

Академия наук СССР
Ордена Ленина Сибирское отделение
Институт катализа. Государственная публичная науч-
но-техническая библиотека. ЦНИИОлово

А.Н. ТЕРЕБЕНИН, Б.И. КОГАН, Г.А. БУНИМОВИЧ

ПРОИЗВОДСТВО ОЛОВА И МЕТОДЫ
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ, ЖИДКИХ
И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Аналитический обзор

Новосибирск
1990

Теребенин А.Н., Коган Б.И., Бунимович Г.А.

Производство олова и методы обезвреживания газообразных, жидких и твердых отходов: Аналит. обзор. — Новосибирск, 1990. — 108 с.

Обзор составлен на основе анализа отечественной и зарубежной литературы, патентов, научных отчетов преимущественно за последние 10 лет. Приведены данные о технологии оловянных заводов; характеристики отечественной и зарубежной сырьевой базы, состава оловянных концентратов и отходов производства, систем очистки газов и сточных вод; рассмотрены возможности перехода отечественных металлургических предприятий на малоотходную технологию.

Обзор подготовлен в связи с разработкой "Экологического паспорта Новосибирского оловянного комбината" и предназначен для инженерно-технических работников, занимающихся вопросами экологии на предприятиях цветной металлургии.

Отв. ред. д-р техн. наук Ю.Ш. Матрос

Обзор подготовлен к печати канд. пед. наук
А.Н. Лебедевой, О.Л. Лаврик

© Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Академии наук СССР (ГПНТБ СО АН СССР), 1990

ВВЕДЕНИЕ

По мере увеличения объёма промышленного производства первоочередной проблемой становится необходимость борьбы со всё усиливающимся загрязнением окружающей среды. Выбросы промышленными предприятиями в атмосферу загрязнённых технологических и вентиляционных газов, сбросы в водоёмы сточных вод, образование значительных объёмов твердых промышленных отходов, выхлопы автотранспорта — всё это таит в себе опасность экологического взрыва, чреватого особо губительными последствиями для густонаселённых промышленных городов. Особенно большой ущерб окружающей среде наносится промышленными выбросами в атмосферу. Вследствие присутствия в отходящих газах агрессивных компонентов происходит усиленная коррозия строительных конструкций, выбросы промышленных предприятий наносят большой вред растительному и животному миру и самое главное — здоровью людей. Существенное загрязнение окружающей среды создают выбросы, стоки и отходы предприятий цветной металлургии и в том числе заводы по производству олова и его сплавов. Вопросу выявления степени загрязнения окружающей среды отходами оловянного производства посвящена тема данного обзора.

Воздействие металлургических предприятий на окружающую среду в основном определяется видом перерабатываемого сырья, уровнем технологии и качеством очистки газообразных, жидких и твёрдых отходов производства. С учётом этого обстоятельства составлен данный обзор. В главах 1–3 сопоставляются основные характеристики отечественных и зарубежных концентратов, рассматривается месторасположение предприятий, даётся характеристика основных вредных веществ, содержащихся в отходах производства. В главе 4 приводится анализ зарубежных

и отечественных технологий получения олова. В главах 5-8 рассматриваются основные газообразные, жидкие и твёрдые отходы оловянного производства и методы их утилизации и обезвреживания.

Обзор составлен на основании анализа отечественных и зарубежных периодических изданий, монографий, патентов, отчётов о НИР института ЦНИИОлово и других организаций преимущественно за последние 10 лет. Он предназначен для инженерно-технических работников, занимающихся вопросами экологии на предприятиях цветной металлургии. Может быть использован при разработке экологического паспорта предприятия.

1. ОЛОВСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ

Существует 18 оловосодержащих минералов, наиболее распространенными из которых являются касситерит (SnO_2), станнин ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_4$)¹, суksит (гидрокасситерит, франкеит ($5\text{PbS} \cdot 2 \text{SnS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)).

Производство олова в СССР и за рубежом ведётся исключительно за счёт переработки касситеритовых руд /1/. Касситерит содержит различные примеси в виде тонких вкраплений сопутствующих минералов или в виде отдельных катионов, входящих в кристаллическую решетку касситерита, изоморфно замещая в ней атом олова. В природном касситерите содержится до 5–6% железа, до 9% пятиоксида тантала и ниобия, доли процента титана, марганца, индия, свинца, кремния, алюминия, магния, хрома, ванадия, никеля, бора, кобальта, меди, цинка, кальция, сурьмы, мышьяка, калия, стронция, висмута, молибдена, кадмия, гафния, платины. Качественный и количественный состав примесей в касситерите зависит от состава сопутствующих минералов.

Оловянные месторождения подразделяются на россыпные и коренные. Более 70% олова за рубежом добывается из россыпей, в СССР добыча олова из россыпей не превышает 25–30% и более 70% олова извлекается из коренных, сложных и труднообогатимых руд /1/. Разработка россыпей обходится значительно дешевле, чем добыча руд из коренных месторождений. Получаемые из россыпей продукты легче обогащаются и из них получают более высококачественные концентраты, чем при отработке коренных месторождений. Так, например, если разработка коренных месторождений считается рентабельной при содержании в них олова 0,5–3% (в отдельных случаях – 0,2–0,3%), то эксплуатация россыпей рентабельна даже при содержании олова 0,015–0,02% /1/.

Важнейшие оловорудные и россыпные месторождения

мира расположены в Тихоокеанском оловоносном поясе и районе Восточного побережья Атлантического океана. Основными районами добычи олова являются Малайзия, острова Банка, Белитунг и Сингкеп (Индонезия), Таиланд, Бирма, Боливия, Корнуэлл (Англия), Нигерия, Заир, Бразилия, Китай. В Советском Союзе оловосодержащее сырьё имеется в Якутии, Хабаровском и Приморском краях, Северо-Востоке, Забайкалье, Киргизии и ряде других районов. В Якутии расположены Депутатское, Эгехайское и Дербекс-Нельгехинское месторождения; в Хабаровском крае – Солнечное, Фестивальное, Перевальное, Придорожное и др.; в Приморском крае – Хрустальненское, Дальнее, Дубровское, Смирновское, Арсеньевское, Зимнее и др.; на Северо-Востоке – Валькумейское, Иультинское, Красноармейское, Невское и др.; в Забайкалье – Шерловгорское, Ононское и др.; в Киргизии – Трудовое, Уч-Кошкон.

Добываемое отечественное сырьё в основном состоит из сложных полиметаллических руд с низким содержанием олова (0,22–0,82%). За рубежом большей частью добывается более богатое сырьё, например, содержание олова в коренных рудах Боливии составляет 0,8–2,2%, в Малайзии и Таиланде – 1–3%, в Австралии – 0,4–2,5%.

Добытое оловянное сырьё подвергается обогащению на фабриках, расположенных непосредственно в районах его добычи. Коренные руды подвергаются дроблению и измельчению в сочетании с грохочением или гидравлической классификацией для выделения различных фракций частиц для отдельного их обогащения. Первичное обогащение песков россыпей обычно осуществляется после дезинтеграции и грохочения их. Гравитационное обогащение оловосодержащего сырья обычно осуществляется с использованием отсадочных машин, концентрационных столов, вибрационных и струйных концентраторов, винтовых и конусных сепараторов. Для отделения сульфидов от касситерита или для флотации касситерита из шламов используются процессы флотации. Применяются многоступенчатые схемы

обогащения с выделением зернистого и шламового концентратов, степень извлечения олова в концентраты составляет 65-85%.

Качество получаемых концентратов в значительной мере определяется типом перерабатываемого сырья, наиболее качественные концентраты с содержанием олова до 70% получают из богатых россыпей. В СССР на металлургическую переработку в основном поступают концентраты 4 марок: КО, КОЗ, КОШ, КОС с содержанием олова от 5 до 60% (табл. 1).

Кроме того в концентратах содержится свинец (до 5%), мышьяк (до 4%), фторид кальция (до 12,5%), сера (до 18%), триокись вольфрама (до 11%), двуокись кремния (13,4-45,3%), цинк (до 3%), железо (7-21%) и другие вещества (табл. 2).

В концентратах марки КОЗ содержание шламовых фракций крупностью - 0,074 мм не превышает 12%, максимальный размер частиц 3,2 мм для концентратов рудных месторождений и 6 мм для концентратов и россыпей.

В производимых за рубежом товарных концентратах в зависимости от состава исходного сырья и технологии его обогащения содержание олова колеблется от 37 до 70%. Так, например, концентрат фабрики "Шарье" (Франция) содержит 37-40% олова, концентраты фабрик "Соут Крофти" и "Дживор" (Англия) - 50-70%, концентрат фабрики "Изомбе" (Заир) - 70%. Помимо олова в концентратах содержатся соединения кремния, вольфрама, железа, алюминия и др. /1/ (табл. 2).

Основным источником сырья зарубежных металлургических заводов являются концентраты с содержанием олова 60-70% и небольшим количеством токсичных примесей. Концентраты руд коренных месторождений имеют более низкое содержание олова: 40-60% в среднесортных концентратах и 20-40% в низкосортных.

Из сопоставления химических составов отечественных и зарубежных концентратов следует, что в большинстве отечественных концентратов по сравнению с зарубеж-

Таблица 1

Требования к химическому составу оловянных концентратов
ОСТ 48-32-72 /1/

Обозначение марок	Сорт	Содержа- ние олова не менее, %	Содержание примесей не более, %					
			свинец	мышьяк	сера	медь	цинк	триокись вольфрама
КО	КО-1	60	2	0,3	0,3	Не нормируются		3
	КО-2	45	2	0,3	0,3	То же		3
КОЗ	КОЗ-1	30	2	Не нормируются				5
	КОЗ-2	15	2	То же				5
КОШ	КОШ-1	15	2	2,0	5,0	0,5	3	5
	КОШ-2	8	2	1,5	5,0	0,5	3	5
	КОШ-3	5	3	0,5 Не нормируются				5
КОС	КОС-1	15	5	2,0	15,0	0,5	3	5
	КОС-2	8	5	1,5	15,0	0,5	3	5
	КОС-3	5	5	0,5 Не нормируются				5

Таблица 2

**Химический состав отечественных и зарубежных оловянных
концентратов /1, 2/**

Концентрат	Содержание компонентов, %										
	Bi	WO ₃	Sn	Al ₂ O ₃	Zn	S	As	Pb	Fe	SiO ₂	CaF ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>Отечественные концентраты</u>											
Хинганолово	0,04	0,21	33,4	5,1	1,92	1,74	0,13	1,54	7	25,93	9,36
Хинганолово(шламовый)	0,06	0,12	12,7	8,4	1,94	1,2	0,20	2,22	9	45,38	8,07
Хрустальный	0,01	0,09	29,4	3,2	0,87	12,85	2,3	0,20	17,4	19,1	0,66
Хрустальный(шламовый)	0,005	0,07	8,22	8,56	0,26	2,4	0,27	0,04	15,5	26,4	9,28
Солнечный КОЗ-2	0,03	1,8	19,5	6,2	0,21	4,4	4,06	1,64	15,4	24,8	1,87
Солнечный КОС-2	0,02	1,62	10,36	7,7	0,27	3,32	1,39	1,51	19,4	28,6	1,09
Солнечный КОС-1	0,01	1,22	17,8	6,7	0,26	3,17	1,38	2,5	16,2	24,9	2,18
Шерловогорский КОЗ-2	0,02	0,55	20,9	8,2	0,72	2,66	0,41	3,16	13	24,2	0,64

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Шерловогорский КОС-1	0,07	0,13	16,9	7	0,98	4,8	0,64	5,97	19,3	22,9	0,62
Дальний КОЗ-2	0,06	0,19	17,8	2,95	0,3	18	1	0,5	25,5	20,4	0,8
Дальний КОС-1	0,02	0,09	15	4,62	0,97	12	1,49	0,77	16,6	27,4	1,09
Лучистый	0,01	0,27	26,3	3,2	1,05	14	1,77	0,77	21	13,3	0,7
Иультин КОШ-3	0,12	11	8,05	15,1	0,06	0,16	3,27	0,03	5,2	45,3	12,5

Зарубежные концентраты

Сингапурский — концентраты английских фабрик (Корнуэлл)

	0,09	1,67	71,05	0,56	0,07	0,13	0,31	0,31	1,16	0,45	0,43
1. Дживор			69,8	0,87	0,005	6,24	0,2	0,02	1,91	3,4	0,29
2. Соут Крофт			49,1	2,46	0,008	0,8	0,2	0,02	13,4	6,8	4,72
3. Уил Джейн (высокосортный)			31	6,61	0,23	9,32	0,2	0,06	13,4	17,5	1,99

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
гг	4. Уил Джейн (низкосортный)				19,6	11,91	0,41	3,67	<0,2	0,04	10,5	23	6,56
	5. Смесь концентрата (Корнуэлл)				35,6	7,56	0,18	0,5	<0,2	0,04	12	18,8	3,22
	6. Дживор и Соут Крофт				53	2,15	0,1	0,7	<0,2	0,02	11,2	56,17	3,89
	7. Корнуэлл Тин				21,2	12,28	0,32	4,13	<0,2	0,04	11,2	31	0,66
	Концентрат фабрики "Виктория" (Боливия)	0,1	0,5		58	2,76	0,1	1,41	0,1	0,02	5,68	9,67	
	Концентрат фабрики "МЭВЧИ-Майнс" (Бирма)		32,5	38				0,6	0,6				

ными содержится меньше олова (8–60% против 19,6–71%) и больше токсичных примесей: мышьяка 0,13–4,06% (против <0,2%), свинца – 0,04–5,97% (против 0,02 – 0,06%), цинка – 0,06–1,96% (против 0,005–0,41%), серы – 0,16–18% (против 0,24–9,32%).

В процессах металлургической переработки оловосодержащего сырья используются также топливо, восстановители, сульфидизаторы, реагенты. В частности, при обжиге сырья используется уголь марок "Т" и "Г" с содержанием серы до 1% и золы 11–13%, малосернистый мазут с содержанием серы 0,5%; в процессе фьюмингования – кокс, мазут, природный газ, серный колчедан и пирит; при электроплавке съёмов рафинирования – кальцинированная сода и известь; при электроплавке оловянных концентратов – кокс, известь и ферросилиций; при рафинировании чернового олова – уголь, древесные опилки, цинк, марганец, сера, канифоль, хлористый аммоний и другие реагенты.

2. ОСНОВНЫЕ ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОЛОВА

При производстве олова в газовую фазу выделяются соединения мышьяка, свинца, цинка, сернистый ангидрид, окись углерода и ряд токсичных веществ.

Мышьяк и его соединения обладают высокой токсичностью, причем токсичность соединений трехвалентного мышьяка значительно выше, чем пятивалентного. Следует отметить, что большинство тканей человека и животных способны частично восстанавливать пятивалентный мышьяк до трехвалентного /3/. Соединения мышьяка, трудно-растворимые в воде и слабых кислотах, а также не образующие растворимых соединений при взаимодействии с жидкими фазами человеческого организма, как правило, не токсичны.

Наиболее опасными соединениями мышьяка являются

газообразные арсины, присутствие которых можно обнаружить лишь с помощью специальных анализов. При кратковременном воздействии концентрации мышьяковистого водорода 750 мг/м^3 смерть человека наступает в течение получаса после прекращения его воздействия. Получасовая экспозиция 50 мг/м^3 также ведет к смертельному исходу, $0,1 \text{ мг/м}^3$ — предельно допустимая концентрация. Первые признаки отравления мышьяковистым водородом обычно появляются лишь спустя несколько часов после его вдыхания. Попадая через дыхательные пути в организм человека, мышьяковистый водород поступает в кровь, проникает в эритроциты и, отнимая кислород от оксигемоглобина, окисляется до мышьяковистого ангидрида. Образующийся промежуточный продукт — коллоидный мышьяк — вызывает развитие уремии, а растворяющийся в плазме крови арсин, циркулируя в организме, вызывает отравление печени и почек.

Образование мышьяковистого водорода возможно при обжиге и выщелачивании оловянных концентратов, при действии кислот на железистые, мышьяковые, сурьмяные и медные сѐмы и воды — на алюминийевые сѐмы. Выделение мышьяковистого водорода в газовую фазу возможно также при взаимодействии пылей рафинировочного цеха с кислотами и щелочами, при контакте кислотных мышьяк-содержащих растворов скрубберов с металлами.

Трехокись мышьяка — белое порошкообразное вещество, капиллярно-токсичный яд действует на вегетативную нервную систему. При попадании внутрь организма вызывает желудочно-кишечные расстройства, при попадании на влажную кожу — раздражает её, вызывает экземы. ПДК в рабочей зоне — $0,3 \text{ мг/м}^3$. Присутствует в основном в газах обжиговых и фьюминговых пылей.

Свинец и его соединения являются ядами, вызывающими в организме человека изменения нервной системы и системы кровообращения. ПДК в рабочей зоне — $0,01 \text{ мг/м}^3$. В небольших количествах присутствует во всех пылях Новосибирского оловянного комбината (НОК), в пы-

лях завода "Рязветмет" его содержание достигает 12-50%.

Сернистый ангидрид – бесцветный газ, раздражающий верхние дыхательные пути и слизистую оболочку глаз при отравлении вызывает отек легких. ПДК в рабочей зоне – 10 мг/м^3 , порог чувствительности органами обоняния – $3-6 \text{ мг/м}^3$. Содержится во фьюминговых и обжиговых газах, а также в газах электропечей при плавке в них необожженных концентратов.

Оксид углерода – бесцветный, без запаха и раздражающего действия газ, являющийся продуктом неполного сгорания топлива. При отравлении оксидом углерода наблюдаются потеря сознания, одышка, удушье. ПДК в рабочей зоне – 20 мг/м^3 : при вдыхании воздуха с содержанием оксиды углерода до 1000 мг/м^3 появляется ощущение боли во лбу и висках, тумана в глазах, шума в ушах, чувство слабости, тошнота. Оксид углерода присутствует практически во всех технологических газах.

Оксид цинка – белый рыхлый порошок, нерастворимый в воде. Вдыхание мельчайших частиц оксиды цинка вызывает поражение органов дыхания, ПДК – 5 мг/м^3 . Оксид цинка присутствует в большинстве пылей, образующихся при производстве олова.

В сырье, промпродуктах, пылях и шлаках оловянного производства присутствуют элементы с высокой естественной радиоактивностью: уран и торий, обладающие α -излучением. Проникая внутрь организма, они оказывают вредное воздействие на кровь и кроветворные органы, вызывая лейкоз и онкологические заболевания.

Помимо вышеуказанных вредных веществ в процессе производства олова возможно выделение в газовую фазу сероводорода, аэрозолей, содержащих сурьму, индий и другие элементы. Само олово и большинство его соединений нетоксичны, однако при многолетнем воздействии аэрозолей оксидов олова на человеческий организм наблюдались случаи возникновения пневмокониоза.

3. РАЗМЕЩЕНИЕ ЦЕНТРОВ ВЫПЛАВКИ ОЛОВА

Большинство обогатительных фабрик расположено вблизи разрабатываемых месторождений. В противоположность этому большинство оловянных заводов находится на значительном удалении от месторождений, поскольку выбор их месторасположения помимо величины транспортных расходов определяется также наличием дешевого топлива, квалифицированной рабочей силы, близостью потребителей металла и рядом других факторов.

Большинство зарубежных оловянных заводов расположено вблизи относительно небольших населенных пунктов. Так, например, заводы "Байя-Лей" и "Алта-Лей" фирмы "Кемибол" находятся в небольшом городке Винто (Боливия); завод "Икуно" фирмы "Мицубиси металл" расположен около железнодорожной станции Икуно (Япония); завод фирмы "Индонезиан Говернеман" на острове Банка (Индонезия), в Арнхэме (Голландия), завод фирмы "Руанда" в городе Кигали (Родезия), заводы "Лимо" и "Лиужоу" в провинции Гуангкси находятся на значительном удалении от больших городов и лишь отдельные оловоплавильные предприятия расположены в крупных населенных пунктах: заводы "Техас-Сити" в городе Техас-Сити (США) и "Берцелиус" в г. Дуйсбург (ФРГ).

Отечественные оловянные заводы расположены в крупных промышленных центрах: Новосибирский оловянный комбинат – в Новосибирске, завод "Рязцветмет" – в Рязани.

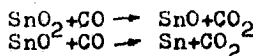
Сопоставление данных по расположению оловянных металлургических заводов мира позволяет сделать вывод: в то время как большинство зарубежных оловоплавильных заводов расположено в относительно небольших населенных пунктах, отечественные оловянные заводы размещены в крупных промышленных центрах, хотя перерабатываемое ими сырье экологически более опасно, чем на зарубежных предприятиях.

4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОЛОВА

4.1. Основные технологические процессы в производстве олова

Основным процессом получения олова из касситеритовых концентратов (а именно из них состоит почти полностью оловосодержащее сырье) является восстановительная плавка, позволяющая получить олово в виде чернового металла, а пустую породу и примеси отделить в виде шлака /4/. Химия процесса восстановительной плавки выражается реакцией: $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$

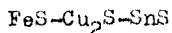
Восстановление SnO_2 происходит через стадию промежуточного образования SnO :



Присутствующие в оловянных концентратах окислы железа при этом восстанавливаются с последовательным образованием Fe_2O_3 , FeO , Fe . Трудность ведения процесса плавки усложняется необходимостью отделения олова от железа. Процесс необходимо осуществлять таким образом чтобы основная масса олова оказалась восстановленной до металла, а железо только до FeO , которую можно перевести в шлак с помощью SiO_2 и CaO и отделить от металлического олова /4/. Для отделения металла от шлака отставиванием последний должен быть жидким, что для шлаковой системы $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{CaO}$ возможно при температуре $> 1100^\circ\text{C}$. Чем выше температура плавки и чем более восстановительна атмосфера, тем больше олова и железа восстановится до металлов. При этом получают шлаки с низким содержанием олова, но металлическое олово сильно загрязнено железом. Наоборот, при снижении температуры в аппарате и уменьшении расхода восстановителя получаемое олово содержит мало железа, но шлак содержит много SnO . Поскольку при восстанови-

тельной плавке неизбежно загрязнение чернового олова мышьяком и переход части олова в шлак, то задача упрощается при предварительном удалении железа из оловянных концентратов. Последнее осуществляется либо методами обогащения (например, магнитной сепарацией), либо выщелачиванием концентратов соляной кислотой.

Определенные трудности при плавке концентратов создает присутствие в них серы и мышьяка. В процессе восстановительной плавки олова образуется штейн состава



, из которого олово трудно извлечь. А мышьяк при плавке частично переходит в черновое олово, затрудняя очистку последнего. Поэтому при высоком содержании серы и мышьяка в концентратах последние подвергают предварительному обжигу перед плавкой.

Получаемое при плавке черновое олово еще не является товарным продуктом, и для удаления из него железа, меди, свинца, мышьяка, сурьмы, висмута и других примесей его рафинируют.

Для извлечения олова из низкосортного сырья и шлаков используют процесс фьюмингования, заключающийся в расплавлении оловосодержащих материалов и продувке расплава топочными газами для отгонки летучих соединений олова (SnO и SnS) и других компонентов. В процессе фьюмингования с целью образования SnS в расплав вводят сульфидизатор (пирит или серный колчедан).

Процесс выплавки олова в основном осуществляется по схеме: доводка концентратов— обжиг—восстановительная плавка—рафинирование (рис. 1). Процесс доводки концентратов осуществляется с использованием грохотов, дробилок, классификаторов, магнитных сепараторов, концентрационных столов. При обжиге концентратов используют печи многослоевые, трубчатые и "кипящего слоя" (КС). Восстановительная плавка сырья осуществляется в электрических, отражательных, барабанных печах. Основным аппаратом для возгонки олова из низкосортного сырья и шлаков является фьюминговая печь. Рафинирование олова осуществляют в центрифугах, рафинировочных котлах, ва-

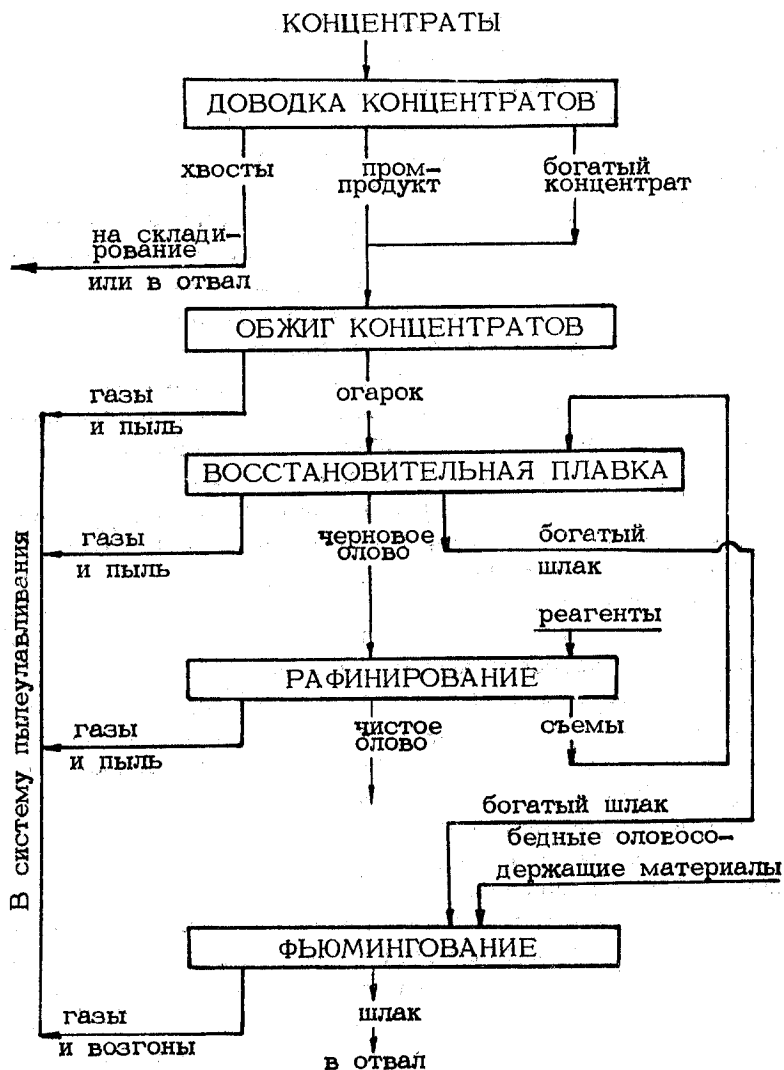


Рис. 1. Схема получения олова

куумных печах, электролизерах.

4.2. Технология производства олова в СССР

В СССР имеются 2 оловоплавильных завода: Ново-сибирский оловянный комбинат (НОК) и завод "Рязцвет-мет". Первый из них предназначен для переработки оловянных концентратов и получения олова, второй — для переработки низкосортного оловянного сырья, оловосодержащих отходов, медно-цинковых пылей и получения свинцово-оловянных припоев. Различие предприятий в сырье и готовой продукции обуславливает и существенное различие в технологии этих предприятий.

На НОКе переработка сырья осуществляется по схеме: доводка концентратов—обжиг—восстановительная плавка—рафинирование; бедное сырье, промпродукты и шлаки перерабатываются путем фьюмингования, съемы рафинирования — электроплавкой.

В процессе доводки концентрат подвергают сортировке, грохочению, измельчению, классификации, магнитной сепарации, флотогравитации. При этом получают обогащенный концентрат, хвосты, промпродукты, железистую магнитную фракцию, шламы сливов сгустителей, отвальные сульфидные хвосты.

Концентраты сушат в трубчатых вращающихся печах, промпродукты — в установке распылительной сушки. Источниками пылевыведения на доводочной фабрике являются сушильные установки, грохоты, дробилки, бункера, транспортеры.

Обжигу подвергаются труднообогатимые и обогащенные концентраты, шламы с хвостохранилища, пыли участка сырья и мышьяковистые съемы рафинировочного цеха. В обжиговом материале содержится 1–5% мышьяка, 1–5% свинца, 1–15% серы. Обжиг оловосодержащих материалов осуществляется в многопоровых печах при перемещении сырья сверху вниз и при перемешивании его гребками. Вначале при температуре $> 400^{\circ}\text{C}$ в восстано-

тельной атмосфере происходит термическая диссоциация арсенопирита и пирита с возгонкой мышьяка, серы, сульфидов мышьяка, которые при возрастании температуры до 700–800°C окисляются кислородом воздуха до сернистого ангидрида и трехоксида мышьяка. По мере выгорания угля и увеличения содержания кислорода в газовой фазе происходит окисление сульфидов железа и непродиссоциировавших ранее арсенопирита и пирита, частичное образование арсенатов и сульфидов тяжелых цветных металлов. Достижимая в печах степень деарсенизации составляет 85%, десульфуризации – 90%. Содержание мышьяка и серы в продуктах не превышает соответственно 0,3 и 0,6%, основная масса этих компонентов переходит в газовую фазу. Обожженный материал направляется на плавку или фьюмингование.

Плавка оловосодержащих материалов осуществляется в электропечах с получением отвальных или железистых шлаков; процесс периодический, температура расплава поддерживается на уровне 1200–1350°C при плавке шихты и 1350–1500°C при доработке расплава. При плавке на отвальные шлаки получают черновой металл, содержащий 92–97% олова, 0,1–0,3% железа; ферросилиций с содержанием 2–3,5% олова, 1,5% вольфрама, 20–25% кремния, 68–74% железа; отвальные шлаки, содержащие 0,3% олова, 40–55% двуокиси кремния, 25–35% окиси кальция, 10–20% трехоксида алюминия. При плавке на железистые шлаки получают черновой металл, содержащий 93–98% олова, 0,2–1,5% железа, оловянно-танталовый шлак, содержащий 1–7% олова и 0,8–5% тантала, железистый сплав с содержанием олова 60–70% и 10–15% железа, железистый шлак с содержанием олова до 10%.

В черновой металл переходит свинец, частично – мышьяк; сера при плавке на отвальные шлаки переходит в газовую фазу, при плавке на железистые шлаки – частично растворяется в металле.

Бедное оловянное сырье и шлаки перерабатываются на НОКе во фьюминговой печи, обогреваемой продуктами

сгорания мазута. Температура расплава в период расплавления шихты 1050–1100°C и 1350°C в период отгонки олова в газовую фазу. В образующихся в процессе фьюмингования сырья возгонах содержится 55–67% олова, 0,5–1% свинца, 1–2,5% серы, 0,3–1% железа, 2,3–3,5% цинка, 0,2–1% кальция, 1–2% мышьяка. В отвальных фьюминговых шлаках имеется железо, окислы кремния и алюминия, олово. Содержащаяся в сырье и сульфидизаторе (серном колчедане) сера в основном переходит в газовую фазу в виде сернистого ангидрида.

Черновое олово, железистый сплав (гартлинг) и покупное техническое олово подвергаются рафинированию с целью получения товарного олова и высокооловянистых баббитов. Частично при этом в товарную продукцию извлекаются свинец, сурьма, медь, индий, висмут. Для отделения примесей от олова используется различие температур плавления олова и соединений металлов примесей; различие сродства олова и примесей по отношению к кислороду, сере и хлору; действие реагентов, образующих с примесями нерастворимые в жидком олове соединения; различие парциального давления паров олова и примесей. В процессе рафинирования осуществляются операции: загрузка, расплавление и нагрев чернового металла в котлах; удаление железа и частично мышьяка в центрифуге ПАФВС-650, остаточного мышьяка с помощью марганца, остаточного марганца, меди, сурьмы и мышьяка с помощью алюминия, остаточного алюминия, свинца, висмута и остатков сурьмы вакуумным способом, розлива товарного олова. В процессе рафинирования помимо чистого олова получают также сѐмы и пыль, которые переплавляются в электропечах. Получаемое при этом олово используется при производстве баббита.

Помимо основного производства на НОКе имеется также несколько вспомогательных или побочных участков: окатывания и сушки гранул, подготовки извести, производства индия и олова высокой чистоты.

Производство олова на НОКе связано с использова-

нием сырья, содержащего токсичные компоненты (Pb, As, S, In, Sb), реагентов (Mn, Al, NH_4Cl , S) ; в процессе осуществления технологического процесса образуются серный и сернистый ангидриды, мышьяк переходит в более токсичные формы (металл, окислы, арсин), образуются высокодисперсные аэрозоли, загрязненные сточные воды и твердые отходы.

На заводе "Рязцветмет" технологический процесс осуществляется по схеме: сушка свинцово-оловянных кеков – электроплавка свинцово-оловянных материалов – рафинирование сплавов – производство припоев, баббитов, оловопорошка; а также фьюмингование оловосодержащих материалов и производство цинкового купороса.

Сушка свинцово-оловянного кека осуществляется в трубчатых печах, обогреваемых продуктами сгорания природного газа. При сушке кека одновременно с удалением влаги происходит переход сульфидов в окислы и сульфаты, карбонат свинца переходит в окись, при 800–900°C возможно образование металлического свинца. Высушенный кек поступает на электроплавку.

Восстановительная плавка сырья осуществляется в электропечах с извлечением олова и свинца в черновой оловянно-свинцовый сплав, а мышьяка – в гартлинг. В табл. 3 приведен состав получаемых в процессе плавки продуктов.

Таблица 3

Химический состав продуктов электроплавки

Продукт	Содержание компонентов, %							
	Sn	Pb	Sb	As	Cu	S	Fe	Zn
Сплав	8–50	30–85	0,03–6	0,2–1	1,4		0,1–0,3	
Шлак	0,5–5	0,5–3					20–30	
Гартлинг	8–25	2–10		до 25		до 3	40–70	
Возгоны	8–25	8–25						20–50

Сплав подвергается рафинированию, шлак идет на фьюмингование в печь № 1, гартлинг – во фьюминговую печь № 2, возгоны – в гидрометаллургический цех. Извлечение в сплав олова 50–84,5%, свинца – 60–90%.

На фьюминговой печи № 1 перерабатываются оловянно-свинцово-цинковые материалы с низким содержанием мышьяка, на фьюминговой печи № 2 – мышьяковистое сырье (оловянно-свинцовые шламы, гартлинги, шейзы). В качестве топлива, восстановителя, сульфидизатора используются соответственно природный газ, коксовая мелочь и пирит. Шлаки печи № 1 являются отвальными, печи № 2 – оборотными. Состав возгонов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав фьюминговых возгонов завода
"Рязивмет"

№ печей	Содержание компонентов, %				
	Sn	Pb	Zn	Cu	As
1	12-45	10-40	10-60	0,1-1	1-3
2	36-55	5-20	1-5	0,1	2-5

Рафинирование сплавов и приготовление припоев осуществляется с использованием олова, свинца, сурьмы, кадмия, меди, алюминия, едкого натра, кокса, серы, хлористого аммония, канифоли, природного газа. Рафинирование производится в котлах с электрическим и газовым обогревом и в центрифуге. Полученные припой поступают на изготовление изделий, а съемы рафинирования подвергаются электроплавке.

В гидрометаллургическом цехе осуществляется переработка пылей и возгонов, содержащих олово, свинец и цинк, с получением цинкового купороса, свинцово-оловянного, кадмиевого и медного кеков.

Как и на НОКе, технологический процесс на заводе

"Рязцветмет" связан с использованием и образованием вредных веществ: газообразных, жидких и твердых отходов производства. Наибольшую экологическую опасность на заводе "Рязцветмет" представляют свинец, сернистый ангидрид и мышьяк (на НОКе – те же самые вещества, но в иной последовательности: сернистый ангидрид, мышьяк, свинец).

Используемые на отечественных предприятиях технологические процессы обеспечивают высокую степень извлечения олова (на НОКе – 96,3%, на заводе "Рязцветмет" – 96,6%), но образующиеся в результате их деятельности отходы создают значительное загрязнение окружающей среды. И вряд ли в ближайшее время произойдет существенное снижение образования вредных газообразных, жидких и твердых отходов на оловянных заводах как из-за отсутствия готовых к внедрению технологических процессов с минимальным образованием токсичных отходов, так и в связи с постоянно ухудшающимся качеством перерабатываемого сырья. При производстве олова на зарубежных заводах также происходит образование аналогичных токсичных отходов, удельные объемы образования которых в основном определяются качеством перерабатываемого сырья.

4.3. Технология зарубежных оловянных заводов

На заводах Индонезии, Малайзии, Таиланда, Бразилии, перерабатывающих богатые касситеритовые концентраты, олово извлекают путем плавки в отражательных, электро- и барабанных печах с получением черного олова и богатого шлака с последующим доизвлечением мегалла из шлака в плавильных агрегатах. Концентраты руд коренных месторождений, более сложные по составу и менее богатые оловом, перед плавкой подвергаются предварительным операциям: обжигу, дополнительному обогащению на доводочной фабрике и др. Ниже приведено краткое описание технологических схем некоторых зарубеж-

ных предприятий, перерабатывающих сырье, аналогичное отечественным концентратам.

На заводе "Алта-Лей" фирмы "Комибол" (Боливия) /5-10/ концентраты с содержанием олова 30-45% и высоким содержанием кварца и железа подвергаются двухстадийному обжигу для удаления серы и мышьяка (рис. 2) Для этого в нижней части печи создают окислительную атмосферу подачей избытка воздуха, в верхней - восстановительную - подачей туда древесного угля. Для снижения содержания висмута и свинца в рафинированном олове сырье подвергают хлорирующему обжигу с использованием в качестве хлорирующего агента хлорид натрия. Пыль обжиговых печей улавливается в циклонах и электрофильтрах. Огарок вместе с промпродуктами плавят в отражательных печах при соотношении "олово: углерод" = 4:1". Железо из чернового олова удаляется центрифугированием, гартлинг возвращается в отражательную печь, а очищенное от железа олово направляют на огневое или электролитическое рафинирование. Получаемое при огневом рафинировании олово содержит 99-99,8% металла, при электролитическом - 99,9%. Образующийся при электролитическом рафинировании анодный шлак промывается, фильтруется, смешивается с пылями и дроссами и плавится во вращающейся отражательной печи. Плавку проводят в 2 стадии: окислительная и восстановительная, получая черновой сплав с содержанием олова 76-78%. Основное отличие технологии завода "Алта-Лей" от технологии НОКа состоит в хлорирующем обжиге сырья, плавке сырья в отражательной печи, электролитическом рафинировании олова. Первые 2 процесса создают более высокую экологическую опасность, чем используемые на НОКе, последний - более безопасен.

На заводе "Байя-Лей" фирмы "Комибол" (Боливия) /5,7/ низкосортное сырье плавят в циклонной печи с получением богатых возгонов и шлака (рис. 3). Возгоны гранулируют, смешивают с окисленным оловосодержащим сырьем и древесным углем и плавят в электропечи с по-

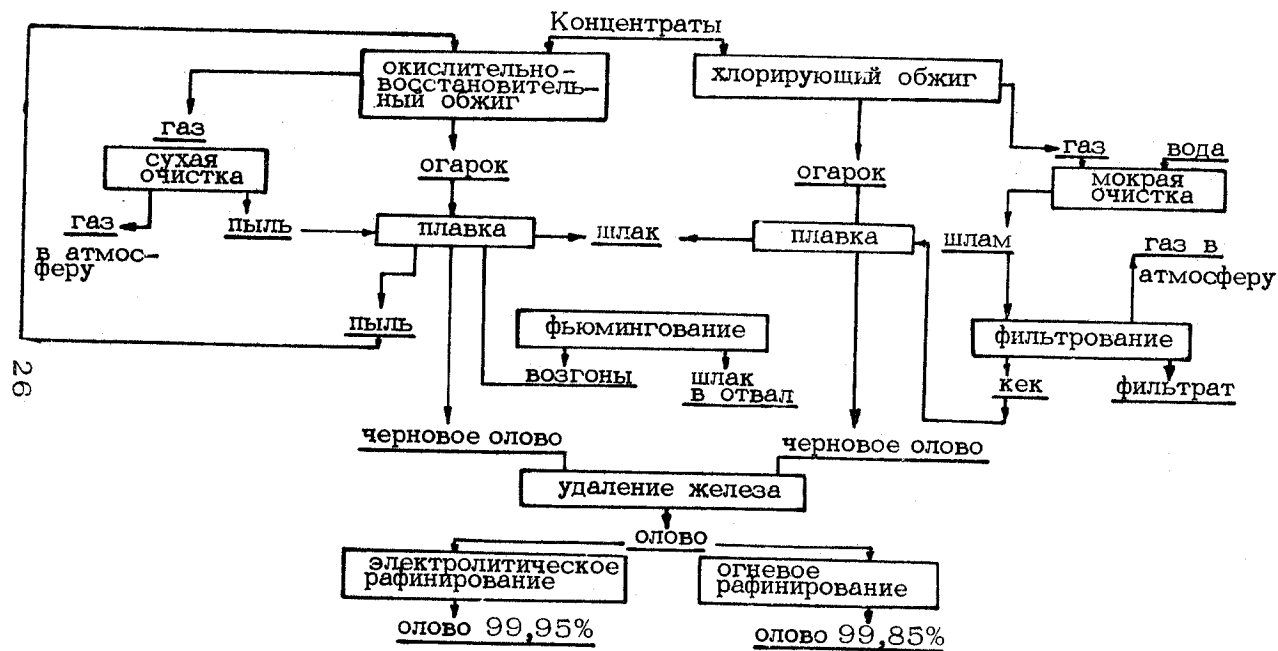


Рис. 2. Технологическая схема переработки оловянных концентратов на заводе "Алта-Лей"

лучением чернового олова и шлака. Черновое олово рафинируют с помощью реагентов и методом вакуумного рафинирования от цинка, железа, свинца, висмута, мышьяка и сурьмы. Шлаки циклонной и электрической печей фьюмингуют, а возгоны гранулируют совместно с возгонами циклонной печи. Пыль электропечи обжигают и плавят во вращающейся печи в восстановительной атмосфере получая черновое олово, шлак и пыль. Полученное черновое олово рафинируют совместно с черновым оловом электропечи, шлак возвращают в электропечь, мышьяково-цинковую пыль складывают. Здесь отличие от технологии НОКа состоит в использовании циклона в качестве плавильного агрегата и вращающейся печи для обжига пылей. Использование циклона позволяет снизить удельное газовыделение и ускорить технологический процесс.

На заводе "Оруро" фирмы "Фунестано" (Боливия) оловянно-свинцово-цинковые сульфидные концентраты с содержанием олова до 25% подвергают возгоночной плавке в циклонной печи и фьюмингуют шлаки в барабанной печи /11,12/. Использование циклона позволяет ускорить технологический процесс при умеренном газовыделении.

На заводе "Норт-Ферриби" фирмы "Коппер-Пасс энд сан" (Великобритания) /13-17/ перерабатывают сложные концентраты из Боливии, Перу, Корнуэлла, Ист-Кемптвилла с содержанием олова ~50% и оловянные отходы по 2 технологическим схемам. По первой - сырье агломерируют, плавят в шахтной печи, черновое олово подвергают электролитическому и огневому рафинированию, шлак с частью концентратов фьюмингуют. Во второй схеме концентрат плавят в электропечи и черновое олово подвергают электролитическому и огневому рафинированию. Готовый продукт содержит 99,75-99,85% олова. Следует отметить, что на НОКе четверть века назад тоже использовались шахтные печи, но от их использования отказались из-за низкой производительности, недостаточного извлечения олова, значительных объемов ручного труда и больших газовыделений.

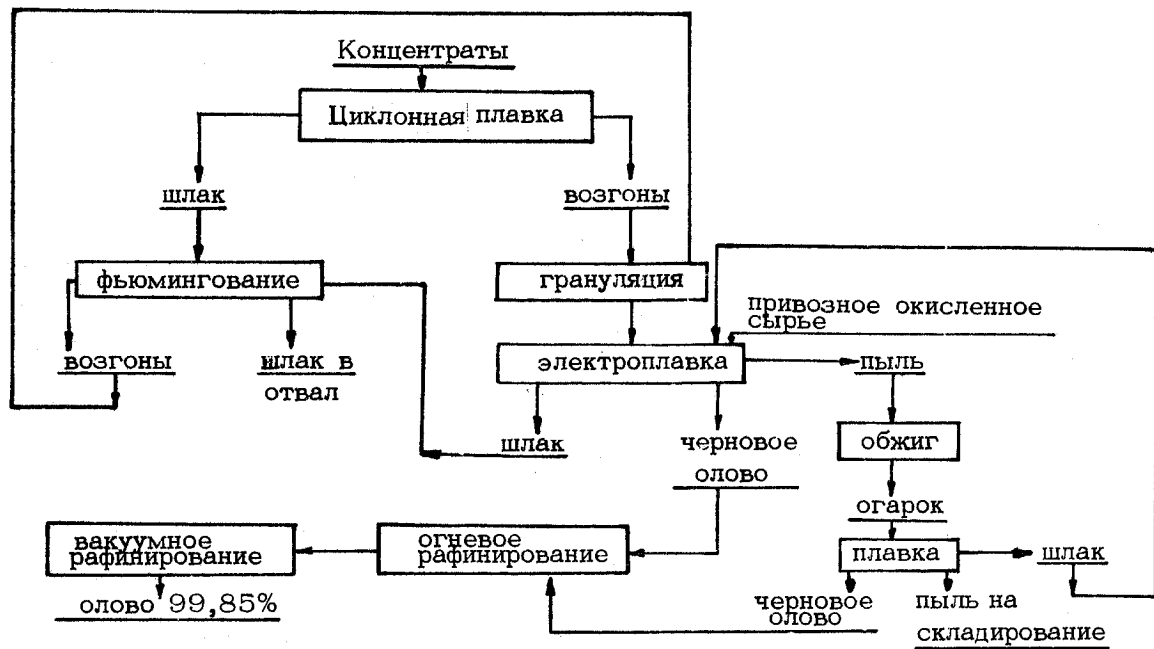


Рис. 3. Технологическая схема переработки оловянного сырья на заводе "Байя-Лей"

На заводе "Икуно" фирмы "Мицубиси металл"(Япония) /18/ перерабатываются концентраты с содержанием олова 45-50% и отходы. Плавка сырья осуществляется в электропечах (рис. 4). Перед плавкой часть концентратов обжигается, часть - подвергается солянокислому выщелачиванию для удаления железа, часть (оловянно-вольфрамовый концентрат) - подвергается двухстадийному обжигу во вращающейся печи и выщелачиванию. Черновое олово передается на электролитическое рафинирование на завод "Наосима", а шлак перерабатывают в электропечи. Технология предприятия близка технологии НОКа за исключением выщелачивания сырья и электролитического рафинирования олова. В прошлом солянокислое выщелачивание сырья применялось на НОКе, но с переходом на вакуумное и центробежное рафинирование потребность в этой трудоемкой операции, связанной с образованием сточных вод, отпала.

На заводе "Техас-Сити" фирмы "Тех. тин корп"(США) /19/ перерабатывают оловянные концентраты, дроссы, шламы и отходы с содержанием $> 18-20\%$ олова; вторсырье с 3-15% олова и невысоким содержанием свинца; оловянно-свинцовые материалы с 3-15% олова и большим содержанием свинца. Плавка сырья осуществляется во вращающемся вертикальном конвертере TBRC с огневым и электролитическим рафинированием черного олова и фьюмингованием шлака в этом же конвертере. Продукцией завода является олово марки А (99,92% олова) и припой (62% олова и 38% свинца). Новая технология плавки - шлаковозгонки обеспечивает более полное извлечение олова при переработке разнородного сырья, большую удельную производительность; при ее использовании сокращаются выбросы вредных веществ в атмосферу и меньше трудовые затраты (трудозатраты на операции плавки сокращены на 40%) /5/ .

На заводе "Тринбушез" фирмы "Тринбушез тин"(Австралия) для переработки бедных концентратов используют

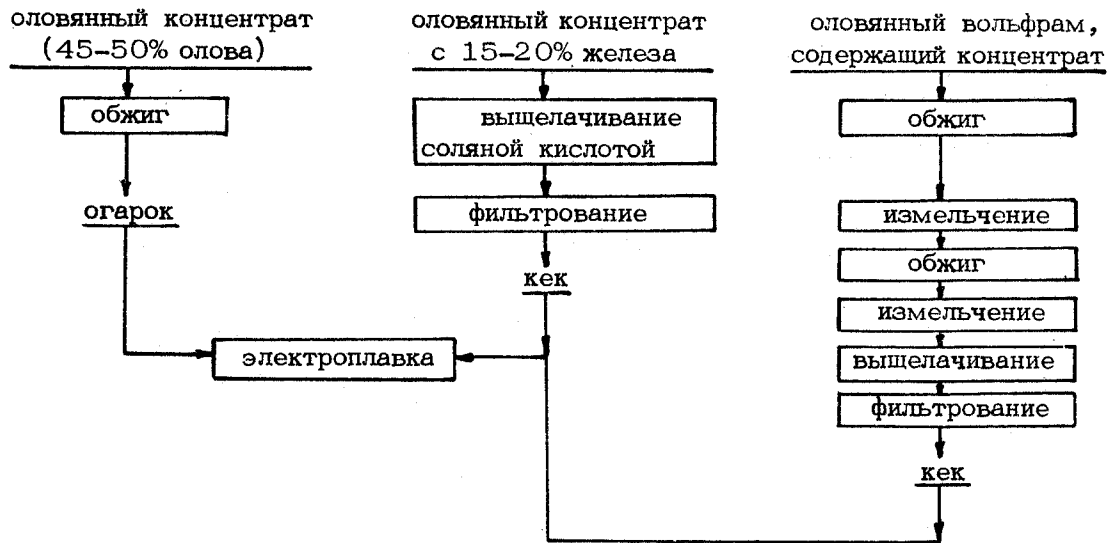


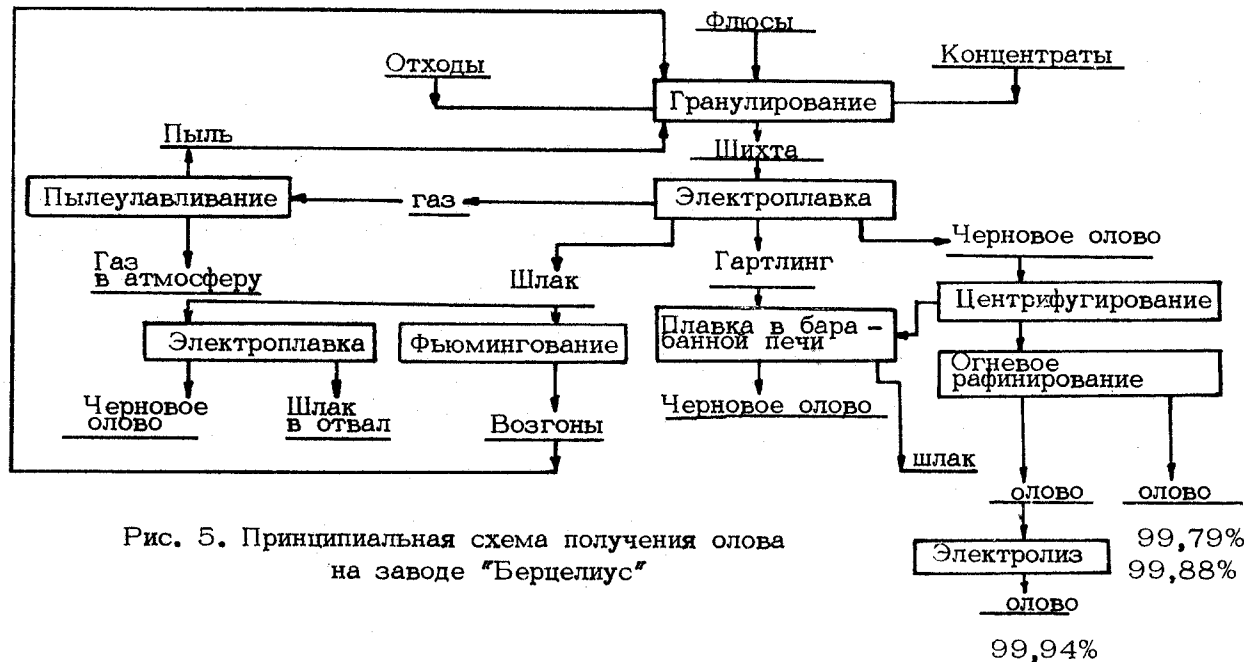
Рис. 4. Схема последовательности операций подготовки концентратов к плавке на заводе "Икуно"

реактор и технологию Сиросмелт /5,18/. В реакторе установлена фурма, состоящая из двух концентрических трубок. Через внешнюю трубку вдувается воздух, охлаждающая ее, через внутреннюю – жидкое горючее, газ, уголь, тонкий оборотный материал; кусковой материал загружается в реактор через свод. Скорость плавки сульфидного или окисленного сырья примерно в 10 раз больше, чем в отражательной или электрической печи, и не меньше, чем в конвертере TBRC. Небольшие габариты оборудования упрощают очистку газов. Процесс Сиросмелт обеспечивает быстрое изменение условий плавки путем регулирования скорости и состава инжестируемой в реактор смеси, что дает возможность осуществлять в аппарате ряд последовательных химических реакций с разделением всех данных компонентов без выпуска расплава.

Завод "Берцелиус" фирмы "Берцелиус металлхютен" (ФРГ) рассчитан на переработку высокосортных и низкосортных материалов. Основным технологическим процессом является электроплавка (рис. 5) /5/.

Таким образом, на зарубежных заводах перерабатываемое средне- и низкосортное сырье перед плавкой проходит предварительную обработку, заключающуюся преимущественно в обжиге. Сырье с 20–40% олова перерабатывают по технологии, применимой к богатым концентратам: плавка с получением чернового олова и богатого шлака с последующим обеднением шлака. При содержании олова в сырье менее 20% применяют дополнительное пиromеталлургическое обогащение. Плавильными агрегатами служат отражательные и электрические печи. При переработке комплексного и переменного по составу сырья используются реакторы "Сиросмелт" и конвертер TBRC. Основным направлением развития процессов переработки шлаков и бедного сырья являются фьюмингование и циклонная плавка.

Как отмечалось выше, на зарубежных предприятиях в качестве плавильных агрегатов используются шахтные,



отражательные, электрические печи, конвертер TBRC, реактор Сиросмелт. Следует отметить, что шахтные и отражательные печи имеют низкую удельную производительность при большом газовыделении, при их эксплуатации затрачивается много ручного труда. Электроплавка — наиболее распространенный процесс в отечественной и зарубежной металлургии олова, обеспечивает сравнительно высокие технологические показатели при минимальном газовыделении. Конвертер TBRC и реактор Сиросмелт имеют более высокую удельную производительность по сравнению с электропечами, лучше приспособлены к переработке разнородного сырья, газовыделение при их работе больше, чем в электропечах, но меньше неорганизованных выбросов.

4.4. Перспективные технологические процессы

В настоящее время на различных стадиях разработки находятся несколько технологических процессов, внедрение которых позволит снизить образование вредных веществ (на единицу продукции).

Одним из перспективных процессов переработки сложного полиметаллического сырья является вакуумная пиро-селекция продуктов, получаемых на установке вакуум — кипящего слоя /20/. В условиях вакуума из сырья удаляются летучие компоненты, которые затем подвергаются фракционному разделению в конденсаторах. Вследствие незначительных объемов газовых выделений последние легко обезвреживаются при небольших затратах. Проведены исследования по вакуум-термической переработке оловянного сырья на установке производительностью 1 т/сутки с фракционной конденсацией соединений олова, свинца, висмута, мышьяка.

Дегарсенизирующий обжиг оловянно-мышьякового сырья и фьюмингование получаемых сульфидных огарков совместно с продуктами доводочной фабрики позволяют выделить мышьяк из сырья в виде малотоксичных ве-

шеств и использовать серу в технологических целях /21/ Селективное удаление мышьяка с сохранением основной массы серы в огарке достигается созданием в реакторе атмосферы, при которой при температуре 650–750°C не происходит окисления серы и мышьяка. В процессе деарсенизирующего обжига мышьяк выделяется в газовую фазу преимущественно в виде металла, а сера остается в огарке и может быть использована в качестве сульфидизатора при фьюминговании. В настоящее время на НОКе строится опытно-промышленная установка для деарсенизирующего обжига оловянно-мышьякового сырья.

При переработке сырья в циклоне с кислородным дутьем объем образующихся газов сравнительно невелик, и очистка их может быть осуществлена при небольших затратах. Процесс используется на одном из заводов в Боливии /5/, испытан в полупромышленном масштабе на заводе "Рязцветмет" /22/ и может быть использован на НОКе.

Применяемые на отечественных и зарубежных заводах процессы центробежного и вакуумного рафинирования позволяют осуществлять очистку черного олова при незначительном газовыделении. Кроме того при центробежном рафинировании олова почти исключается образование алюминиевых съёмов, при хранении и переработке которых возможно образование мышьяковистого водорода. Использование центробежного и вакуумного рафинирования обеспечивает более безопасные условия труда по сравнению с наиболее распространенным огневым рафинированием.

Одним из относительно безопасных в экологическом отношении технологических процессов является плазменная плавка оловосодержащего сырья. Вследствие малого газовыделения очистка отходящих газов может быть осуществлена с высокой эффективностью при небольших затратах. Процесс заключается в плавке материалов с помощью плазмотрона в атмосфере инертного газа с возгонкой всех ценных компонентов в газовую фазу и с последующим их селективным улавливанием. Исследования по пе-

переработке оловянного сырья с помощью плазмы были проведены в ЦНИИОлово более 10 лет назад и прекращены из-за ненадежной работы выпускаемых в то время плазмотронов, отсутствия явных экономических преимуществ плазменного метода по сравнению с существующими технологическими процессами.

Снижение объемов образования газообразных, жидких и твердых отходов в процессе производства олова и его сплавов может быть достигнуто за счет использования более экологически чистых технологических процессов (вакуумная пиротермия, циклонная плавка с кислородным дутьем, деарсенизирующий обжиг и др.), снижения расхода реагентов (сульфидизатора при фьюминговании сырья, хлористого аммония при рафинировании черного олова и др.), использования отвальных шлаков и продукции утилизации серы в качестве строительных материалов.

5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОЛОВА И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

В процессах сушки, обжига, плавки, фьюмингования оловосодержащего сырья и рафинирования черного олова образуются запыленные газы, содержащие сернистый ангидрид, окись углерода, аэрозоли мышьяка, свинца, олова, цинка, индия и других элементов. В оловянной промышленности на металлургических предприятиях все технологические газы и часть воздуха вытяжных вентиляционных систем подвергаются обеспыливанию. Очистке от сернистого ангидрида подвергается лишь часть серосодержащих технологических газов. Содержащиеся в выбрасываемых в атмосферу газах оловянных производств аэрозоли имеют различный химический и дисперсный состав; основная их масса состоит из продуктов конденсации паров окислов металлов, часть образуется в результате растрескивания и измельчения обжигаемых кусков материала.

Технологические газы, образующиеся в процессе производства олова, обычно проходят многоступенчатую очистку в пылеулавливающих аппаратах, где основная масса пыли улавливается. Несмотря на относительно высокую эффективность улавливающих установок, значительное количество аэрозольных частиц выбрасывается в атмосферу загрязнения воздушный бассейн в районе расположения предприятий.

5.1. Очистка газов оловянного производства от аэрозолей

Основными источниками загрязнения воздушной среды при производстве олова являются газы электрических, многоподовых, фьюминговых печей и других плавильных агрегатов, а также рафинировочных котлов.

Одной из основных характеристик аэрозоля является его дисперсность. Этот параметр в основном и определяет характер поведения аэрозольных частиц в газовой среде. Аэрозоли оловянного производства полидисперсны по своему составу, основная их масса состоит из высокодисперсных частиц с высоким содержанием олова (табл. 5).

Так, например, аэрозоли, образующиеся при рафинировании олова, содержат 35-40% олова; при электроплавке концентратов - 30-45%; при фьюминговании шлаков - до 66%. Исключением являются аэрозоли, образующиеся при обжиге концентратов: в них лишь 10-20% олова, а содержание мышьяка достигает 20%. В состав аэрозолей входят также соединения цинка, железа, алюминия, магния, индия, сурьмы и других элементов.

Олово в аэрозолях находится в основном в виде двуокиси, например, в аэрозоле, образующемся при выпуске черноватого металла и шлака из электропечи, при общем содержании олова 70,1% в виде двуокиси находится 63,45%, металла - 1,6%, закиси - 5,05%. Аэрозоли, образующиеся при электроплавке концентратов, имеют в своем составе часть олова в виде легколетучих соедине-

Характеристика технологических газов НОКа /23/

Таблица 5

Газы	Физические параметры газа				Химический состав, %							
	Температура, °C	Объем, н.м ³ /ч	Запылен- ность, г/н.м ³	Средний размер частиц, мкм	газа				пыли			
					O ₂	CO ₂	CO	SO ₂	Sn	As	Pb	S
Многоподовых обжиговых печей												
до очистки	250-400	~16000	5-10	1,7	12-16	1-8	0,2-1	0,7-2,5	10-20	5-20	1-2	1-2
после очистки	80-100	20000	0,05-0,4	0,6	14-19	0,5-4	-	0,1-1,2	0,2-1	30-70	0,05	0,2-1
Электропечей плавильного цеха												
до очистки	700-900	30000	10-50	1,0	5-10	10-16	0,4-1	до 0,5	30-45	0,5-1,5	0,3-2	1-2
после очистки	200-250	35000	0,06	0,7	8-14	7-13	-	до 0,3	30-35	0,5-0,9		
Фьюминговой печи, электропечи и копильника												
до очистки	600-900	35000	20-80	1,0	10-14	3-8	0,1-1	0,3-2,3	50-66	0,9-1,5	1-2	0,5-1
после очистки	250-300	40000	0,015	0,4	13-18	2-6	-	0,1-1,0	26-29	0,05	0,002	0,2
Рафинировочных котлов												
до очистки	50-80	до 30000	0,7-6,5	1,8	18-20	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1	35-40	1,5-4	1-2	3-9,5
Электропечей рафинировочного цеха (вместе с газами рафинировочных котлов)												
до очистки	80-250	~6000	5-25	1,9	16-19	2-4	0,1-0,4	до 0,1	50-65	0,5-1	1-2	0,5-2
после очистки		40000	0,01	0,8-1	18-20	0,5-2	-	до 0,05	20-35	0,5-1,5		

ний — сульфида и закиси.

Содержащийся в промышленных аэрозолях мышьяк может находиться в виде различных соединений. В пылях механического происхождения есть и малолетучие и легколетучие соединения мышьяка. В аэрозолях конденсационного происхождения преобладают легколетучие соединения мышьяка. Так, например, в газах многоподовых печей, очищенных в электрофильтре от оловянной пыли, до 99% содержащегося в них мышьяка находится в виде легколетучей трехокиси. Большое влияние на фазовый состав мышьяка в пылях оказывает температура среды, состав газовой фазы, присутствие окислов тяжелых металлов. Хотя при пирометаллургических процессах мышьяк отгоняется в газовую фазу в основном в виде трехокиси, в пылях часто содержание трехокиси невелико.

Пыли оловянного производства в большинстве случаев имеют высокое удельное электрическое сопротивление. Так, например, пыль рафинировочных котлов имеет удельное электрическое сопротивление $1,05 \cdot 10^{12}$ ом.см при 36°C и $3,5 \cdot 10^{12}$ ом.см при 16°C /23/. При обеспыливании газов в электрофильтрах для снижения электрического сопротивления пылей газы приходится предварительно увлажнять.

Пыли оловянного производства относятся к среднеабразивным, слабослипающимся пылям, частично растворяющимся в воде при контакте с ней. При водном выщелачивании пылей в жидкую фазу переходит от 7,4 до 60% от общего количества пыли, в основном щелочные и щелочноземельные металлы /23/. Наиболее ценный компонент — олово — в раствор почти не переходит, так как находится в водонерастворимой форме. К наиболее растворимым относятся пыли, образующиеся при огневом рафинировании олова, к наименее растворимым — пыли, образующиеся при выпуске олова и шлака из электропечей.

Присутствие в отходящих газах оловянного производства аэрозолей, содержащих одновременно и ценные, и токсичные вещества, вызывает необходимость в их тща-

тельной очистке. Вследствие высокой дисперсности этих аэрозолей для достижения удовлетворительной степени их улавливания приходится использовать довольно сложные пылеулавливающие аппараты или их сочетание.

Известно много способов обеспыливания газов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Методы основаны на использовании гравитационных, центробежных и инерционных сил (пылеосадительные камеры, жалюзийные и ротационные пылеотделители, циклоны; насадочные, пенные и полые скрубберы), применяются в основном для улавливания относительно крупных частиц. Для улавливания высокодисперсных пылинок обычно используют электростатические и тканевые фильтры, скрубберы Вентури и ударно-инерционные, зернистые, волокнистые, керамические, металлотканевые фильтры.

Э л е к т р о ф и л ь т р ы, принцип работы которых заключается в использовании процесса зарядки пылевых частиц под воздействием коронного разряда и осаждения их на электродах под воздействием электрического поля и "электрического ветра", являются высокоэффективными и наиболее автоматизированными из известных пылеулавливающих аппаратов. Их гидравлическое сопротивление обычно не превышает 10–20 мм.вод.ст. Но для эффективного улавливания мелких пылинок ($\tau \ll 1 \text{ мкм}$) необходимо поддерживать низкую скорость фильтрации ($\leq 0,5 \text{ м/с}$). Кроме того в электрофильтрах плохо улавливается пыль с удельным электрическим сопротивлением (УЭС) менее $10^8 \text{ ом}\cdot\text{м}$ и выше $10^9 \text{ ом}\cdot\text{м}$. Большинство аэрозолей опло-вянного производства имеют высокое УЭС. Высокодисперсные пыли с большим УЭС, будучи осажены на электродах, очень плохо с них удаляются при встряхивании, вибрации и других способах очистки электродов.

С к о р о с т н ы е п ы л е у л о в и т е л и, в которых осаждение пылинок на каплях распыленной воды происходит вследствие значительной разницы их скоростей (кинематическая коагуляция), неплохо улавливают частицы диаметром $< 0,2$ и $> 1 \text{ мкм}$. Их недостатки – нис-

кая эффективность улавливания частиц размером 0,2–1 мкм [24], большое гидравлическое сопротивление, значительный брызгоунос.

Тканевые фильтры, осаждение пыли в которых происходит вследствие инерции, диффузии, седиментации эффекта зацепления пылинок и взаимодействия заряженных частиц и фильтрующего материала, при определенных условиях могут обеспечить стабильную высокую степень улавливания мелких частиц пыли. Недостатками тканевых фильтров являются их невысокая термическая стойкость, низкая скорость фильтрации (0,5–1,5 м/мин), невозможность очистки влажных газов и в некоторых случаях плохая очистка ткани от уловленной пыли.

Зернистые фильтры с высотой фильтрующего слоя до 2 м хорошо задерживают высокодисперсные частицы. Так, например, слой древесных опилок высотой 100 мм задерживал 92–98% аэрозольных частиц диаметром 0,05–0,2 мкм при скорости газа 0,22 м/с [23]. Но малая удельная нагрузка по газу, недостаточная пылеемкость и отсутствие удовлетворительного метода регенерации запыленного фильтрующего слоя препятствуют применению пылеуловителей этого типа.

Бумажные и картонные фильтры, в которых улавливание пыли происходит аналогично тканевым фильтрам, наряду с высокой эффективностью улавливания частиц обладают незначительной пылеемкостью, низкой удельной нагрузкой по газу, большим гидравлическим сопротивлением и не могут быть использованы для очистки влажных и горячих газов (за исключением фильтров на основе смеси из стеклянных и асбестовых волокон). Кроме того отсутствует надежный способ регенерации этих материалов.

Набивные объемные слои из стекловолокна, смесей шерсти с асбестом, шерсти со смолой, хлопка с асбестом обладают высокой эффективностью улавливания высокодисперсных аэрозольных частиц, стойкостью к воздействию влаги, агрессивных веществ и вы-

сокой температуры. Но одновременно они имеют ограниченную пылеемкость, значительное гидравлическое сопротивление, небольшую удельную нагрузку по газу; для фильтров этого типа не разработан метод регенерации.

В качестве фильтров тонкой очистки широкое распространение получили материалы ФП — слои ультратонких полимерных волокон, обладающие электрическим зарядом. Наряду с высокой эффективностью улавливания высокодисперсных частиц и малым гидравлическим сопротивлением они имеют низкую пылеемкость, малую удельную газовую нагрузку; запыленная ткань не регенерируется.

Таким образом, отсутствует какой-либо универсальный метод улавливания высокодисперсных аэрозолей. Выбор метода пылеулавливания в каждом конкретном случае обуславливается свойствами аэрозолей, параметрами и составом газа, требуемой степенью очистки газового потока. Часто необходимое качество очистки газа может быть достигнуто лишь комбинацией нескольких различных по принципу действия пылеосадителей.

В последние годы появились новые разработки в области очистки газов. В частности, освоен выпуск фильтровальных материалов, устойчивых к воздействию высоких температур и агрессивных сред. В США фирма "Оуэнс-Фиброглас" выпустила кислотостойкую стеклоткань с рабочей температурой до 500°C , фирма "Браневик" — металлоткань из нержавеющей проволоки (диаметр — 12 мкм) для температуры 450°C , лаборатория ИЕКЛ — ткань на основе окиси алюминия и окиси кремния для рабочей температуры до 1100°C /25/. Фирмой "В.Л. Гор Энд ассошиэйтед, лтд" (США) разработан материал "Гор-текс", представляющий собой слой вспененного политетрафторэтилена с порами субмикронного размера, нанесенного на основу из полиэфирного фетра, фирмой "П. Энд С текстайлз" (США) — фильтрующие рукава из пористой иглопробивной ткани "Теритекс АМТ 31630", фирмами "БВФ" (ФРГ) и "В. Векаэрт С. А." (Бельгия) — иглопробивные

фетры "Пиротекс-Б" (из волокон нержавеющей стали, устойчивых при 450°C) и "Пиротекс-Инк" (из волокон сплава "Инконал-601", устойчивых при 600°C) /26/.

Ведутся также работы по совершенствованию электрофильтров: фирмой "Исико-вадзина-Харима Индастриз" (Япония) разработан осадитель на переменном токе, южным исследовательским институтом США – двухстадийный электрофильтр /26/. В США получил распространение скруббер с термическим соплом Вентури фирмы "Аронетикс инкорп.", в котором при впрыскивании в сопло Вентури через двухфазную струйную насадку горячей воды происходит испарение последней, и при движении полученной парогазовой смеси через удлиненную горловину сопла происходит конденсационное укрупнение частиц и их осаждение. Эффективность улавливания аэрозольных частиц размером 1 мкм при этом достигает 99% /27/.

Ведутся исследования по разработке пылеулавливающих аппаратов комбинированного действия. В частности разработан аппарат, в котором частицы, заряжаясь укоронирующего электрода, осаждаются на ткани, снабженной осадительными электродами /28/. В аппарате "Апитрон" фирмы "Американ Пресижи Индастриз" (США) газы последовательно обеспыливаются в трубчатом электрическом и рукавном фильтрах с эффективностью улавливания высокодисперсной пыли 99,99% /29/. В скруббере "ЕДВ" фирмы "ПД Просес Инжиниринг" (Великобритания) запыленный газ насыщается водяными парами в нижней части скруббера и затем последовательно обеспыливается в трубе Вентури и электростатическом поле /30/. В электростатическом скруббере "СДС" фирмы "Инвайаронментал Продактс Див" (США) при взаимодействии пылевых частиц с заряженными капельками разбрызгиваемой в газе воды эффективность пылеулавливания составляет 90–96% для субмикронных частиц и 99% для частиц размером 1 мкм /31/. В скруббере "Скруб-Е" фирмы "Эа поллиш системз" (США), представляющим собой трубу Вентури с источником электростатического разряда, улавливание час

тищ размером 0,8 мкм происходит на 97% /32/. В ионизационном скруббере "ИВС" фирмы "Сейлкот К^О" (США) частицы пыли укрупняются до 3–5 мкм в ионизационной камере и осаждаются в водоорошаемой насадке с эффективностью 70–95% /33/. Фирмой "Р.П. Индастриз Джас." (США) разработан скруббер "Электро-Династор", в котором газ проходит последовательно ионизационную камеру, скрубберную секцию и осадительную камеру с перегородками. Эффективность улавливания частиц размером 0,1–0,8 мкм в аппарате составляет 97% /34/.

Комбинированные аппараты имеют один общий корпус, что снижает капитальные затраты на 50–65% и эксплуатационные на 20–25% по сравнению со стандартными аппаратами одного принципа действия /26/.

В металлургии олова для обеспыливания газов чаще всего используют электрофильтры, тканевые фильтры, скоростные пылеосадители. Эффективное улавливание в электрофильтрах высокодисперсных и высокоомных оловосодержащих пылей достигается за счет снижения УЭС пылей путем их предварительного увлажнения и использования аппаратов с 2–4 электрическими полями. Высокая эффективность пылеулавливания в рукавных фильтрах в основном достигается за счет использования плотных утяжеленных тканей и интенсивных методов регенерации запыленного материала (импульсная и струйная продувка тканей). Существенно расширилась область применения рукавных фильтров и с появлением термостойких и устойчивых в агрессивных средах тканей (тефлона, полифена и др.).

На отечественных оловоплавильных заводах существуют довольно эффективные системы обеспыливания газов, в частности, на НОКе обеспыливание подвергаются все технологические газы и часть воздуха вытяжных вентиляционных систем (рис. 6).

Газы многоподовых обжиговых печей, содержащие олово, мышьяк и окислы серы, обеспыливаются в пылевой камере и двух последовательно установленных электрофильтрах, затем направляются в систему мокрой газоо-

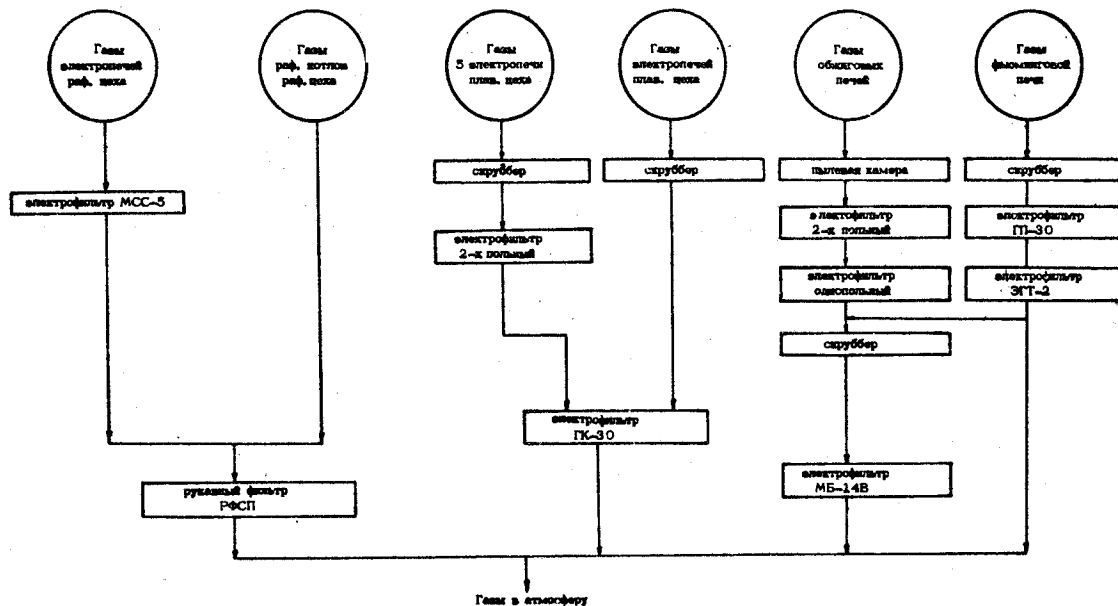


Рис. 6. Схема очистки газов NOx

чистки. В пылевой камере и первом электрофилт্রে улавливается при 200–350°C оловянная пыль, во втором электрофилт্রে при 80–100°C – мышьяковистая пыль. Эффективность улавливания оловянной пыли 95–98%, мышьяковистой – 85–92%. Мышьяковистая пыль, содержащая 50–70% мышьяка, 0,2–1% олова, 0,3–2% серы, 0,5% железа, окиси алюминия и кремния – 0,3%, отправляется на переработку на мышьяковый завод. Из неё простой перегонкой при 500–600°C в атмосфере воздуха может быть получена товарная трехокись мышьяка /35/.

Газы электропечей плавильного цеха с температурой 700–900°C и запыленностью 10–50 г/н м³ охлаждаются и увлажняются в скрубберах, затем обеспыливаются в электрофилтрах. Эффективность обеспыливания электропечных газов составляет 99,5%, их остаточная запыленность – 0,06 г/н м³. Уловленная в электрофилтрах пыль, содержащая 30–45% олова, 0,5–1,5% мышьяка, 0,3–2% свинца, 1–2% серы, возвращается в электропечи.

Газы фьюминговой установки (фьюминговой печи и электропечи-копильника) с начальной запыленностью 20–80 г/н м³ и температурой 600–900°C поступают в полный испарительный скруббер, где охлаждаются до 250–400°C и увлажняются до влагосодержания 170–190 г/н м³, далее обеспыливаются последовательно в трехпольных пластинчатых электрофилтрах ГП–30 и ЭГТ–2. Эффективность системы пылеулавливания при скорости фильтрации газа в электрофилтрах 0,4–0,6 м/с достигает 99,85%. Уловленная пыль, содержащая 50–66% олова, 0,9–1,5% мышьяка, 1–2% свинца, 0,5–1% серы, гранулируется и направляется на электроплавку. Обеспыленные газы частично направляются в систему мокрой газоочистки, частично через центральную дымовую трубу выбрасываются в атмосферу.

Газы рафинировочных котлов и предварительно очищенные в электрофилт্রে МСС–5 газы печей для электроплавки съемов с начальной запыленностью 0,7–6,5 г/н м³ и температурой 50–90°C поступают на очистку в рукав-

ные фильтры со струйной продувкой РФСП-104. При скорости фильтрации газа 1,5–2 м³/мин через рукава из двухслойного лавсана эффективность пылеулавливания составляла 99,7%, остаточная запыленность газа не превышает 0,01 г/н м³. Уловленная рукавными фильтрами пыль, содержащая 35–45% олова, 1,5–3% мышьяка, 1–2% свинца, 1–3% серы, передается на электроплавку в рафинировочный цех. Пыль, уловленная электрофильтром МСС-5, содержащая до 60% олова, далее перерабатывается в плавильном цехе.

В системе мокрой газоочистки, состоящей из скрубберов и электрофильтров МБ-14В, обжиговые газы и 50% фьюминговых газов очищаются от мышьяка на 95–99% до остаточного его содержания 2–16 мг/н м³. Сернистый ангидрид улавливается плохо из-за малоэффективного разбрызгивания орошающей жидкости в скрубберах и её низкого pH. Орошение скрубберов осуществляется обратным раствором, который после насыщения его мышьяком (раз в сутки) перекачивается в отделение очистки вод для выделения из него мышьяковистого кека. Этот же обратный раствор используется для периодической промывки электродов мокрых электрофильтров МБ-14В. Вновь закатываемый в рециркуляционные баки раствор имеет pH 9–10, однако уже после циркуляции в течение нескольких часов его pH снижается до 0,7–4,2.

Газы печи аэрогидрозольной сушки шламовых материалов последовательно обеспыливаются в циклоне НИИО-ВАЗа ЦН-15 и фильтре ФРКИ-90 с рукавами из двухслойного лавсана с эффективностью 98–99%, газы трубчатых печей для сушки концентрата и угля в циклонах НИОГАЗа ЦН-15 с эффективностью 92–94,6%.

Запыленный воздух основных вытяжных вентиляционных систем также подвергается обеспыливанию. В частности, воздух местных отсосов электропечей рафинировочного и плавильного цехов обеспыливается в фильтрах РФСП-104 с эффективностью 98–99%. Воздух местных отсосов от шихтарников плавильного цеха, от многоподо-

вых – печей, бункеров отделения обжига, оборудования для приготовления и окатывания гранул обеспыливается в рукавных фильтрах ФРКИ-60 и ФРКИ-90 с эффективностью 98–99,3%. Газы установки сушки гранул последовательно обеспыливаются в турбулентном пылесосадителе и скруббере с общей эффективностью пылеулавливания 80–90%. На доводочной фабрике очистка вентиляционного воздуха местных отсосов осуществляется в тканевых фильтрах с импульсной регенерацией ФРКИ-36 и ФРКИ-180 с рукавами из двухслойного лавсана. При скорости фильтрации газа 0,9–1,2 м³/мин запыленность газов в фильтрах снижается с 0,22–3,39 г/н м³ до 0,002–0,006 г/н м³ в среднем на 99,5–99,7%. Существующая система пылеулавливания в состоянии снизить содержание пыли в воздушной среде в районе расположения предприятия до значений ниже ПДК. И в настоящее время содержание токсичных веществ в воздухе за пределами санитарно-защитной зоны НОКа (её протяженность 1,5 км) ниже ПДК за исключением сернистого ангидрида, содержание которого на границе зоны превышает санитарные нормы в 1,6 раза.

На другом отечественном оловоплавильном предприятии – заводе "Рязцветмет", обеспыливанию подвергаются все технологические газы и основная часть воздуха вытяжных вентиляционных систем плавильного цеха. Кроме того, газы плавильного цеха очищаются также и от сернистого ангидрида. На заводе "Рязцветмет", использующего наряду с пирометаллургией также и гидрометаллургические схемы переработки сырья, в отличие от НОКа применяются, в основном, аппараты мокрого обеспыливания газа.

В частности, очистка газов электрических и фьюминговой печей плавильного цеха осуществляется по схеме: турбулентный промыватель – мокрый электрофильтр ПМ-15. Газы после котла-утилизатора с температурой 140–250°C и начальной запыленностью 5–40 г/н м³ очищаются в четырех параллельных технологических нитках.

Общая эффективность пылеулавливания достигает 99,75%. В газах содержится сернистый ангидрид в количестве 0,3%, в возгонах имеются (%): олово - 12-45; цинк-10-65; свинец - 10-40; мышьяк - 1-3; сера - 3-4. Вследствие значительной кислотности оборотного орошающего раствора (рН 2 - 3,5) эффективность поглощения сернистого ангидрида в турбулентном промывателе не превышает 30-40%. Выбрасываемые в атмосферу газы имеют остаточную запыленность 0,003 г/н м³, в т. ч. свинца - 0,0032 г/н м³, мышьяка - 0,0005 г/н м³.

Газы, образующиеся при сушке свинцово-оловянного чека, с температурой 150-250°C и запыленностью 2-4 г/н м³ обеспыливаются на 99,5% в системе: турбулентный промыватель-каплеуловитель-электрофильтр ЭВМТр. В пыли содержится 6-8,3% олова, 15-25% свинца, 10-16,6% цинка, 2-4% мышьяка, 3-6% серы. Остаточная запыленность газа 0,03-0,054 г/н м³, в т. ч. свинца - 0,015 г/н м³; мышьяка 0,001 г/н м³. Образующиеся при фьюминговании шпейз, гартлингов и шламов газы, содержащие до 1% сернистого ангидрида и до 60% г/н м³ пыли (в т. ч. ~20 г/н м³ трехоксида мышьяка) последовательно обеспыливаются в турбулентном промывателе и электрофильтре ЭВМТр. В пыли содержится 35-55% олова, 5-20% свинца, 1-5% цинка, 2-5% мышьяка. Эффективность пылеулавливания системы - 99,85%, сернистый ангидрид поглощается на 40-50%. Конечная запыленность газов - 0,015-0,03 г/н м³, в выбрасываемой в атмосферу пыли содержится 15-30% мышьяка и 2-5% олова.

Газы рафинировочных котлов и электропечей для плавки съемов завода "Рязцветмет" обеспыливаются в рукавном фильтре УРФМ-1. Эффективность улавливания пыли 98-98,5% при скорости фильтрации газа 1 м/мин. Начальная запыленность газа 2-5 г/н м³, конечная - 0,018-0,025 г/н м³. В уловленной пыли содержится 19-25% олова, 25-35% свинца, 7-8% цинка, 4-5% мышьяка; в выбрасываемых в атмосферу газах содержание олова дос-

тигает $0,005 \text{ г/нм}^3$, свинца - $0,008 \text{ г/нм}^3$, мышьяка - $0,0005 \text{ г/нм}^3$.

Очистка вентиляционных выбросов плавильного цеха на предприятии осуществляется в рукавных фильтрах РФСП-104, обеспечивающих снижение запыленности газа с $0,5$ до $0,0058 \text{ г/нм}^3$. В уловленной пыли содержалось 10-20% свинца, 20-50% цинка, 0,5% мышьяка, 10-20% Sn .

Таким образом, система газоочистки завода "Рязцветмет" обеспечивает высокую эффективность улавливания вредных веществ за исключением сернистого ангидрида. Содержание токсичных компонентов за пределами санитарно-защитной зоны (протяженность последней 1000 м от центральной дымовой трубы) ниже ПДК за исключением свинца. Повышенное содержание свинца в районе расположения завода "Рязцветмет" является следствием расположения в этом районе сразу нескольких крупных источников выделения этого компонента.

Эффективность пылеулавливания на отечественных оловянных заводах находится на уровне лучших зарубежных предприятий, перерабатывающих оловосодержащее сырье. Так, например, на комбинате им. Альберта Функе (г. Фрайберг, ГДР) газы обжиговых печей обеспыливаются в двух последовательно установленных электрофильтрах, эффективность улавливания мышьяка при этом составляет 96%. При последовательном обеспыливании газов фьюмингового передела в электрофильтре, безнасадочном скруббере, пенном аппарате эффективность улавливания пыли достигает 99,41% /36/.

На заводе в г. Кланг (Малайзия) при очистке газов обжигового передела в тканевых фильтрах с рукавами из тефлона пыль улавливается на 97%. На заводе в провинции Юньнань (Китай) при очистке газов плавильного передела в электрофильтре эффективность улавливания пыли составляет 99%, на комбинате "Тэнзю" (Китай) газы, образующиеся при хлоридовозгонке олова во вращающихся печах, последовательно обеспыливаются в скруббере и мокром электрофильтре с эффективностью $\sim 99\%$. На за-

воде "Берцелиус" (г. Дуйсбург, ФРГ) при очистке газов электропечей в скруббере их запыленность снижалась со 150 до 0,02 г/м³, т. е. на 99,96%.

Схемы газоочистки, используемые на зарубежных предприятиях, часто являются аналогами отечественных заводов. Так, например, на заводе фирмы "Коппер Пасс" (Англия) из газов фьюминговой печи сначала в одном электростатическом осадителе при температуре 300°C выделяется оловянная пыль и затем при температуре 90°C в другом электростатическом осадителе улавливается мышьяковистая пыль, после чего газы доочищаются в скруббере.

Эффективность пылеулавливания на предприятиях оловянной промышленности сопоставима с эффективностью газоочистки в других отраслях производства. Например, в производстве фосфоритной муки при сушке её в барабанах газы последовательно обеспыливаются в батарейном циклоне, электрофилтре и пенном аппарате с эффективностью 99,72% и снижением запыленности газа с 298 г/м³ до 0,8 г/м³ /37/. При очистке в скруббере Вентури газов, образующихся при производстве силумина в открытых дуговых электропечах, их запыленность снижалась с 0,9 до 0,06 г/м³, а сернистый ангидрид поглощался жидкой фазой на 85% /38/. При очистке газов шахтных печей для выплавки чернового свинца в последовательно установленных циклоне, скруббере, электрофилтре (либо рукавном фильтре) запыленность газа снижалась с 8 до 0,02 г/м³. В рукавных фильтрах эффективность обеспыливания газов купеляционных печей от пыли, содержащей 60-70% свинца и до 20% цинка, составляет 98-99%. Эффективность обеспыливания газов обжиговых печей кипящего слоя цинкового производства при их последовательной очистке в циклоне и электрофилтре достигает 99,8%. В медной промышленности при очистке газов шахтных печей в качестве аппаратов тонкой очистки применяют как рукавные фильтры, так и электрофилтры. Эффективность улавливания этой высокодисперсной пыли,

средний размер частиц которой 0,3 мкм, составляет - 99%.

Таким образом, предприятия оловянной промышленности имеют высокoeffективные системы пылеулавливания, которые однако не в состоянии обеспечить полностью безопасную экологическую обстановку в районе их расположения. Следует также отметить, что существующие системы пылеулавливания практически не имеют резерва, и в случае аварийной обстановки воздух над обширной территорией может быть подвергнут интенсивному загрязнению аэрозолями соединений мышьяка, свинца, сурьмы, цинка и других веществ. Очистка газов от сернистого ангидрида на оловянных предприятиях либо совсем отсутствует (Новосибирский оловянный комбинат), либо осуществляется неэффективно (завод "Рязцветмет").

5.2. Методы очистки газов от сернистого ангидрида

Цветная металлургия является вторым по масштабам загрязнителем окружающей среды серой после тепловых станций. Из 150 млн.т сернистого ангидрида, выбрасываемых в атмосферу земли, около 10% приходится на металлургические производства /39/. В США предприятия цветной металлургии ежегодно выбрасывают в атмосферу около 2 млн. т диоксида серы, в Канаде - 2,2 млн. т /40/.

В нашей стране выбросы серы на предприятиях цветной металлургии без учета Норильского комбината составляют около 1,8 млн. т/год. /95/. Наиболее высокий уровень переработки сернистых газов цветной металлургии достигнут в Японии, где средняя степень утилизации серы из сырья на медных заводах составляет 90-99%, а на свинцово-цинковых - 96-99%. Для сравнения укажем, что в СССР степень утилизации серы на предприятиях медной подотрасли находится на уровне 50-60%,

а свинцово-цинковой — 80–85%.

Газы цветной металлургии существенно различаются по концентрации диоксида серы. В металлургических процессах, протекающих с использованием кислорода, концентрация SO_2 в газах составляет 15–30% и более, а при переработке сульфидных руд в многоподовых печах с воздушным дутьем или печах кипящего слоя лежит в интервале от 3–3,5 до 10–11%. Традиционным и хорошо освоенным в промышленности методом утилизации этих газов является их переработка на серную кислоту.

В процессах конвертирования медных и никелевых штейнов, агломерации концентратов свинца образуются газы с низкой и переменной концентрацией SO_2 от 0,7–1,5 до 3–3,5%. Проблемы, возникающие при переработке этих газов на серную кислоту, решаются путем использования предложенного в Институте катализа СО АН

СССР нестационарного метода окисления диоксида серы /42, 43/. Метод позволяет избавиться от затрат тепловой энергии на подогрев исходной газовой смеси, значительно сократить поверхности теплообменника и металлоемкость реакторного узла. В СССР в настоящее время эксплуатируются 6 промышленных установок, перерабатывающих от 30 до 100 тыс. m^3 /час газов переменной состава со средней концентрацией SO_2 от 1,5 до 3,5%.

Отходящие газы НОК (около 100 тыс. m^3 /час, средняя концентрация SO_2 — 0,3%), как и газы других процессов обжига оксидных руд и концентратов, относятся к группе сильно разбавленных по SO_2 "слабых" газов цветной металлургии.

В литературе не удалось найти каких-либо развернутых сведений о десульфуризации газов оловянных производств. На заводах развивающихся стран — Малайзии, Индонезии, Таиланда, Боливии и др., являющихся основными производителями олова в мире, эти газы, по-видимому, просто выбрасываются в атмосферу.

Основной проблемой, возникающей при переработке "слабых" газов непосредственно на серную кислоту, яв-

ляется значительная дороговизна строительства и эксплуатации установок при малом доходе от продажи серной кислоты. Кроме того имеется существенная техническая проблема в получении кондиционной серной кислоты (с концентрацией 92% и более) из насыщенных влагой газов с низким содержанием SO_2 . Переработка этих газов требует их предварительного глубокого охлаждения с целью снижения равновесного содержания влаги либо создания специальных аппаратов испарительной конденсации серной кислоты.

Такие аппараты разрабатывались в течение последних 20 лет датской фирмой "Налдор Топсё" и в настоящее время начинает находить применение в промышленности /44/. На рис. 7. приведена установка фирмы "Налдор Топсё" /44/, а на рис. 8 - возможный вариант модернизации этой схемы путем применения нестационарного метода. Схема включает в себя реактор для окисления SO_2 в SO_3 , предварительный подогреватель слоя катализатора, теплообменник (или клапаны в случае нестационарного метода), башню конденсатор-испаритель серной кислоты и нагнетатель газа. Эксплуатация опытной установки фирмы "Налдор Топсё" (стационарный режим катализа) после молибденовых печей мощностью 12000 м³/час на концентрации SO_2 1,2% позволяет получать прибыль от продажи серной кислоты около 200 тыс. долларов в год /44/. Данные по капитальным затратам в литературе отсутствуют. По-видимому эти затраты выше, чем для наиболее распространенных известково-известняковых методов десульфуризации. Однако процесс, предложенный фирмой "Налдор Топсё", имеет определённые перспективы, благодаря получению легко утилизируемого продукта. Реализация процесса в СССР возможна после проведения на лицензионной основе крупномасштабных испытаний.

Определенные перспективы имеет также электронно-лучевой метод очистки газов, разработкой которого в нашей стране занимается лаборатория ГИНЦВетмет совместно с Институтом ядерной физики СО АН СССР. Дос-

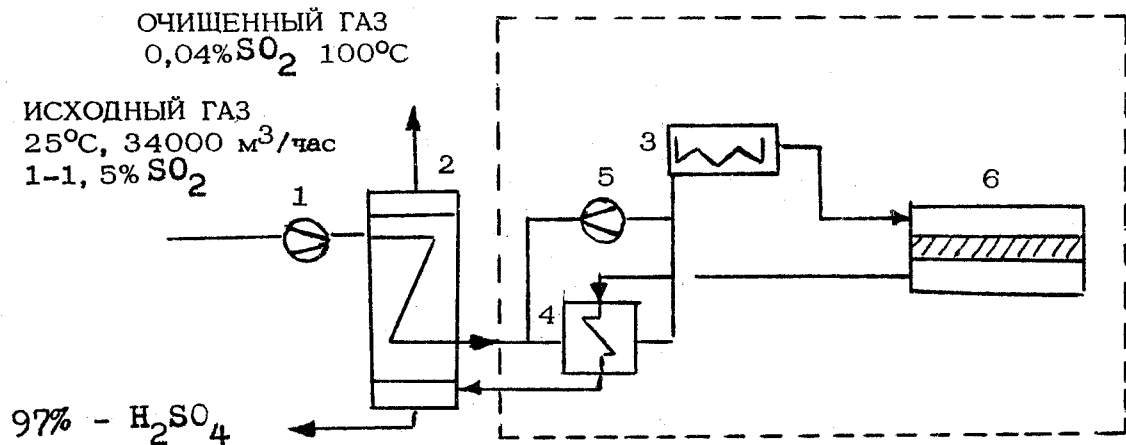


Рис. 7. Принципиальная схема установки фирмы "Топсё" для очистки слабых металлургических газов. (Имеется подогреватель на 170 КВт и теплообменник для постоянного нагрева газов)

ОЧИЩЕННЫЙ ГАЗ
0,04% SO_2 100°C

ИСХОДНЫЙ ГАЗ
25°C, 34000 м³/ч
1-1,5% SO_2

97% - H_2SO_4

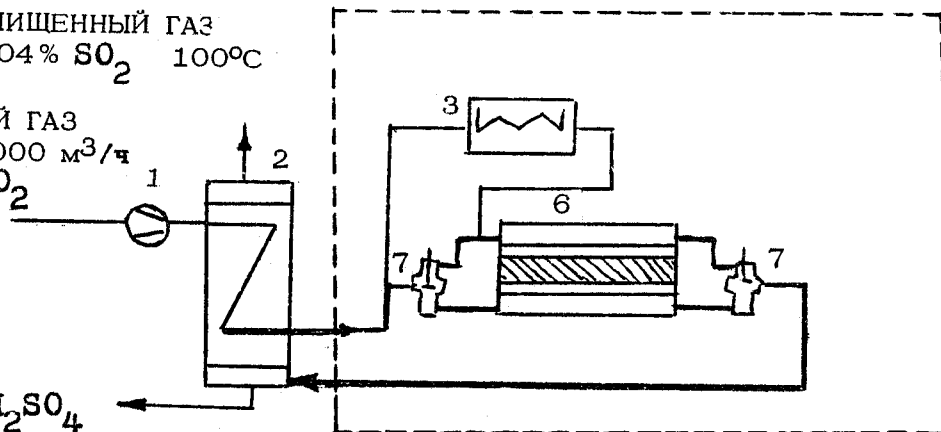


Рис. 8. Возможное усовершенствование схемы фирмы "Топсё" при использовании нестационарного метода окисления диоксида серы. (Подогреватель используется только для пуска)
1 - нагнетатель, 2 - башня испаритель конденсатор, 3 - подогреватель, 4 - теплообменник, 5 - циркуляционный нагнетатель, 6 - каталитический реактор, 7 - клапаны.

тоинством этого метода является высокая интенсивность процесса окисления диоксида серы в триоксид с образованием разбавленной серной кислоты /46/. Недостаток метода заключается в необходимости значительных затрат энергии на генерацию электронов. В настоящее время (за счет средств Минцветмета СССР) на Новосибирском оловянном комбинате создается опытно-промышленная установка с пропускной способностью 20000 м³/час для очистки серосодержащих газов.

Обширный литературный материал по реализованным в промышленности способам утилизации и обезвреживания слабосернистых газов относится к десульфуризации газов тепловых станций, имеется также литература по утилизации слабых газов, получающихся в производстве меди, молибдена и других продуктов металлургии.

В индустриальных странах способы десульфуризации слабосернистых дымовых газов и газов цветной металлургии получили широкое промышленное распространение. Особенно интенсивно велось строительство установок десульфуризации в Японии, где в 1983 году насчитывалось уже около 1400 таких установок /39/. В США количество ТЭС с сероочисткой отходящих газов составляет около 160, что позволило с начала 70-х годов приостановить увеличение выбросов диоксида серы и сохранить их на уровне 30 млн. т/год.

Известно более 50 различных промышленных технологических методов удаления низкоконцентрированной серы из газов /45-50/. Эти методы разделяют по типу применяемых физико-химических процессов на абсорбционные, адсорбционные, восстановительные и т. п.; по состоянию поглотителя SO₂ - на мокрые, сухие и полусухие; по типу технологической схемы очистки - на регенеративные и нерегенеративные; по типу сорбента - на известково-известняковые, магнезитовые, аммиачные, натриевые и т. п.

Рассмотрим кратко методы, имеющие наиболее широкое распространение на практике.

Одним из распространенных регенеративных методов является "Процесс Веллман-Лорд" /45, 48/, основанный на абсорбции водными растворами сульфита натрия с образованием бисульфита. Регенерированный сорбент (сульфит натрия) рециркулируется. Концентрированный поток, содержащий водяной пар и диоксид серы, подвергается дальнейшей переработке с целью получения концентрированного SO_2 , серной кислоты или серы. Часть сульфита натрия превращается в сульфат, отводится в отвалы либо потребителю. Метод довольно широко распространен в промышленности США, Японии и ФРГ (несколько десятков установок) и продолжает совершенствоваться. Недостатком метода является необходимость создания дополнительного блока для переработки концентрированного потока, затраты на потребление соды для восстановления части абсорбента, теряемого в виде сульфата натрия /48/.

В США, Японии, ФРГ используют регенеративные магнезитовые методы /45-50/. Крупная установка внедряется в настоящее время на ТЭС в г. Тушимце (ЧССР) в рамках Интеграционного плана стран СЭВ. Метод основан на нейтрализации двуокиси серы суспензией окиси магния в скруббере по реакции $MgO + SO_2 \rightarrow MgSO_3$. Сульфит магния пересыщает раствор и выпадает в виде относительно крупных кристаллов. Кристаллы отделяют от раствора и прокаливают в печах с образованием концентрированного (8% об.) SO_2 , который в дальнейшем направляют на производство серной кислоты. Недостатками этого метода является его громоздкость, обусловленная схемой регенерации и наличием серноокислотного цеха, большие затраты энергии на регенерацию окиси магния /49/.

В последнее время развивается группа методов, основанных на так называемой двойной щелочной промывке /45, 47/. По этим методам отработанный абсорбент - раствор солей натрия, регенерируют с помощью извести или известняка. Продуктом реакции являются плохо растворимые соли кальция, выводимые из системы. Эти про-

цессы внедрены во многих странах мира, суммарная производительность установок составляет более 20 млн. м³/час, степень очистки газовой SO₂ - более 90%.

Преобладающее распространение в мире получили не-регенеративные процессы известково-известняковой очистки с получением товарного продукта - гипса или с получением шламового продукта, складываемого в отвал. В США по этим методам десульфуризируется около 90% улавливаемой серы дымовых газов, в Японии - 56, а в ФРГ - 93%.

Это определяется, прежде всего, экономическими характеристиками процесса (табл. 6). Известняковые методы характеризуются наименьшими удельными расходами и минимальными эксплуатационными затратами.

Таблица 6

Затраты на очистку дымовых газов различными способами /47/ (Электростанция мощностью 500 МВт, 1,6 млн. м³/час газа с концентрацией 0,3% SO₂

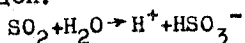
М е т о д	Капиталь- ные затра- ты млн. долл.	Эксплуата- ционные издержки, млн. долл./год	Удельные расходы на удале- ние 1 т серы, долл./т
Прямая абсорбция в си- стеме известь/известняк	50-60	6-8	470
Двойная щелочная аб- сорбция	57	8,5	580
Метод "Веллиман-Лорд"	47	14	670
Магnezитовый метод	73	9	580

Ведущая роль в развитии мокрого способа известня-ковой очистки принадлежит японской фирме "Мицубиси хэви индастри, лтд". Работы по исследованию способа

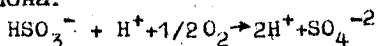
проводились с середины 50-х годов, первая крупная установка в цветной металлургии была запущена на предприятии "Онахама смелтинг энд рефайнери" в 1972 году /52/. Установки известкового/известнякового (рис. 9) метода включают в себя следующие основные аппараты: абсорбер для поглощения SO_2 водным щелочным раствором, емкость и насос для циркуляции поглотителя, емкость и насос для приготовления и подачи исходного раствора, осветитель для отвода шлама и подачи рециркуляционной жидкости на приготовление.

Основными реакциями являются:

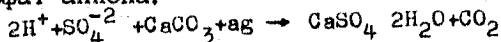
- поглощение SO_2 водой:



- окисление сульфит иона:



- нейтрализация сульфат аниона:



За десятилетия работы десульфуризационных установок разработаны следующие основные принципы эффективной утилизации дымовых газов /53/:

- использование известняка как сорбента (стоимость известняка в 2 раза меньше, чем стоимость извести);
- простота конструкции абсорбера (обычно используют одностадийные пустотелые скрубберы);
- высокое отношение объема циркулирующей жидкости к объему газа (14) 10-14 л/м³. Это предотвращает зарастание стенок абсорбера и газоходов и создает достаточно высокую степень поглощения SO_2 ;
- непосредственный ввод горячего газа в абсорбер для предотвращения явлений образования тумана и конденсации серной кислоты на стенках;
- достаточно высокое время пребывания жидкости в циркуляционной емкости для нейтрализации сернистой кислоты и снятия пересыщения сульфит и сульфат ионов в абсорбере;
- достаточно высокая концентрация твердых частиц в циркулирующей жидкости, позволяющая обеспечить высокую

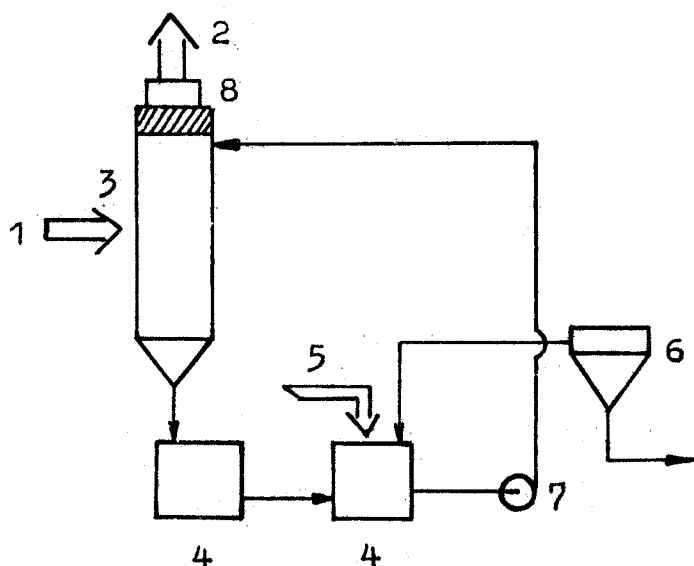


Рис. 9. Принципиальная схема известнякового метода очистки: 1 - подача исходного газа, 2 - вывод очищенного газа, 3 - скруббер, 4 - емкости, 5 - подача известняка, 6 - осветлитель, 7 - насос для циркуляции суспензии, 8 - фильтр.

концентрацию зародышей кристаллизации;

- высокая степень использования известняка для предотвращения зарастания газоходов и фильтров после абсорбера. Это требует довольно высоких значений pH в циркуляционной емкости (порядка 5-5,5), что отрицательно влияет на эффективность улавливания. Чтобы повысить степень улавливания используют высокие L/G , многостадийную абсорбцию или химические добавки;
- использование простейших тканевых демистеров, встраиваемых в выходную часть скруббера и периодически промываемых свежей водой при относительно низком давлении.

В работе /53/ проанализированы особенности применения методов известково-/известняковой очистки дымовых газов ТЭС для обезвреживания "слабых" газов цветной металлургии. Металлургические газы имеют более высокую концентрацию SO_2 (до 1,5%), чем газы ТЭС. Это требует создания двух или даже трехстадийного процесса. Многостадийность обусловлена необходимостью уменьшения

L/G до значений, обеспечивающих высокие скорости массообмена. Величина pH на первых стадиях абсорбции ниже, чем на последующих. Другие проблемы связаны с колебаниями входной концентрации SO_2 в металлургических газах. Требуется быстрая подстройка условий процесса в абсорбере или при резких изменениях концентрации SO_2 . Определенные трудности представляет также переработка металлургических газов с относительно высоким содержанием SO_3 . В целом автор /53/ делает вывод о возможности широкого применения известных процессов для десульфуризации слабых газов цветной металлургии.

В мире разработано и реализовано в промышленность несколько десятков различных модификаций схем известково-/известнякового метода /45/. Значительное распространение для очистки дымовых газов ТЭС приобрел за рубежом полусухой метод или так называемый метод распылительной абсорбции. Этот метод является наиболее

дешевым из известных. Однако он требует весьма тонкой системы автоматизации и применим только к процессам утилизации смесей с постоянной концентрацией SO_2 . Кроме того при этом методе коэффициент использования сорбента значительно ниже, чем в мокрых методах, что делает невозможным использование продуктов реакции. К модификациям жидкого известнякового метода относятся процессы, использующие разнообразные химические добавки в поглотительную суспензию. Добавление оксида магния повышает концентрацию в растворе сульфита. При этом появляется возможность регулирования процесса окисления сульфита в сульфат, а опасность зарастания оборудования при малой L/G снижается. Аналогичное воздействие оказывают добавки разнообразных карбоновых кислот, хлоридов ионов /45/. Во многих случаях для ускорения реакции окисления сульфита в сульфат поглотительную жидкость продувают воздухом.

На рис. 10 приведена одна из последних схем "Мицубиси хэви индастри" /54/, предусматривающая окисление гидросульфита кальция воздухом непосредственно в кубовом пространстве абсорбционного аппарата. При очистке 1 млн. $\text{м}^3/\text{час}$ газа, содержащего 0,16% SO_2 , достигают степени десульфуризации серы более 95%, степени окисления сульфита 99,7%. Скорость газа в абсорбенте равна 5 м/с, соотношение L/G 14 л/ м^3 , гидравлическое сопротивление абсорбента 190 мм вод. ст. Наличие первичного циркуляционного контура в гасителе (9) (рис. 10) позволяет дополнительно осуществлять очистку газа от пыли на 90%.

В Советском Союзе разработан известняково-каталитический метод с добавлением в абсорбент соединений марганца /55/. Присутствие жидкофазного катализатора позволяет избежать специального узла окисления сульфита. На рис. 11 приведена схема очистки газов НОК, предложенная НИОГАЗом. Очищаемый газ (111) проходит последовательно три абсорбента. Многостадийность процесса предусмотрена для целей реализации высоких

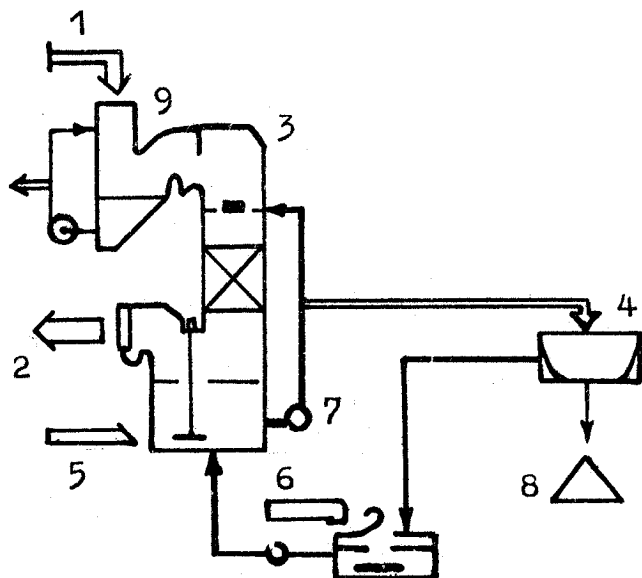


Рис. 10, Схема установки "Мицубиси" известнякового метода десульфуризации дымовых газов:

- 1 - подача исходного газа, 2 - вывод очищенного газа, 3 - скруббер,
- 4 - отстойник, 5 - подача воздуха,
- 6 - подача известняка, 7 - насос,
- 8 - вывод шлама, 9 - гаситель газа.

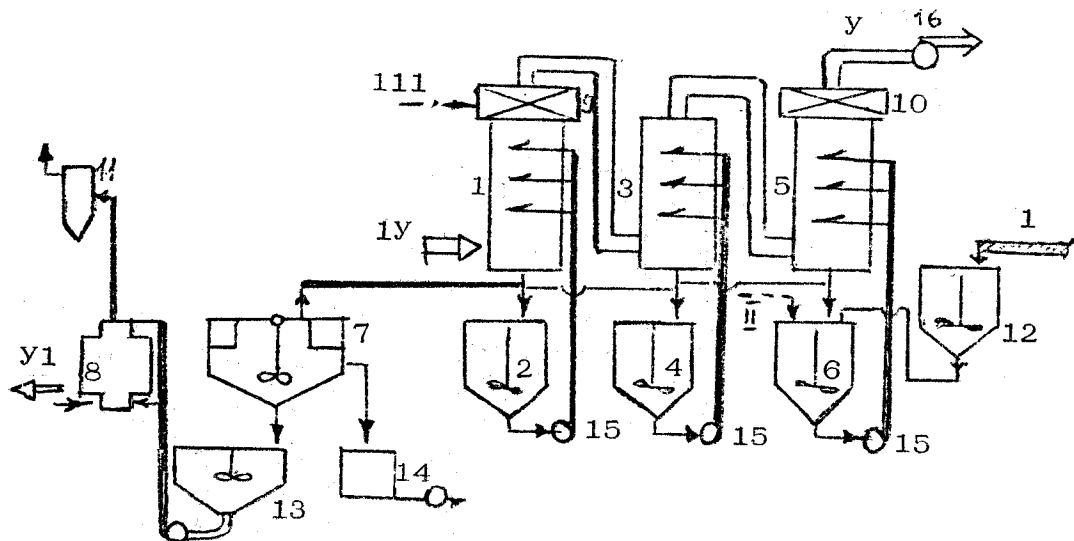


Рис. 11. Схема НИОГАЗа для десульфуризации отходящих газов НОК.

1,3,5 - абсорберы 1-й, 2-й и 3-й ступеней; 2,4,6 - циркуляционные емкости; 7 - осветлитель; 8 - печь для обжига шлама; 9-10 - брызгоуловитель, 11 - циклон; 12 - сборник известкового молока; 13 - промежуточный сборник; 14 - сборник осветленной жидкости.

$\bar{I}$ - подача известняка, 11 - подача сернистого марганца, 111 - подача воды и осветленной суспензии, 1Y - подача газа, Y - вывод исходного газа. Y1 - вывод порошкообразного гипса.

степеней очистки и использования известняка. В качестве катализатора будет использован серноокислотный марганец.

Основные параметры установки:

- степень утилизации диоксида серы - 95%;
- объем газов 100 тыс. м³/час;
- количество улавливаемого SO₂ - 1,900 т/час;
- расход известняка (имеется в избытке в Новосибирской области) - 3,2 т/час;
- количество получаемого гипса (90% Ca O₄ - 2H₂O) - 5,4 т/час;
- расход катализатора - 30 кг/час;
- диаметр абсорберов - 3 м;
- высота абсорберов - 20 м;
- гидравлическое сопротивление установки - 300 мм вод. ст.

По оценке НИОГАЗа капитальные затраты на сооружение установки составят 1,5 млн. руб., эксплуатационные расходы 850 тыс. руб., стоимость товарной продукции гипса - 574 тыс. руб.

Предлагаемый процесс является довольно сложным и громоздким. Однако, учитывая отсутствие других альтернативных предложений и необходимость скорейшего решения экологических проблем комбината, схема НИОГАЗа вполне может быть принята к использованию.

6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОДСТВА. ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОД

6.1. Водное хозяйство оловянных заводов. Источники образования сточных вод.

По удельному расходу воды на промышленные нужды технология производства олова является одной из наиболее водоемких в цветной металлургии. Общий расход воды в расчете на 1 т металлического олова достигает 6000-10000 м³, в то время как на производство 1 т таких металлов как свинец, цинк, медь расходуется 320-690 м³ воды/56/, причем основная доля водопотребления связана с процессами обогащения оловянных руд.

Основой промышленного водоснабжения предприятий, производящих металлическое олово и сплавы на его основе, являются оборотные системы: коэффициент водооборота на Новосибирском оловокомбинате достиг в 1988 году 0,98. При этом среднесуточный объем оборотной воды составил 29315 м³, свежей воды 600 м³ (табл. 7)

На рис. 12 приведена балансовая схема водопотребления и водоотведения НОК. Сточные воды цеха подготовки и доводки рудоконцентратов после известкования отводятся в хвостохранилище, слив которого поступает в ливненакопитель. Сюда же отводятся переливы оборотных систем грануляции электропечных и фьюминговых шлаков, продувочные воды оборотных систем водоснабжения, сточные воды плавильного, пылеуловительного, опытного цехов и гаража, а также продувочные воды котлов и установки испарительного охлаждения, регенерационные растворы и отмывочные воды катионитовых фильтров установки химводоподготовки. В ливненакопитель поступают также талые и дождевые воды с территории комбината. Слив

Рис. 12. Балансовая схема водоснабжения и водоотведения НОКа

Экспликация зданий и сооружений

- 1 - доводочная фабрика
 - 1а - сгустители
- 11 - хвостохранилище
- 111 - плавильный цех
 - 111 а - электропечи
 - 111 б - теплообменник
 - 111 в - грануляционные бассейны
- 1У - рафинировочный цех
- У - компрессорная
- У1 - градирни
- У11 - цех пылеулавливания и мокрой газоочистки
- У111 - отделение известкового молока
- 1Х - опытный цех
- Х - гараж
- Х1 - котельная
- Х11 - отделение химводоподготовки
- Х111 - ливненакопитель

Условные обозначения

-  - свежая вода техническая
-  - вода оборотных систем охлаждения оборудования
-  - вода локальных оборотных систем технологических циклов
-  - вода, поступающая от технологических процессов в ливненакопитель
-  - вода, подаваемая из ливненакопителя на технические нужды
-  - поверхностный сток
-  - известковое молоко
-  - потери воды

Водный баланс Новосибирского оловокомбината

Таблица 7

№№ п/п	Ц Е Х А	Водопотребление из системы, м³/сут				Водоотведение в систему, м³/сут			Потери воды в технологическом процессе, м³/сут
		промышленного горводопровода (свежая вода)	лифтенасосителя	оборотной-охлаждения оборудования	оборотной-локальной	производственно-дождевую	оборотную-охлаждения оборудования	оборотную-локальную	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Цех подготовки и доводки рудоконцентратов		1270		10430	1063		10430	207
2.	Плавильный цех								
	а) охлаждение электропечей	220		4315		220	4315		
	б) грануляция шлака электропечей				1200			1200	
	в) грануляция шлака фьюминговой установки		430		1680	160		1680	270
	г) уборка пыли	36				36			
3.	Рафинировочный цех (включая систему водного охлаждения фьюминговой печи и компрессорной)	144		9290		120	9290		24
4.	Пылеуловительный цех								
	а) охлаждение газов электропечей и фьюминговой установки	40				40			
	б) мокрая очистка газов обжигозного отделения и газов фьюминга				2400			2400	
	в) отделения дробления извести и приготовления известкового молока	56				50			

Окончание таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5. Котельный цех									
а) продувка котлов и установка испарительного охлаждения	35					35			
б) регенерации и отмывка катионитовых фильтров	43					43			
6. Опытный цех	26					26			
7. Гараж			140			80			20
ИТОГО	600	1800	13605	15710	1873	13605	15710	527	
Поверхностный сток					400				
Всего поступает в ливненакопитель					2273				
Сброс в горколлектор					283				
Потери воды в ливненакопителе									190

ливненакопителя используется для подпитки локальных оборотных циклов водоснабжения цеха подготовки и доводки рудоконцентратов, грануляции электропечных и фьюминговых шлаков, а также для мойки автотранспорта. На остальные технологические нужды используется свежая вода из горводопровода.

Среднесуточный сброс сточных вод НОКа в горколлектор и далее на сооружения биологической очистки Новосибирска составил 283 м³. Следует отметить, что в феврале, апреле, мае 1988 года комбинат работал вообще по бессточной технологии, то есть без сброса промышленных сточных вод.

Состав сточных вод комбината, сбрасываемых в горколлектор, а также сточных вод различных переделов комбината, поступающих в ливненакопитель, приведен в табл. 8.

Характеристика токсичных веществ, присутствующих в сточных водах оловянного комбината, и их предельно-допустимые концентрации (ПДК) в воде водоемов различного назначения приведены в табл. 9. Здесь же приводятся сведения по концентрации токсичных веществ, разрешенных к сбросу со сточными водами в горколлектор Новосибирска.

Основные потребности завода "Рязцветмет" в воде также удовлетворяются за счет оборотных систем (коэффициент водооборота 93,2%). Кроме того для водоснабжения используются подземные воды, а также воды, забираемые из водопровода Рязанского нефтеперерабатывающего завода.

Производственные сточные воды завода образуются в сушильном отделении (СО) плавцеха, гидрометаллургическом цехе (ГМЦ), прачечной завода от стирки спецодежды и центральной заводской химической лаборатории (ЦХЛ), поступают на станцию очистки сточных вод (СОСВ) гидрометаллургического цеха и далее — в хозяйственную канализацию завода. На насосной станции эти воды объединяются со сточными водами мойки автомашин.

Таблица 8

**Химический состав слива ливненакопителя
и поступающих в него сточных вод**

Ингредиенты	Слив хвостохра- нилища	Сливы оборот. системы охлажд. эл/печей	Сливы с грануляции шлаков электропе- чи
1. pH	4,5-13,5	8,0	5,3-6,0
2. Взвешенные вещества, мг/л	0,01-1,85		до 240
3. Сухой остаток, мг/л	414-1465	194	700-1500
4. Прокаленный сухой остаток, мг/л	294-1040		
5. ХПК, мг/л O ₂	4-82		44,9-92,4
6. Жесткость, мг-экв/л	5,2-30	1,3	10-11
7. Кальций, мг/л	93-528	20	160-176
8. Магний, мг/л	6,5-43,5	3,6	26-32
9. Железо, мг/л	0,1-0,8	не обн.	16-41
10. Свинец, мг/л	не обн. 0,5	0,06	0,16-0,22
11. Цинк, мг/л	не обн. 2,4	не обн.	95-270
12. Медь, мг/л	не обн.		не обн.
13. Мышьяк, мг/л	н/о 1,0	0,7	3-6,5
14. Ксантогенат, мг/л	не обн.		
15. Нефтепродукты, мг/л	не обн. 0,6		
16. Уран, мг/л			
17. Торий, мг/л			
18. Хлориды, мг/л	3-113	4	262-937
19. Сульфаты, мг/л	68-1000	52	451-490

Продолжение таблицы 8

Сливы с грануляции шлаков фьюминговой печи	Сливы, скруб-беров охлаждения газов электропечей	Продувочные воды системы охлаждения оборудования и компрессорной	Продувочные воды котлов и установки испарительного охлаждения фьюминговой печи
1. 6,0	4,7-6,2	7-8	11,8
2. 14-20	25-1340	6-36	не обн.
3. 1280-1310	2246-8700	134-283	838-1226
4. 828-902			462-732
5. 11,0-12,0	5,7-11,4		3,4-5,3
6. 9,0-9,6	11,0-16,0	1,8-3,6	0,12
7. 147-152	130-245	32-50	2,2
8. 20,2-24	46-55	2,4-12	0,12
9.	4-207	0-0,2	
10. 0,11-0,60	0,16-0,58	0-0,31	
11. 3,2-6,8	216-611	0-0,17	
12.			
13. 0,004-0,25	0,55-20,0	не обн.	
14.			
15.		не обн. 0,5	
16.			
17.			
18. 319-330	18-480	4-7	53
19. 240-330	868-1210	21-42	54-98

Окончание таблицы 8

Сточные воды от регенерации и отмывка на катионитовых фильтрах	Сточные воды опытного цеха	Поверхностный сток	Слив ливневых накопителей
1. 6,3-8,3	6,8-7,1	6,0-8,0	6,7-9,4
2. 50-350	не обн. 10	80-530	20-56
3. 2400-45000	144-182	490-908	685-849
4.			477-640
5.	3,8-9,5		24-93
6. 75-260	2,8	6,5-10,7	6,4-10,8
7. 1300-4200	42	126-204	120-202
8. 109-600	8,4		0,1-1,56
9.			0,1-1,56
10.	0,05-0,12		0,003-0,15
11.	0,8-1,5	0,05	не обн. 0,05
12.		не обн.	не обн.
13.	не обн.	0,06-0,65	не обн. 0,55
14.			не обн.
15.		0,1-89,2	не обн. 0,5
16.			не обн. 0,16
17.			не обн. - 0,04
18. 10270-21300	10-14	2-3	36-154
19. 160-250	17-26	280-470	165-522

Таблица 9

Токсичность и ПДК некоторых веществ

Вещество	Пороговые концентрации, мг/л		ПДК, мг/л		
	для рыб	для прочих водных организмов	для воды водоемов санитарно-бытового пользования. / 61,62/	для воды рыбохозяйственных водоемов / 63/	для сточных вод, сточных вод в Горколлектор Новосибирска / 65/
1	2	3	4	5	6
Железо	0,9 (при pH 6,5-7,5)/57/ 0,9-2,0 /58/ 0,1-0,9 /59/	1-50 /58/ 20-34 /59/	0,5		2,3
Свинец	0,1-0,4 /57, 59/ 0,2-10 /58/	0,5-1,0 /57/ 0,1-10 /58/ 0,1-5 /56/ /59/	0,03	0,1	0,01
Цинк	0,4-10 /57/ 0,1-2 /58/ 0,1-0,2 /59/ 0,003 и выше /60/	0,2-0,7 /59/ 3-20 /57/ 0,07 /60/	1,0	0,01	0,1
Мышьяк	0,7-2,2 /57, 59/ 0,1 /60/	9,1 /57/ 0,5-5 /59/ 1 /60/	0,05	0,05	1,0
Кальций	633 (CaSO ₄) /60/ 500 (CaCl ₂) /60/ 300-1000 /57/ 7000-12000 /58/	649-1730 (CaCl ₂) /60/ 480 /32/		180	

Окончание таблицы 9

1	2	3	4	5	6
Магний	100-400 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) /60/ 1900 (MgSO_4) /60/ 100-400 (MgCl_2) /60/ 1000-3000 /57/	788 (MgSO_4) /60/ 740 (MgCl_2) /60/		40	
Уран	5-25 /60/	13 /60/		0,6 /64/	
Торий	18 /60/	0,4-0,8 /60/			
Хлориды	10000 (NaCl) /57/ 400-4000 /60/ 7000-15000 (NaCl) /58/	1332 /57/ 4000-11000 (NaCl) /59/	350	300	98
Сульфаты	3000 /32/ 0,5-1,25 (Na_2SO_4) /57/ 100 (Na_2SO_4) /60/ 3200 (CuSO_4) /60/ 7000-14000 (Na_2SO_4) /58/	3000 /32/ 630 /60/ 500-8400 (Na_2SO_4) /58/	500	100	70
Сухой остаток					1000

промышленной котельной, газоочистки, химводоочистки, бытовыми сточными водами, передаются в городскую канализацию и далее на сооружения биологической очистки.

Дождевые и талые воды с территории завода, а также переливы оборотных систем водоснабжения поступают в два пруда общей емкостью 23,5 тыс. м³, слив которых возвращается на подпитку оборотных систем.

Состав сточных вод, отводимых в систему промышленно-бытовой канализации завода, приведен в табл. 10.

Таким образом, если состав сточных вод (слив ливнезащитителя), отводимых НОКом в горколлектор Новосибирска по содержанию нормированных компонентов в большинстве случаев отвечает предъявляемым требованиям (за исключением содержания сульфатов), то содержание токсичных компонентов в сточных водах завода "Рязцветмет", как правило, превышает предельные концентрации, установленные для приема их в горколлектор Рязани.

Данные по водному хозяйству зарубежных оловоплавильных заводов ограничены. Имеются лишь сведения, что охлаждение плавильных печей на большинстве предприятий ведется через систему водооборота, а для охлаждения фьюминговых печей используется испарительное охлаждение /68-70/.

6.2. Методы очистки сточных вод оловянных заводов

Сточные воды цеха подготовки и доводки рудоконцентратов, отводимые в хвостохранилище, имеют слабокислую реакцию среды от 3,2 до 5,1. Концентрация железа в них может достигать 350 мг/л, свинца - 8,8 мг/л, мышьяка - 20 мг/л, нефтепродуктов - 22 мг/л. Перед сбросом в хвостохранилище их обрабатывают известковым молоком до pH 9-10. В результате такой обработки и последующего отстаивания в сливе хвостохранилища снижается содержание ионов тяжелых металлов,

Таблица 10

Физико-химическая характеристика бытовых и производственных вод завода "Рязцветмет"/66, 67/

Ингредиенты	Бытовые сточные во- ды, поступаю- щие в гор- коллектор при отсутствии по- тока техноло- гических сточ- ных вод	Сточные воды от солового выщелачи- вания свинцово- оловянного кека (фильтрат)	Сточные воды от мокрой газоо- чистки фьюмин- говой пе- чи 2 пос- ле очист- ки
1. pH	7,2-7,6	8,0-8,3	10,7
2. Взвешенные ве- щества, мг/л	100-305		
3. Сухой остаток, мг/л	1260	150000	2800
4. Сульфат-ион, мг/л	285	96200	980
5. Хлорид-ион, мг/л	145	2300	620
6. Фторид-ион, мг/л	0,1	500-1000	5,5
7. Кальций, мг/л	115		960
8. Магний, мг/л	29		
9. Цинк, мг/л	<u>12-20</u> 2-3	20-60	0,1
10. Медь, мг/л	0,1	0,7-15	0,1
11. Железо, мг/л	<u>7-35</u> 1-30	10-50	
12. Свинец, мг/л			
13. Мышьяк, мг/л	<u>0,1-0,2</u> 0,1-0,2	0,06-3	8,8

Продолжение таблицы 10

Сточные воды химводоподготовки				
Регенерация и отмывка			Варыжение	
Na. -катио- нитовые фильт- ры	H -катио- нитовые фильтры	Na -катио- нитовые фильтры	H - катио- нитовые фильтры	
1.	7,4	6,4	6,3	6,4
2.			235	590
3.	7000	5000	350	250
4.		3700		
5.	3900		35	35
6.				
7.	600	960	29	55
8.	60	60		
9.				
10.				
11.				
12.				
13.				

Окончание таблицы 10

Сточные воды, прошедшие очистку на СОСВ ТМЦ	Сточные воды, отводимые в горколлектор	Требования к очистным водам, уста- новленные разрешением на спецводо- пользование
1. 9,3-9,5	7,8-8,8	6,5-8,5
2. 86-168	210-820	
3. 98000	12000-26000	
4.		
5.		
6. 120	30-50	
7.		
8.		
9. $\frac{0,87-1,35}{0,5}$	$\frac{15,8-43,0}{2,8-18,0}$	1,0
10. $\frac{0,23}{0,17}$	$\frac{0,6-0,85}{0,16-0,31}$	0,5
11.		
12. <0,025	<0,028-0,5	0,5
13. $\frac{1,5-6,0}{0,4-1,5}$	$\frac{1-4}{0,2-0,5}$	0,1

а также нефтепродуктов до величин, указанных в табл. 8.

Процесс известкования сточных вод широко распространен как на отечественных, так и на зарубежных предприятиях цветной металлургии, в том числе и на предприятиях по производству металлического олова /17, 71-75/

Обработка сточных вод известью сопровождается нейтрализацией избыточной кислотности, что связано с повышением pH водной фазы. Следствием этого является образование и осаждение гидроксидов тяжелых металлов. Начало охлаждения гидроксидов различных металлов зависит как от природы металла, так и от концентрации его в растворе (табл. 11). Однако справочные данные можно рассматривать лишь как сугубо ориентировочные.

При действии извести на растворимые соли металлов получают осадки, представляющие собой, как правило, основные соли металлов, а не чистые гидроксиды. Растворимость основных солей значительно ниже гидроксидов. Метод известкования приводит в ряде случаев к снижению концентрации лимитирующих в сточных водах примесей до установленных контролирующими органами требований.

На оловянном металлургическом заводе Техас Сити (США) сточные и дождевые воды после известкования и отстаивания отводятся в водоем. При этом качество сбрасываемых вод отвечает требованиям, предъявляемым правилами охраны окружающей среды штата /17, 74/.

Производственные сточные воды завода "Рязцветмет" перед сбросом их в фекальную канализацию проходят физико-химическую очистку. Очистке подвергаются сточные воды:

- гидрометаллургического цеха, получаемые в основном производстве при регенерации меднохлорных кеков раствором кальцинированной соды;

- шихтовосушительного отделения плавильного цеха, образующиеся при фильтрации содовых свинцово-оловянных пульп, поступающих из гидроцеха;

- воды прачечной завода от стирки спецодежды в ЦЗХЛ.

Таблица 11

Величина pH осаждения гидроксидов некоторых металлов
и их растворимость

Гидроксид	Значение pH					Растворимость	
	Начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона, равной		Полного осаждения (ос-таточн. концен-трация меньше 10^{-5} м)	Начала раство-рения выпада-ющего осадка	Полного раство-рения выпав-шего осадка	Моль/л	(в расчете на металл)
	1 м	0,01 м					
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	6,5	7,5	9,7	13,5	-	$4,9 \cdot 10^{-6}$	0,28
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,5	2,3	4,1	14,0	-	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	5,4	6,4	8,0	10,0	12-13	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$		7,8	9,3	10,0	13	$5,5 \cdot 10^{-5}$	11,4
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	4,21	-	9,3	-	-	$2,4 \cdot 10^{-7}$	0,015

Технологический процесс очистки сточных вод включает в себя обработку раствором серной кислоты для разложения соды, окисление соединений трехвалентного мышьяка до пятивалентного железомарганцевым кеком, образующимся в основном производстве, нейтрализацию содовым раствором. Технологическая схема очистки приведена на рис. 13.

Однако концентрация цинка и мышьяка в сточных водах, прошедших такую обработку и отводимых в горколлектор, превышает нормативы, установленные разрешением на спешводопользование.

Одной из основных проблем на заводе "Рязцветмет" является переработка высокоминерализованных сбросных растворов, образующихся в процессе карбонизации (содового выщелачивания), от водной отмывки окиси цинка и возгонов.

Сульфатные и сульфатно-хлоридные растворы могут быть переработаны отдельно или совместно. В ЦНИИОлово под руководством А.И. Гладышевой разработаны и проверены в полупромышленных условиях технологические схемы переработки таких растворов с получением в качестве товарных продуктов технического сульфата натрия и рассола хлорида натрия в соответствии с ТУ 6-18-112-75.

Для НОКа проблема сточных вод решается путем обработки их раствором известкового молока с последующим использованием основной части очищенных стоков в системе оборотного водоснабжения комбината и отведением небольшого количества их в горколлектор. Технология очистки сточных вод завода "Рязцветмет" должна быть доработана. Здесь перспективными могут быть методы гальванокоагуляции /76/ и электрокоагуляции /77-79/. Необходимо также скорейшее внедрение разработанной технологии переработки высокоминерализованных сбросных растворов.

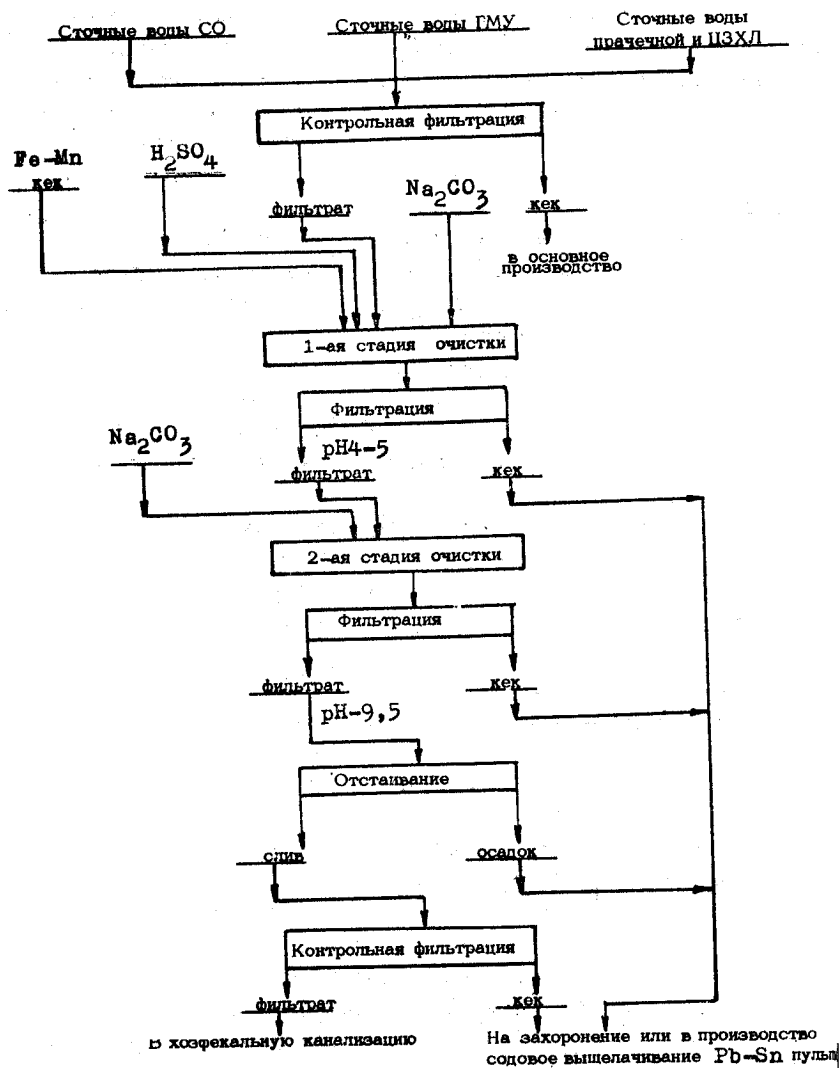


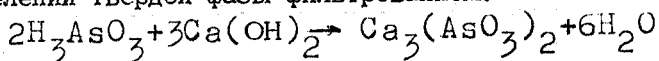
Рис. 13. Технологическая схема очистки сточных вод завода "Рязьветмет"

6.3. Методы очистки оборотных растворов систем мокрого пылеулавливания

В процессе мокрого пылеулавливания на оловянных заводах образуются концентрированные по мышьяку растворы, которые периодически должны очищаться от накапливаемых в них примесей. Состав растворов приведен в табл. 12.

Способы очистки растворов с высокой (> 100 мг/л) концентрацией мышьяка в растворах широко освещены в литературе /81-83/.

Из предложенных технологических решений на Новосибирском оловокомбинате и заводе "Рязцветмет" для очистки оборотных растворов мокрого пылеулавливания реализован метод известкования, основанный на переводе соединений мышьяка в труднорастворимую в воде форму и отделении твердой фазы фильтрованием:



Одновременно происходит снижение концентрации сульфатов и фторидов в пределах растворимости их кальциевых солей.

При одностадийном известковании остаточная концентрация мышьяка в растворе составляет 30-90 мг/л. Это затрудняет доочистку избыточного количества воды, образующегося за счет конденсации влаги из газов, а также воды, используемой для гидроуборки помещения из-за необходимости сброса ее в канализацию.

В этом случае реализована на НСК технология двухступенчатого известкования (рис. 14) /80, 84/. При этом концентрация мышьяка в очищенном растворе надежно снижается до 10 мг/л и ниже.

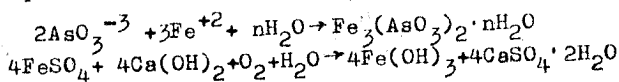
При сбросе в канализацию требуется в ряде случаев более глубокая очистка сточных вод от мышьяка. Из-за большой концентрации в растворах органических веществ,

Таблица 12

Состав растворов мокрого пылеулавливания / 80 /

Ингредиенты	Содержание	Ингредиенты	Содержание
рН	0,7-4,2	Железо, г/л	0-0,2
Взвешенные вещества,		Сульфат-ион, г/л	2-40
г/л	2,16	Хлор-ион, г/л	3-20
Сухой остаток, г/л	21-62	Фтор-ион, г/л	0,2-0,7
Жесткость, мг-экв/л	30-250	ХПК, мг О/л	4960-23520
Мышьяк, г/л	3,5-20		

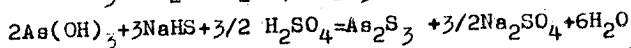
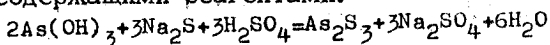
образующих комплексные соединения с ионами кальция, двухступенчатое известкование не обеспечивает необходимую степень очистки. Последняя достигается путем обработки предварительно очищенного известкованием раствора сульфатом железа (П). Метод основан на образовании труднорастворимого арсенита железа и его осаждения с гидроксидом железа:



Раствор сульфата железа (П) вводится в фильтрат фильтр-прессов из такого расчета, чтобы pH очищаемого раствора снижался с 12 и выше до 8,5–10 (оптимально–9). Концентрация мышьяка в очищенном растворе при этом находится на уровне 0,05 мг/л.

Пульпа после обработки железным купоросом отфильтровывается на фильтр-прессе, фильтрат сбрасывается в канализацию, а осадок вывозится на захоронение совместно с мышьяково-кальциевым кеком^х. Таким образом, весь технологический процесс очистки растворов контролируется и регулируется по единому показателю – величине pH.

Для очистки растворов мокрого пылеулавливания может быть рекомендован также сульфидный метод, основанный на осаждении трисульфида мышьяка в кислой среде сульфидосодержащими реагентами:



В качестве последних применяют сероводород / 82, 83, 85, 86/, сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов / 87, 88/, сульфид железа / 88, 90/ и др.

Проведенные промышленные испытания сульфидного метода на растворах НОК показали, что при расходе

^х Состав кека и методы его захоронения, см. гл. 7.

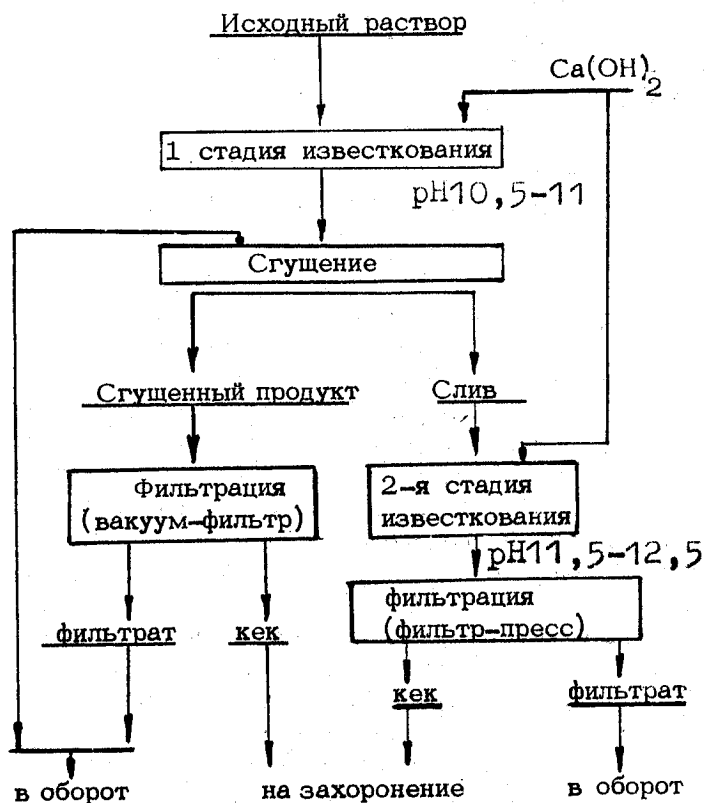


Рис. 14. Схема двухстадийного известкования растворов мокрой газоочистки

сульфидосодержащего реагента в пересчете на сульфидную серу 0,8–0,9 г на 1 г мышьяка и серной кислоты 2,8–3,0 г/г концентрация мышьяка в очищенных сточных водах снижается до 0,05 мг/л /87/.

Преимущество сульфидной технологии перед известковой заключается в возможности перевода передела мокрой газоочистки на безотходную технологию. Сульфиды мышьяка и других металлов, осажденные из сточных вод, могут быть переданы на деарсенирующий обжиг, что позволит дополнительно извлечь в товарную продукцию мышьяк и олово, а также предотвратить образование мышьяково-кальциевых кеков. Очищенные сточные воды используются в обороте / 91 /. Применяемый в настоящее время метод очистки оборотных вод мокрого пылеулавливания достаточно эффективен, но связан с получением мышьяковых кеков, требующих захоронения. Более перспективным является сульфидная технология обработки раствора, так как образующиеся при этом осадки более богаты мышьяком, обладают меньшей токсичностью и могут быть переработаны на установке деарсенирующего обжига с получением товарных мышьяковых продуктов.

7. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТВЕРДЫМИ ОТХОДАМИ ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОДСТВА

В процессе производства олова образуются два вида отходов: отходы обогатительных фабрик и отходы металлургического производства. На рудных обогатительных фабриках к твердым отходам относятся – легкая фракция и песковые, шламовые и сульфидные хвосты; отходы доводочной фабрики представляют собой отвальные сульфидные хвосты. Отходы металлургического производства состоят из отвальных по олову шлаков фьюминговых установок завода "Рязцветмет", НОК, мышьяково-кальциевого кека НОК.

Легкая фракция, получаемая при предварительном обогащении в тяжелосредних сепараторах, обычно содержит 0,07–0,12% олова, до 0,24% мышьяка и 0,06% свинца. Этот материал после дополнительного дробления может быть использован в дорожном строительстве в качестве щебенки.

Песковые хвосты, получаемые в процессе обогащения руд на концентрационных столах, содержат 0,05–0,15% олова, 0,24–0,5% мышьяка, 0,06–0,12% свинца.

Шламовые отвалы хвосты крупностью 0,074 мм представляют собой твердую фазу сливов гидравлических классификаторов, сгустителей, шламы с концентрационных столов и других гравитационных сепараторов. В них содержится 0,2% олова, 0,07–0,19% мышьяка, 0,06–0,12% свинца.

Сульфидные хвосты образуются при доводке концентратов методами флотогравитации и флотации содержат 0,27–1,2% олова, 0,5–14% мышьяка, 0,5–5% свинца, 1–4,5% цинка, 1–6% меди.

Все эти виды отходов НОКа не используются и потому складываются. Содержащиеся в них мышьяк и свинец находятся в виде природных соединений.

Успехи металлургии, в частности, широкое использование процесса фьюмингования обеспечивают возможность переработки концентратов, полученных из лежалых хвостов обогатительных фабрик, с более низким содержанием в них олова (2–6%) по сравнению с ранее перерабатываемыми концентратами. Это способствует росту извлечения олова и рентабельности переработки бедных по олову отходов /91/, а также ведет к сокращению площадей, занятых под складирование отходов производства. Вновь образуемые хвосты (вторичные) могут использоваться для выравнивания местности, а хвостохранилище – рекультивироваться.

Институтом ЦНИИОлово совместно с Институтом новых химических проблем АН СССР и НОК разработана технология переработки текущих, условно-отвалых

продуктов флотационной доводки концентратов по схеме "деарсенизирующий обжиг-фьюмингование", предусматривающая вывод мышьяка в товарные мышьяковистые возгоны и переработку получаемых сульфидных огарков фьюмингованием. Полученные возгоны перерабатываются по существующей схеме. За счет вовлечения в производство условно отвальных продуктов обеспечивается выпуск дополнительной продукции: олова, свинца и висмута. Одновременно в два раза снижается выброс в атмосферу сернистого газа / 91 /.

ЦНИИ Оловом совместно с НОК разработана и в промышленном масштабе освоена технология и аппаратура для переработки шламовых промпродуктов доводки бедных оловянных концентратов на основе методов аэрозольной сушки и фьюмингования с пневматической подачей мелкодисперсного сырья в расплав шлака. Технология позволяет сократить число переделов и упростить схему переработки низкосортного сырья, повысить извлечение олова в целевой продукт — возгоны, сократить переделные и эксплуатационные расходы, улучшить условия труда при переработке мелкодисперсного сырья за счет уменьшения пылевыведения и механизации ручных операций.

Получаемые в процессе фьюмингования концентрированные по олову возгоны, в которые помимо олова извлекается основная масса свинца, висмута, индия и других металлов-спутников, перерабатываются совместно с богатыми оловянными концентратами методом восстановительной плавки на железистые шлаки с извлечением олова в черновой металл. Наряду с оловом, в черновой металл извлекаются обладающие меньшим сродством к кислороду металлы-спутники, а железо, вольфрам и тантал — в железистые шлаки, дорабатываемые методом фьюмингования. Получаемые при этом вольфрам- и танталосодержащие шлаки, содержащие (%): олово 4-6, вольфрам 2,0-15,0, тантал и ниобий — до 10, реализуются в качестве товарного продукта / 92 /.

Как показали исследования, фьюминговые шлаки, не

содержащие вольфрам, тантал и другие металлы, могут быть использованы в строительстве и цементной промышленности при производстве портландцементного клинкера / 91, 92 /.

При очистке обжиговых и фьюминговых газов в системе мокрой газоочистки НОК образуются мышьяково-кальциевый кек, влажностью 50%, содержащий (%): олово 0,23-0,43, мышьяк 15,6-27,8, фтор - до 10, сера - 2,6, железо 0,9, оксид кальция 27,5, а также соединения свинца, сурьмы, алюминия и других металлов. Мышьяк в кеке находится в основном в виде арсенитов (арсенатов) кальция, поэтому относится к химическим веществам 2 класса опасности и подлежит захоронению на полигоне промышленных отходов /93/ согласно СНиП/94/. Стоимость захоронения 1 т кеков на НОК - 46 руб. Переход на сульфидную технологию очистки растворов мокрой газоочистки позволяет ликвидировать этот вид отходов

Имеется указание /69/, что на металлургический завод компании "Юннань тин корп." (Китай) с концентратами и богатыми промпродуктами ежегодно поступает 200-250 т мышьяка.

В процессе плавки в шахтных печах его большая часть поступает в высокомышьяковистую пыль, содержащую (%): олово 8-20, мышьяк 45-60, свинец 1-2, медь 0,4-0,5 и серу 0,1-0,3. Извлечение белого мышьяка и олова из этой пыли не только снижает вредную концентрацию мышьяка в металлургическом переделе, но и повышает извлечение олова.

Для производства белого мышьяка и извлечения олова из высокомышьяковистой пыли на заводе создали специальную обжиговую печь, повышающую прямое извлечение мышьяка и олова до 75-85% и 92-96% соответственно.

Получение белого мышьяка высокого качества требует строгого соблюдения технологических параметров процесса: температуры дистилляции, давления в системе, продолжительности дистилляции, скорости конденсации.

Температура дистилляции поддерживается в пределах 700–750°C, разрежение в системе – 110 (–120) мм вод. ст. Степень белизны продукции свидетельствует о его качестве.

Для повышения качества продукции необходим строгий контроль влажности сырья и скорости конденсации. При конденсации водяного пара, образующегося при высокой температуре в процессе обжига сырья повышенной влажности, одновременно с As_2O_3 будет получен продукт красновато-розового цвета.

В настоящее время на заводе получают 5 товарных продуктов, содержание мышьяка в которых колеблется в пределах 71,95–75,84 и 95–99,5%. Высококачественная продукция пользуется спросом в Китае и за его пределами.

Таким образом, разработанные уже на сегодняшний день методы переработки оловосодержащего сырья дают возможность к переходу на безотходную технологию производства металлического олова.

8. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ГАЗООБРАЗНЫХ, ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ОЛОВА

Основной задачей в области охраны окружающей среды на оловянных заводах является снижение содержания свинца, мышьяка, окиси углерода и сернистого ангидрида в воздухе в районе расположения предприятий до ПДК, уменьшение или полная ликвидация загрязненных сточных вод, перевод предприятий на бессточную систему водопользования, исключение возможности образования токсичных твердых отходов. Уменьшение или ликвидация твердых и жидких отходов достигается при переходе на безотходную технологию; снижение загрязнения воздушной среды – тщательной очисткой сравнительно небольшого количества

наиболее запыленных технологических газов, сокращением до минимума циркуляции мышьяка в технологическом цикле, использованием новых высокоэффективных методов и оборудования для очистки газов, созданием условий для формирования в газовой среде крупных легкоулавливаемых частиц.

Для достижения поставленной цели на НОК предусматривается:

1. Строительство в 1989-1990 гг. опытной установки для окисления серы в газах путем обработки последних пучками быстрых электронов.

2. Установка за электрофильтром ГК-30 рукавного фильтра с импульсной регенерацией ткани для доочистки электропечных газов плавильного цеха в 1992-1993 гг.

3. Строительство к 1993 году системы очистки газов фьюминговой и обжиговых печей от сернистого ангидрида с получением в качестве продукта гипса.

4. Реконструкция существующей мокрой газоочистки от мышьяка с заменой существующих электрофильтров МБ-14В электрофильтрами ЭВМТр и с увеличением пропускной способности газоочистки до 70 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$.

5. Внедрение в 1990-1991 гг. системы АСУТП газоочистки НОК.

6. Для очистки обжиговых газов предусмотрено провести в 1989 году опытно-промышленные испытания металлканевого кассетного фильтра.

7. Строительство и ввод в эксплуатацию установки деарсенизирующего обжига оловянного сырья в 1989-1991 гг.

8. Внедрение флотации касситерита в 1990 году с уменьшением объема обжига концентратов.

9. Герметизация технологического оборудования.

10. Перевод комбината на бессточную систему водопользования. На заводе "Рязцветмет" предусмотрены следующие природоохранные мероприятия:

1. Переход на использование в фильтре УРФМ плотных утяжеленных тканей с повышенной эффективностью пылеулавливания.

2. Реконструкция аспирационных укрытий плавильного цеха в 1989-1990 гг.

3. Строительство склада для хранения вторсырья в 1990 году.

4. Реконструкция системы очистки аспирационных газов рафинировочного цеха с установкой фильтров со струйной продувкой РФСП-104.

5. Разработка и внедрение конструкции тары для подачи сыпучих материалов в технологические аппараты.

6. Разработка (1989-1990 гг.) и внедрение (до 1992 г.) технологии очистки сточных вод шихтово-сушильного и гидрометаллургического цехов, гарантирующей качество очистки ниже норм ПДК.

7. Внедрение в X111 пятилетке технологии переработки высокоминерализованных сточных вод завода с получением товарных продуктов.

8. Перевод завода к 2000 году на бессточную систему водопользования.

Указанные мероприятия позволяют перевести металлургические предприятия на малоотходную технологию и значительно оздоровить экологическую обстановку в районе их расположения.

В мировой практике сложилась тенденция преимущественного расходования средств, выделяемых на природоохранные мероприятия и очистку газов. Так, например в США в 1965-1975 гг. при производстве меди на защиту окружающей среды было израсходовано 650 млн. долл., из них 96% на очистку газов и 4% - сточных вод. В 1985 г. в США при производстве 1 т меди на защиту окружающей среды расходовалось 961 млн. долл., из них 855 млн. долл. - на охрану атмосферы/26/. С ужесточением требований санитарных органов к защите окружающей среды абсолютные расходы на природоохранные

мероприятия растут. В 1975 году в США удельные капиталовложения на мероприятия по охране окружающей среды на заводах по производству свинца и цинка на 1 т продукции составляли 149 млн. долл., из них 123 млн. долл. – на очистку газов и 26 млн. долл. – воды, а в 1985 году соответственно – 246, 199 и 47 млн. долл.

ВЫВОДЫ

1. Применяемая на отечественных предприятиях технология производства олова обеспечивает высокое извлечение этого компонента, но ее использование связано с образованием токсичных газообразных, жидких и твердых отходов.

2. Отечественные оловянные заводы обеспечены довольно эффективными системами обеспыливания технологических газов, очистка же от сернистого ангидрида либо совсем отсутствует, либо осуществляется неэффективно.

3. Загрязнение воздушного бассейна в районах расположения оловянных заводов по некоторым компонентам превышает ПДК, однако имеются технические возможности для снижения загрязнения воздушной среды до санитарных норм. Это возможно за счет использования более безопасных технологических процессов (деаринизирующий обжиг, вакуумная пироселекция, циклонная плавка) и более качественного металлургического оборудования (конвертер ТВРС, реактор Сиросмелт), улучшения качества очистки газов за счет использования более эффективных схем очистки (сочетание электрофильтр–тканевый фильтр и др.) и более эффективных аппаратов (электрофильтров ЭВМТр, ЭГТ–2, фильтров РФСП).

4. В процессе производства цветных металлов основное загрязнение окружающей среды создается газообразными выбросами предприятий. На зарубежных предприятиях цветной металлургии до 70–95% от всех средств на природоохранные мероприятия расходуется на очистку газов, в СССР – лишь 20–30%.

5. В СССР центры выплавки олова расположены в крупных городах. В случае нарушения технологии реальна угроза отравления миллионов людей. Поэтому целесообразно подготовительные операции (доводку и обжиг концентратов), переработку низкосортного сырья (фьюмингование шламовых концентратов) осуществлять в местах добычи и обогащения оловянных руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. ПОЛЬКИН С.И., ЛАПТЕВ С.Ф. Обогащение оловянных руд и россыпей. - М.: Недра, 1974. - 480 с.
2. INSTITUTE of Mining and Metallurgy Transactions, Sec. C. - 1984. - Vol. 93, Research.
3. ПРОФИЛАКТИКА и защита при работе с мышьяксодержащими материалами / Аршинников В.А., Розловский А.А., Богданов В.А. и др. - М.: Цветметинформация, 1975. - 48 с.
4. МЕТАЛЛУРГИЯ олова / Мурач Н.Н., Саврюков Н.Н., Полькин С.И., Быков Ю.А. - М.: Металлургиядат, 1964. - 352 с.
5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ показатели работы зарубежных заводов, производящих олово, сурьму, и ртуть / Лебедев И.С., Звонкова А.Г., Тургенева Л.П. и др. - М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1988. - 37 с.
6. HALLSALL P. Pyrometallurgical concentration of low-grade tin ores // Int. Conf. "Mineral processing and extractive Metallurgy". Kunming, China, 1984. - London, 1984. - P. 303 - 323.
7. CHAUDHURI K.B. Smelting of low grade tin concentrates in Bolivia // Mining Magazine. - 1873. - Vol. 149, N 4. - P. 250 - 253.
8. TIN in Bolivia // Tin International. - 1985. - Vol. 58, N 2. - P. 49 - 53.
9. BOLIVIA tests in La Palka // International Tin Council. Notes on tin. - 1987. - N 254. - P. 59.
10. DENHOLM W.T., FOO K.A. Pocock N.J.B. Tin volatilization: smaller plants for mines and smelters // Conf. "Mineral Processing and Extractive Metallurgy". Kunming, China, 1984. - London, 1984. - P. 275 - 289.
- II. ПЕДЛИК М., ГОЛЫ В. Возможности использования тепла отходящих газов и экономия топлива при циклонных возгоночных процессах // Бюл. / Науч.-техн. совет по металлургии тяжелых цвет. металлов. - Гливице, 1983. - № 17. - С. 40 - 45.
12. NON-FERROUS metals: Statistics 1986. - Nuova Samin, 1986. - 250 p.
13. MILLBANK P. Copper Pass: unruffled by turbulent tin market // Metal Bulletin Monthly. - 1987. - N 194. - P. 10 - 13.
14. WORLD tin smelting survey // Tin International. - 1986. - Vol. 59, N 13. - P. 90 - 98.
15. EXTRACTIVE Metallurgy // Mining Annual Review. - 1986. - P. 261.

16. COPPER Pass: Europe's largest refined tin producer // Metal Bulletin Monthly. - 1983. - N 151. - P. 47 - 48.
17. HALSALL P. The development of tin sulfide fuming process at Capper Pass, LTD // Advances in sulfide smelting. - Warrendale, 1983. - Vol. 2. Technology and practice / The Metallurgical Society of AIME. - P. 553 - 582.
18. ПЫЖОВ С.С., ХОМЕНКО Л.Е. Состояние мировой оловянной промышленности. - М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1986. - 70 с. - (Производство тяжелых цвет. металлов. Обзор. информ.; Вып. 7).
19. KING E.B., GIBSON D.N. Tin processing at the Texas City smelter // J. of Metals. - 1985. - Vol. 37, N 8. - P. 51 - 56.
20. ФРАКЦИОННАЯ конденсация соединений олова, свинца, висмута и мышьяка на установке вакуум-кипящего слоя / Нестеров П.В., Даултобаев Т.С., Исакова Р.А. и др. // Технология переработки оловосодержащего сырья. - Новосибирск, 1985. - С. 72 - 75.
21. О МЕХАНИЗМЕ возгонки мышьяка при деарсенизирующем обжиге сульфидно-мышьяковистых продуктов различной степени окисленности / Лебедев И.С., Арзамасцев Ю.С., Некрасов В.И. и др. // Обогащение и металлургия олова. - Новосибирск, 1984. - С. 69 - 79.
22. АРЗАМАСЦЕВ Ю.С. Пироселекция комплексного оловосодержащего сырья // Технология переработки оловосодержащего сырья. - Новосибирск, 1985. - С. 47 - 53.
23. ЯВОРСКИЙ И.А., ТЕРЕБЕШНИН А.Н., БЫКОВ А.П. Улавливание аэрозольей в оловянной промышленности. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1974. - 86 с.
24. ГОРДОН Г.М., ПЕЙСАХОВ И.А. Пылеулавливание и очистка газов. - М.: Металлургияиздат, 1958. - 292 с.
25. ФУНТАЙ когаку кэнтю кайси. - 1976. - Т. 13, № 6. - С. 267 - 275.
26. АНАЛИЗ технического развития цветной металлургии капиталистических и развивающихся стран. Раздел: Охрана природы: Отчет / ЦНИИцветмет экономики и информации; Рук. работы Оконинишников А.М. - Инв. № 25-80-42.2. - М., 1980. - 49 с.
27. CHEMICAL Engineering. - 1976. - Vol. 21., N 8. - P. 697-703.
28. ПАТЕНТ США, № 3930815, 1977.
29. CHEMICAL Engineering. - 1976. - Vol. 83, N 26. - P. 105.
30. CLEAN Air. - 1978. - Vol. 8, N 29. - P. 45.
31. CHEMICAL Engineering. - 1975. - Vol. 82, N 9. - P. 66.
32. CHEMICAL Engineering. - 1975. - Vol. 82, N 26. - P. 101.

33. CHEMICAL Engineering. - 1976. - Vol. 83, N 2. - P. 94.
34. Sulphur. - 1978. - N 130. - P. 49 - 50.
35. ТЕРЕБЕНИН А.Н., БЫКОВ А.П. Получение технической трех-
оксида мышьяка из пылей НОКА // Цв. металлы. - 1972. - № 7. -
С. 31 - 32.
36. КЕМПЕ В. Пылеулавливание и газоочистка при получении
олова из бедных и богатых концентратов. ПНР, г. Глейвице // Бюл.
СЭВ. - 1981. - № 14. - С. 5 - 8.
37. КОУЗОВ П.А., МАЛЬГИН А.Д., СКРЯБИН Г.М. Очистка от пыли
газов и воздуха в химической промышленности. - Л.: Химия, 1982. -
256 с.
38. СТАРК С.Б. Пылеулавливание и очистка газов в металлур-
гии. - М.: Металлургия, 1977. - 323 с.
39. СЫНЯК О.И., КОЛЕСНИКОВА С.А., БАЙВАНОВИЧ В.И. Выбросы
диоксида серы в цветной металлургии СССР и за рубежом и наиболее
рациональные пути их сокращения // Совершенствование технологии
утилизации газов автогенных процессов с получением серы и серной
кислоты. - М.: ЦНИИЭНцветмет, 1987. - С. 75.
40. ПРОБЛЕМЫ производства серной кислоты на предприятиях
цветной металлургии Северной Америки. - М., 1985. - С. 4. -
(ЦНИИЭНцветмет экономики и информации. Сер. Хим. пр-ва, контроль и
опробование продуктов цв. металлургии; Вып. 17).
41. АНАЛИЗ производства серной кислоты на предприятиях цвет-
ной металлургии: Отчет / Гинцветмет. - Гос. рег. № 01860037846. -
1986 г.
42. АЛЕНТОВ П.Н., МАТРОС Ю.Ш., БУНИМОВИЧ Г.А. Применение
нестационарных процессов окисления диоксида серы для переработки
отходящих газов цветной металлургии // Цв. металлы. - 1986. -
№ 9. - С. 44 - 48.
43. НЕСТАЦИОНАРНЫЙ способ производства серной кислоты из
отходящих металлургических газов / Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш.,
Балашов А.А. и др. // Цв. металлы. - 1984. - № 2. - С. 28 - 31.
44. BENDIXON O.R. Schoubye. Production of Sulphuric acid
from Sulphurous off gases by the Topse WSA-2 process // Preprint
Int. Conf. "Sulphur 87", Houston-Texas, 5 - 8. Apr. 1987. Produ-
ced by BSC Ltd. - London, 1987. - P. 329 - 341.
45. ГЛАДКИЙ А.В. Методы очистки отходящих промышленных газов
от диоксида серы. - М., 1985. - 33 с. / (Обзор. информ. / ЦИНТИХим
нефтемаш. Пром. и сан. очистка газов. Сер. ХМ-14).

46. ГЛАДКИЙ А.В. Простые методы очистки от диоксида серы дымовых газов электростанций без утилизации уловленных продуктов. М.; 1988. - 26 с. - (Обзор. информ. - ЦИНТИХимнефтемаш. Пром. и сан. очистка газов. Сер. УМ-14).

47. KONEAR-DUROTEVIC S., COVIC' B. Savremeni postupci od- Sum- poravanja dimnihgasov // Hemijska Industrija. - 1984. - Vol. 38. - P. 163 - 175.

48. ЗАЩИТА атмосферы от промышленных загрязнений: Справоч- ник. - М.: Металлургия, 1988. - Т. I. - 760 с.

49. КРОПП Л.И., НОВОСЕЛОВ С.С. Пути сокращения выбросов двуокиси серы с дымовыми газами ТЭС: Учеб. пособие. - Иваново, 1986. - 42 с.

50. SULFUR dioxide control in pyrometallurgy: Proc. of AIME Sympos. - S.l.: The Metallurg. Soc. of AIME, 1982. - 261 p.

51. ГЛАДКИЙ А.В. Выхотемпературная магниевая очистка про- мышленных газов от двуокиси серы // Хим. пром-сть. - 1979. - № 4. - С. 221.

52. KOHNO M., SUGAWARA J. SO₂ pollution control with lime- gypsum process at Onahama Smelter // Sulfur dioxide control in hyrometallurgy: Proc. of AIME Sympos. - S.l., 1982. - P. 103 - 121.

53. Slack A.V. Application of flue gas desulfurization in the nonferrous metal industry // Sulfur dioxide control in pyrome- tallurgy: Proc. of AIME Sympos. - S.l., 1982. - P. 91 - 103.

54. DEVELOPMENT of Mitsubishi wet flue gas desulfurization System / Muramatsu K., Shimizu T., Shinoda N.; Tatani A. // Chem. Economy and Engineering Rev. - 1984. - Vol. 16. - P. 15 - 22.

55. ГЛАДКИЙ А.В., ГОВОРОВ В.В., ТОРОЧЕШНИКОВ Н.С. Усовершен- ствование известнякового метода очистки газов от двуокиси серы 33 // Хим. пром-сть. - 1980. - № 7. - С. 416.

56. ГУТМАН А.И., МАКАРЕНКО В.К., КОГАН Б.И. Разработка норм водопотребления и водоотведения на предприятиях оловянной подот- расли // Тр. / Гос. н.-и. и проект. ин-та по обогащению руд цв. металлов "Казаханобр". - Алма-Ата, 1982. - № 25. - С. 54 - 58.

57. МЕЙНК Ф., ГТООФ Г., КОЛЬШУТТЕР Г. Очистка промышленных сточных вод. - Л.: Гостоптехиздат, 1963. - 646 с.

58. КАНАЕВ А., МЕТЕЛЕВ В. Опасно: сточные воды // Рыбовод- ство и рыболовство. - 1968. - № 5. - С. 16 - 19.

59. ПЕТРУ Р. Промышленные сточные воды. - М.: Гос. сан. инспекция, 1965. - 334 с.

60. ГРУШКО Я.М. Вредные неорганические соединения в про-

мышленных сточных водах. - Л.: Химия, 1979. - 160 с.

61. ПРАВИЛА охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. - М., 1975. - 38 с.

62. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ перечень предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов санитарно-бытового водопользования, № 2263-80 от 28.10.80. - М., 1981. - 16 с.

63. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ перечень предельно допустимых концентраций вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов к приложению № 3 "Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами", утвержденных 16.05.75 г., № 30-I-II от 17.12.76. - М., 1971. - 4 с.

64. ПРЕДЕЛЬНО допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде / Гос. ин-т прикл. химии (ГИПХ). - Л.: Химия, 1972. - 376 с.

65. ПРАВИЛА приемки производственных сточных вод в городскую канализацию г. Новосибирска / Утв. реш. исполкома Новосиб. Совета нар. депутатов от 7 дек. 1987 г., № 541. - Новосибирск, 1987. - 13 с.

66. ИССЛЕДОВАНИЕ причин и поиск путей снижения содержания ионов тяжелых металлов и мышьяка в сточных водах производственно-бытовой канализации завода "Рязцветмет": Отчет / ЦНИИОлово; Рук. работы Порядина Г.В. - 13.84.0902, этап. 5. - Новосибирск, 1986. - 70 с.

67. РЕКОМЕНДАЦИИ по технологическому регламенту для разработки ТЭР развития завода "Рязцветмет". Очистка сточных вод завода "Рязцветмет": ЦНИИОлово; Рук. работы Гладышева А.И. - 13.86.0901, этап 20.2. - Новосибирск, 1988. - 150 с.

68. WEIGEL H., ZETZSCHE D. Verfahren und Betriebsergebnisse der neuen ENAF - Zinnhütte in Vinto (Bolivien) // Erzmetall. - 1974. - Bd. 27, N 6. - S. 257 - 266.

69. RONG X., HUANG W., WANG K. Advances in tin smelting in Yunnan tin corporation China // Conf. "Mineral processing and extractive metallurgy". Kunming (China). - London, 1984. - P. 509 - 533 520.

70. Gnan X. Comprehensive recovery of tin and associated metals from tin tailings in the Gegin area, China, by a combined beneficiation and metallurgical route // Int. Conf. "Mineral processing and extractive metallurgy". Kunming, China. - London, 1984. - P. 581 - 587.

71. МИЛОВАНОВ Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1971. - 384 с.

72. КОГАН Б.И. Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. - М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1975. - 38 с.
73. ОЧИСТКА и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии / Баймаханов М.Т., Лебедев К.Б., Антонов В.Н., Озеров А.И. - М.: Металлургия, 1983. - 192 с.
74. CARBIN Y.F. Tin // Bull. Bur. Mines U.S. Dep. Inter. - 1980. - N 671. - P. 947 - 959.
75. КОГАН Б.И. Исследование и разработка процессов очистки сточных вод и извлечение из них ценных компонентов (на примере производства олова): Дис. ... канд. техн. наук. - Новосибирск, 1972. - 180 с.
76. ОЧИСТКА сточных вод коагуляцией. Водооборот, очистка промышленных сточных вод и эксплуатация хвостохранилищ / Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С. и др. // Тр. / Гос. н.-и. и проект. ин-т по обогащ. руд. цв. металлов "Казмеханобр." - Алма-Ата, 1983. - № 26. - С. 76 - 86.
77. А.С. 535223 (СССР) / Селицкий Г.А., Антропов Н.П., Казакова Т.С. // Открытия. Изобретения. - 1976. - № 42. - С. 47.
78. АСЛАНОВ Н.М. Способ выделения мышьяка из растворов // Проблемы мышьяка в производстве цветных металлов и методы его удаления и обезвреживания. - М., 1976. - С. 71 - 72.
79. ЯКОВЛЕВ С.В., КРАСНОБОРОДЬКО И.Г., РОГОВ В.М. Технология электрохимической очистки воды. - Л.: Стройиздат, 1987. - 312 с.
80. МОКРАЯ очистка обжиговых газов оловянного производства с системой оборотного водоснабжения / Коган Б.И., Терещенин А.Н., Зюзьков Е.И. и др. // Цв. металлы. - 1984. - № 10. - С. 38 - 40.
81. МЕТОДЫ очистки сточных вод от мышьяка / Передерий О.Г., Любимов А.С., Пустовалов Н.Н. и др. - М.: Цветметинформация, 1977. - 39 с.
82. СЕДОВА В.А., КОГАН Б.И. Способы очистки сточных вод и технологических растворов от мышьяка. - М., ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1977. - 51 с.
83. АЛЕКСЕВРОВ Р.А., АХУНДОВА З.А. Выделение мышьяка и ртути из минерального сырья и промышленных сточных вод: Информ. обзор. - Баку: Ин-т неорган. и физ. химии АН АзССР, 1986. - 92 с.
84. А.с. 859321 (СССР) / Коган Б.И., Седова В.А., Аблисова И.Г. // Открытия. Изобретения. - 1981. - № 32. - С. 108.
85. ВЫВОД и обезвреживание мышьяка в технологических процессах: Аналит обзор пат. лит. за 1965 - 1975 гг. / Макарова Л.С., Тюле-

нева Л.И. и др. - М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1977. - 54 с.

86. ПАТ. Япония № 51-37628, опубл. 16.10.76 г.

87. ГЕРТМАН Е.М., ИВАКИН А.А., КОГАН Б.И. Промышленные испытания сульфидного способа очистки от мышьяка сточных вод мокрой газоочистки на Новосибирском оловокомбинате // Переработка оловянных руд и концентратов. - Новосибирск, 1983. - С. 74 - 81.

88. САЛИН А.А., МОКИНА Е.П., МОИСЕЕВА О.В. Очистка промывной кислоты от мышьяка с помощью сульфидов // Тр. / Гос. н.-и. и проект.-ин-т по обогащ. руд цв. металлов "Казмаханобр". - Алма-Ата, 1973. - № 11. - С. 27 - 30.

89. А.с. 444406 (СССР) / Николаев А.В., Чучалин Л.К., Тюленева Л.И. и др. // Открытия. Изобретения. - 1977. - № 23. - С. 94.

90. СОРБЦИЯ мышьяка из водных растворов сернистым железом / Григорьев Ю.О., Тюрин Н.Г., Передерий О.Г. и др. // Цв. металлы. - 1975. - № 11. - С. 82 - 83.

91. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ и экономические предпосылки организации малоотходной и безотходной технологии переработки комплексного оловосодержащего сырья / Коган Б.И., Котляров В.Г., Лебедев И.С., Сутурин С.Н.; Семинар по малоотходной технологии. Ташкент (СССР), 15 - 19 окт. 1984 г., ООН. Экон. комис. - для Европы. - Женева, 1984. - 6 с.

92. ВОПРОСЫ организации малоотходной и безотходной технологии переработки комплексного оловосодержащего сырья / Котляров В.Г., Лебедев И.С., Коган Б.И., Сутурин С.Н. // Обогащение и металлургия олова. - Новосибирск, 1984. - С. 3 - 10.

93. ВРЕМЕННЫЙ классификатор токсичных промышленных отходов и Методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов № 4286-87. - М.: ГКНТ СССР, 1987. - 24 с.

94. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию / Госстрой СССР. - М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1985. - 16 с.

Сведения об авторах

Теребенин Аркадий Николаевич, канд. техн. наук,
зав. сектором ЦНИИОлово

Коган Борис Ильич, канд. техн. наук, зав.
лабораторией ЦНИИОлово

Бунимович Григорий Абрамович, канд. хим. наук,
старший научный сотрудник
Институт катализа СО АН СССР

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.	3
1. ОЛОВСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ.	5
2. ОСНОВНЫЕ ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОЛОВА.	12
3. РАЗМЕЩЕНИЕ ЦЕНТРОВ ВЫПЛАВКИ ОЛОВА	16
4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОЛОВА.	17
4.1. Основные технологические процессы в производстве олова.	17
4.2. Технология производства олова в СССР. .	19
4.3. Технология зарубежных оловянных заводов	24
4.4. Перспективные технологические процессы. .	33
5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОЛОВА И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ	35
5.1. Очистка газов оловянного производства от аэрозолей.	36
5.2. Методы очистки газов от сернистого ангидрида.	51
6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОДСТВА. .	66
6.1. Водное хозяйство оловянных заводов.	66
6.2. Методы очистки сточных вод оловянных заводов.	77
6.3. Методы очистки оборотных растворов систем мокрого пылеулавливания.	85

7. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТВЕР- ДЫМИ ОТХОДАМИ ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОД- СТВА.	89
8. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ГАЗООБ- РАЗНЫХ, ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ОБ- РАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ОЛОВА.	93
ВЫВОДЫ.	96
ЛИТЕРАТУРА.	98
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.	105

Теребенин А.Н., Коган Б.И., Бунимович Г.А.

Производство олова и методы обезвреживания газооб-
разных, жидких и твердых отходов.

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев.

Подписано в печать 12.06.90 МН 10740

формат 60 х 84/16 Бумага писчая.

Ротапринт. Усл. печ. л. 6, 7. Уч. - изд. л. 5, 8.

Тираж 300 экз. Заказ 1231 Цена 2 р. 80 к.

ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск,

ул. Восход, 15

Типография ГПНТБ СО АН СССР.

Новосибирск, пр. К. Маркса, 2