов медеплавильных заводов, коллективных промпродуктов и некондиционных свинцово-цинково-медных концентратов, содержащих благородные металлы, с использованием в качестве основной плавильной технологии процесса усовершенствованной электротермической плавки предварительно прокаленной (обожженной) шихты. Эта технология существенно снижает суммарные затраты (в первую очередь энергетические и на пылегазоулавливание) и создает предпосылки для эффективного решения экологических проблем при очистке небольших объемов отходящих металлургических газов. Отказ от использования соды в плавильной технологии позволяет получать черновой свинец и хорошо расслаивающиеся штейн и шлак, в которых концентрируются ценные компоненты (в штейне — медь, в шлаке — цинк). Так как черновой свинец является коллектором

драгметаллов, то при плавке они практически полностью извлекаются в свинец, частично в штейн, а далее по известной технологии переводятся в товарные продукты.

Следует отметить, что даже при значительной концентрации золота и серебра в черновом свинце наличие промежуточного (буферного) слоя штейна гарантирует достижение небольших потерь драгметаллов со шлаками, которые определяются коэффициентом распределения драгметаллов между штейном и шлаком при содержании их в штейне в 10 раз меньшем, чем в черновом свинце.

В результате проведенных полупромышленных испытаний разработана экологичная малоотходная технология переработки некондиционных свинец-медь-цинксодержащих концентратов и промпродуктов с получением следующих товарных продуктов: чернового свинца, содержащего основную часть благородных металлов; штейна и шлака, содержащего более 15 % ZnO, который рентабельно перерабатывать в виде расплава шлаковозгонкой или вельцеванием гранулированного шлака. Сера может быть утилизирована или нейтрализована. По разработанной технологии извлечение свинца в черновой свинец — 88,54 % и в медно-свинцовый штейн — 5,52 %; золота и серебра в черновой свинец и штейн — до 98,3 %, в том числе в черновой свинец — более 96 %; извлечение меди в штейн — 85,5 %, цинка в шлак — 97,3 %, серы в газы — 92 %.

Технологическая схема (рисунок 2.10) включает переделы окислительного обжига во вращающейся трубчатой печи и электротермической плавки с небольшим объемом отходящих газов.

Процесс переработки некондиционных свинецсодержащих материалов осуществляется реакционной плавкой, для чего в шихте, поступающей на плавку, соотношение сульфидного свинца к сульфатному и оксидному должно быть не менее 1:2.

Герметичная аппаратура и малые объемы отходящих газов обеспечивают экологичность технологии и снижают затраты на газопылеулавливание.

Очистка газов от пыли в рукавных фильтрах со струйной продувкой или близких по показателям фильтрах с импульсной регенерацией снижает остаточную запыленность до 1–3 мг/нм^3.

Гинцветметом разработаны технологический регламент и ТЭО инвестиций для внедрения разработанной технологии переработки свинцовых кеков для ЧЦЗ. Аппаратурная схема отделения переработки свинцовых кеков представлена на рисунке 2.12.

Производство состоит из следующих основных операций:

Сушка свинцового кека влажностью 35 % до содержания влаги 15 % — 17 % в барабанной трубе-сушилке (в дальнейшем предполагается вакуумная фильтрация).

Удаление избыточного углерода из свинцового кека с содержанием влаги 17 % в прокалочном барабане при температуре 750 °С.

Плавка прокаленного свинцового кека в трехэлектродной электротермической печи мощностью 1,5 МВт при температуре — 1200 °С — 1250 °С с очисткой отходящих газов от пыли и сернистого ангидрида.

Грануляция и вельцевание цинксодержащих шлаков, полученных в электротермической печи, в вельц-печах завода.

Рафинирование чернового свинца, полученного в электропечи, в газообогреваемых 25-тонных рафинировочных котлах от меди, сурьмы, олова, висмута с выводом драгметаллов и получением товарных марок свинца С1 и С0, товарного висмутистого свинца.

Переработка серебристой пены в электропечи мощностью 0,2 МВт с получением товарного сплава Доре в купеляционной отражательной печи площадью пода 2 м^2.

Технологическая схема предусматривает полную переработку оборотов и промпродуктов: пыли направляют на выщелачивание, цинковистые шлаки и щелочные съемы на вельцевание в существующую на заводе технологическую схему, шлак электроплавки пены — в отвал. Система эвакуации отходящих газов печей предусматривает транспортировку газов сушки свинцового кека на очистку в двухступенчатый абсорбер полый скоростной (АПС), газов прокалочной печи и газов электроплавки огарка — на очистку в циклон, электрофильтр и далее совместно с газами печей »КС« завода — на производство серной кислоты, газов электроплавки серебристой пены и купеляции — в рукавные фильтры.

С учетом извлечения свинца из промпродуктов, образующихся при переработке свинцового кека (шлаков электроплавки свинцового кека и серебросодержащей пены, щелочных съемов рафинирования свинца, оборотных пылей и шлака (глета) купеляции), при возврате их в шихту извлечение.

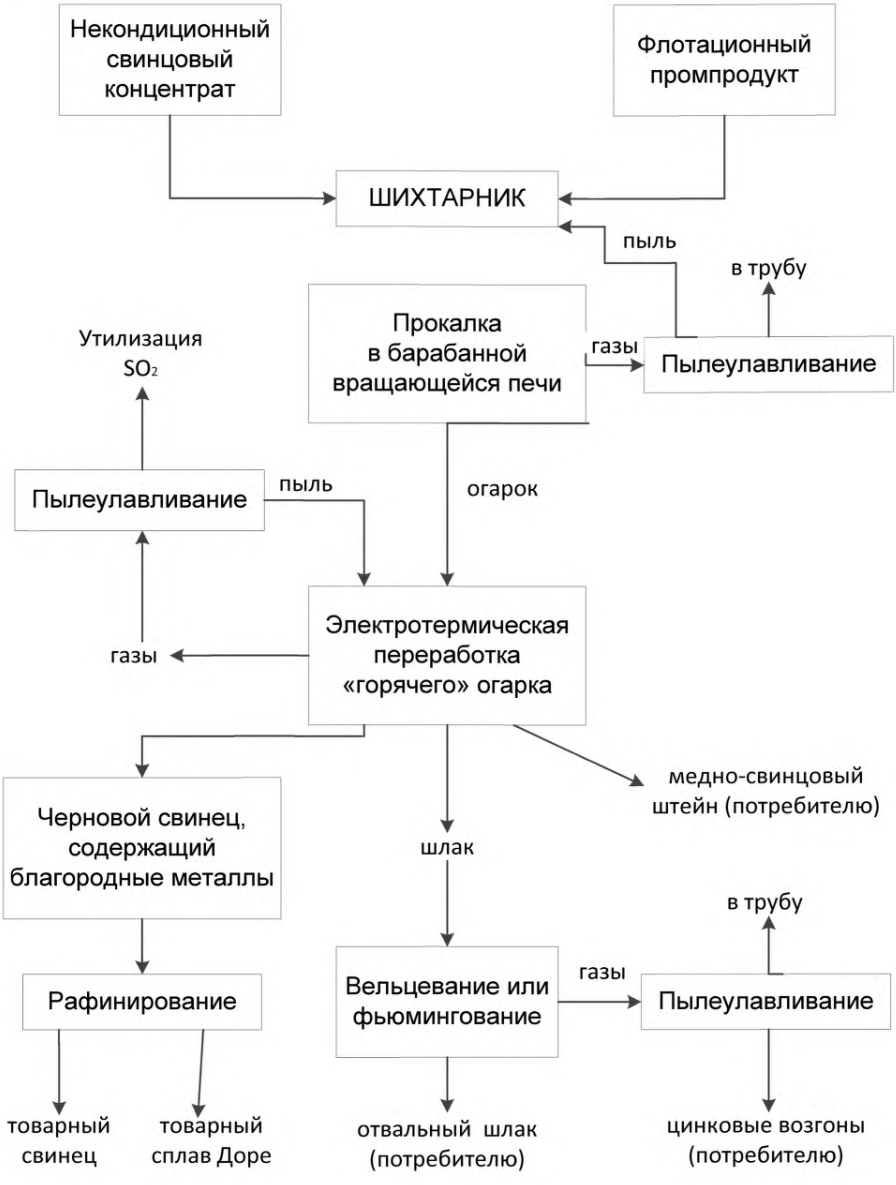


Рисунок 7.41 — Технологическая схема безотходной переработки некондиционных концентратов, содержащих благородные металлы

Гинцветметом разработаны технологический регламент и ТЭО инвестиций для внедрения разработанной технологии переработки свинцовых кеков для ЧЦЗ. Аппаратурная схема отделения переработки свинцовых кеков представлена на рисунке 2.12.

Производство состоит из следующих основных операций:

- сушка свинцового кека влажностью 35 % до содержания влаги 15 % — 17 % в барабанной трубе-сушилке (в дальнейшем предполагается вакуумная фильтрация);

- удаление избыточного углерода из свинцового кека с содержанием влаги 17 % в прокалочном барабане при температуре 750 °С;

- плавка прокаленного свинцового кека в трехэлектродной электротермической печи мощностью 1,5 МВт при температуре — 1200 °С — 1250 °С с очисткой отходящих газов от пыли и сернистого ангидрида;

- грануляция и вельцевание цинксодержащих шлаков, полученных в электротермической печи, в вельц-печах завода;

- рафинирование чернового свинца, полученного в электропечи, в газообогреваемых 25-тонных рафинировочных котлах от меди, сурьмы, олова, висмута с выводом драгметаллов и получением товарных марок свинца С1 и С0, товарного висмутистого свинца;

- переработка серебристой пены в электропечи мощностью 0,2 МВт с получением товарного сплава Доре в купеляционной отражательной печи площадью пода 2 м^2.

Технологическая схема предусматривает полную переработку оборотов и промпродуктов: пыли направляют на выщелачивание, цинковистые шлаки и щелочные съемы на вельцевание в существующую на заводе технологическую схему, шлак электроплавки пены — в отвал. Система эвакуации отходящих газов печей предусматривает транспортировку газов сушки свинцового кека на очистку в двухступенчатый абсорбер полый скоростной (АПС), газов прокалочной печи и газов электроплавки огарка — на очистку в циклон, электрофильтр и далее совместно с газами печей »КС« завода — на производство серной кислоты, газов электроплавки серебристой пены и купеляции — в рукавные фильтры.

С учетом извлечения свинца из промпродуктов, образующихся при переработке свинцового кека (шлаков электроплавки свинцового кека и серебросодержащей пены, щелочных съемов рафинирования свинца, оборотных пылей и шлака (глета) купеляции), при возврате их в шихту

Заключительные положения и рекомендации

В целях разработки настоящего справочника НДТ приказом Росстандарта от 4 марта 2016 г. № 227 была сформирована техническая рабочая группа «Производство свинца, цинка и кадмия».

Авраамова Елена Арслановна	ОАО «Уралэлектромедь»
Акимова Нина Петровна	ОАО «Институт «Гинцветмет»
Александр Алексеевич Бабаев	ООО «Фрегат»
Биндер Дмитрий Сергеевич	ОАО «Электроцинк»
Брагин Евгений Владимирович	ООО «УГМК-Холдинг»
Брянцев Андрей Александрович	ООО «Курский аккумуляторный завод»
Булыгин Анатолий Николаевич	ЗАО «Русская медная компания»
Бутовский Руслан Олегович	ФГБУ «ВНИИ Экология»
Воронина Зинаида Николаевна	ОАО «Институт «Гинцветмет»
Гончар Наталия Валерьевна	ЗАО «Русская медная компания»
Гордеев Алексей Иванович	ЗАО «Русская медная компания»
Гречушников Евгений Александрович	ООО «ИСТОК+»
Гришаев Сергей Иванович	Минпромторг России
Дзгоев Чермен Тамерланович	ООО «Новоангарский обогатительный комбинат»
Доброхотова Мария Викторовна	ФГУП «ВНИИ СМТ»
Ермилов Виктор Ильич	ЗАО «Карабашмедь»
Желько Мияилович	ООО «Фрегат»
Заварин Александр Станиславович	ЗАО «Карабашмедь»
Загребин Сергей Анатольевич	ООО «УГМК-Холдинг»
Зингалева Надежда Вячеславовна	ЗАО «Новгородский металлургический завод»
Икрянников Олег Валентинович	Минпромторг России
Ильин Юрий Вячеславович	АО «МЕТКОМ Групп»
Иржаковская Елена Валериевна	ОАО «Электроцинк»
Книсс Владимир Альбертович	ЗАО «Карабашмедь»
Ковтун Сергей Олегович	ЗАО «КПВР "Сплав»
Коркина Наталья Александровна	ПАО «Челябинский цинковый завод»
Король Юрий Александрович	ЗАО «Русская медная компания»
Курошев Илья Сергеевич	ФГУП «ВНИИ СМТ»
Макаров Александр Александрович	ЗАО «ЭКАТ»
Макаров Юрий Александрович	ЗАО «Русская медная компания»
Макеенко Павел Алексеевич	ООО «УГМК-Холдинг»
Наталья Анатольевна Сиднева	ООО «Фрегат»
Подунов Владимир Сергеевич	ОАО «Электроцинк»
Романов Александр Владимирович	АО «НИИ Атмосфера»
Сидоренко Александр Юрьевич	ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод»
Скудный Александр Иванович	ПАО «Челябинский цинковый завод»
Соболь Дмитрий Викторович	ООО «УГМК-Холдинг»
Тарасов Андрей Владимирович	ОАО «Институт «Гинцветмет»
Тимофеев Константин Леонидович	ОАО «Уралэлектромедь»
Хан Сергей Алексеевич	Минпромторг России
Шабалин Антон Валерьевич	ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод»
Юдин Александр Борисович	ЗАО «Новгородский металлургический завод»

Над справочником НДТ также работали:

Золина Ирина Валентиновна	ПАО «Челябинский цинковый завод»
Варганов Максим Сергеевич	ПАО «Челябинский цинковый завод»
Половников Александр	ЗАО «Агроприбор»

Для определения условий нормирования отечественных предприятий необходима оценка достигнутых отраслью показателей ресурсо- и энергоэффективности и экологической результативности. В целях сбора информации о применяемых на промышленных предприятиях технологических процессах, оборудовании, об источниках загрязнения окружающей среды, технологических, технических и организационных мероприятиях, направленных на снижение загрязнения окружающей среды и повышение энергоэффективности и ресурсосбережения, были подготовлены анкеты для предприятий, которые были направлены в адреса всех предприятий по производству свинца, цинка и кадмия. В качестве основы для формирования Анкеты была использована унифицированная анкета, утвержденная Бюро НДТ.

В связи с тем, что обмен информацией был проведен в чрезвычайно сжатые сроки, по ряду показателей при написании справочника НДТ были использованы также зарубежные материалы — справочник Европейского союза по наилучшим доступным технологиям для предприятий цветной металлургии, статистические сборники, результаты научно-исследовательских и диссертационных работ, иные источники, а также информация, полученная в ходе консультаций с экспертами в области производства свинца, цинка и кадмия.

Общее заключение, которое можно сделать в результате подготовки данного справочника НДТ, состоит в том, что ведущие отечественные компании активно занимаются внедрением современных технологических процессов и оборудования, разрабатывают программы повышения энергоэффективности и экологической результативности производства свинца, цинка и кадмия. Однако цели, задачи и ожидаемые результаты перехода к технологическому нормированию на основе НДТ руководители предприятий понимают и оценивают по-разному. Ожидания промышленников связаны с уменьшением административной нагрузки и упрощением системы государственного регулирования в сфере охраны окружающей среды, опасения — с неопределенным порядком правоприменения и вероятностью установления недостижимых технологических нормативов.

Поэтому важным шагом вперед по пути достижения комплексного предотвращения и контроля загрязнения окружающей среды в промышленности должен стать позитивный обмен информацией.

Для продвижения идеи перехода к НДТ необходимо организовать масштабную информационно-просветительскую кампанию и систему подготовки (повышения квалификации, дополнительного профессионального образования) кадров. Обсуждение сути перемен призвано подготовить к ним предприятия и разъяснить основные мотивы и стимулы экологической модернизации отечественной экономики.

Приложение А

(обязательное)

Сфера распространения настоящего справочника НДТ

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034—2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство основных драгоценных металлов и прочих цветных металлов, производство ядерного топлива	24.4
		Производство свинца, цинка и олова	24.43
		Производство свинца	24.43.1
24.43.11	Свинец необработанный		
24.43.11.000	Свинец необработанный		
		Производство цинка	24.43.2
24.43.12	Цинк необработанный		
24.43.12.000	Цинк необработанный		
		Производство олова	24.43.3
24.43.13	Олово необработанное		
24.43.13.000	Олово необработанное		
24.43.2	Полуфабрикаты из свинца, цинка и олова или их сплавов		
		Производство прочих цветных металлов	24.45
24.45.30.171	Кадмий необработанный		
		Деятельность по обработке вторичного сырья	38.3
		Утилизация отсортированных материалов	38.32
		Обработка отходов и лома цветных металлов	38.32.4
		Обработка вторичного сырья, содержащего прочие цветные металлы	38.32.49
		Производство прочих основных неорганических химических веществ[1]	20.13
20.13.24.122	Кислота серная[1]		

[1] Только в части кислоты, производимой из отходящих газов цинкового производства

Приложение Б
(обязательное)
Перечень маркерных веществ и технологических показателей

Б.1 Перечень технологических показателей

Таблица Б.1 – Производство свинца и олова

Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
NO, NO_2 (суммарно)	As
Серы диоксид	Cd
Взвешенные вещества	Cu
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	Pb
	Zn
	взвешенные вещества
	pH

Таблица Б.2 – Производство цинка

Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
NO, NO_2 (суммарно)	As
Серы диоксид	Cd
Взвешенные вещества	Cu
Цинк и его соединения	Pb
Мышьяк и его соединения (при наличии в сырье), кроме арсина	Zn
	взвешенные вещества
	pH

Таблица Б.3 – Производство кадмия

Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
NO, NO_2 (суммарно)	As
Серы диоксид	Cd
Взвешенные вещества	Cu
Кадмий и его соединения	Pb
	Zn
	взвешенные вещества
	pH

Б.2 Перечень технологических показателей

Б.2.1 Общие технологические показатели для производства свинца, олова, цинка и кадмия

Технологический показатель	Единица измерения	Диапазон/ значение
Выбросы NO, NO_2 от пирометаллургических процессов (НДТ 11)		
NO, NO_2 (суммарно)	мг/нм^3	≤ 300
Средний уровень концентраций загрязняющих веществ в прямых сбросах, образующихся при производстве свинца, олова, цинка и кадмия, в принимающие водные объекты (НДТ 14)		
As	мг/л	≤ 0,2
Cd	мг/л	≤ 0,5
Cu	мг/л	≤ 1,0
Pb	мг/л	≤ 1,0
Zn	мг/л	≤ 1,2
взвешенные вещества	мг/л	≤ 25
pH	ед.	6 – 9,5

Б.2.2 Технологические показатели для производства свинца и олова

Технологический показатель	Единица измерения	Диапазон/ значение
Выбросы взвешенных веществ от процессов подготовки сырья (кроме аккумуляторных батарей) (НДТ 20)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	3 – 11
Выбросы взвешенных веществ от процессов подготовки аккумуляторных батарей (НДТ 21)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	2 – 10
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	мг/нм^3	≤ 2

Выбросы взвешенных веществ и свинца от процессов переплавки, рафинирования и литья (НДТ 22)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	2 – 10
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца, в пересчете на свинец	мг/нм^3	≤ 2
Выбросы диоксида серы от загрузки, плавки и розлива (НДТ 26)		
SO_2	мг/нм^3	50 – 350

Б.2.2 Технологические показатели для производства цинка

Технологический показатель	Единица измерения	Диапазон/ значение
Выбросы взвешенных веществ и металлов, образующиеся при работе прокалочной печи и вельц-печи (НДТ 38)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 60
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 42
Мышьяк и его соединения, кроме водорода мышьяковистого (при наличии в сырье)	мг/нм^3	≤1
Выбросы взвешенных веществ и металлов, образующиеся при работе помольного комплекса (НДТ 39)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 60
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 60
Мышьяк и его соединения, кроме водорода мышьяковистого (при наличии в сырье)	мг/нм^3	≤ 16
Выбросы взвешенных веществ и цинка, образующиеся при плавке, легировании и литье цинковых слитков и производстве цинковой взвешенных веществ (НДТ 40)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 50
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 50
Выбросы взвешенных веществ и металлов, образующиеся при производстве цинковой пыли (НДТ 41)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 200
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 200

Выбросы SO_2, за исключением тех, которые направляются при пирометаллургическом производстве цинка на сернокислотную установку (НДТ 42)		
SO_2	мг/нм^3	≤ 500
Выбросы SO_2 с сернокислотной установки (НДТ 43)		
SO_2	мг/нм^3	≤ 850
Выбросы аэрозолей цинка образующиеся при выщелачивании, очистке и электролизе (НДТ 46)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 400
Цинк и его соединения	мг/нм^3	≤ 120

Б.2.3 Технологические показатели для производства кадмия

Технологический показатель	Единица измерения	Диапазон/ значение
Выбросы взвешенных веществ и кадмия, образующиеся при пирометаллургическом получении кадмия, плавке, легировании и литье кадмиевых слитков (НДТ 55)		
Взвешенные вещества	мг/нм^3	≤ 50
Кадмий	мг/нм^3	≤ 0,3

Приложение В
(обязательное)
Перечень НДТ

В.1 Общие НДТ

НДТ 1. Повышение общей результативности природоохранной деятельности

НДТ 2. Повышение эффективности использования энергии

НДТ 3. Обеспечение стабильности производственного процесса

НДТ 4. Сокращение выбросов взвешенных веществ и металлов

НДТ 5. Предотвращение или, где это нецелесообразно, сокращение неорганизованных эмиссий в воздух и водные объекты

НДТ 6. Предотвращение или, где это нецелесообразно, сокращение неорганизованных выбросов взвешенных веществ

НДТ 7. Уменьшение неорганизованных выбросов, образующихся при хранении сырья

НДТ 8. Уменьшение неорганизованных эмиссий, образующихся при обработке и транспортировке сырья

НДТ 9. Предупреждение или сокращение неорганизованных выбросов

НДТ 10. Сокращение выбросов ртути от пирометаллургических процессов, в которых применяется сырье, содержащее ртуть

НДТ 11. Предотвращение выбросов NO, NO_2 от пирометаллургических процессов

НДТ 12. Предотвращение образования сточных вод

НДТ 13. Предотвращение загрязнения незагрязненных вод и сокращение сбросов загрязняющих веществ в водные объекты

НДТ 14. Сокращение сбросов загрязняющих веществ со сточными водами

В.2 НДТ для производство свинца и олова

НДТ 15. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от подготовки (например, смешения, перемешивания, дробления, резки, скрининга) первичных и вторичных (за исключением аккумуляторных батарей) материалов

НДТ 16. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от предварительной обработки материалов (такой как сушка, демонтаж, спекание, брикетирование, грануляция и дробление батарей, просеивание и классификация) при производстве первичного и вторичного свинца и олова

НДТ 17. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от загрузки, плавки и предварительно обезмеживающей операции при производстве первичного свинца

НДТ 18. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от загрузки сырья до выпуска металла при производстве первичного и вторичного свинца и олова

НДТ 19. Предотвращение или уменьшение неорганизованных выбросов от переплавки, рафинирования и разливки в производстве первичного и вторичного свинца и олова

НДТ 20. Сокращение выбросов в воздух пыли (взвешенных веществ) и металлов от подготовки сырья (например, прием, обработка, хранение, перемешивание, смешивание, сушка, измельчение, резка и просеивание) в производстве первичного и вторичного свинца и олова

НДТ 21. Снижение выбросов в воздух пыли (взвешенных веществ) и металлов от процессов подготовки аккумуляторных батарей (дробление, просеивание и классификация)

НДТ 22. Для сокращения выбросов в воздух пыли (взвешенных веществ) и металлов, за исключением тех, которые направляются на производство серной кислоты или жидкого SO_2 от загрузки, плавки и выпуска металла первичного и вторичного производства свинца и олова

НДТ 23. Сокращение выбросов пыли и металлов в атмосферу от переплавки, рафинирования и литья в производстве первичного и вторичного свинца и олова

НДТ 24. Уменьшение выбросов органических соединений в атмосферу из сушки исходного материала и процесса плавки при производстве вторичного свинца и олова

НДТ 25. Сокращение выбросов ПХДД/Ф в воздухе при выплавке вторичного сырья свинца и олова и материалов

НДТ 26. Предотвращение или уменьшение выбросов SO_2 в воздух (кроме направляемых на производство серной кислоты или жидкого SO_2) от загрузки, плавки и розлива при производстве первичного и вторичного свинца и олова

НДТ 27. Предотвращение загрязнения почвы и грунтовых вод от складирования батарей, дробления, просеивания и операций классификации

НДТ 28. Предотвращение образования сточных вод при щелочном выщелачивании

НДТ 29. Уменьшение сбросов в воду от подготовки батарей при направлении кислотного тумана на очистные сооружения сточных вод

НДТ 30. Уменьшение количества отходов, направляемых на захоронение от производства первичного свинца

НДТ 31. Извлечение полипропилена и полиэтилена из свинцовых батарей: отделение полипропилена и полиэтилена от батарей перед плавкой.

НДТ 32. Повторное использование или восстановление серной кислоты, полученной от процесса переработки батарей

НДТ 33. Уменьшение количества отходов производства вторичного свинца и олова, отправляемых на захоронение

В.3 НДТ для производства цинка

НДТ 34. Эффективное использование энергии

НДТ 35. Уменьшение неорганизованных выбросов взвешенных веществ, образующихся в процессе подготовки сырья для обжиговой печи и при загрузке в нее этого сырья

НДТ 36. Уменьшение неорганизованных выбросов взвешенных веществ, образующихся при обработке огарка

НДТ 37. Сокращение неорганизованных выбросов взвешенных веществ, образующихся при производстве цинковой пыли

НДТ 38. Уменьшение выбросов взвешенных веществ, мышьяка и цинка, образующихся при работе прокалочной печи и вельц-печи

НДТ 39. Уменьшение выбросов взвешенных веществ, мышьяка и цинка, образующихся при работе помольного комплекса

НДТ 40. Сокращение выбросов взвешенных веществ и цинка при плавке, легировании и литье цинковых слитков

НДТ 41. Сокращение выбросов взвешенных веществ и цинка при производстве цинковой пыли

НДТ 42. Сокращение выбросов SO_2 от пирометаллургических процессов производства цинка, за исключением тех, которые направляются на сернокислотную установку

НДТ 43. Снижение выбросов SO_2: направление отходящих газов (с предварительной очисткой от взвешенных веществ) на установки по производству серной кислоты или других аналогичных продуктов.

НДТ 44. Уменьшение неорганизованных выбросов, образующихся при промывке, разделении твердых и жидких фракций и очистке

НДТ 45. Уменьшение неорганизованных выбросов паров, образующихся при электролизе

НДТ 46. Уменьшение выбросов аэрозоля соединений цинка, образующихся при производстве сульфата цинка

НДТ 47. Сокращение потребления воды при переработке вельц-окиси

НДТ 48. Сокращение образования сточных вод при плавке и литье цинковых слитков

НДТ 49. Предотвращение загрязнения почвы и грунтовых вод

НДТ 50. Сокращение потребления воды и предотвращения образования сточных вод

НДТ 51. Сокращение объемов образования отходов, предназначенных для конечной утилизации

НДТ 52. Сокращение объемов отходов, образующихся при литье цинковых слитков и направляемых на конечную утилизацию

НДТ 53. Обработка отходов выщелачивания с целью обеспечения их пригодности для конечной утилизации

В.4 НДТ для производства кадмия

НДТ 54. Сокращение неорганизованных выбросов в атмосферу

НДТ 55. Сокращение выбросов взвешенных веществ и металлов, образующихся при пирометаллургическом получении кадмия, плавке, легировании и отливке кадмиевых слитков

НДТ 56. Сокращение объемов образования отходов гидрометаллургического производства кадмия, предназначенных для конечной утилизации

Приложение Г
Энергоэффективность

Г.1 Краткая характеристика отрасли с точки зрения ресурсо- и энергопотребления

Вопросы использования энергии при оценке НДТ в цветной металлургии в целом и при производстве свинца и цинка в частности имеют существенное значение. Так, например, существенная доля в общем производстве свинца обеспечивается за счет вторичных ресурсов. Поскольку удельные прямые выбросы плавильных заводов, перерабатывающих лом, в 3 раза ниже, чем выбросы плавильных заводов, работающих на первичном сырье, изготовление свинца из вторичных материалов исключает выбросы десятки тысяч тонн загрязняющих веществ и CO_2.

Основным методом повышения энергоэффективности является использование систем энергоменеджмента, описанных в международном стандарте ISO 50001 или национальном стандарте ГОСТ Р ИСО 50001.

Г.2 Основные технологические процессы, связанные с использованием энергии

Утилизация энергии и тепла широко применяется при производстве свинца. Пирометаллургические процессы обжига, агломерации плавки обычно сопровождаются интенсивным выделением тепла, содержащегося, в частности, в отходящих газах. Поэтому для утилизации тепла используются регенеративные и рекуперативные горелки, теплообменники и котлы. Пар или электроэнергия могут вырабатываться на заводе как для собственного использования, так и для внешних потребителей, например для муниципальных систем отопления, и для подогрева материалов или газообразного топлива. Технологии, применяемые для рекуперации тепла на различных объектах, могут существенно различаться. Их характеристики зависят от целого ряда факторов, таких как эксергетический КПД, возможные направления использования тепла и электроэнергии на промплощадке или рядом с ней, масштаба производства и способности газов или содержащихся в них компонентов откладываться или осаждаться в теплообменниках.

Ниже приведены примеры методов, которые могут быть использованы для применяемых технологических процессов производства свинца.

Горячие газы, образующиеся при плавке или обжиге сульфидных руд, почти всегда проходят через паровые котлы. Получаемый пар может использоваться для производства электроэнергии или для отопления. Помимо генерации электроэнергии, пар используется в процессе сушки концентрата, а остаточное тепло используется для предварительного подогрева воздуха, поступающего для поддержания горения.

Другие пирометаллургические процессы также имеют ярко выраженный экзотермический характер, особенно при использовании дутья, обогащенного кислородом. Многие процессы используют избыток тепла, который на этапах обжига или плавки используется для плавки вторичного сырья (лома). В этом случае лом используется для снижения температуры процесса, причем состав лома тщательно контролируется.

Использование в горелках обогащенного кислородом воздуха или кислорода сокращает потребление энергии за счет возможности автогенной плавки или полного сгорания углеродных материалов. Объемы отходящих газов существенно сокращаются, что позволяет применять вентиляторы меньших размеров и т. п.

Материал футеровки печи может также влиять на энергетический баланс плавки. Имеются данные о положительном эффекте применения легких огнеупорных материалов, снижающих теплопроводность и нагрев производственного помещения. При этом необходимо сбалансировать получаемые от этого выгоды со сроком службы футеровки, инфильтрацией металлов в футеровку.

Раздельная сушка концентратов и вторичного сырья при низких температурах сокращает потребность в энергии. Это связано с объемом энергии, необходимой для перегрева пара в плавильной печи, и значительным увеличением общего объема газа при производстве пара. Больший объем газа увеличивает количество тепла, отводимого из печи, и, следовательно, размер вентилятора, необходимого для работы с увеличенным объемом газа. В некоторых случаях сушка может быть обусловлена необходимостью поддержания минимального уровня влажности для предотвращения выбросов пыли и (или) самовозгорания.

Производство серной кислоты из диоксида серы, образующегося на стадиях обжига и плавки, — экзотермический процесс, включающий несколько стадий охлаждения газа. Тепло, накапливаемое в газе при обжиге и плавке, а также тепло, содержащееся в произведенной кислоте, может быть использовано для производства пара и (или) горячей воды.

Тепло утилизируется путем использования горячих газов со стадий плавки для сушки и предварительного подогрева шихты. Аналогичным образом топливный газ и подаваемый для поддержания горения воздух могут быть предварительно подогреты, или в печи может быть использована рекуперационная горелка. Термоэффективность в этих случаях повышается.

Важным методом является охлаждение отходящих газов перед подачей в рукавный фильтр, поскольку оно обеспечивает температурную защиту фильтра и допускает более широкий выбор материалов для его изготовления. В некоторых случаях на этой стадии возможна утилизация тепла.

Образующаяся при восстановительной плавки в шахтной печи окись углерода улавливается и сжигается в качестве топлива в нескольких различных процессах или используется для производства пара, например для местного отопления, а также на другие энергетические нужды. CO может образовываться в существенных объемах, и можно привести целый ряд примеров, когда большая часть энергии, используемой установкой, производится на основе CO, улавливаемого в электродуговой печи.

Значительную экономию энергии также обеспечивает вторичное использование загрязненных отходящих газов в кислородно-топливной горелке. Горелка использует остаточное тепло газа, энергию содержащихся в нем примесей и разрушает последние. С помощью этого процесса можно также сократить выбросы оксидов азота.

Часто практикуется использование тепла газов или пара для увеличения температуры выщелачивающих растворов. В некоторых случаях часть газового потока может отводиться на скруббер для отдачи тепла в воду, которая затем используется для целей выщелачивания. Охлажденный газ затем возвращается в основной поток для дальнейшей очистки.

В отдельных случаях во время переплавки батарейного лома горючий пластик вносит свой вклад в энергию, которая используется в процессе плавки и сокращает объем необходимого ископаемого топлива.

Преимущества предварительного нагрева воздуха, подаваемого для поддержания горения, подтверждены многими документами. Если воздух подогревается на 400 C, рост температуры пламени составляет 200 C, а если предварительный подогрев составляет 500 C, температура пламени растет на 300 °C. Такое увеличение температуры пламени обеспечивает более высокую эффективность плавки и сокращение потребления энергии. Имеются сведения о регенеративных горелках, подогревающих подаваемый воздух до 900 C, что сокращает потребление энергии на 70 %. Этот метод хорошо освоен, и достигнутый срок окупаемости составляет менее одного года.

Во многих обстоятельствах предварительная сушка сырья обеспечивает энергосбережение, потому что скрытое тепло, аккумулируемое в образующемся паре, не теряется, кроме того, уменьшается объем газов, следовательно, вентиляторы и газоочистки тоже могут быть меньшими по размеру и потреблять меньше энергии. Горячие газы, улавливаемые над литейными желобами, могут использоваться для поддержания горения.

Вторичное использование тепла и энергии — несомненно, важный фактор для предприятий цветной металлургии, отражающий высокую долю энергозатрат в себестоимости. Многие методы вторичного использования энергии относительно легки для применения при модернизации существующих производств, однако иногда могут возникать проблемы, связанные с отложением металлов в теплообменниках. Поэтому в основе качественного проектирования должны лежать достоверные знания о выбрасываемых компонентах и их поведении при различных температурах. Для поддержания высокой термоэффективности также используются системы очистки теплообменников.

Поскольку эти методы экономии являются примерами экономии на отдельных компонентах установок, их применение и экономическая эффективность зависят от специфических условий конкретной промышленной площадки и технологического процесса.

Г.3 Уровни потребления

Информация об уровнях потребления сырья, материалов и энергоресурсов при производстве цинка приведена в разделе 3.1.1 справочника НДТ (см. таблицы 3.1 – 3.9).

Информация об уровнях потребления сырья, материалов и энергоресурсов при производстве свинца приведена в разделах 3.2 и 3.2.1 справочника НДТ (см. таблицы 3.21 – 3.25).

Г.4 Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

Наилучшие доступные технологии для производства свинца, олова, цинка и кадмия, направленные на повышение энергоэффективности и оптимизацию и сокращение ресурсопотребления, приведены в разделе 5: НДТ 2, НДТ 30, НДТ 31, НДТ 32, НДТ 33, НДТ 34, НДТ 47, НДТ 51, НДТ 52, НДТ 53, НДТ 56.

Г.5 Экономические аспекты реализации НДТ, направленные на повышение энергоэффективности и оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

Собственный экономический потенциал природоохранных мероприятий, таких как, например, внедрение малоотходных технологий, производство побочной продукции и (или) полезное использование образующихся в основном производственном процессе отходов в российских условиях следует признать скорее незначительным. С одной стороны, природоохранные технологии во многих случаях характеризуются высокой энергоемкостью, а поддержание оборудования в функциональном состоянии требует регулярных затрат на расходные материалы и комплектующие и иных эксплуатационных затрат; в некоторых случаях при производстве побочной продукции, например, такой как серная кислота, значительные издержки могут возникать и в связи с необходимостью хранения и транспортировки агрессивного вещества. С другой стороны, низкая емкость российских рынков не обеспечивает достаточного спроса для вывода «побочных» производств на экономически эффективный уровень и не сможет гарантировать устойчивое потребление продукции вновь вводимых производственных мощностей, а потенциал выхода на внешние рынки ограничен и малоперспективен с экономической точки зрения.

Таким образом, наибольшим потенциалом с точки зрения возмещения затрат, понесенных в связи с внедрением на предприятии новых природоохранных методов и технологий, обладают комплексные меры, увязывающие экологическую модернизацию производства с перенастройкой производственного процесса в целом, оптимизацией отдельных его звеньев и расширением объемов производства. В этом случае высокие начальные затраты на внедрение интегрированных в производственный процесс природоохранных мер и технологий могут быть в конечном счете возмещены за счет увеличения объемов производимой продукции, повышения эффективности и снижения удельных эксплуатационных расходов. Однако на практике обособление «экологической составляющей» в рамках таких «встроенных» в технологический процесс мероприятий на фоне других капитальных и эксплуатационных расходов представляет собой достаточно сложную задачу.

Библиография[1]

[1] Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ "Об охране окружающей среды"

[2] ПНСТ 21–2014 Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника

[3] ПНСТ 23-2014 Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий

[4] ПНСТ 22–2014 Наилучшие доступные технологии. Термины и определения

[5] Постановление Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям"

[6] *11, Hatch Associates Ltd, Pollution Control for Primary Zinc Production, HMIP (UK), 1993*

[7] *99, Hähre, S., Report on BAT in German Zinc and Lead Production (Draft), University Karlsruhe DFIU (D), 1998*

[8] *98, Lijftogt, J.A. et al., Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Zinc, V.R.O.M. (NL), 1998*

[9] *117, Krüger, J., Proposal for a BREF-note for Pb, Zn, Cd, Sb, University of Aachen for Eurometaux, 1999.*

[10] *283, Zinc Concentrate Leaching, Zinc Concentrate Leaching, 2004.*

[11] *136, Fugleberg, S., Finnish Expert Report on BAT in Zinc Production, Finnish EPA, 1999*

[12] *327, Highlights and hurdles in Zinc production by solvent extraction, 'Highlights and hurdles in Zinc production by solvent extraction', ISEC 2008, 2008*

[13] *399, IZA, IZA proposal for the revision of Chapter 6, 2012*

[14] *202, Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente, Metalurgia no Férrea, Tecnología y Gestión de la Innovación S.A., 1999, p. Epígrafes 2.5.a, 2.5b*

[15] *246, French Report on SDHL process, French Report on SDHL process, 2008*

[16] *234, UBA Copper, lead, zinc and aluminium, Abschlussbericht. Teil 1, 2, 3 and 4. Kupfer, etc., 2007.*

[1] Курсивом выделены ссылки на источники литературы по окончательной редакции справочника ЕС для предприятий цветной металлургии

[17] *227, IZA Report, BREF Ch1 for zinc, 2008.*

[18] *257, Paul Wurth, 'Primus process', 2008.*

[19] *350, Arc Fume process, ArcFumeSubmerged Plasma Process for external recovery of EAF dust, 2009*

[20] *12, HMIP (UK), Process for the Production of Zinc and Zinc Alloys, 1994*

[21] *4, Hatch Associates Ltd, Pollution Control for Secondary Lead Production, HMIP (UK), 1993.*

[22] *254, VDI (D) 2597, Emission control - Plants for the production of lead and lead alloys, 2004.*

[23] *34, UNECE, Heavy Metals Emissions - Long-range Transboundary Air Pollution, 1995.*

[24] *305, Ausmelt Lead and Copper processes, Ausmelt Lead and Copper Processes and plant list, 2009.*

[25] *377, ILA, ILA comments on D3, 2013*

[26] *103, Farrell, F., 'Personal Discussions', Personal Communication, 1998*

[27] *90, Traulsen, H., 'Plant Information - Copper Industry (Draft)', Copper Expert Group 1998, 1998.*

[28] *304, KGHM Lead Report, KGHM Lead Report, 2009.*

[29] *237, Austria M168, Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten Monographien, M-168, Wien,, 2004*

[30] *228, IZA plant data, Q/A - Aggregated data on local emissions & exposure, 2008*

[31] *25, OSPARCOM, Description of BAT for the Primary Production of Non-Ferrous Metals (Zinc, Copper, Lead and Nickel), 1996*

[32] *27, M. Barry et al., Study on the Technical and Economic Aspects of Measures to reduce (on the Basis of Best Available Technology) the Pollution of Water and Other Environmental Areas from the Non-Ferrous Metal Industry (Contract B6612-90-006931), Europea*

[33] *320, Biologically produced Sulphide, 'Biologically produced Sulphide for Purification of Process streams, effluent treatment and recovery of metals', 2004*

[34] *289, USEPA Method 1311 and 1312, USEPA Method 1311 and 1312, 2008*

[35] *397, ILA, ILA proposal for the revision of Chapter 5, 2012.*

[36] *126, Madelin, B. et al., 'Lead blast-furnace evolution: a new approach', EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy, 1991*

[37] *266, Italy Report on Desulphurisation, Italy Report on Desulphurisation, 2008*

[38] *13, HMIP (UK), Processes for the Production of Lead and Lead Alloys, 1994*

gost.e-ecolog.ru