**ОРГАНИЗАЦИЯ
ОБЪЕДИНЕННЫХ
НАЦИЙ**

MC

UNEP/MC/COP.1/7

Distr.: General
12 April 2017

Russian
Original: English

**Программа Организации
Объединенных Наций по
окружающей среде**

Конференция Сторон Минаматской конвенции о ртути
Первое совещание
Женева, 24–29 сентября 2017 года
Пункт 5 a) iii) предварительной повестки дня*

Вопросы для принятия мер Конференцией Сторон на ее первом совещании: вопросы, оговоренные в Конвенции: руководящие принципы, упомянутые в пунктах 8 a) и 8 b) статьи 8

Руководящие принципы в отношении выбросов ртути (статья 8), упомянутые в пунктах 8 а) и 8 b)

Записка секретариата

1. В пункте 8 статьи 8 «Выбросы» Минаматской конвенции о ртути предусмотрено, что Конференция Сторон на своем первом совещании принимает руководящие принципы в отношении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности с учетом любых различий между новыми и существующими источниками, а также необходимости сведения к минимуму последствий межсредовых загрязнений; и поддержки Сторон при осуществлении мер, предусмотренных в пункте 5, в частности, при определении целевых показателей и установлении предельных значений выбросов.

2. На своей седьмой сессии Межправительственный комитет для ведения переговоров по подготовке имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути рассмотрел проект руководящих принципов, подготовленный группой технических экспертов и представленный Комитету в виде доклада группы технических экспертов по разработке руководящих принципов, требуемых в соответствии со статьей 8 Конвенции (UNEP(DTIE)/Hg/INC.7/6, UNEP(DTIE)/Hg/INC.7/6/Add.1 и UNEP(DTIE)/Hg/INC.7/6/Add.2). Было решено, что проект руководящих принципов, изложенный в документе UNEP(DTIE)/Hg/INC.7/6.Add.1, в редакции с поправками, содержащейся в приложении III к докладу Межправительственного комитета для ведения переговоров по подготовке имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути о работе его седьмой сессии (UNEP(DTIE)/Hg/INC.7/22/Rev.1), и проект руководящих принципов оказания Сторонам поддержки при осуществлении изложенных в пункте 5 статьи 8 мер, в частности, при определении целевых показателей и установлении предельных значений выбросов (UNEP(DTIE)/Hg/INC.7/6/Add.2), будут представлены Конференции Сторон для принятия на ее первом совещании. Проект решения о принятии руководящих принципов приводится в приложении I к настоящей записке; руководящие принципы в отношении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности приводятся в приложении II; а руководящие принципы по осуществлению изложенных в пункте 5 статьи 8 мер приводятся в приложении III[1].

---

* UNEP/MC/COP.1/1.

[1] Руководящие принципы, изложенные в данных приложениях, воспроизведены без официального редактирования.

Предлагаемые меры для принятия Конференцией Сторон

3. Конференция Сторон, возможно, пожелает официально принять руководящие принципы в связи с пунктом 8 статьи 8, предложенные Межправительственным комитетом для ведения переговоров.

Приложение I

Проект решения МК-1/[XX]: Руководящие принципы в отношении выбросов ртути

Конференция Сторон,

признавая важное значения контроля за выбросами ртути в деле достижения цели Конвенции,

постановляет принять руководящие принципы в соответствии со статьей 8, и в частности ее пунктами 8 a) и b), в отношении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности с учетом любых различий между новыми и существующими источниками, а также необходимости сведения к минимуму последствий межсредовых загрязнений, а также в отношении поддержки Сторон при осуществлении мер, предусмотренных в пункте 5, в частности, при определении целевых показателей и установлении предельных значений выбросов, предложенные Межправительственным комитетом для ведения переговоров.

Приложение II

Проект руководящих принципов в отношении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности с учетом любых различий между новыми и существующими источниками, а также необходимости сведения к минимуму последствий межсредовых загрязнений

Глава I

Введение

Содержание

1. Введение

1.1 Цель документа

В настоящем документе представлены руководящие принципы, связанные с наилучшими имеющимися методами (НИМ) и наилучшими видами природоохранной деятельности (НПД), в целях оказания Сторонам помощи в выполнении их обязательств в рамках статьи 8 Минаматской конвенции о ртути (здесь и далее - «Конвенция»), которая касается контроля и, где это осуществимо, сокращения выбросов ртути и ртутных соединений в атмосферу из точечных источников, относящихся к категориям источников, перечисленным в приложении D к Конвенции. Настоящие руководящие принципы были подготовлены и утверждены в соответствии с требованиями статьи 8: ими не устанавливаются обязательные требования и они не являются попыткой расширить или сократить обязательства Сторон, вытекающие из статьи 8. В пункте 10 статьи 8 требуется, чтобы Стороны принимали руководящие принципы во внимание, а также требуется, чтобы Конференция Сторон на постоянной основе проводила обзор и при необходимости обновляла их с целью учета обстоятельств, которые в настоящее время не в полном объеме охватываются руководящими принципами.

При определении НИМ каждая Сторона будет учитывать свои национальные особенности в соответствии с определением НИМ, изложенным в пункте 2 b) статьи 2, в котором прямо говорится об учете экономических и технических обстоятельств в данной Стороне или на данном объекте на ее территории. Признается, что некоторые из мер контроля, описанных в данных руководящих принципах, могут быть не доступны всем Сторонам в силу технических или экономических причин. Финансовая поддержка, создание потенциала, передача технологии и техническое содействие обеспечиваются согласно положениям статей 13 и 14 Конвенции.

1.2 Структура руководящих принципов

Руководящие принципы состоят из семи глав. В настоящей вводной главе содержится общая информация о трудностях, связанных с ртутью, а также о положениях Конвенции, в частности касающихся выбросов ртути в атмосферу. Кроме того, представлена межсекторальная информация, включая соображения, используемые при выборе НИМ и НПД.

В главе 2 содержится общая информация о стандартных методах контроля за выбросами, которые обычно применяются ко всем категориям источников, подпадающих под действие статьи 8; а в главе 3 представлена информация об общих элементах мониторинга атмосферных выбросов ртути из этих источников.

В главах 4, 5, 6 и 7 рассказывается о категориях источников, перечисленных в приложении D. Каждая категория источников рассматривается в отдельной главе, но руководящие принципы, касающиеся угольных электростанций и угольных промышленных котлоагрегатов представлены в одной главе, так как связанные с ними процессы и применимые меры контроля обладают значительным сходством.

Добавление A содержит информацию о некоторых технологиях, которые были сочтены недостаточно зрелыми для включения в основной текст руководящих принципов, но которые могут представлять интерес в будущем.

Дополнительная информация в форме анализа конкретных ситуаций также представлена в отдельном документе, хотя такой анализ не входит в официальные руководящие принципы.

1.3 Химические формы ртути

Ртуть - это химический элемент, который встречается в различных химических формах. Конвенция касается как элементарной ртути, так и соединений ртути, но только в том случае, когда речь идет об антропогенных выбросах или высвобождениях ртути и ее соединений[2]. Неорганические ртутные соединения включают в себя, в частности, оксиды, сульфиды и хлориды. В настоящих руководящих принципах под «ртутью» понимается как элементарная ртуть, так и ртутные соединения, если в контексте явным образом не указано, что имеется в виду конкретная форма ртути. Это соответствует охвату статьи 8 о выбросах, которая касается контроля и, где это осуществимо, сокращения выбросов ртути и ртутных соединений, обычно обозначаемых как «суммарный объем ртути».

Химическая форма выбросов ртути, относящихся к категориям, которые указаны в приложении D, различается в зависимости от типа источника и других факторов. Чаще всего в антропогенных выбросах в атмосферу встречается газообразная элементарная ртуть (UNEP, 2013). В остальных выбросах присутствует газообразная окисленная ртуть или ртуть, связанная с выбрасываемыми частицами. Эти формы отличаются более коротким сроком существования в атмосфере по сравнению с газообразной элементарной ртутью и быстрее оседают в земле или водных массивах после высвобождения (UNEP, Global Mercury Assessment,

---

[2] См. статьи 1 и 2 Конвенции.

2003). В атмосфере элементарная ртуть в результате трансформации может превращаться в окисленную ртуть, которая осаждается быстрее.

Ртуть также встречается в органических соединениях, например, в виде метилртути и диэтилртути, которые являются наиболее токсичными формами. В выбросах из источников, указанных в статье 8 Конвенции, не содержатся органические соединения ртути, но после осаждения элементарная или оксидированная ртуть может при определенных обстоятельствах быть преобразована бактериями, присутствующими в окружающей среде, в органические соединения.

1.4 Почему выбросы ртути являются причиной для беспокойства?

Было признано, что ртуть является химическим веществом, вызывающим обеспокоенность в глобальном масштабе вследствие ее переноса в атмосфере на большие расстояния, стойкости в окружающей среде, способности к биоаккумуляции в экосистемах, а также вследствие обусловленных ее воздействием значительных негативных последствий для здоровья человека и окружающей среды[3].

В высокой концентрации ртуть токсична для центральной и периферийной нервной системы как в элементарной, так и в органической форме; вдыхание паров ртути может оказывать негативное воздействие на нервную, пищеварительную и иммунную системы, работу легких и почек. Даже в низкой концентрации органические соединения ртути могут негативно влиять на развитие органов плода, в частности, на формирование нервной системы. Кроме того, ртуть широко распространена во многих экосистемах: повышенные уровни содержания ртути зафиксированы в организмах многих видов пресноводной и морской рыбы по всему миру. Ртуть способна к биоаккумуляции, и поэтому ее высокие концентрации обнаруживаются в организмах, находящихся на высших ступенях пищевой цепи[4]. Человек подвергается воздействию ртути в основном из-за поедания рыбы.

Наиболее значительные антропогенные выбросы ртути в мире — это выбросы в воздух, но ртуть также попадает из различных источников непосредственно в воду и почву. После попадания в окружающую среду ртуть не разрушается, а циркулирует в различных формах между воздухом, водой, отложениями, почвой и биотой. Выбросы и высвобождения практически из любых местных источников увеличивают глобальный объем ртути, который мобилизуется, откладывается в земле и воде, а затем ремобилизуется. Речные и океанические течения также служат способом переноса на большие расстояния. Подвергаться негативному воздействию могут даже те страны, где объем высвобождений ртути минимален, и области, расположенные в отдалении от районов промышленной деятельности. Например, высокие уровни концентрации ртути наблюдаются в Арктике[5] в отдалении от источников существенных высвобождений.

Предполагается, что принятие мер по контролю за выбросами ртути или их сокращению может дать очевидные преимущества с точки зрения здоровья человека и состояния окружающей среды. Эти преимущества имеют экономическую ценность. В некоторых странах и регионах были проведены количественные оценки масштаба этих преимуществ[6], однако крайне сложно провести глобальную оценку ценности таких преимуществ в финансовом выражении. Тем не менее, скорее всего, она весьма существенна.

Однако принятие мер по контролю за выбросом ртути потребует определенных расходов. Это могут быть либо капитальные затраты на установку технологий, необходимых для контроля, либо повышение затрат на обеспечение функционирования и техническое обслуживание существующего оборудования, либо и то, и другое. В главах, посвященных отдельным категориям источников, приводятся примеры таких затрат для конкретного оборудования, если доступна соответствующая надежная информация. Однако конкретный объем расходов, судя по всему, зависит от состояния того или иного объекта, т. е. приводимые цифры следует воспринимать только как примерное указание на вероятный масштаб затрат. В каждом отдельном случае потребуется собирать информацию для того или иного объекта. Признается, что такие расходы в целом будет нести оператор конкретного объекта, тогда как преимущества, описанные выше, получит общество в целом.

1.5 Источники выбросов ртути, охваченные в настоящих руководящих принципах

Конвенция касается только антропогенных выбросов и высвобождений ртути (естественные источники, такие как вулканы, не входят в сферу ее действия), а в статье 8 речь идет о пяти конкретных категориях источников, которые перечислены в приложении D к Конвенции. Изначальный список включает в себя угольные электростанции, угольные промышленные котлоагрегаты, плавильные и прокаливающие процессы,

---

[3] Например, см. преамбулу к Конвенции.

[4] Более подробная информация о влиянии ртути на здоровье размещена по адресу http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en.

[5] UNEP (2013) Global Mercury Assessment.

[6] Например, K. Sundseth, J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, M. Belhaj and S. Astrom. (2010). Economic benefits from decreased mercury emissions: Projections for 2020. *Journal of Cleaner Production*. 18: 386–394.

применяемые при производстве цветных металлов[7], установки для сжигания отходов и установки для производства цементного клинкера. В главах 4, 5, 6 и 7 эти процессы описаны подробно. Ртуть может выбрасываться из этих источников, если она присутствует в топливе или сырье, используемом в соответствующих процессах, или в отходах, сжигаемых в установках для сжигания отходов.

У выбросов в атмосферу есть и другие источники, не перечисленные в приложении D, такие как кустарная и мелкомасштабная золотодобыча, которая, вероятно, является самым крупным источником выбросов, и другие промышленные процессы, в которых используется ртуть, например в качестве катализатора. Этим источникам посвящены другие статьи Конвенции, и настоящие руководящие принципы их не охватывают.

В Глобальной оценке ртути (UNEP, 2013) представлены оценки объемов антропогенных выбросов ртути в атмосферу. Однако категории, использующиеся в этой оценке, не полностью совпадают с категориями приложения D.

1.6 Соответствующие положения Минаматской конвенции

Эта Конвенция касается всех аспектов жизненного цикла антропогенной ртути, и ее положения следует оценивать в совокупности.

В Конвенции содержатся положения об источниках предложения ртути и торговле ею; о продуктах с добавлением ртути и производственных процессах, в которых применяется ртуть; о кустарной и мелкомасштабной золотодобыче; о выбросах и высвобождениях; об экологически безопасном временном хранении ртути; о ртутных отходах и о загрязненных участках. Есть также положения о мониторинге, кадастрах, предоставлении сторонами отчетности, обмене информацией, информировании, повышении осведомленности и просвещении общественности, о научных исследованиях, разработках и мониторинге и о медико-санитарных аспектах. Есть также положения о финансовых ресурсах и создании потенциала, техническом содействии и передаче технологий.

В статье 2 Конвенции представлены следующие определения ртути и ртутных соединений, а также наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности.

> «b) «наилучшие имеющиеся методы» означает наиболее эффективные методы предотвращения и, если это не представляется практически возможным, сокращения выбросов и высвобождений ртути в атмосферу, в воды и на землю и их воздействия на окружающую среду в целом с учетом экономических и технических обстоятельств в данной Стороне или на данном объекте на ее территории. В этом контексте:
>
> > «наилучшие» означают наиболее эффективные для достижения высокого общего уровня охраны окружающей среды в целом;
> >
> > «имеющиеся» означает в отношении данной Стороны и данного объекта на ее территории методы, разработанные в таких масштабах, которые позволяют применять их в соответствующем секторе промышленности на экономически и технически осуществимых условиях с учетом затрат и выгод, независимо от того, используются ли и разрабатываются ли такие методы в пределах территории рассматриваемой Стороны, при условии, что они доступны для оператора объекта, как это определено данной Стороной;
> >
> > «методы» означает применяемые технологии, оперативные методы работы и способы проектирования, сооружения, обслуживания и функционирования установок и вывода их из эксплуатации;
>
> c) «наилучшие виды природоохранной деятельности» означает применение наиболее целесообразного сочетания мер и стратегий экологического контроля;
>
> d) «ртуть» означает элементарную ртуть (Hg(0), КАС № 7439-97-6);
>
> e) «ртутные соединения» означает любое вещество, состоящее из атомов ртути и еще одного или более чем одного атома других химических элементов, которые могут быть разделены на различные компоненты только с помощью химических реакций»;

Пункты 1–6 статьи 8 Конвенции и приложение D к ней представлены ниже.

---

[7] Для целей настоящей работы под «цветными металлами» подразумеваются свинец, цинк, медь и производимое промышленным способом золото.

Статья 8

Выбросы

Настоящая статья касается контроля и, где это осуществимо, сокращения выбросов ртути и ртутных соединений, обычно обозначаемых как «суммарный объем ртути», в атмосферу с помощью мер контроля выбросов из точечных источников, относящихся к категориям источников, перечисленным в приложении D.

Для целей настоящей статьи:

a) «выбросы» означает выбросы ртути или ртутных соединений в атмосферу;

b) «соответствующий источник» означает источник, относящийся к одной из категорий источников, перечисленных в приложении D. Стороной, по ее выбору, могут быть установлены критерии для определения источников, относящихся к категории источников, перечисленных в приложении D, если эти критерии по любой категории распространяются по крайней мере на 75 процентов выбросов для этой категории;

c) «новый источник» означает любой соответствующий источник в одной из категорий, перечисленных в приложении D, строительство или существенная модификация которого начинается не ранее чем через один год после даты:

- i) вступления в силу настоящей Конвенции для соответствующей Стороны; или
- ii) вступления в силу для соответствующей Стороны поправки к приложению D, если действие положений настоящей Конвенции начинает распространяться на источник лишь в силу этой поправки;

d) «существенная модификация» означает изменение соответствующего источника, приводящее к значительному увеличению выбросов, за исключением любого изменения объема выбросов в результате извлечения побочного продукта. Вопрос о том, является ли модификация существенной, решает сама Сторона;

e) «существующий источник» означает любой соответствующий источник, который не является новым источником;

f) «предельное значение выбросов» означает предел в отношении концентрации, массы или интенсивности выбросов ртути или ртутных соединений из точечного источника выбросов, обычно обозначаемых как «суммарный объем ртути».

Сторона, располагающая соответствующими источниками, принимает меры по контролю выбросов и может подготовить национальный план с изложением мер, которые будут приниматься для контроля выбросов, и ожидаемых ею целевых показателей, целей и результатов. Любой план представляется Конференции Сторон в течение четырех лет после даты вступления в силу Конвенции для этой Стороны. Если Сторона разрабатывает план осуществления в соответствии со статьей 20, то она может включить в него план, подготовленный в соответствии с настоящим пунктом.

Применительно к своим новым источникам каждая Сторона требует использования наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для контроля и, где это выполнимо, сокращения выбросов, как только это становится осуществимым, но не позднее чем через пять лет после даты вступления в силу Конвенции для этой Стороны. Стороной могут использоваться показатели предельных значений выбросов, которые согласуются с применением наилучших имеющихся методов.

В отношении своих существующих источников каждая Сторона включает в любой национальный план и осуществляет одну или более из следующих мер с учетом ее национальной ситуации, экономической и технической обоснованности, а также финансовой доступности этих мер, как только это становится осуществимым, но не позднее чем через десять лет после даты вступления для нее в силу Конвенции:

a) установление количественных целевых показателей для контроля и, там, где это практически возможно, сокращения выбросов из соответствующих источников;

b) установление предельных значений выбросов для контроля и, там, где это практически возможно, сокращения выбросов из соответствующих источников;

c) использование наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для контроля выбросов из соответствующих источников;

d) осуществление стратегии контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей, которая обеспечит сопутствующие выгоды для контроля выбросов ртути;

e) принятие альтернативных мер по сокращению выбросов из соответствующих источников.

Стороны могут применять либо одинаковые меры ко всем соответствующим существующим источникам, либо разные меры в отношении разных категорий источников. Целью этих мер, принимаемых Стороной, должно быть достижение разумного прогресса в сокращении со временем выбросов ртути.

Приложение D

Перечень точечных источников выбросов в атмосферу ртути и ртутных соединений

Категория точечного источника:

угольные электростанции;

угольные промышленные котлоагрегаты;

плавильные и прокаливающие процессы, применяемые при производстве цветных металлов[1/];

установки для сжигания отходов;

установки для производства цементного клинкера.

[1/] Для целей настоящего приложения под «цветными металлами» подразумеваются свинец, цинк, медь и производимое промышленным способом золото.

1.7 Факторы, которые необходимо учитывать при выборе и реализации НИМ

Определение «наилучших имеющихся методов», содержащееся в статье 2 Конвенции и приведенное в разделе 1.6 выше, является основой для решения Стороной вопроса о том, какие НИМ подходят для того или иного объекта на ее территории.

Использование НИМ для контроля и, где это целесообразно, для сокращения выбросов требуется в отношении новых источников, которые определены в пункте 2 c) статьи 8; кроме того, это одна из нескольких мер, которую может принять Сторона в отношении существующих источников, определенных в пункте 2 e) статьи 8. Сторона может применять либо одинаковые меры ко всем соответствующим существующим источникам, либо разные меры в отношении разных категорий источников. Задача настоящего раздела состоит в том, чтобы помочь Сторонам в выборе и осуществлении НИМ.

Предполагается, что процесс выбора и реализации НИМ может включать в себя следующие шаги общего характера.

- Шаг 1: сбор информации об источнике или о категории источников. Этот этап может включать в себя сбор информации о процессах, исходных материалах, сырье или топливе, а также о фактическом или предполагаемом уровне активности, включая производительность, не ограничиваясь такой информацией. Прочая необходимая информация может включать в себя предполагаемый срок службы объекта (что может быть особенно актуально, если речь идет о существующем объекте), а также любые требования или планы в области контроля за другими загрязняющими веществами.
- Шаг 2: определить полный спектр методов контроля за выбросами и их комбинаций, которые актуальны для рассматриваемого источника, включая методы, описанные в главах настоящих руководящих принципов, которые посвящены как общим методам, так и конкретным категориям источников.
- Шаг 3: из их числа выделить технически целесообразные варианты контроля, учитывая то, какие методы применимы к соответствующему типу объектов в рамках сектора, а также любые физические ограничения, которые могут повлиять на выбор того или иного метода.
- Шаг 4: из их числа выбрать те методы контроля, которые наиболее эффективны для контроля и (если целесообразно) для сокращения выбросов ртути с учетом их эффективности, указанной в настоящих руководящих принципах, и необходимость достижения более высокого общего уровня охраны здоровья человека и окружающей среды в целом.
- Шаг 5: определить, какие из этих вариантов могут применяться в экономически и технически осуществимых условиях с учетом затрат и выгод и доступны ли они для оператора объекта, как

это определено соответствующей Стороной. Следует учитывать, что выбранные варианты могут различаться для новых и существующих объектов. Следует также помнить о необходимости разумного технического обслуживания и эксплуатационного контроля за применением методов в целях поддержания достигнутых показателей эффективности с течением времени.

1.8 Уровни эффективности

В главах, посвященных отдельным категориям источников, содержится информация об уровнях эффективности, достигнутых на объектах, где применяются методы контроля, описанные в этих главах, если такая информация доступна. Такую информацию не следует считать рекомендацией относительно предельных значений выбросов (ПЗВ). Определение «предельного значения выбросов» дается в пункте 2 f) статьи 8, и в нем говорится, что это «предел в отношении концентрации, массы или интенсивности выбросов ртути или ртутных соединений из точечного источника выбросов, обычно обозначаемых как «суммарный объем ртути»»; в пункте 4 этой статьи предусмотрено, что Сторона может контролировать и, где это выполнимо, сокращать выбросы из новых источников посредством установления ПЗВ, соответствующих применению НИМ. В пункте 5 этой статьи ПЗВ включены в перечень мер, из числа которых Стороны могут выбрать одну или несколько мер для применения в отношении существующих источников. Если Сторона принимает решение об использовании ПЗВ, то ей следует принять во внимание аналогичные факторы в дополнение к тем, которые описаны в предыдущем разделе в том, что касается выбора и реализации НИМ.

Стороны могут воспользоваться принципами определения целевых показателей и установлении ПЗВ для существующих источников в соответствии с Конвенцией, которые приводятся в отдельном документе под названием «Руководство для поддержки Сторон при осуществлении мер, предусмотренных в пункте 5, в частности, при определении целевых показателей и установлении предельных значений выбросов» (по состоянию на сентябрь 2015 года он находится на этапе подготовки).

1.9 Наилучшие виды природоохранной деятельности

В Конвенции «наилучшие виды природоохранной деятельности» определяются как «применение наиболее целесообразного сочетания мер и стратегий экологического контроля».

Надлежащее техническое обслуживание объектов и измерительного оборудования важно для эффективного применения методов контроля и мониторинга. Ключевую роль в обеспечении надлежащего функционирования играют хорошо подготовленные операторы, осознающие необходимость обращать внимание на процессы. Тщательное планирование и приверженность проводимой работе на всех уровнях организации, которая обеспечивает функционирование объекта, также могут помочь обеспечить его деятельность, наряду с административными мерами контроля и другими методами управления объектом.

Информация об НПД по каждой категории источников представлена в главах, посвященных таким категориям источников.

1.10 Межсредовое воздействие

Выбросы ртути из категорий источников, перечисленных в приложении D, могут быть проконтролированы или снижены с помощью методов, описанных в настоящем руководстве. Информация о межсредовом воздействии по каждой категории источников представлена в соответствующих главах. Удаляемая из дымовых газов ртуть появляется в других фракциях, например, в веществах твердой фазы, таких как летучая зола или зольная пыль, в веществах жидкой и смешанной твердо-жидкой фазы, таких как шлам. Поскольку в этих материалах концентрация ртути может быть выше, чем в сырье, следует принять меры по предупреждению возможного высвобождения ртути путем выщелачивания, перехода ртути и других контролируемых соединений, образующихся при удалении таких остатков, в другие среды, а также их использования в качестве компонентов в других процессах. При определении НИМ/НПД на национальном уровне регулирующим органам необходимо учитывать эти факторы. Могут применяться и другие статьи Конвенции, в частности, статья 11 «Ртутные отходы».

1.11 Методы одновременного ограничения выбросов загрязнителей

Существуют методы, которые позволяют контролировать выбросы ряда загрязнителей, таких как твердые частицы, органические загрязнители, SO_x, NO_x и тяжелые металлы, включая ртуть. Следует принимать во внимание преимущества методов одновременного ограничения выбросов загрязнителей с учетом побочного удаления ртути. При анализе этих методов следует также учитывать такие факторы, как КПД фильтрации ртути, возможность фильтрации других загрязнителей, а также любые потенциальные негативные последствия, как, например, снижение общей эффективности системы или межсредовое воздействие.

В пункте 5 статьи 8 в качестве одного из вариантов регулирования выбросов из существующих источников упомянуто использование стратегии одновременного контроля нескольких загрязнителей, обеспечивающего побочное удаление выбросов ртути.

1.12 Другие международные соглашения

Стороны Конвенции могут также быть участниками других соответствующих глобальных или региональных многосторонних природоохранных соглашений, которые, возможно, требуется учитывать наряду с Минаматской конвенцией.

Так, положения Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях охватывают большое число тех же категорий источников, которые указаны в приложении D к Минаматской конвенции, поэтому странам, являющимся Сторонами обеих конвенций, необходимо также учитывать любые соответствующие положения этой Конвенции[8].

Стороны Минаматской конвенции также могут быть Сторонами еще двух смежных соглашений: Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением и принятой в рамках Европейской экономической комиссии Организации Объединенных Наций Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния.

1.12.1 Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением

Базельская конвенция направлена на обеспечение охраны здоровья человека и окружающей среды от негативных последствий, обусловленных образованием, регулированием, трансграничной перевозкой и удалением опасных и других отходов.

В результате осуществления мер по контролю и сокращению выбросов ртути могут образовываться опасные отходы. Вопросы обращения с такими отходами охвачены в пункте 3 статьи 11 Минаматской конвенции, согласно которому Стороны должны регулировать ртутные отходы экологически безопасным образом с учетом обязательств и руководящих принципов в рамках Базельской конвенции, а Стороны Базельской конвенции должны обеспечивать неперемещение ртутных отходов через международные границы, кроме как для цели экологически безопасного удаления в соответствии с этой статьей и в соответствии с Базельской конвенцией. Технические руководящие принципы регулирования отходов, разработанные в соответствии с Базельской конвенцией, актуальны для регулирования шлама и других отходов, образующихся в результате улавливания ртути из соответствующих источников, и могут быть полезны для минимизации или предотвращения межсредового воздействия, которое может иметь место в силу неэффективного регулирования таких отходов[9].

1.12.2 Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния

Цель Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния состоит в том, чтобы ограничивать и, насколько это возможно, постепенно сокращать и предотвращать загрязнение воздуха, включая его трансграничное загрязнение на большие расстояния, вызываемое широким спектром загрязнителей. В 1998 году в Орхусе, Дания, в рамках Конвенции был принят Протокол по тяжелым металлам, который вступил в силу в 2003 году. Протокол касается трех металлов: кадмия, свинца и ртути. Категории стационарных источников, охваченные Протоколом, включают в себя соответствующие источники, перечисленные в приложении D к Минаматской конвенции.

Одно из базовых обязательств, принятых на себя Сторонами Протокола по тяжелым металлам, состоит в сокращении выбросов этих трех металлов ниже уровней 1990 года (или другого года между 1985 годом и 1995 годом). Протокол направлен на сокращение выбросов кадмия, свинца и ртути от промышленных источников (чугунная и сталелитейная промышленность, отрасль цветных металлов, производство цемента и стекла, производство щелочного хлора), процессов горения (производство электроэнергии, промышленные котлоагрегаты) и сжигания отходов. В протоколе устанавливаются жесткие предельные значения выбросов из стационарных источников и предлагаются НИМ для таких источников. В 2012 году в Протокол были внесены поправки, сделавшие его нормы более гибкими; это было сделано в целях содействия присоединению к нему новых Сторон, в частности стран Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии. В 2012 году был утвержден руководящий документ о НИМ ограничения выбросов тяжелых металлов из источников, относящихся к охватываемым Протоколом категориям.

---

[8] Подробное руководство по применению НИМ/НПД в целях выполнения требований этой конвенции опубликованы по адресу http://chm.pops.int/Implementation/BATandBEP/Overview/tabid/371/Default.aspx.

[9] Технические руководящие принципы доступны по адресу http://www.basel.int/Implementation/Publications/TechnicalGuidelines/tabid/2362/Default.aspx.

1.13 Глобальное партнерство ЮНЕП по ртути

Совет управляющих ЮНЕП призвал к развитию партнерств между правительствами и другими заинтересованными субъектами в качестве одного из способов сокращения рисков для здоровья человека и окружающей среды, обусловленных выбросами ртути и ее соединений в окружающую среду[10]. Общая цель образованного в результате Глобального партнерства - охрана здоровья людей и глобальной окружающей среды от выброса ртути и ее соединений путем сведения к минимуму и, где это практически осуществимо, полного прекращения глобальных антропогенных выбросов ртути в воздух, воду и на суше.

К настоящему моменту в рамках Партнерства было определено восемь первоочередных направлений деятельности (или областей партнерства), четыре из которых особенно актуальны для настоящего руководства: контроль за ртутью при сжигании угля; регулирование ртутных отходов; поставки и хранение ртути и сокращение использования ртути при производстве цемента.

При разработке настоящих руководящих принципов по НИМ/НПД был принят во внимание опыт, полученный в ходе взаимодействия в этих областях партнерств, а также соответствующие руководящие принципы, разработанные в рамках партнерства.

Более подробная информация размещена на сайте http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Mercury/GlobalMercuryPartnership/tabid/1253/Default.aspx.

---

[10] Решение 23/9 Совета управляющих ЮНЕП.

Глава II

Стандартные методы

Стандартные методы сокращения выбросов

В настоящей главе приводится общая информация о методах контроля, которые могут применяться ко всем перечисленным в приложении D категориям точечных источников. Дополнительная информация, касающаяся конкретных секторов, приводится в главах, посвященных данным секторам.

Чтобы учесть все возможные методы для рассматриваемого сектора, необходимо изучить как стандартные методы, описанные в настоящем разделе, так и специфические для каждого сектора методы, описанные в соответствующих разделах.

Выбросы ртути с твердыми частицами могут в той или иной степени улавливаться пылеуловителями. Бóльшая часть существующих методов пылеочистки широко применяется во всех секторах. Степень контроля ртути зависит от ее химического состояния и формы (например, окисленной или элементарной). Как правило, пылеуловители практически не фильтруют элементарную ртуть, однако КПД удаления ртути этими устройствами можно повысить путем окисления газообразной ртути. Чаще всего для пылеочистки используются рукавные фильтры и электростатические пылеосадители (ЭСП).

Стандартным методом направленного удаления ртути во всех секторах является использование активированного угля, который вдувается в поток дымового газа или находится в фильтрующем слое. Для повышения эффективности активированного угля могут использоваться окисляющие агенты (например, они могут подаваться в поток дымового газа или адсорбироваться на активированный уголь).

Тканевые фильтры

Основным принципом работы рукавных фильтров (тканевых фильтров, текстильных фильтров) является фильтрация газа с отделением частиц пыли. Это один из наиболее технически и экономически эффективных существующих способов пылеочистки, КПД которого даже в случае очень малых частиц может превышать 99,99 процента. Поступающие в фильтрующие устройства газы проходят через тканевые фильтры. В зависимости от свойств дымового газа для изготовления таких фильтров могут применяться различные материалы (например, тканый или валяный хлопок, синтетический или стекловолоконный материал).

Для повышения эффективности фильтрации пыли и продления срока службы устройства на фильтрующий материал часто наносят покрытие. Самым распространенным материалом является химически инертный известняк (карбонат кальция). Он образует так называемый фильтрационный кек, повышающий эффективность сбора пыли. Фильтрационный кек позволяет лучше улавливать мелкие частицы и защищает фильтрующий материал от влаги и аббразивного воздействия частиц. Если предварительное покрытие не нанесено на фильтрующий материал, то через рукавный фильтр могут просачиваться мелкие частицы, особенно на первых этапах, поскольку рукавный элемент фильтрует содержимое лишь частично, а мелкие частицы оседают в фильтрационном кеке.

Бóльшая часть газообразной ртути будет проходить через рукавный фильтр. Поэтому для повышения эффективности процесса необходимо в максимально возможной степени перевести ее в форму оксида, которая может связываться с частицами. Имеются различные способы повышения эффективности рукавных фильтров, например, их комбинация с подачей сухого или полусухого сорбента (в распылительной сушилке), а также дополнительная фильтрация и использование реагирующей поверхности при применении фильтрационного кека.

Электростатические пылеуловители

Электростатические пылеуловители (ЭСП) работают по принципу отделения частиц пыли от отводных газов с использованием электростатических сил. Нагруженные пылью газы двигаются через проход между коронирующим и осадительным электродом. Находящиеся в воздухе частицы, проходя через ионизированное поле между электродами, получают отрицательный заряд. Эти заряженные частицы притягиваются к заземленному или положительно заряженному электроду и остаются на нем. Осажденный на электродах материал удаляется путем встряхивания или вибрационного перемещения осадительных электродов (непрерывно или через заданные интервалы). Обычно чистка пылеуловителей может производиться без прерывания потока воздуха.

Основными факторами, определяющими эффективность электростатических пылеуловителей, являются электрическое сопротивление и распределение частиц по размерам. К числу прочих факторов воздействия относятся температура, мощность потока дымовых газов, влажность, наличие в потоке газа кондиционирующих агентов и увеличенная поверхность осаждения.

Мокрый ЭСП обрабатывает потоки воздуха, насыщенные паром (со 100-процентной относительной влажностью). Мокрые ЭСП широко используются для удаления из промышленных потоков технологического газа капель жидкости, например, паров серной кислоты. Кроме того, они часто используются при наличии в газах большого количества влаги, воспламеняющихся частиц или частиц, склонных к адгезии.

Мокрые скрубберы

Применяется два различных типа мокрых скрубберов: первый используется в основном для пылеочистки, а второй - для удаления газообразных кислотных соединений.

В мокрых скрубберах пылеочистки скрубберная жидкость (обычно вода) вступает в контакт с потоком газа, содержащим частицы пыли. Активный контакт потоков газа и жидкости позволяет довольно эффективно удалять пыль. Увлажнение приводит к агломерации тонкодисперсных частиц и способствует их сбору. Примерами таких скрубберов являются скрубберы «Вентури», скрубберы «Тейссен» или скрубберы с радиальным потоком. Эффективность удаления пыли этими устройствами может превышать 98 процентов, однако итоговая концентрация пыли относительно высока (более 5 мг/Nм^3).

Мокрые скрубберы, предназначенные главным образом для удаления газообразных кислотных соединений (часто это скрубберы с разбрызгивающим устройством), удаляют такие загрязнители, как SO_2, HCl и HF. Для поглощения этих соединений используются растворы. Часто они очищают газ, который уже был предварительно очищен от пыли.

«Очищенные» газы из обоих типов скрубберов обычно проходят через туманоосадитель для удаления из потока газа капель воды. Вода из скрубберной системы либо подвергается очистке и сбрасывается, либо повторно направляется в скруббер.

Поглощение элементарной ртути может быть активизировано путем добавления в скрубберный раствор соединений серы или активированного угля (Miller et al., 2014).

Еще одной мерой, которая часто принимается для удаления окисленной ртути из скрубберной жидкости, является осаждение. Соединения серы при их добавлении к скрубберной воде могут способствовать флокуляции в целях конвертирования растворимой ртути в нерастворимое соединение. Другим средством связывания ртути сразу после ее преобразования в жидкой фазе является добавление в скрубберную жидкость активированного угля (Bittig, 2014).

При наличии в скрубберной воде восстанавливающих соединений, таких как сульфиты, возможны повторные выбросы ртути. В этом случае ртуть может повторно преобразоваться в элементарную форму и выделяться в этой форме (Keiser, et al., 2014). Этого можно избежать, если обеспечить присутствие ионов, с которыми ртуть может реагировать с образованием таких соединений, как фторид, хлорид, бромид или иодид ртути.

Резюме сведений о пылеуловителях

В таблице 1 представлена информация о параметрах работы пылеулавливающих устройств.

Таблица 1
Эффективность пылеуловителей, выраженная в виде среднечасовых показателей концентрации пыли

	Показатели концентрации пыли после очистки (мг/м^3)
Тканевые фильтры	< 1 – 5
Тканевые фильтры мембранного типа	< 1
Сухие электростатические осадители	< 5 – 15
Мокрые электростатические осадители	< 1 – 5
Скрубберы высокой эффективности	< 20

Источник: Руководящий документ о наилучших имеющихся методах ограничения выбросов тяжелых металлов и их соединений из категорий источников, перечисленных в приложении II, к Протоколу по тяжелым металлам (ECE/EB.AIR/116, 2013)[11]

Сорбенты и окисляющие реагенты

Активированный уголь является эффективным сорбентом для улавливания ртути из дымовых газов. Активированный уголь может вдуваться в дымовой газ до пылеуловителей, рукавных фильтров или ЭСП, либо дымовой газ может быть направлен через слой активированного угля. Эффективность контроля ртути активированным углем зависит от температуры. В частности, способность конкретного сорбента к улавливанию или удалению ртути, как правило, увеличивается при понижении температуры дымовых газов. Температура дымовых газов в первую очередь определяется конструкцией установки и эксплуатационными

---

[11] Следует отметить, что пока не установлен объем кислорода, который используется для содействия данному объему разбавления, и требуется дальнейшее изучение этого вопроса.

факторами. В зависимости от характеристик установок, таких как компоненты дымовых газов и параметры уловителя пыли из газа, стандартный активированный уголь можно относительно эффективно использовать для удаления ртути при температуре ниже 175°C. Существуют специальные высокотемпературные сорбенты на основе активированного угля для улавливания ртути при температуре свыше 175°C (как правило, до 350°C).

Все виды активированного угля характеризуются горючестью, а при определенных условиях имеют склонность к самовоспламенению и взрыву. Опасность взрыва и возгорания определяется характеристиками горения и взрывными характеристиками тонко измельченного продукта, а также технологическими условиями и параметрами установки. Качественный активированный уголь с высокой степенью переработки позволяет снизить риск возгорания и взрыва по сравнению с низкокачественными сортами. Однако частично активированный уголь может представлять высокий риск и требовать специальной обработки. Адсорбенты требуют тщательного отбора и правильного обращения; в частности, может потребоваться противопожарное и противовзрывное оборудование (например, для недопущения низкоскоростных потоков воздуха в слое угля, предупреждения накопления больших объемов угля в рамках процесса путем непрерывного контролируемого сброса из бункеров во избежание возгорания, а также для надлежащей ликвидации разливов). Взрывоопасность можно снизить путем разбавления активированного угля инертным материалом. При добавлении активированного угля в потоки газа с малым количеством технологической пыли может оказаться оправданным смешивание такого угля с негорючими сорбентами (Licata et al., 2007; Derenne et al., 2008).

Улавливание ртути можно увеличить за счет добавления в дымовые газы окислителей (т.е. галогенов) или применения активированного угля, пропитанного галогенами или серой. Эти методы более подробно описаны в главах, посвященных конкретным секторам. Имеется потенциальный риск образования диоксинов и фуранов, в частности в побочных продуктах, например, в золе и шламе. Этот риск необходимо принимать во внимание.

Отходы активированного угля должны обрабатываться в соответствии со статьей 11 («Ртутные отходы») и любыми применимыми национальными правилами.

В таблице 2 показаны минимальные ожидаемые параметры методов на основе активированного угля в плане удаления ртути.

Таблица 2
Минимальные ожидаемые параметры методов на основе активированного угля в плане удаления ртути, выраженные в среднечасовых концентрациях ртути

	Содержание ртути после очистки (мг/м^3)
Угольный фильтр	< 0,01
Пропитанный серой угольный фильтр	< 0,01
Вдувание активированного угля + пылеотделитель	< 0,05
Вдувание бромированного активированного угля + пылеотделитель	0,001

Источник: Руководящий документ о наилучших имеющихся методах ограничения выбросов тяжелых металлов и их соединений из категорий источников, перечисленных в приложении II, к Протоколу по тяжелым металлам (ECE/EB.AIR/116, 2013)

Степень контроля ртути, указанная в таблице 2, сильно зависит от ее химического состояния и формы (например, окисленной или связанной с частицами), а также первоначальной концентрации. Применение этих мер зависит от конкретных процессов и наиболее актуально при высокой концентрации ртути в дымовых газах. Примеры уровней эффективности отдельных методов или их сочетаний приведены в отраслевых документах.

Глава III

Мониторинг

Мониторинг выбросов ртути

1 Введение

Мониторинг выбросов — это один из ключевых факторов, дающих Стороне возможность оценить действенность применяемых ею мер. В настоящей главе описаны распространенные методы мониторинга выбросов, вопросы применения которых может рассмотреть любая из Сторон. Кроме того, в других главах настоящего руководства рассматриваются методы мониторинга выбросов, которые касаются конкретных категорий точечных источников, указанных в приложении D. Статья 8 не предусматривает конкретных обязательств по мониторингу выбросов. Тем не менее, в пункте 6 этой статьи содержится требование о достижении в результате применения Стороной этих мер разумного прогресса в сокращении со временем выбросов ртути. Кроме того, согласно пункту 11 каждая Сторона должна предоставлять (в соответствии со статьей 21) доклады об эффективности принятых ею мер по ограничению и, если это осуществимо, сокращению выбросов ртути и соединений ртути из точечных источников, относящихся к тем категориям, которые указаны в приложении D.

Подготовка руководящих принципов осуществлялась с учетом соответствующего опыта, накопленного на национальном и региональном уровнях. В ряде случаев в целях информации приводится справочная литература. Эта справочная литература никоим образом не ограничивает автономию Конференции Сторон, или автономию Стороны в соответствии со статьей 8. Любое упоминание расходов основано на информации, доступной на момент подготовки документа по руководящим принципам. Следует отметить, что расходы, как ожидается, со временем будут изменяться.

2. Общий обзор

Мониторинг выбросов ртути — это неотъемлемая часть более глобальной деятельности по внедрению НИМ и НПД в целях ограничения выбросов ртути в окружающую среду и поддержания высокого уровня эксплуатационной эффективности применяемых методов очистки. Мониторинг выбросов ртути следует проводить в соответствии с общей передовой практикой и с использованием утвержденных или одобренных методов. Для оценки и обеспечения действенности методов ограничения выбросов ртути, которые применяются на том или ином объекте, необходимы репрезентативные, надежные и своевременные данные мониторинга таких выбросов.

Мониторинг выбросов ртути должен осуществляться в отношении всех соответствующих источников таких выбросов. Помимо перечисленных во вводной части методов возможно применение в отношении каждого соответствующего источника более подходящих методов и практик мониторинга, которые описаны в отдельных главах настоящего руководства.

2.1 Стандартные этапы мониторинга выбросов ртути

Первым этапом мониторинга выбросов ртути является определение характеристик базового уровня либо путем прямого измерения концентраций ртути в потоках газа, либо с использованием непрямых измерений для предварительной оценки выбросов на объекте. Затем через определенные промежутки времени (например, ежедневно, еженедельно, ежемесячно) производятся дальнейшие измерения в целях определения характеристик концентрации ртути в газе или выбросов ртути в конкретный момент времени. Следующим этапом мониторинга является обобщение и анализ данных по итогам замеров выбросов с целью определить эксплуатационные характеристики объекта и динамику выбросов. Если данные измерений указывают на наличие проблем в какой-либо области, таких как увеличение концентраций ртути с течением времени или пиковые значения выбросов ртути в связи с определенными операциями на объекте, то в отношении такой установки должны быть оперативно приняты корректирующие меры.

2.2 Факторы выбора метода измерения или мониторинга

Выбор метода измерения или мониторинга должен начинаться с определения ожидаемых результатов. Для быстрого получения данных в целях оптимизации технологического процесса могут периодически проводиться кратковременные измерения длительностью, например, один час или один день. При необходимости составить реестр выбросов желательно провести долгосрочные измерения длительностью более нескольких месяцев или года с использованием стационарного оборудования на интервальной основе. Непрерывный мониторинг выбросов, внедряемый в настоящее время в некоторых странах, может применяться для контроля технологического процесса в случае высокой изменчивости объема выбросов ртути, например, в связи с резкими изменениями содержания ртути в сырье.

Кроме того, при выборе наиболее подходящего метода мониторинга и при планировании мероприятий по отбору проб необходимо учитывать характеристики конкретной площадки. В зависимости от используемой технологии ртуть может присутствовать в связанном с частицами виде, в форме газообразной элементарной ртути (Hg^0), в формах газообразных ионов Hg(I) или Hg(II) или в нескольких формах одновременно. Соотношение этих форм может значительно варьироваться даже на тех установках, где используются аналогичные процессы. В случае применения некоторых технологий может быть целесообразным замер различных форм ртути по отдельности, например, для содействия принятию решений о выборе действенной технологии контроля или проведении оценки риска.

Пункт отбора проб должен быть легко доступным, должен соответствовать требованиям гигиены и безопасности труда, нормативным требованиям, а также должен обеспечивать возможность взятия репрезентативных проб. В идеальном случае для последующего отбора проб должны использоваться те же точки отбора, что обеспечит сопоставимость результатов. Чтобы не допустить разбавления проб и получения ложных низких результатов замеров, следует предупредить возможность проникновения окружающего воздуха в пункты отбора проб. При определении места отбора проб крайне желательно учитывать параметры скорости газового потока, чтобы не допустить создания зон возмущения потока, влияющего на репрезентативность выборки. Более подробная информация о проектировании и монтаже пунктов измерения приводится в европейских руководящих принципах EN 15259:2007[12] «Air Quality-Measurement of stationary source emissions — Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report» («Качество воздуха — Измерение выбросов из стационарных источников — Требования в отношении компонентов и мест измерения, а также в отношении цели и плана измерения и представления информации о нем»). Эти руководящие принципы относятся к непрерывным и прерывистым измерениям.

Для получения репрезентативных данных, время выборки, ее продолжительность и частота должны определяться с учетом различных параметров, в том числе методов измерения и мониторинга, места измерения, условий эксплуатации объекта, изменения в процессе в зависимости от площадки, а также требований о соблюдении условий применимого нормативного процесса. Пробы должны отбираться в условиях, соответствующих нормальной работе установки. Если выбросы сильно варьируют или если выбросы образуются в рамках процесса обработки партий материала, следует увеличить продолжительность отбора проб или увеличить их количество (например, брать пробы всей партии материала), с тем чтобы обеспечить надежные средние показатели измерения. Кроме того, из-за низких концентраций ртути в потоке проб может потребоваться бóльшая продолжительность отбора, чтобы общая масса проб превышала предела обнаружения метода. Следует также отметить, что периодическая комбинированная выборка — например, в интервале получаса, 12 часов или 24 часов — обеспечивает более репрезентативные результаты по сравнению со случайной выборкой.

Выбросы ртути могут значительно варьироваться с течением времени на одной установке или могут меняться на разных установках, осуществляющих аналогичные процессы, вследствие непостоянного содержания ртути в материалах, поступающих в процесс. Концентрация ртути в топливе, сырье и других материалах, например, отходах, может быстро меняться. Во время процедуры измерения выбросов также следует фиксировать содержание ртути в подаваемых материалах, чтобы обеспечить качество исследования. При проведении отбора проб необходимо, насколько это возможно, соблюдать меры, обеспечивающие, прохождение процесса при репрезентативных условиях, соответствие концентрации ртути во входящих потоках материала нормальной подаче и сведение к минимуму неорганизованных выбросов. Если условия эксплуатации отличаются от типичных, то результаты экстраполяции данных отбора проб могут содержать большие погрешности.

Условия эксплуатации должны фиксироваться в течение всего периода отбора проб. Следует точно регистрировать конкретные параметры, такие как объемный расход газа, температура газа, содержание паров воды в газе, статическое давление в газовом канале и атмосферное давление[13], чтобы обеспечить пересчет измеренных концентраций ртути на значения в стандартных условиях (измерение при 0°C, 1 атм, на основе содержания кислорода и на основе сухого газа). Количество ртути, высвобождаемой за определенный период времени, может быть определено путем умножения концентрации ртути в отходящем газе на объемный расход газа в трубе следующим образом:

Например:

$E_{Hg} = C_{Hg} \times F \times T$

где:

E_{Hg} = годовой объем выбросов ртути (кг/год)

C_{Hg} = концентрация ртути в потоке газа (кг/м^3)

F = объемный расход газа в газовом потоке (м^3/час)

T = время эксплуатации в год (ч/год)

---

[12] Европейский комитет по стандартизации, *«EN 15259:2007: Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report»*, 18 August 2007. http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::::FSP_PROJECT:22623&cs= 106F3444821A456A90F21590F3BFF8582.

[13] EU IPPCB, NFM BREF Draft, February 2013, p. 67.

Большинство методов прямого мониторинга выбросов основаны на выборке на точечном источнике, например, на трубе. Измерение рассеянных выбросов, в том числе неорганизованных выбросов, обычно не практикуется, а существующие методики измерения рассеянных выбросов, как правило, дают результаты с высокой погрешностью. Таким образом, следует отметить, что результаты мониторинга выбросов из точечных источников не обеспечивают полной картины суммарных выбросов ртути с установки.

Выбор метода мониторинга должен производиться по различным критериям, таким как характеристики площадки, специфика процесса, достоверность измерений, экономические соображения, нормативные требования и потребность в техническом обслуживании. Для сравнения выбросов ртути с установки в течение периода времени следует проводить аналогичный отбор проб в последующие годы.

2.3 Методы прямого измерения

Методы прямого измерения обычно считаются наиболее надежными методами мониторинга выбросов ртути. При правильной организации их использование позволяет получить репрезентативные, надежные данные, способствующие более точному измерению фактических выбросов ртути с установки.

2.3.1 Краткосрочные замеры

2.3.1.1 Отбор проб с использованием импинжера

Отбор проб с использованием импинжера для измерения выбросов ртути из стационарного источника производится вручную: отбираются образцы дымовых газов из выпускного отверстия, например, из трубы или канала, оснащенного изокинетической системой отбора проб, в рамках которой подвергаемый выборке поток газа имеет ту же скорость, что и основной поток. Изокинетический отбор проб позволяет учитывать изменения скорости потока газа и, в некоторой степени, содержание частиц в газе. Тем не менее, этот метод не подходит для газов с высоким содержанием частиц.

Метод требует использования сложной линии отбора проб с выделением ртути из газового потока в раствор, который затем отправляется на лабораторный анализ. Хотя этот метод позволяет с большой точностью замерить концентрацию ртути, он требует постоянного наблюдения в течение всего периода выборки. Преимущество этого способа состоит в том, что возможно выделение как ртути в газообразной форме, так и ртути, связанной с твердыми частицами. Из-за сложности этой процедуры такая проверка на источниках выполняется лишь с определенной периодичностью (например, один или два раза в год). Обычно для такого отбора проб и проведения анализа предприятия нанимают специальных консультантов по проверке источников.

Для составления репрезентативной выборки в течение определенного периода времени зонд и пробоотборное сопло устанавливаются в выходящий поток газа. Поскольку отбор проб с использованием импинжера обычно выполняется не чаще нескольких раз в год, такой отбор проб следует проводить в условиях стабильной эксплуатации, чтобы обеспечить возможность экстраполяции данных на весь эксплуатационный год. Условия эксплуатации должны фиксироваться до начала, во время и после окончания периода отбора проб. В Соединенных Штатах существует общая практика отбора трех импинжерных проб; каждый длится несколько часов и проходит в типичных условиях эксплуатации; после этого вычисляется среднее значение результатов, которое считается конечным значением концентрации. Для успешного отбора проб с использованием этого метода решающее значение имеют тщательная подготовка импинжера и методы последующей обработки растворов. Ошибки измерения часто связаны с потерей ртути из растворов. Поэтому очень важно не допускать никаких потерь взятых проб, так как в противном случае результаты проверки будут заниженными.

Поскольку этот метод не обеспечивает непрерывного мониторинга выбросов, полученные результаты не позволяют вывести данные о выбросах ртути во время нерегулярных событий, таких как существенное изменение масштабов производства, запуск технологического потока, отключение или сбой в работе установки. Следует отметить, что выбросы ртути, образующиеся при таких событиях, могут быть значительно выше или ниже, чем при нормальной эксплуатации.

Тем не менее, даже при нормальных, стабильных условиях может наблюдаться значительная изменчивость объема выбросов ртути, поскольку содержание ртути в топливе или сырье может изменяться в течение коротких периодов времени. В частности, на установках по сжиганию отходов и производству цемента, где используется утильное топливо, содержание ртути, поступающей в систему или на установку, может быть непредсказуемым. В секторе цветной металлургии содержание ртути в подаваемом в печь сырье может быстро меняться в зависимости от состава обрабатываемого концентрата. В таких случаях результаты периодического отбора проб с использованием импинжера не позволяют получить репрезентативные данные (например, среднегодовые показатели) при экстраполяции на длительный период времени. Таким образом, увеличение частоты отбора проб (например, до трех измерений в год в течение многих лет) может обеспечить более глубокое понимание реальных параметров источников выбросов в течение длительного периода времени.

Чтобы максимально увеличить отдачу инвестиций, проверка источников выбросов ртути должна проводиться в рамках обширных кампаний по отбору проб загрязнителей воздуха, таких как твердые частицы, NOx, SO_2 и летучие органические соединения. Добавление проверок на содержание ртути при проведении этих кампаний по отбору проб загрязнителей воздуха может увеличить расходы на эксплуатацию установки. Фактическая величина расходов будет зависеть от различных факторов, таких как метод отбора проб, частота отбора проб, вспомогательные мероприятия, аналитические методы и степень подготовленности площадки.

Существующие эталонные методы:

- *Метод EN 13211:2001/AC: 2005 - Качество воздуха - Выбросы из стационарных источников - Ручной метод определения общей концентрации ртути*[14].

Это эталонный метод, применяемый в Европе для измерения суммарного содержания ртути. Метод применяется для диапазона суммарной концентрации ртути в отходящих газах от 0,001 до 0,5 мг /м^3. Данная процедура представляет собой ручной метод определения суммарной концентрации ртути с использованием кислотного водного раствора перманганата калия или дихромата калия для отбора проб паровой фазы ртути, а также с использованием фильтровальной бумаги для сбора ртути, связанной с частицами. Время выборки должно составлять от 30 минут до двух часов.

- *Метод 29 АООС США - Определение металлов в выбросах из стационарных источников*[15]

В соответствии с этим методом выбросы твердых частиц изокинетическим способом собираются в зонде и на нагретом фильтре, после чего газообразные выбросы собираются в водном кислотном растворе перекиси водорода (который анализируют на содержание всех металлов, включая ртуть) и кислотном водном растворе перманганата калия (который анализируют только на содержание ртути). Извлеченные пробы выдерживают, после чего соответствующие фракции анализируют на содержание ртути (методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара, который также известен как метод ААС-ХП) и различных других металлов (с использованием масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, также известной как метод МС-ИСП). Этот метод подходит для определения концентрации ртути в диапазоне приблизительно от 0,2 до 100 мкг/м^3. Поскольку этот метод предусматривает сбор окисленной ртути в растворе перекиси водорода, он подходит для определения специации ртути.

- *АООС США SW-846, метод 0060 - Определение металлов в выбросах из дымовой трубы*[16]

Этот метод используется для определения концентрации металлов в выбросах из дымовой трубы при сжигании опасных отходов и аналогичных процессах сжигания. В соответствии с этим методом пробу извлекают из потока дымового газа изокинетическим способом с использованием зонда и фильтра. Выбросы твердых частиц собираются в зонде и на нагретом фильтре, а газообразные выбросы собираются с помощью ряда охлажденных импинжеров. Два импинжера пусты, в двух других импинжерах содержится водный раствор разбавленной азотной кислоты в сочетании с разбавленной перекисью водорода, еще два импинжера содержат кислотный раствор перманганата калия, а последний импинжер содержит осушитель.

Извлеченные образцы выдерживаются, и соответствующие фракции анализируются на содержание ртути методом ААС-ХП. Остальные фракции могут изучаться на предмет содержания других металлов с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ААС-ИСП), пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПААС), или МС-ИСП.

- *Метод ASTM D6784-02 (Reapproved 2008) — Стандартный метод проверки элементарной, окисленной, связанной с частицами ртути и общего содержания ртути в дымовых газах, образующихся на угольных стационарных источниках (метод «Онтарио гидро»)*[17]

В соответствии с этим методом пробу извлекают из потока топочного газа изокинетическим способом с использованием зонда и фильтра, выдерживают при 120°C или температуре дымовых газов (в зависимости от того, какой из этих параметров выше), а затем пропускают через ряд импинжеров в ванне со льдом. Ртуть,

---

[14] Европейский комитет по стандартизации, *“EN 13211:2001/AC:2005: Air quality – Stationary source emissions – Manual method of determination of the concentration of total mercury”*, 15 February 2005. http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:25042,6245&cs=19B884B499893080A731C45504F6F2FB2.

[15] US EPA, *“Method 29 – Metals Emissions from Stationary Sources”*. http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method29.html.

[16] US EPA, *“Method 0060 – Determination of Metals from Stack Emissions”*. http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/0060.pdf.

[17] American Society for Testing and Materials (ASTM), *“Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method)”*, 2008. http://www.astm.org/Standards/D6784.htm.

связанная с частицами, собирается в передней половине агрегата для забора проб. Окисленную ртуть собирают в импинжеры, содержащие охлажденный водный раствор хлорида калия.

Элементарная ртуть собирается последующими импинжерами (в одном импинжере содержится охлажденный водный кислотный раствор перекиси водорода, и в трех импинжерах содержится охлажденный водный раствор перманганата калия). Образцы извлекают, выдерживают, а затем анализируют на содержание ртути с помощью ААС-ХП или атомно-флуоресцентной спектроскопии с холодным паром (АФС-ХП). Метод применяется для определения элементарной, окисленной, связанной с частицами ртути и суммарных выбросов ртути на угольных стационарных источниках при концентрациях приблизительно от 0,2 до 100 мкг/м^3.

- *JIS K0222 (статья 4 (1)) — Методы определения ртути в дымовых газах (метод атомной абсорбции с мокрой абсорбцией и холодным паром)*[18]

Этот эталонный метод применяется в Японии для измерения суммарного содержания паровой фазы ртути в пробе газа. В соответствии с этим методом ртуть, находящаяся в паровой фазе, собирается в водном кислотном растворе перманганата калия (неограничивающий изокинетический отбор). Пыль из газа дымовой трубы, содержащая связанную с частицами ртуть, изокинетическим способом собирается на фильтре в соответствии с методом JIS Z8808:2013[19] «Методы измерения концентрации пыли в дымовых газах». Извлеченные образцы выдерживаются, и соответствующие фракции анализируются на содержание ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии с холодным паром.

2.3.1.2 Отбор проб с использованием сорбционной ловушки

Сорбционные ловушки обеспечивают измерение средней концентрации ртути в течение периода отбора проб, аналогичного импинжерным методам. Кроме того, сорбционные ловушки обеспечивают более сильную фиксацию ртути и предусматривают упрощенную процедуру отбора проб, что позволяет проводить выборку в автоматическом режиме в течение длительных периодов времени.

Сорбционные ловушки используются для измерения выбросов ртути из точечных источников с низкой концентрацией твердых частиц. Забор проб обычно производится после устройства фильтрации частиц.

Как правило, дублирующиеся пробы извлекаются параллельно с использованием зондов, находящихся в потоке газа. Зонды содержат сорбционные ловушки, которые накапливают ртуть из газов. В качестве сорбционного материал используется главным образом галогенированный активированный уголь. Стандартные сорбционные ловушки предназначены для измерения газообразной ртути, однако особенности этого метода выборки позволяют направить в ловушки и ртуть, связанную с частицами. Эти частицы направляются на анализ, и зафиксированные количества добавляются к показателям, зарегистрированным в слое активированного угля: таким образом вычисляется суммарное содержание ртути. Тем не менее, метод сорбционной ловушки не позволяет собирать частицы изокинетическим способом, поэтому его точность в плане измерения связанной с частицами ртути невелика. При этом предполагается, что на таких установках имеются эффективные устройства контроля частиц, поэтому в потоке газа на таких установках должно содержаться лишь минимальное количество ртути, связанной с частицами.

В конце периода отбора проб вручную производится замена сорбционных ловушек, а использованные ловушки анализируются на содержание ртути. Если результаты анализа сорбента попадают в определенный диапазон, то два результата усредняются и вычисляется конечное значение. К числу аналитических методов определения содержания ртути относятся традиционные мокрые химические методы или малые системы термодесорбции, которые обеспечивают немедленное получение результатов. Радикальное преимущество этого метода состоит в возможности быстро обучить технический персонал навыкам отбора проб. Еще одним преимуществом является возможность получения результатов термодесорбционного анализа непосредственно на месте забора пробы. Эти функции полезны при проведении технических испытаний с переменными условиями или при проверке относительной точности мониторинга ртути.

Сорбционные ловушки обладают хорошей чувствительностью и обеспечивают точное определение ртути в широком диапазоне концентраций. Тем не менее, необходимо знать ожидаемые минимальные и максимальные значения концентрации в дымовых газах, с тем чтобы подобрать сорбционную ловушку нужного типа и правильно определить время отбора проб. Например, если концентрация слишком велика или если период выборки слишком продолжителен, то может быть превышена поглощающая способность сорбента. В результате полученные данные о концентрации ртути будут занижены по сравнению с фактическими показателями. С другой стороны, слишком короткий период отбора проб дымового газа с очень

---

[18] Japanese Standards Association, *“JIS K0222;1997; Methods for determination of mercury in stack gas”*, 20 August 1997.

[19] Japanese Standards Association, *“JIS Z8808:2013: Methods of measuring dust concentration in flue gas”*, 20 August 2013.

низкой концентрацией ртути может привести к улавливанию в ловушках слишком малого объема ртути, что отрицательно скажется на точности анализа.

Существующие эталонные методы:

- *Метод 30B АООС США - Определение суммарной величины выбросов ртути в паровой фазе из угольных источников с использованием углеродных сорбционных ловушек*[20]

Этот метод представляет собой процедуру измерения суммарного объема выбросов ртути в паровой фазе из угольных источников путем отбора проб с использованием сорбционной ловушки и извлекающего или теплового аналитического метода. Этот метод предназначен для использования только в условиях относительно низкого содержания частиц (например, отбор проб после всех устройств контроля загрязнения). Метод 30B представляет собой эталонный метод проверки относительной точности испытаний (ПОТИ), которые проводились с использованием систем НМВ ртути в паровой фазе и систем мониторинга на основе сорбционной ловушки, установленных на угольных котлах; он также подходит для проверки выбросов ртути из таких котлов. В случае присутствия значительного объема связанной с частицами ртути для определения ртути следует применять изокинетической метод отбора проб.

- *JIS K0222 (статья 4 (2)) - Методы определения ртути в дымовых газах (метод атомной абсорбции с амальгамацией золота и холодным паром)*[21]

Этот эталонный метод разработан в Японии, основан на использовании сорбента, содержащего золото, и применяется для измерения концентрации паровой фазы элементарной ртути (Hg^0) в дымовых газах. Вначале проба газа промывается водой, а окисленная ртуть в паровой фазе (Hg^{2+}) удаляется из пробы газа; после этого ртуть в паровой фазе улавливается сорбентом в виде золотой амальгамы. Сорбент нагревается, и испаряющаяся ртуть измеряется методом атомно-абсорбционной спектрометрии с холодным паром.

2.3.1.3 Инструментальные испытания

Инструментальные испытания могут использоваться для краткосрочных измерений концентрации паровой фазы ртути в газе. В соответствии с этим методом проба газа непрерывно извлекается и передается на передвижной анализатор, который измеряет содержание элементарной и окисленной ртути (Hg^0 и Hg^{2+}), либо по отдельности, либо одновременно. Измерение на мобильном анализаторе производится способом, аналогичным методу непрерывного мониторинга выбросов (см. раздел 2.4 ниже).

- *Метод 30A АООС США – Определение суммарной величины выбросов ртути в паровой фазе из стационарных источников (процедура с использованием инструментального анализатора)*[22]

Этот метод представляет собой процедуру измерения суммарного объема выбросов ртути в паровой фазе из стационарных источников с использованием инструментального анализатора. Этот метод особенно подходит для проверки выбросов и проведения ПОТИ с использованием систем непрерывного мониторинга выбросов ртути и систем мониторинга на основе сорбционной ловушки, установленных на угольных источниках. Метод предусматривает выполнение требований обеспечения качества/контроля качества.

2.3.2 Долгосрочные замеры

2.3.2.1 Системы мониторинга на основе сорбционной ловушки

Системы мониторинга на основе сорбционной ловушки используются для мониторинга выбросов ртути из точечных источников с низкой концентрацией твердых частиц. Эти системы, устанавливаемые на постоянной основе в подходящем для отбора проб месте, работают на основе сорбционных ловушек и предназначены для последовательного забора репрезентативных проб. В отличие от сорбционных ловушек для краткосрочных измерений в течение непродолжительных периодов, системы мониторинга на основе сорбционных ловушек применяются на постоянной основе в течение определенных периодов времени, которые могут варьироваться в диапазоне от 24 до 168 часов[23], а некоторых случаях могут продолжаться до 14 суток (при низкой концентрации ртути). Как и в случае с другими извлекающими методами, следует тщательно подбирать расположение точки отбора проб для получения репрезентативных и полезных данных.

Стоимость установки системы мониторинга на основе сорбционной ловушки оценивается примерно в 150 000 долл. США. Исходя из данных США за 2010 год, ежегодные эксплуатационные затраты на системы мониторинга на основе сорбционной ловушки для угольных электростанций находятся в диапазоне от

---

[20] US EPA Method 30B, http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/Meth30B.pdf.

[21] Japanese Standards Association, *“JIS K0222;1997; Methods for determination of mercury in stack gas”*, 20 August 1997.

[22] US EPA Method 30A, http://www.epa.gov/ttnemc01/promgate/Meth30A.pdf.

[23] US EPA Performance Specification 12B, p.13. http://www.epa.gov/ttn/emc/perfspec.html.

26 000 до 36 000 долл. США, а годовые затраты труда на эксплуатацию в денежном выражении составляют от 21 000 до 36 000[24].

Существующие эталонные методы:

- *АООС США PS-12b (Спецификация параметров 12b) — Спецификации и процедуры испытаний для мониторинга суммарных выбросов ртути в паровой фазе из стационарных источников с использованием системы мониторинга на основе сорбционной ловушки*[25]

Эта спецификация параметров используется для установления контрольных показателей и оценки применимости систем мониторинга на основе сорбционной ловушки, которые используются для мониторинга суммарного объема выбросов ртути в паровой фазе из потоков дымовых газов стационарных источников. Этот метод подходит для долгосрочного измерения ртути продолжительностью до 14 суток (при условии низкой концентрации ртути в выбросах).

2.4 Непрерывное измерение

2.4.1 Системы непрерывного мониторинга выбросов (СНМВ)

Системы непрерывного мониторинга выбросов (СНМВ) используются для мониторинга газообразных выбросов из точечных источников в течение продолжительных периодов времени. Этот метод мониторинга не позволяет измерять содержание ртути, связанной с частицами. В рамках этого автоматизированного метода репрезентативные пробы отбираются непрерывно или через определенные промежутки времени с использованием зонда, находящегося в газовом потоке. Таким образом, СНМВ подходят для бесперебойного мониторинга выбросов ртути, которые могут меняться в течение коротких интервалов времени вследствие изменения концентрации ртути в сырье, топливе или реагентах. Например, СНМВ могут применяться во время совместного сжигания отходов в качестве топлива, поскольку содержание ртути в отходах быстро меняется. В течение последних 10 лет с учетом нормативных требований к мониторингу и представлению информации расширился масштаб применения этого метода в Соединенных Штатах и Европейском союзе в отношении определенных источников. Стоимость установки и эксплуатации такой системой по сравнению с другими методами может представляться довольно высокой, однако СНМВ позволяет в режиме реального времени получать максимально подробные данные и информацию о различных операциях и изменениях технологического процесса.

Следует тщательно подбирать расположение точки отбора проб для получения репрезентативных и полезных данных. На сложных установках с большим количеством выпускных отверстий, через которые может выделяться ртуть, стоимость установки СНМВ на каждом выходном отверстии может быть очень высокой. Исходя из данных США за 2010 год, общая стоимость установки новой СНМВ ртути на угольной электростанции оценивается примерно в 500 000 долл. США, из которых 200 000 долл. США приходится на саму систему, в том числе на ее запуск, обучение персонала и калибровку; в случае установки более новых систем, которым не требуется ежедневная калибровка, затраты на подготовку площадки составляют от 200 000 до 300 000 долл. США[26]. Согласно информации, недавно представленной поставщиком измерительного оборудования из Европейского союза, объем расходов составляет примерно 150 000 евро (170 000 долл. США); в эту сумму входят сама система, необходимая инфраструктура, монтаж, обслуживание, калибровка и проверка[27].

На установках с несколькими трубами, где создание СНМВ будет технически и экономически обоснованным и позволит получить нужные данные, СНМВ должны располагаться на том выходе, через который проходит значительный или основной объем выбросов ртути. В таких случаях СНМВ не позволит получить сведения по всем точкам выхода газа, однако ее данные могут стать полезным ориентиром, обозначающим в режиме реального времени тенденции изменения параметров процесса и эффективности контроля ртути.

Для непрерывного мониторинга выбросов ртути извлеченная проба очищается от твердых частиц, а полученная парообразная проба направляется в анализатор ртути. Как правило, необходим постоянный контроль температуры анализаторов СНМВ во избежание ошибок в показаниях приборов и порчи результатов. Следует отметить, что эти анализаторы позволяют обнаруживать ртуть только в паровой фазе (Hg^0 и Hg^{2+}), а вся ртуть, связанная с частицами, будет улавливаться фильтром. Однако, поскольку

---

[24] Amar, P., C. Senior, R. Afonso and J. Staudt (2010). NESCAUM Report *“Technologies for Control and Measurement of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in the United States: A 2010 Status Report”*, July 2010, pp. 2–22. http://www.nescaum.org/activities/major-reports.

[25] US EPA Performance Specification 12B. http://www.epa.gov/ttn/emc/perfspec.html.

[26] Amar, P., C. Senior, R. Afonso and J. Staudt (2010). NESCAUM Report *“Technologies for Control and Measurement of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in the United States: A 2010 Status Report.”*, July 2010, pp. 2–7. http://www.nescaum.org/activities/major-reports.

[27] Gerter, F., and A.G. Sick, Germany, personal communication. September 2015.

соответствующие установки должны быть оснащены устройствами контроля твердых частиц, значительного содержания твердых частиц в конечных выбросах из трубы не ожидается, следовательно, в конечном потоке газа связанная с частицами ртуть может присутствовать лишь в небольшой концентрации. СНМВ может использоваться для отбора проб сухого дымового газа или насыщенного водой дымового газа, например, прошедшего через мокрый скруббер. При этом СНМВ, используемые для мониторинга насыщенного водой газа, должны быть оснащены специальным зондом с фиксированным фильтром во избежание закупорки в результате конденсации воды. Следует отметить, что в работе некоторых СНМВ возможны перебои вследствие присутствия в газовом потоке других веществ.

СНМВ ртути позволяют напрямую измерять содержание в газе элементарной ртути (Hg^0) с использованием атомной адсорбции с холодным паром (АА-ХП) или атомной флуоресценции с холодным паром (АФ-ХП). Соответственно, перед измерением газообразная окисленная ртуть (Hg^{2+}), содержащаяся в пробе газа, должна быть восстановлена до Hg^0. Этот процесс называют конвертированием пробы газа. Восстановление происходит при прохождении пробы газа либо через высокотемпературную тепловую восстановительную ячейку, либо через импинжер с химическим восстановителем, таким как хлорид олова.

СНМВ могут использоваться для получения данных о выбросах ртути в непрерывном режиме или через определенные периоды времени, например, один раз в полчаса или час. Следует отметить, что данные из СНМВ могут на постоянной основе передаваться в систему управления процессом через контур обратной связи, что позволяет в режиме реального времени регистрировать эксплуатационные тенденции в целях управления технологическим процессом и поддержания максимальной эффективности работы.

Для получения точных данных необходима правильная калибровка СНМВ. Это достигается путем сравнения показаний по пробам, взятым одновременно из одной заборной точки; эти пробы анализируются вручную с использованием соответствующих методов проверки источников. Могут быть доступны определенные стандарты калибровки для мониторинга газа; при наличии таких стандартов их можно использовать непосредственно для калибровки прибора. Для минимизации смещения данных должны регулярно проводиться процедуры технического обслуживания и контроля качества согласно требованиям соответствующих органов или спецификациям производителя.

Существующие эталонные методы:

- *АООС США PS-12a (Спецификация параметров 12a) - Спецификации и процедуры испытаний для систем непрерывного мониторинга суммарных выбросов ртути в паровой фазе из стационарных источников*[28]

Эта спецификация параметров используется для оценки применимости СНМВ ртути в паровой фазе, установленных на стационарных источниках, во время или вскоре после установки и всякий раз, когда это необходимо в соответствии с нормативными требованиями. СНМВ позволяют измерять суммарную концентрацию паровой фазы ртути (в мкг/$м^3$) независимо от ее специации и регистрировать полученные результаты в стандартных условиях на влажной или сухой основе. Этот метод не позволяет измерять содержание ртути, связанной с твердыми частицами.

- *EN 14884:2005 – Качество воздуха - Выбросы из стационарных источников - Определение общего содержания ртути: автоматизированные системы измерения*[29]

В этом европейском стандарте описаны процедуры проверки качества работы СНМВ, предназначенных для определения общего содержания ртути в дымовых газах; цель стандарта заключается в обеспечении соблюдения требований в отношении погрешностей измеренных значений, которые определяются правилами, национальным законодательством или другими требованиями. Этот стандарт соответствует общему стандарту обеспечения качества работы СНМВ (EN 14181:2014 — Стационарные источники выбросов - Контроль качества автоматизированных измерительных систем[30]).

---

[28] US EPA Performance Specification 12A. http://www.epa.gov/ttn/emc/perfspec.html.

[29] Европейский комитет по стандартизации, *“EN 14884:2005: Air quality – Stationary source emissions – Determination of total mercury: automated measuring systems”*, 28 November 2005. http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::::FSP_PROJECT:22225&cs=1D527AD08718E6354287EA554A53ADF26.

[30] Европейский комитет по стандартизации, *“EN 14181:2014: Stationary source emissions - Quality assurance of automated measuring systems”*, 11 October 2014. http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::::FSP_PROJECT:33416&cs=1D563C09742AECB59945D4E1D645A5DCB.

Стандарт EN 14181:2014 используется после проведения испытаний на пригодность СНМВ (QAL1, как определено в EN 15267[31]), продемонстрировавших (до монтажа на установке), что система позволяет выполнять поставленные задачи. В EN14181:2014 описаны процедуры обеспечения качества, необходимые для поддержания эксплуатационной способности СНМВ с соблюдением требований к погрешности измеренных значений, которые установлены законодательством Европейского союза или национальным законодательством.

- *Метод EN 13211:2001/AC: 2005 — Качество воздуха — Выбросы из стационарных источников — Ручной метод определения общей концентрации ртути*[32]

В этом европейском стандарте определяется эталонный метод ручного определения массовой концентрации ртути в отходящих газах из дымоходов и дымовых труб. Это эталонный метод сравнительных измерений для калибровки СНМВ ртути. Этот метод ранее упоминался в разделе 1.1.2.1.1, посвященном отбору проб с использованием импинжера

- *JIS K0222 (статья 4(3)) - Методы определения ртути в газе дымовых труб (метод непрерывного мониторинга)* [33].

Этот разработанный в Японии эталонный метод позволяет на постоянной основе напрямую измерять суммарное содержание паровой фазы ртути на стационарных источниках с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии с холодным паром. В соответствии с этим методом окисленная ртуть в паровой фазе (Hg^{2+}), содержащаяся в пробе газа, восстанавливается до элементарной ртути (Hg^0) после пропускания пробы газа через хлорид олова.

2.5 Методы непрямого измерения

Методы непрямого измерения, описанные ниже, могут применяться для оценки выбросов ртути вследствие применения того или иного процесса или работы установки. По большей части при мониторинге выбросов ртути методы непрямого измерения обычно не считаются такими же надежными и точными, как методы прямого измерения. В отличие от методов прямого измерения, методы непрямого измерения не дают никакой информации о концентрации ртути в дымовых газах или об общем уровне выбросов. При проведении испытаний в соответствии с надлежащими процедурами перечисленные ранее методы прямого измерения обеспечивают более репрезентативные данные о выбросах ртути, чем большинство методов непрямого измерения. Тем не менее эти технические методы могут использоваться в качестве исследовательских и проверочных инструментов для мониторинга общих параметров процесса и оценки эффективности борьбы с выбросами ртути. Кроме того, эти косвенные методы измерения могут использоваться для целей отчетности в плане формирования общей оценки выбросов из установки, если методы прямого измерения неприменимы или недоступны.

2.5.1 Массовый баланс

Массовый баланс подсчитывается путем применения закона сохранения массы в системе (например, на установке, в процессе или в агрегате). В такой системе любое количество ртути, вводимой в процесс в составе сырья, присадки или топлива, должно выйти в составе продуктов, побочных продуктов, отходов, высвобождений и выбросов. Поэтому объем выбросов и высвобождения ртути определяются по разности между объемом ввода и вывода или накопления и истощения. Общее уравнение массового баланса выглядит следующим образом[34]:

$M_{in} = M_{out} + M_{accumulated/depleted,}$

где:

M_{in} = масса ртути, поступающей на установку в составе исходного сырья, топлива, присадок и т.д.;

---

[31] EN 15267-1 Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 1: General principles, EN 15267-2: Air quality – Certification of automate measuring systems – Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process, EN 15267-3: Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources.

[32] Европейский комитет по стандартизации, *"EN 13211:2001/AC:2005: Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of the concentration of total mercury"*, February 15, 2005. http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:25042,6245&cs=19B884B499893080A731C45504F6F2FB2.

[33] Japanese Standards Association, *"JIS K0222;1997; Methods for determination of mercury in stack gas"*, 20 August 1997.

[34] Environment Canada, *"Guide for Reporting to the National Pollutant Release Inventory (NPRI) 2012 and 2013, Canadian Environmental Protection Act, 1999 (CEPA 1999)"*, 2013, p. 18. https://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=En&n=28C24172-1.

M_{out} = масса ртути, выходящей с установки в составе готовой продукции, побочных продуктов, отходов, высвобождений и выбросов;

$$(M_{out} = M_{product} + M_{by\text{-}product} + M_{waste} + M_{emissions} + M_{releases})$$

$M_{accumulated/depleted}$ = масса ртути, накопленной или истощенной на установке.

Для расчета выбросов ртути в системе по методу массового баланса необходимо отслеживать и регистрировать в течение определенного периода показатели концентрации ртути и массового расхода всех остальных потоков (например, продуктов, побочных продуктов, стоков, шлама). Данные о массе ртути будут рассчитываться путем умножения концентрации ртути на массовый расход потока и период времени (например, один год). Преимущество использования метода массового баланса состоит в возможности оценить выбросы ртути (в том числе неорганизованныхе выбросы) как для точечных, так и для рассеянных источников (если необходимо оценивать выбросы из таких неточечных источников).

В системе с несколькими источниками выбросов и ограниченными данными о концентрации веществ на выходе из труб и каналов, подход на основе массового баланса может обеспечить полезную и репрезентативную информацию о потоках ртути в течение длительного периода, например, года. В процессах, где выбросы могут значительно изменяться с течением времени, результаты ежегодного подведения массового баланса могут обеспечить более репрезентативные данные по выбросам, чем прямые точечные измерения, такие как ежегодная проверка дымовых труб. Например, на цементных установках в Европейском союзе были зафиксированы разночтения при использовании прямых методов измерения, обусловленные высокой погрешностью при измерении объема выбросов в трубах. Использование метода массового баланса на этих объектах позволило снизить относительную погрешность оценки выбросов ртути по сравнению с прямыми методами измерений.

Однако могут возникнуть трудности с точным, репрезентативным определением содержания ртути в различных видах топлива или исходных материалов. Кроме того, в случаях, когда содержащаяся в системе ртуть рециркулируется в рамках технологического процесса (например, в составе запасов, промежуточных продуктов, шлама), следует учитывать ее содержание в этих потоках. В сложных процессах с несколькими входящими и исходящими потоками или при наличии лишь оценочных данных могут возникнуть трудности с подведением окончательных итогов по результатам массового баланса.

2.5.2 Системы прогностического мониторинга выбросов (СПМВ)

Системы прогностического мониторинга выбросов (СПМВ), также известные как системы параметрического мониторинга, работают на основе корреляции между эксплуатационными параметрами процесса и интенсивностью выбросов ртути; эта корреляция выводится с использованием непрерывного мониторинга подстановочных параметров, коэффициентов выбросов и проверки источника. Этот метод может применяться для приблизительного определения эффективности контроля ртути в режиме реального времени. Данный метод не предполагает непрерывного отбора проб ртути. На современных установках такие параметры, как использование топлива, температура печи, давление и расход газа, как правило, контролируются на непрерывной основе с использованием систем управления технологическим процессом, обеспечивающих эффективность работы установки. Такие показатели могут использоваться в качестве отправной точки, однако набор актуальных параметров каждого процесса или объекта и соответствующих им корреляций с показателями выбросов ртути, вероятно, будет уникальным в каждом случае.

В некоторых типах процессов, где содержание ртути в сырье, топливе и других входящих потоках материала различается незначительно, СПМВ могут стать полезным средством для определения динамики выбросов ртути. Например, на некоторых установках в секторе промышленного производства золота в Соединенных Штатах ведется мониторинг эффективности работы хлоридных скрубберов, предназначенных для фильтрации ртути: отслеживаются входное давление скрубберного раствора, температура газа на входе и концентрация хлорида ртути (II) в растворе, выходящем из скруббера.

Тем не менее, СПМВ не обеспечивает надежного мониторинга выбросов ртути в тех случаях, когда содержание ртути в топливе или сырье может значительно меняться в течение коротких периодов времени. Например, на установках по сжиганию отходов и производству цемента, где используется утильное топливо, обычно невозможно спрогнозировать содержание ртути, поступающей в систему или на установку. На угольных электростанциях выбросы ртути могут варьироваться в зависимости от ее содержания в угле. В секторе цветной металлургии содержание ртути, содержащейся в подаваемом в печь сырье, может быстро меняться в зависимости от состава обрабатываемого концентрата. Кроме того, во многих процессах выбросы ртути могут варьироваться из-за колебаний температуры и изменений специации ртути. Таким образом, установление корреляции между подстановочными параметрами и выбросами ртути может не давать репрезентативных результатов. При рассмотрении вопроса о внедрении СПМВ следует в первую очередь провести тщательный анализ для выявления степени погрешности этого метода на индивидуальной основе, и полученные результаты следует регулярно сопоставлять с результатами испытаний, проведенных по эталонному методу. Предполагается, что качество прогнозов СПМВ можно повысить при наличии достаточного, всеобъемлющего массива эталонных данных, которые можно заложить в основу разработки алгоритма СПМВ.

2.5.3 Коэффициенты выбросов

Определение коэффициентов выбросов само по себе не является методом контроля, однако эта техническая методика может использоваться в информационных целях для общей оценки выбросов ртути из системы или установки.

Коэффициенты выбросов применяются для оценки количества выбросов из источника на основе типичных уровней выбросов, образующихся вследствие этой деятельности. Применительно к ртути коэффициенты выбросов могут выражаться в виде массы выделяемой ртути, поделенной либо на массу или объем потребляемого исходного материала, либо на массу или объем материала, образующегося на выходе.

Предполагается, что коэффициенты выбросов для конкретных площадок, разработанные на основе полученных по итогам испытаний фактических данных о выбросах и информации об активности источника, обеспечивают более точную оценку, чем публикуемые стандартные коэффициенты выбросов. Определение коэффициентов выбросов для конкретных площадок должно производиться на основе испытаний в периоды нормальной эксплуатации; это позволит добиться большей репрезентативности средних показателей выбросов ртути применительно к конкретным процессам или установкам. Если имеются данные измерений на конкретной площадке, то желательно производить расчеты на основе этих измеренных значений, а не использовать стандартные публикуемые коэффициенты.

Если таких конкретных коэффициентов выбросов не имеется, то для приблизительной оценки выбросов могут использоваться опубликованные коэффициенты выбросов. В литературе могут быть опубликованы коэффициенты выбросов, относящиеся ко всему процессу или к отдельному устройству контроля ртути. Тем не менее, следует отметить, что при использовании таких стандартных коэффициентов в оценке выбросов появляется существенная погрешность.

При этом в отношении процессов с высокой изменчивостью содержания ртути в топливе или сырье коэффициенты выбросов не могут служить основой для надежной оценки объема выбросов ртути. Например, на установках по сжиганию отходов и производству цемента, где используется утильное топливо, содержание ртути в топливе может существенно меняться в течение коротких периодов времени.

Общее уравнение для оценки выбросов ртути с использованием коэффициентов выбросов выглядит следующим образом:

$E_{Hg} = BQ \times CEF_{Hg}$ или

$E_{Hg} = BQ \times EF_{Hg} \times (100 - CE_{Hg})/100$

где:

E_{Hg} = выбросы ртути (кг или другая единица массы);

BQ = степень активности или базовое количество (базовая единица количества);

CEF_{Hg} = контролируемые коэффициенты выбросов ртути (кг/BQ) [зависят от наличия устройств контроля выбросов];

EF_{Hg} = неконтролируемые коэффициенты выбросов ртути (кг/BQ);

CE_{Hg} = общий КПД контроля выбросов ртути (в процентах).

2.5.4 Технические оценки

Общую оценку выбросов ртути также можно провести на основе применения технических принципов, знания соответствующих химических и физических процессов, применения соответствующих химических и физических законов и знакомства с характеристиками конкретных площадок.

Например, ежегодные выбросы ртути вследствие использования топлива можно оценить следующим образом:

$E_{Hg} = Q_F \times \%\ Hg \times T$,

где:

E_{Hg} = годовой объем выбросов ртути (кг/год);

Q_F = показатель использования топлива (кг/ч),

% Hg = процентное содержание ртути в топливе (по массе);

T = время эксплуатации (ч/год).

Технические расчеты следует рассматривать только в качестве средства оперативной приблизительной оценки с высоким уровнем погрешности. Для повышения точности результаты технических оценок следует периодически сравнить с данными, полученными с использованием прямых методов измерения. Предполагается, что если имеются данные по конкретным площадкам, то они будут более полезными, и их использование предпочтительно для более точного понимания фактических объемов выбросов из соответствующего источника. Технические расчеты являются резервным методом и применяются в случае отсутствия данных о выбросах или коэффициентов выбросов.

2.5.5 Представление информации о выбросах

Представление информации о выбросах является неотъемлемой частью цикла мониторинга выбросов на уровне установки.

При необходимости продемонстрировать соблюдение правового или нормативного режима оператор обычно несет ответственность за представление результатов мониторинга в компетентный орган. Кроме того, данные по конкретной установке представляют собой существенный компонент национальных кадастров выбросов, которые составляются на основе восходящего подхода. Даже при отсутствии явно выраженных требований о представлении такой информации, добровольный обмен данными с органами власти и заинтересованной общественностью считается одним из элементов передовой практики.

Представление информации о мониторинге выбросов включает в себя обобщение и представление результатов мониторинга и соответствующих предметных сведений, таких как информация о методах обеспечения качества и контроля качества, в соответствии с потребностями целевой аудитории. Представляемая информация должна быть четкой, транспарентной и точной. Результаты должны представляться в понятном и информативном формате.

Показатели выбросов ртути должны выражаться одним или несколькими из следующих способов: концентрация ртути в выходящем газе; масса высвобождаемой ртути на единицу количества произведенного продукта (коэффициент выбросов); и масса выбросов ртути в течение определенного периода времени (например, за сутки или за год).

В рамках такой отчетности должны рассматриваться соображения, касающиеся качества отбора проб, их анализа и результатов. Кроме того, результаты измерений должны быть представлены в формате, который дает возможность установить корреляцию выбросов ртути с эксплуатационными параметрами процесса.

Должны быть четко описаны используемые методы (например, стандарты, применяемые при отборе и анализе проб) и условия во время сбора данных, например: условия технологического процесса; динамика производственного процесса во время отбора проб; случаи или сбои в процессе производства или в работе систем нейтрализации выбросов во время отбора проб; и изменения в исходном материале.

.

Глава IV

Угольные электростанции и промышленные угольные котлоагрегаты

Руководящие принципы в отношении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в области контроля за выбросами ртути с угольных электростанций и промышленных угольных котлоагрегатов

Резюме

Угольные электростанции и промышленные угольные котлоагрегаты - это крупный и значимый источник выбросов ртути в атмосферу. В 2010 году сжигание угля стало причиной выброса примерно 475 тонн ртути по всему миру, причем бóльшая часть пришлась на производство электроэнергии и использование промышленных котлоагрегатов (UNEP, 2013a). Этот объем составляет приблизительно 40 процентов от общемировой величины антропогенных выбросов. Во всем мире для сжигания используется уголь, содержащий следовые количества ртути, которая, если не принимаются меры контроля, поступает в атмосферу.

В настоящей главе приводится руководство по наилучшим имеющимся методам (НИМ) и наилучшим видам природоохранной деятельности (НПД) в целях контроля и, по возможности, сокращения выбросов ртути с угольных электростанций и промышленных угольных котлоагрегатов, как это предусмотрено в приложении D к Конвенции.

Большинство работающих на угле энергопредприятий представляют собой крупные электростанции; на некоторых также ведется производство тепловой энергии. Промышленные котлоагрегаты производят технологическое тепло или технологический пар для нужд тех объектов, на которых они установлены.

Характер выбросов ртути из установок для сжигания, работающих на угле, зависит от ряда переменных факторов, в том числе концентрации ртути и формы ее присутствия в угле; типа и состава угля; типа технологии сжигания; и эффективности имеющихся систем контроля загрязнения. Тем не менее, технологии контроля выбросов ртути в целом аналогичны для всех угольных котлоагрегатов, независимо от того, применяются они на электростанциях или на промышленных объектах.

В ряде стран уже широко используются системы контроля загрязнения воздуха, предназначенные для уменьшения выбросов традиционных загрязнителей воздуха, не содержащих ртути, таких как твердые частицы, окислы азота и двуокись серы. Эти системы - хотя улавливание ртути и не является их первичной задачей - обеспечивают сопутствующее сокращение выбросов ртути, поскольку они могут улавливать некоторый объем ртути, содержащейся в дымовых газах. В ряде стран разработаны и применяются специальные методы контроля ртути, обеспечивающие ее дополнительное улавливание в тех случаях, когда методы совместного контроля не позволяют гарантированно добиться сокращения ртути в достаточном объеме.

В настоящей главе рассматриваются различные НИМ контроля ртути, приводятся ориентировочные сведения об их эффективности при сокращении выбросов и связанных с ними сметных издержках. В ней описаны также компоненты НПД, имеющие значение в рамках эксплуатации работающих на угле объектов. Наконец, в ней изложены отдельные новые методы ограничения выбросов ртути и рассмотрены механизмы ее мониторинга применительно к выбросам с угольных установок.

Содержание

Перечень рисунков

Перечень таблиц

Перечень аббревиатур и сокращений

СКЗВ	система контроля загрязнения воздуха
НИМ	наилучший имеющийся метод
НПД	наилучший вид природоохранной деятельности
КС	Конференция Сторон
ЭСП	электростатический пылеуловитель
ТФ	тканевый фильтр
ДДГ	десульфуризация дымовых газов
ФТ	форсированная тяга
ЭиТО	эксплуатация и техническое обслуживание
ПАУ	порошкообразный активированный уголь
ПУ	пылевидный уголь
ТЧ	твердые частицы (иногда называемые пылью)
СКВ	селективное каталитическое восстановление
НСУ	несгоревший углерод

1 Введение

В настоящем разделе приводится руководство по наилучшим имеющимся методам (НИМ) и наилучшим видам природоохранной деятельности (НПД) в целях контроля и, по возможности, сокращения выбросов ртути с угольных электростанций и промышленных угольных котлоагрегатов, как это предусмотрено в приложении D к Конвенции.

Угольные электростанции и промышленные угольные котлоагрегаты являются крупным источником выбросов в воздух ртути в местном, региональном и мировом масштабе: их общемировой объем превышает 470 метрических тонн ртути (UNEP, 2013a). Во всем мире для сжигания используется уголь, содержащий следовые количества ртути, которая, если не принимаются меры контроля, выделяется во время процесса сжигания (вместе с другими загрязнителями).

Большинство работающих на угле энергопредприятий представляют собой крупные электростанции; на некоторых также ведется производство тепловой энергии (теплоэлектроцентрали, отопительные сети и т.п.). Промышленные котлоагрегаты производят технологическое тепло или технологический пар для производственных нужд тех объектов, на которых они установлены. Котлоагрегаты на угольных электростанциях обычно потребляют больше угля, чем большинство промышленных угольных котлоагрегатов, поэтому потенциально их использование связано с большим объемом выбросов ртути. Однако количество промышленных котлоагрегатов обычно превышает количество электростанций. Еще одно отличие состоит в том, что котлы угольных электростанций в основном работают на одном типе топлива, тогда как промышленные угольные котлоагрегаты помимо угля часто планово работают с использованием других видов топлива (например, примесей в топливе, отходов, дров) (Amar et al., 2008).

В плане технической осуществимости для контроля выбросов ртути из всех угольных котлоагрегатов, независимо от их предназначения, могут использоваться одинаковые технологии. В ряде стран в рамках курса на борьбу с загрязнением воздуха электростанции и крупные промышленные котлоагрегаты уже оснащаются системами контроля загрязнения воздуха (СКЗВ). Эти СКЗВ - даже когда они не предназначены для улавливания ртути - способны захватывать некоторую часть ртути, выделяющейся при сгорании, что напрямую снижает ее выбросы в воздух (так называемая побочная фильтрация ртути в СКЗВ). С другой стороны, небольшие промышленные угольные котлоагрегаты часто не оснащаются эффективными устройствами контроля выбросов, и это будет учитываться при рассмотрении путей сокращения выбросов ртути из этих установок.

Потенциальный диапазон выбросов ртути из аналогичных сжигательных установок, потребляющих аналогичное количество угля, определяется несколькими факторами. К ним относятся:

- концентрация ртути в угле;
- тип и состав угля;

- тип технологии сжигания;
- наличие СКЗВ и эффективность удаления ею ртути.

Вышеуказанные факторы будут более подробно изучены в следующих частях настоящего документа в контексте определения НИМ/НПД.

2 Процессы, используемые на угольных электростанциях и промышленных угольных котлоагрегатах, включая рассмотрение исходных материалов и поведение ртути в процессе

2.1 Свойства угля

Уголь представляет собой сложный энергетический ресурс, состав которого может сильно различаться даже в пределах одного пласта. Качество угля определяется его составом и калорийностью. Исходя из степени преобразования исходного растительного материала к углероду в углерод выделяют различные сорта угля. Американское общество специалистов по испытаниям материалов (АОИМ) выделяет четыре основных вида: лигниты, суббитуминозные угли, битуминозные угли и антрациты (ASTM D388). В некоторых странах суббитуминозные угли и лигниты называются «бурым углем», а битуминозные угли и антрациты - «каменным углем». В настоящем документе будет использоваться номенклатура АОИМ.

Лигниты обычно содержат 25‒35 процентов связанного углерода (по весу) и обладают низкой калорийностью (высшая теплотворная способность менее 19,26 МДж/кг). Обычно лигниты используются для производства электроэнергии или в отопительных сетях в непосредственной близости от мест добычи.

Суббитуминозные угли, как правило, содержат 35‒45 процентов связанного углерода (по весу) и характеризуются показателями высшей теплотворной способности в диапазоне от 19,26 до 26,80 МДж/кг. Они широко используются для производства электроэнергии, а также в промышленных котлоагрегатах.

Битуминозные угли содержат 45‒86 процентов связанного углерода (по весу) и характеризуются показателями высшей теплотворной способности в диапазоне от 26,80 до 32,66 МДж/кг. Как и суббитуминозные угли, они широко используются для производства электроэнергии, а также в промышленных котлоагрегатах.

Антрациты имеют очень высокое содержание связанного углерода, достигающее 86-97 процентов (по весу). Это самый твердый вид угля, при сгорании выделяющий наибольшее количество тепла (высшая теплотворная способностью более 32,66 МДж/кг). Однако это топливо с наибольшим трудом поддается сгоранию ввиду низкого содержания летучих веществ.

На Рисунок 1 представлена схема обычного применения различных типов угля (WCA, 2014). Как показано на этом рисунке, на совокупные запасы битуминозных и суббитуминозных углей, применяемых на электростанциях и в промышленных котлоагрегатах, согласно оценкам, приходится более 80 процентов разведанных мировых запасов угля.

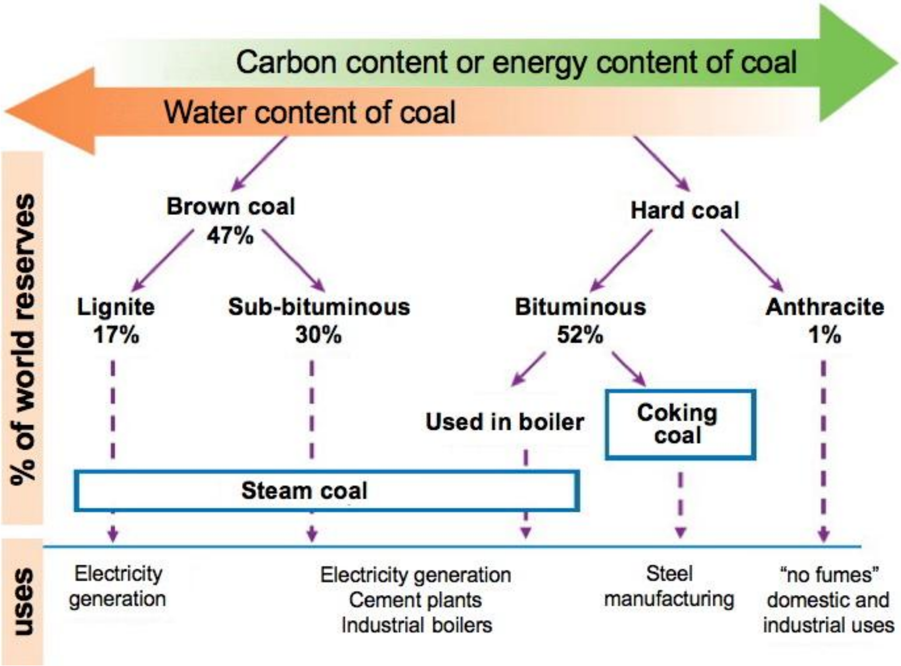


Рисунок 1. **Использование различных сортов угля (WCA 2014)**

Carbon content or energy content of coal	Содержание углерода или энергетическое содержание угля
Water content of coal	Содержание воды в угле
% of world reserves	% мировых запасов
uses	виды применения
Lignite	Лигнит
Brown coal	Бурый уголь
Sub-bituminous	Суббитуминозный уголь
Steam coal	Паровичный уголь
Used in boiler	Используется в котлах
Bituminous	Битуминозный
Anthracite	Антрацит
Hard coal	Твердый уголь
Coking coal	Коксующийся уголь
Electricity generation	Производство электроэнергии
Cement plants	Цементные заводы
Industrial boilers	Промышленные котлоагрегаты
Steel manufacturing	Производство стали
«no fumes» domestic and industrial uses	«бездымное» применение в быту и промышленности

Одним из основных параметров, влияющих на количество неконтролируемых выбросов ртути, является содержание ртути в угле. В Таблица 1, взятой из работы Tewalt et al. (2010), представлены взятые из опубликованных источников данные о содержании ртути в угле.

Таблица 1
Содержание ртути в угле (мг/кг)

Страна	**Тип угля**	**Средняя величина по всем образцам**	**Диапазон**	**Источник**
Австралия	Битуминозные	0,075	0,01–0,31	Nelson, 2007; Tewalt et al., 2010
Аргентина	Битуминозные	0,19	0,02–0,96 (8)	Finkelman, 2004; Tewalt et al., 2010
Ботсвана	Битуминозные	0,10	0,04-0,15 (28)	Finkelman, 2004; Tewalt et al., 2010
Бразилия	Битуминозные	0,20	0,04-0,81 (23)	Finkelman, 2004; Tewalt et al., 2010
	Суббитуминозные	0,3	0,06-0,94 (45)	
Канада		0,058	0,033-0,12 (12)	Tewalt et al., 2010
Чили	Битуминозные	0,21	0,03-2,2 (19)	Tewalt et al., 2010
	Суббитуминозные	0,033	0,022-0,057 (4)	
Китай	Битуминозные /	0,17	0,01-2,248 (482)	Zhang et al., 2012; UNEP, 2011

Страна	Тип угля	Средняя величина по всем образцам	Диапазон	Источник
	суббитуминозные			
Колумбия	Суббитуминозные	0,069	>0,02–0,17 (16)	Finkelman, 2004
Чешская Республика	Лигниты	0,338	<0,03-0,79 (16)	Finkelman, 2003
	Битуминозные	0,126	0,03-0,38 (21)	Tewalt et al., 2010
Египет	Битуминозные	0,12	0,02-0,37 (24)	Tewalt et al., 2010
Франция	Битуминозные	0,044	0,03-0,071 (3)	Tewalt et al., 2010
Германия	Битуминозные		0,7-1,4	Pirrone et al., 2001
	Лигниты	0,05	Макс.: 0,09	MUNLV 2005
Венгрия	Битуминозные	0,354	0,091-1,2 (5)	Tewalt et al., 2010
	Суббитуминозные	0,138	0,04-0,31 (19)	
	Лигниты	0,242	0,075-0,44 (12)	
Индия	Битуминозные	0,106	0,02-0,86 (99)	Tewalt et al., 2010;UNEP, 2014
	Лигниты	0,071	0,053-0,093 (8)	
Индонезия	Лигниты	0,11	0,02-0,19 (8)	Finkelman, 2003; Tewalt et al., 2010
	Суббитуминозные	0,03	0,01-0,05 (78)	US EPA, 2002
Иран	Битуминозные	0,168	0,02-0,73 (57)	Tewalt et al., 2010
Япония	Битуминозные	0,0454	0,01-0,21 (86)	Ito et al., 2004
Казахстан	Битуминозные	0,08	<0,03-0,14 (15)	Tewalt et al., 2010
Новая Зеландия	Битуминозные	0,073	0,03-0,1 (5)	Tewalt et al., 2010
	Суббитуминозные	0,082	0,062-0,13 (9)	
Монголия	Битуминозные	0,097	0,02-0,22 (36)	Tewalt et al., 2010
Перу	Антрациты + битуминозные	0,27	0,04-0,63 (15)	Finkelman, 2004
Филиппины	Суббитуминозные	0,04	<0,04-0,1	Finkelman, 2004
Польша	Битуминозные	0,085	0,013-0,163	Bojkowska et al., 2001
Румыния	Лигниты + суббитуминозные	0,21	0,07-0,46 (11)	Finkelman, 2004
Россия	Битуминозные / Суббитуминозные	0,12	<0,02-0,25 (23)	UNEP, 2013b Romanov et al., 2012
Словацкая Республика	Битуминозные	0,08	0,03-0,13 (7)	Finkelman, 2004
	Лигниты	0,057	0,032-0,14 (8)	Tewalt et al., 2010
Южная Африка		0,157	0,023-0,1 (40)	Leaner et al., 2009; Tewalt et al., 2010
Танзания	Битуминозные	0,12	0,03-0,22 (75)	Finkelman, 2004
Таиланд	Лигниты	0,137	0,02-0,6 (23)	Tewalt et al., 2010
Турция	Лигниты	0,12	0,03-0,66 (149)	Tewalt et al., 2010
Соединенное Королевство	Битуминозные	0,216	0,012-0,6 (84)	Tewalt et al., 2010
США	Суббитуминозные	0,1	0,01-8,0 (640)	US EPA, 1997
	Лигниты	0,15	0,03-1,0 (183)	US EPA, 1997
	Битуминозные	0,21	<0,01-3,3 (3527)	US EPA, 1997
	Антрациты	0,23	0,16-0,30 (52)	US EPA, 1997
Вьетнам	Антрациты	0,348	<0,02–0,34 (6)	Tewalt et al., 2010
Замбия	Битуминозные	0,6	<0,03-3,6 (14)	Tewalt et al., 2010
Зимбабве	Битуминозные	0,08	<0,03-0,15 (6)	Tewalt et al., 2010

Примечание. Следует интерпретировать приведенную выше информацию о концентрации ртути с осторожностью, поскольку выборки образцов угля сильно отличаются друг от друга в зависимости от конкретной страны. Кроме того, не везде приводятся сведения, позволяющие понять, относятся указанные концентрации ртути к сухому или несортированному углю. Эти данные могут не давать представления о свойствах угля, который фактически подается в топку. Число в скобках в столбце «Диапазон» обозначает количество образцов.

2.2 Преобразование ртути при сжигании угля

Основными горючими составляющими угля являются элементарный углерод, водород и их соединения.

Физические и химические преобразования, которые ртуть проходит во время сжигания угля и в составе образующих дымовых газов, схематично показаны на Рисунок 2 (Galbreath and Zygarlicke, 2000). Ртуть связывается преимущественно с неорганическими минеральными компонентами угля, хотя в некоторых работах предполагалось и связывание с органическими компонентами угля с образованием ртутьорганических соединений (Swaine, 1990; Groen and Craig, 1994; Finkelman, 1994). Соответственно, преобладающим в угле ртутьсодержащим минералом является пирит (FeS_2). В редких случаях аномально высокого обогащения ртутью последняя может содержаться в киновари (HgS) (Kolker et al. 2006; Kolker, 2012 и упомянутая в них литература). При разложении содержащих ртуть минералов (и, возможно, ртутьорганических соединений) во время сжигания (>1400°C) ртуть преобразуется в элементарную форму (Hg^0). Этот механизм первоначальный механизм трансформации при сжигании не зависит от того, в какой форме ртуть присутствует в угле.

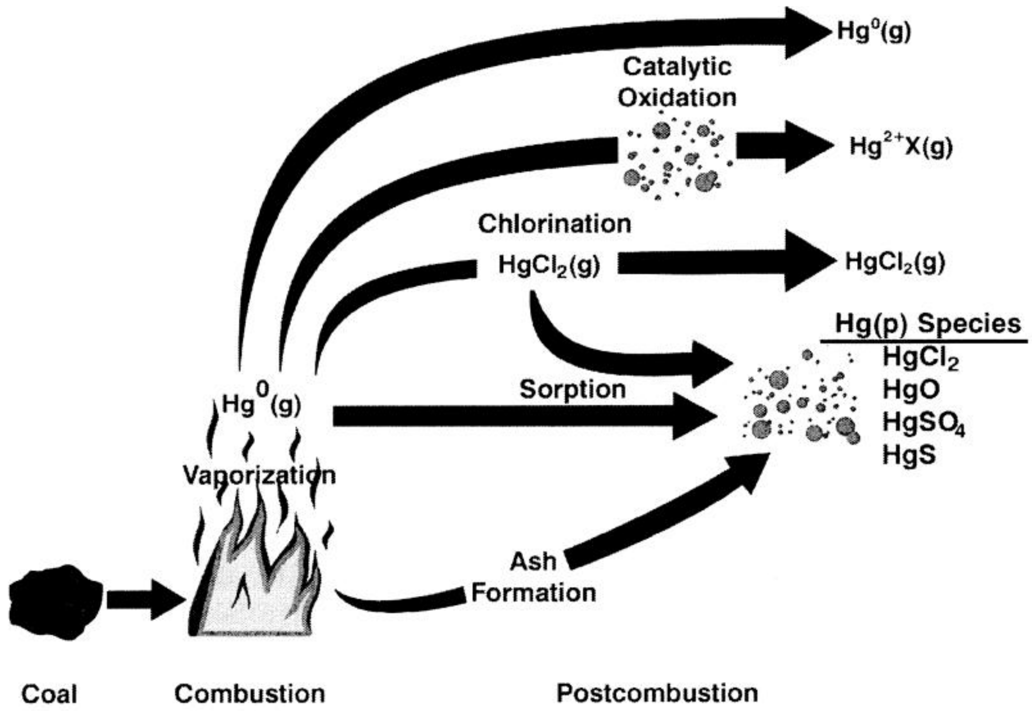


Рисунок 2. Потенциальное преобразование ртути во время сжигания и дожигания (Galbreath and Zygarlicke, 2000)

Catalytic oxidation	Каталитическое окисление
Chlorination	Хлорирование
Sorption	Сорбция
Ash formation	Образование золы
Coal	Уголь
Combustion	Сжигание
Postcombustion	Дожигание
Vaporization	Улетучивание
Hg (p) species	Виды Hg (p)

Выбросы ртути из угольных котлов можно разделить на три основные категории: выбросы газообразной ртути (Hg^0), газообразной окисленной ртути (Hg^{2+}) и связанной с частицами ртути (Hg_p), которая может иметь форму элементарной или окисленной ртути. Относительные количества этих трех основных форм ртути в дымовых газах представляют собой так называемые «формы нахождения» ртути. Предполагается, что бромирование или хлорирования ртути может быть основным механизмом ее химического преобразования, которое влияет на формы ее нахождения. К числу других потенциальных механизмов относится взаимодействие ртути с поверхностями зольных частиц, на которых находятся реактивные химические вещества, катализаторы и зоны сорбционной активности; это взаимодействие приводит к преобразованию элементарной ртути в оксид, а также элементарной и окисленной ртути в ртуть, связанную с твердыми частицами (Galbreath and Zygarlicke, 2000).

В газовой фазе окисление происходит главным образом с участием различных форм хлора, которые изначально присутствует в угле, по мере охлаждения газов при прохождении через подогреватель воздуха и воздухоочистные устройства. Степень окисления ртути в газовой фазе сильно зависит от сорта угля, концентрации хлора в угле и условий эксплуатации котлоагрегата (например, соотношения воздуха и топлива и рабочей температуры). Так, в исследовании по определению форм нахождения ртути в 14 различных системах сжигания угля сообщается, что на технологическом отрезке до воздухоочистных устройств окисленная ртуть может присутствовать в пропорции от 30 до 95 процентов (Prestbo and Bloom, 1995). Обзор литературы показывает, что содержание окисленной ртути, как правило, составляет 45‒80 процентов, при этом основной окисляемой формой ртути является ее хлорид (Senior et al., 2004).

На электростанциях и в промышленных котлоагрегатах используются различные методы сгорания или сжигания угля. К ним относятся:

- сжигание пылевидного угля во взвешенном состоянии (сжигание пылевидного угля);
- сжигание в слоевой топке (т.е. сжигание на медленно движущихся или стационарных решетках);
- сжигание в псевдоожиженном слое (стационарного пузырькового типа или циркулирующем псеводоожиженном слое);
- сжигание измельченного угля в циклонной топке.

Бóльшая часть выработки пара на крупных ТЭЦ производится за счет сжигания пылевидного угля. В пылеугольном котлоагрегате мелко дробленый уголь измельчается до порошкообразного состояния, после чего подается непосредственно на отдельные горелки, где, смешиваясь с подогретым топочным воздухом, сжигается в пламени горелки. Тепловая энергия от сжигания используется для производства пара, который приводит в движение турбогенератор, производящий электроэнергию. Полевые эксперименты показывают, что соотношение форм нахождения на протестированных пылеугольных котлах сильно различаются (Wang et al., 2010).

В некоторых регионах мира до сих пор применяется сжигание в слоевой топке, в основном в небольших котлоагрегатах. При сжигании в слоевой топке подогретый воздух проходит вверх через отверстия в решетке. Под решетками расположены заслонки, обеспечивающие правильное смещение потока воздуха. При дожигании (с добавлением вторичного воздуха над решеткой) увеличивается турбулентность газов, поступающих из решетки, и подается необходимый воздух к тем фрагментам топлива, которое сгорает во взвешенном виде. По сравнению с пылеугольными котлами в слоевых топках в целом образуется меньше твердых частиц (ТЧ) на единицу сжигаемого топлива, а сами частицы имеют более крупный размер, так как сгорание происходит в статическом слое без существенного переноса золы в отработанные газы.

Сжигание в кипящем слое особенно практично при работе на низкосортном угле (поскольку не требует его сушки). В топке с псевдоожиженным слоем пузырькового типа размер частиц угля и скорость вертикального воздушного потока настраиваются таким образом, чтобы создать обособленную горизонтальную плоскость, которая отделяет активный слой от открытой топки с перемежающимся потоком. Основным механизмом регулирования температуры слоя и теплопередачи к стенам камеры сгорания, а также к любой поверхности нагрева, погруженной в псевдоожиженный слой является изменение общего количества твердых веществ. Температура в топке с псевдоожиженным слоем может регулироваться лишь в узком диапазоне. Локальные измерения концентраций ртути из котла с циркулирующим псевдоожиженным слоем показывают, что преобладающим типом ртути в дымовом газе такого котла является ртуть в виде твердых частиц (Duan et al., 2010).

При сжигании в циклонной топке измельченный (но не порошкообразный) уголь сжигается в вихревой топочной камере при высоких температурах, при этом бóльшая часть минерального вещества из угля преобразуется в жидкий шлак. Затем в топку поступают горячие газы, которые сообщают тепло ее стенкам и потоками передают тепло образующемуся пару, направляемому на турбогенератор для производства электроэнергии. По сравнению с пылеугольными котлами в циклонных котлах образуется меньше золы на единицу сжигаемого угля, так как большая часть минерального вещества в циклонном котле превращается в жидкий шлак, который собирается из нижней части вихревой камеры сгорания.

3. Перечень методов сокращения выбросов ртути

В данном разделе описаны подходы к сокращению выбросов ртути и технологии контроля, которые какая-либо Сторона или какое-либо предприятие могут рассматривать при определении НИМ (см. раздел 5 ниже). К ним относятся подготовка угля, попутное удаление ртути и специальные технологии для удаления ртути.

3.1 Промывка угля

Промывка угля снижает содержание в нем золы и повышает его теплотворную способность, увеличивая таким образом КПД котла (Satyamurty, 2007). Она предназначена главным образом для минимизации содержания в угле золы и серы, однако наряду с этим она позволяет также уменьшить содержание в угле ртути, и в некоторых случаях уже применяется для этой цели. Неподготовленный уголь содержит минеральные примеси, например, фрагменты породы и глины, которые называются золой. По мере целесообразности неподготовленный уголь следует обрабатывать (или очищать), чтобы уменьшить содержание золы, увеличить его теплотворную способность и снизить содержание твердых частиц (ТЧ), серы и (потенциально) ртути и, в конечном итоге, снизить выбросы вследствие сжигания угля в котле. Кроме того, удаление минеральных примесей позволяет также снизить расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание и замедлить изнашивание котельного агрегата. Тем не менее, следует отметить, что бóльшая часть лигнитов и бурых углей не поддаются обычной промывке (Institution of Chemical Engineers, 1997).

Обычные методы промывки угля также позволяют удалить некоторую часть ртути, связанной с негорючими минеральными материалами. Однако они, как правило, не справляются с удалением ртути, связанной с органическим углеродным скелетом угля (USEPA, 2002). В одной из обзорных работ приведены экспериментальные данные по 26 образцам битуминозного угля из Соединенных Штатов с широким разбросом количеств ртути, которая была удалена при промывке угля (USEPA, 1997). Эта тенденция была подтверждена еще одним исследованием (USGS, 2014), в котором был сделан вывод об эффективности промывки угля для снижения концентраций родственных пириту элементов, таких как ртуть. В другом исследовании сообщалось, что в пересчете на содержание энергии средний уровень сокращения ртути составил 37 процентов (Toole-O’Neil et al., 1999).

Различия указанных выше величин сокращения ртути могут объясняться типом процесса промывки угля, различной сортностью угля, а также характером присутствующей в его матрице ртути. Таким образом, при использовании обычных методов промывки угля возможно удаление из него некоторого количества ртути. Тем не менее, эффективность удаления ртути при обычной промывке угля может сильно варьироваться в зависимости от источников угля и характера присутствующей в нем ртути.

Межсредовое загрязнение вследствие промывки угля

При промывке угля образуется загрязненный шлам, содержащий ртуть. Если не налажено безопасное регулирование шлама от промывки угля, то имеется потенциальная возможность загрязнения почвы или грунтовых вод.

3.2 Вклад СКЗВ в удаление ртути

СКЗВ, монтируемые главным образом для контроля SO_2, NO_X или твердых частиц (ТЧ), позволяют удалять ртуть из дымовых газов. Этот метод называется побочным удалением ртути. Побочное удаление ртути системами контроля загрязнения воздуха, не предназначенными специально для ее фильтрации, как правило, осуществляется двумя основными способами: удаление окисленной ртути в мокром скруббере для десульфуризации дымовых газов (мокрая ДДГ); и удаление ТЧ-связанной ртути в устройстве фильтрации ТЧ, например, в электростатическом пылеуловителе (ЭСП) или тканевом фильтре (ТФ). Побочное удаление ртути может осуществляться также в распылительных сушилках. Эффективность удаления ртути зависит от конфигурации оборудования для контроля загрязнения окружающей среды. Обзор величин побочного удаления ртути, соответствующих различным конфигурациям существующих СКЗВ, приводится в Таблица 2 (Srivastava et al., 2006; EIPPCB, 2013). Следует отметить, что показатели побочного удаления, приведенные в Таблица 2, будут меняться в зависимости от свойств угля и эксплуатационных параметров СКЗВ.

Таблица 2
Обзор показателей побочного удаления ртути в СКЗВ

Имеющееся фильтрационное оборудование	**Качественные показатели улавливания ртути**
Только ЭСПх	Хорошее улавливание ртути, связанной с частицами; лучше подходит для угля с высоким содержанием хлоридов, чем для низких сортов угля.
Только ЭСПг	Низкий уровень улавливания
Только ТФ	Хорошее улавливание окисленной ртути
ЭСПх + мокрая ДДГ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу присутствия растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Относительно невысокое улавливание при использовании угля низкой сортности. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления.
ЭСПг + мокрая ДДГ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу присутствия растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Относительно

	невысокое улавливание при использовании угля низкой сортности. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления.
РАС + ТФ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов; ожидается менее эффективное улавливание при использовании низкосортного угля.
ТФ + мокрая ДДГ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу присутствия растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Относительно невысокое улавливание при использовании угля низкой сортности. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления. Элементарная ртуть может окисляться при прохождении через ТФ и улавливаться мокрым скруббером.
СКВ + ЭСПх	Хорошее улавливание ртути, связанной с частицами; лучше подходит для угля с высоким содержанием хлоридов, чем для низкосортного угля.
СКВ + ЭСПг	Низкий уровень улавливания
СКВ + ЭСПх + мокрая ДДГ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах благодаря использованию СКВ. Более эффективное улавливание при использовании низкосортного угля в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления. Хорошее улавливание ртути, связанной с частицами.
СКВ + ТО + ПНТ-ЭСП + мокрая ДДГ	Очень хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах благодаря использованию СКВ. Более эффективное улавливание при использовании низкосортного угля в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления. Сочетание теплообменника и предельно низкотемпературного ЭСП улучшает захват частиц и паров ртути.
СКВ + РАС + ТФ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов; менее эффективно при использовании низкосортного угля. СКВ усиливает улавливание за счет преобразования элементарной ртути в окисленные формы при наличии хлора в дымовых газах.
СКВ + ЭСПг + мокрая ДДГ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах благодаря использованию СКВ. Более эффективное улавливание при использовании низкосортного угля в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления.
СКВ + ТФ + мокрая ДДГ	В целом хорошее улавливание при использовании угля с высоким содержанием хлоридов в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах благодаря использованию СКВ. Более эффективное улавливание при использовании низкосортного угля в силу увеличения объема растворимой окисленной ртути в дымовых газах. Повторные выбросы элементарной ртути могут уменьшать эффективность побочного удаления. Хорошее улавливание ртути, связанной с частицами.

Примечание:

ЭСП = электрофильтр; ЭСПх = ЭСП на холодной стороне; ЭСПг = ЭСП на горячей стороне; ТФ = тканевый фильтр; СКВ = селективное каталитическое восстановление; РАС = распылительная абсорбционная сушилка (сухой скруббер); мокрая ДДГ = десульфуризация дымовых газов в мокром скруббере; ТО = теплообмен; ПНТ-ЭСП = предельно низкотемпературный ЭСП.

«Низкий» уровень означает улавливание менее 30 процентов, «высокий»/«хороший» - более 70 процентов, «умеренный» - от 30 до 70 процентов.

Одна из конфигураций СКЗВ, представленных в Таблица 2 (СКВ + ЭСПх + ДДГ), схематически показана на рисунке 3 ниже (Ito et al., 2006). Например, в Японии такое сочетание устройств позволяет достигать 74-процентного уровня эффективности удаление ртути (Ito et al., 2006). Таким образом, побочные методы позволяют контролировать несколько загрязнителей воздуха, включая ртуть.

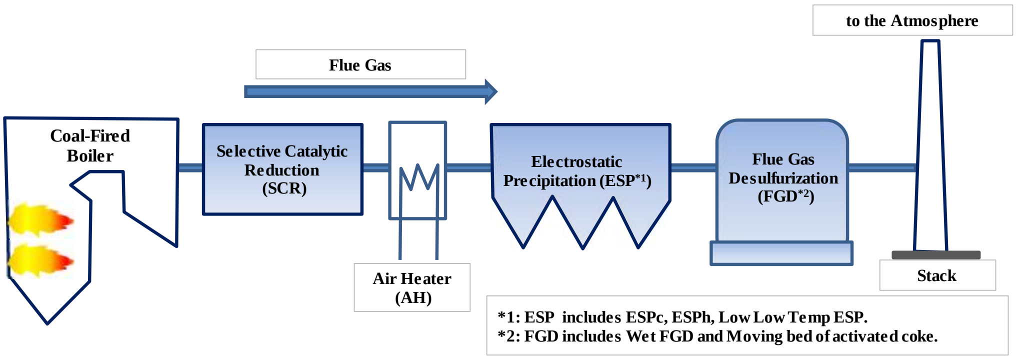
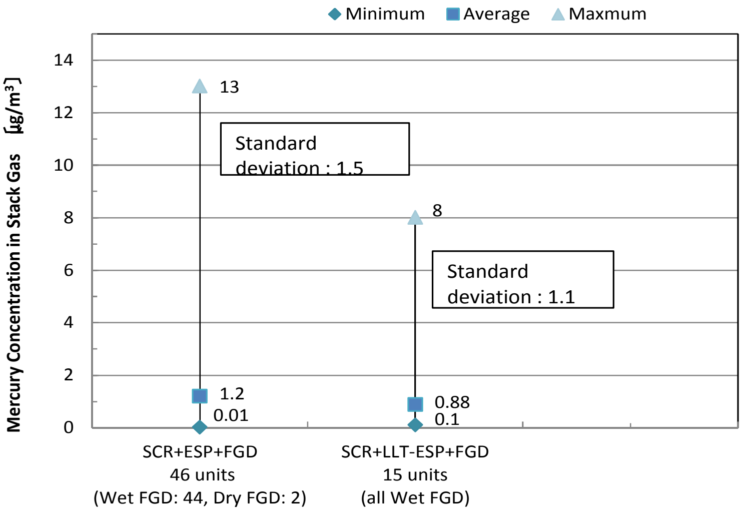


Рисунок 3. Технологическая карта типичной конфигурации угольных электростанций в Японии (Ito et al., 2006) (пересм.)

Flue Gas	Дымовой газ
to the Atmosphere	В атмосферу
Coal-Fired Boiler	Угольный котел
Selective Catalytic Reduction (SCR*^{1})	Селективное каталитическое восстановление (СКВ*^{1})
Electrostatic Precipitation (ESP*^{2})	Электростатическое пылеосаждение (ЭСП*^{2})
Flue Gas Desulfurization	Десульфуризация дымовых газов
Air Heater (AH)	Подогреватель воздуха
Stack	Труба
*1: ESP includes ESPc, ESPh, Low Low Temp ESP	*1: ЭСП включает ЭСПх, ЭСПг, низк.-темп. ЭСП
*2: FGD includes WetFGD and Moving bed of activated coke	*2: ДДГ включает мокрую ДДГ и подвижный слой с акт. углем

Высокого уровня удаления при побочной фильтрации можно добиться путем объединения селективного каталитического восстановления (СКВ), электростатического пылеосаждения с холодной стороны (ЭСПх) и применения скруббера для десульфуризации дымовых газов (ДДГ). Сочетание этих методов довольно часто встречается на усовершенствованных угольных электростанциях в некоторых странах и широко применяется, например в Японии, как показано на рисунке 3. Сочетание СКВ, ЭСП и ДДГ, как продемонстрировано этими примерами, позволяет обеспечивать удаление 50–90 процентов NO_X, более чем 99 процентов ТЧ и 76-98 процентов процентов SO_2, а также высокий уровень удаления ртути, который в среднем составляет 74 процента, в результате чего в рамках данного примера концентрация ртути в дымовом газе составляет 1,2 мкг/м^3. Кроме того, сочетание СКВ, предельно низкотемпературного ЭСП (ПНТ-ЭСП) с рабочей температурой 90^{o}C и мокрого ДДГ позволяет добиваться довольно высокого уровня удаления ртути, составляющего в среднем 87 процентов, в результате чего в данном конкретном случае концентрация ртути в дымовых газах составит 0, 88 мкг/м^3. Метод ПНТ-ЭСП, который требует охлаждения дымового газа, позволяет повысить эффективность фильтрации частиц за счет снижения объема газа и уменьшения резистивности золы в силу конденсации SO_3 и адсорбции влаги на летучую золу, а также увеличивает адсорбцию ртути на летучую золу благодаря меньшей температуре дымовых газов. Это также позволяет избежать затрат, связанных с повторным нагреванием дымового газа или последующего переоборудования трубы для влажного газа. В случаях, когда повторное нагревание отходящих газов для мокрого ДДГ не требуется, рекуперативное тепло может использоваться в котле или паровой турбине для повышения КПД установки и, следовательно, общего повышения ее производительности (Nakayama et al, 2006, Iwatsuki et al 2008).

Концентрации ртути, показанные на рисунке 4, имеют широкий разброс. Причиной тому является наличие в данных установках более старых блоков меньшего размера, на которые приходятся более высокие концентрации. С другой стороны, два блока с подвижным слоем активированного угля (Peters, 2010), где применяется сухая ДДГ, демонстрируют более высокую производительность по сравнению с мокрой ДДГ. Производительность такой установки выше, чем у комбинации ПНТ-ЭСП и мокрой ДДГ (CRIEPI and FEPC, 2012).



Примечание: В конфигурации «СКВ + ЭСП + ДДГ» ЭСП включает в себя ЭСПг, ЭСПх и ПНТ-ЭСП.

Диапазон рабочих температур у ЭСПг составляет 300 - 400°C, у ЭСПх - 130-180°C, у ПНТ-ЭСП 90 - 100°C.

Minimum	Минимум
Average	Среднее
Maximum	Максимум
Mercury concentration in stack gas [μg/m^3]	Концентрация ртути в дымовом газе (мкг/м^3)
Standard deviation	Среднеквадратичное отклонение
SCR + ESP + FGD 46 units (Wet FGD: 44, Dry FGD: 2)	СКВ + ЭСП + ДДГ 46 установок (Мокрые ДДГ: 44, сухие ДДГ: 2)
SCR + LLT-ESP + FGD 15 units (All wet FGD)	СКВ + ПНТ-ЭСП + ДДГ 15 установок (Мокрые ДДГ)

Рисунок 4. Концентрации ртути в дымовых газах угольных электростанций с СКВ + ЭСП + ДДГ и СКВ + ПНТ-ЭСП + ДДГ

В таблице 3 приведены краткие сведения о показателях удаления ртути в СКЗВ на угольных установках в Китае. Эта таблица показывает, что в некоторых случаях сочетание ЭСП и мокрой ДДГ позволяет доводить уровень удаления ртути до 88 процентов. Сочетание СКВ, ЭСП и мокрой ДДГ, которое часто используется на китайских угольных электростанциях, может обеспечивать еще более высокие показатели удаления ртути, достигающие, например, 95 процентов. Высокие показатели удаления ртути также наблюдаются при сочетании методов СКВ, ТФ и мокрой ДДГ.

Таблица 3.
Эффективность удаления ртути, типичные комбинации СКЗВ в Китае (в процентах) (Zhang et al., 2015)

Комбинация СКЗВ	*Среднее*	*Мин.*	*Макс.*	*Среднеквадратическое отклонение*	*Колво испытаний*
Мокрый скруббер ТЧ	23	7	59	18	8
ЭСПх	29	1	83	19	64
ТФ	67	9	92	30	10
ЭСПх + мДДГ	62	13	88	22	19
ТФ + мДДГ	86	77	97	10	3
СКВ + ЭСП + мДДГ	69	36	95	24	4
СКВ + ТФ + мДДГ	93	86	99	9	2
ЭСПх + ЦКС-ДДГ + ТФ	68	68	68		1

В таблице 4 ниже показаны зафиксированные в ходе измерений величины выбросов ртути на различных угольных электростанциях, которые получены в рамках побочного использования средств контроля загрязнений. Отдельные примеры в этой таблице показывают, что методы побочного контроля в некоторых случаях позволяют сильно снижать концентрацию ртути в дымовых газах.

Таблица 4

Уровни выбросов при использовании методов побочного удаления (по данным, обобщенным в работе ZMWG, 2015)

Станция	*Тип угля*	*Уровень выбросов (мкг/Nм³) (нормированный по 6-процентному содержанию O_2)*	*Размер котла (МВтт)*	*Метод обработки дымовых газов*
Федерико II – Бриндизи, Италия	каменный уголь	0,69	1 700	ЭСП + СКВ + мДДГ
Торревальдалига Норд, Италия	каменный уголь	0,99	1 420	ТФ + СКВ + мДДГ
Импьянто термоэлеттрико ди Фузина, Италия	каменный уголь	0,8	431	ТФ + СКВ + мДДГ
Хайден, Германия	каменный уголь	0,5	2 150	ЭСП + СКВ + мДДГ
ФХКВ Меллах, Австрия	каменный уголь	0,5	543	ТФ + СКВ + мДДГ
Бриндизи БР III и БР II, Италия	каменный уголь	0,5	857	ЭСП + СКВ
«Крефельд, Куррента», Германия (промышленный котел)	каменный уголь	0,2	105	ТФ
«Салем Харбор», США	каменный уголь	0,2-0,4	300	ЭСП
Электростанция «Тусимиче», Чехия	лигнит	2,6	890	ЭСП + мДДГ
Нейрат, блоки A и F, Германия	лигнит	3,0	855	ЭСП + мДДГ
Тепларна Табор, Чехия	лигнит	3,3	199	ЭСП

Все значения основаны на данных периодического отбора проб; для станции «Салем Харбор» данные основаны на результатах непрерывного мониторинга выбросов. Данные относятся к 2010 году.

3.2.1 Устройства контроля твердых частиц

Имеется два основных типа устройство для контроля ТЧ: ЭСП и ТФ. В угольных котлах также используются мокрые скрубберы ТЧ.

3.2.1.1 Электростатические пылеосадители (ЭСП)

ЭСП, как правило, конструктивно обеспечивают улавливание более 99 процентов ТЧ с учетом ряда различных факторов, описанных во вводном разделе. Эффективность улавливания ЭСП также зависит от содержания в угле серы, которое влияет на сопротивление золы. Уголь, который содержит умеренное или большое количество серы, образует легко улавливаемую золу. Малосернистый уголь образует золу с большим сопротивлением, отфильтровать которую сложнее. Сопротивление золы можно изменить путем снижения температуры в ЭСП или путем кондиционирования частиц до их входа в ЭСП за счет обработки триокисью серы (SO_3), серной кислотой (H_2SO_4), водой, натрием или аммиаком (NH_3).

Для каждого конкретного вида угольной золы эффективность фильтрации с использованием ЭСП определяется размером частиц. КПД улавливания частиц крупнее 1 мкм - 8 мкм обычно составляет от 95 до 99,9 процента. Однако исключение представляют частицы размером около 0,3 мкм, КПД улавливания которых снижается до 80-95 процентов (Lawless, 1996).

Имеется два типа ЭСП, различающиеся по месту нахождения в системе котлоагрегата: это так называемые ЭСП с холодной стороны (ЭСПх) и ЭСП с горячей стороны (ЭСПг). ЭСПх устанавливается после подогревателя воздуха (где температура дымового газа находится в диапазоне от 130°C до 180°C). СПГ устанавливается до подогревателя воздуха (с температурой газа от 300°C до 400°C) и позволяет использовать для целей фильтрации меньшее сопротивление летучей золы при высоких температурах. Этот метод приносит особенную пользу при применении в котлоагрегатах, работающих на низкосернистом угле, так как в них образуется летучая зола с высоким электрическим сопротивлением. Одним из новых видов ЭСП является мокрый ЭСП, позволяющий удалять значительно большее количество мелких частиц (Altman et al., 2001; Staehle et al., 2003). Однако рабочих измерений уровня удаления ртути в мокром ЭСП не проводилось.

Были зафиксированы различные уровни удаления ртути в ЭСП. Уровень удаления ртути зависит от типа ЭСП (холодный или горячий), типа топливного угля, типа котла, а также других факторов, таких как содержание серы в угле и уровень концентрация несгоревшего углерода в золе. ЭСПг обладают, как правило, меньшей эффективностью удаления ртути, чем ЭСПх. Например, средний зафиксированный уровень удаления ртути с использованием ЭСП при сжигании битуминозного угля составляет около 30 процентов, тогда как диапазон замеренных параметров эффективности варьирует от нуля до 60 процентов (US EPA, 2001). Диапазон измеряемых параметров удаления ртути, особенно для ЭСП, может указывать на потенциал повышения уровня улавливания ртути за счет повышения эффективности устройства для сбора ТЧ. Необходимо понимать, что эффективность сбора ТЧ тем или иным устройством в свою очередь зависит от мощности улавливания им выбросов ртути.

Базовое моделирование удаления ртути в ЭСП показывает, что даже в идеальных условиях ограничения массообмена могут снижать потенциал улавливания ртути с использованием ТЧ, собираемых на электродах ЭСП (Clack, 2006 and Clack, 2009). В процессе сбора ТЧ ЭСП позволяет удалять лишь Hg_P. Hg_P обычно связывается с несгоревшим углеродом (НСУ). У неорганических фракций (золы) потенциал адсорбции ртути обычно меньше, чем у НСУ, присутствующего в золе. При исследовании золы битуминозного угля была отмечена зависимость между количеством НСУ и уровнем удаления ртути в различных ЭСПх (Senior and Johnson, 2008). Эта зависимость показана на Рисунок 5, где приведены данные о доле улавливания (доля от количества ртути, поступающей в ЭСП), представленной в виде производной количества НСУ. На рисунке 5 НСУ выражается в виде измеренной величины потери при сжигании (ППС). Можно увидеть, что в ЭСП, улавливающих золу с содержанием приблизительно 5 процентов НСУ, уровень улавливания составляет от 20 до 40 процентов. При повышении содержания НСУ можно увидеть, что уровень фильтрации ртути достигает 80 процентов; возможно, это происходит в силу наличия галогенов (Vosteen et al., 2003).

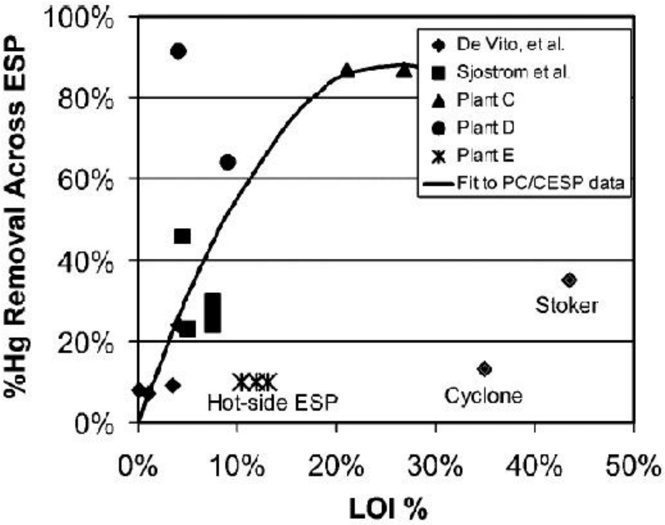


**Рисунок 5.	Удаление ртути в ЭСП как производная от количества несгоревшего углерода (ППС в %) в золе (Senior and Johnson, 2008)**

% Hg removal across ESP	% ртути, удаляемой ЭСП
Plant C	Завод C
Plant D	Завод D
Plant E	Завод E
Fit to PC/CESP data	Скорректировано по данным PC/CESP
Hot-side ESP	ЭСП с горячей стороны
Cyclone	Циклон
Stoker	Печь с забрасывателем
LOI %	ППС в %

Помимо количества НСУ на объем улавливания ртути в ЭСП могут влиять такие свойства НСУ, как площадь поверхности, размер частиц, пористость и химический состав (Lu et al., 2007). В данном исследовании было установлено, что при снижении содержания НСУ в летучей золе с одновременным уменьшением размера частицы содержание ртути в НСУ в целом увеличивается при параллельном уменьшении размера частицы. Кроме того, было установлено, что размер частицы НСУ - это основной фактор, влияющие на адсорбцию ртути. Поэтому вполне вероятно, что повышение эффективности и связанное с ним увеличение уровня улавливания мелкой летучей золы и мелкого НСУ приведут к сокращению выбросов ртути. Тем не менее, следует отметить, что бóльшая часть НСУ представляет собой очень крупные частицы.

К числу других важных факторов, регулирующих количество ртути, которая улавливается в составе летучей золы (и впоследствии удаляется из дымового газа), относятся тип используемого ЭСП (например ЭСПх или ЭСПг), использование SO_3 в качестве вещества для кондиционирования дымового газа и тип сжигаемого угля. Более высокий уровень улавливания ртути наблюдается в ЭСП, которые смонтированы в котлах, работающих на угле с высоким содержанием галогенов и большим объемом образования НСУ в дымовом газе. Оба этих параметра способствуют образованию окисленной ртути, связанной с ТЧ, которая легче фильтруется в ЭСП, чем элементарная ртуть. Отсюда следует, что повышение производительности ЭСП позволяет увеличить количество ртути, удаляемой из дымового газа. Объем этого увеличения будет находиться в прямой зависимости от дополнительного количества ТЧ, удаляемых ЭСП. Для повышения эффективности удаления ТЧ в ЭСП можно использовать низкостоимостные методы, такие как обеспечение точного прилегания панелей, совершенствование схемы встряхивания электродов, полное устранение просачиваний и другие подходы (Zykov et al., 2004; Deye and Layman, 2008). Поддержание в фильтре низких температур (ниже 150 °C) также позволяет повысить эффективность контроля ртути: в Японии были опробованы на практике ПНТ-ЭСП, продемонстрировавшие более высокую эффективность удаления пыли и ртути (CRIEPI and FEPC, 2012).

Следует отметить, что положительное воздействие SO_3 на улавливание частиц частично нивелируется конкуренцией между SO_3 и ртутью за абсорбцию на летучей золе.

3.2.1.2 Тканевые фильтры (ТФ)

По сравнению с ЭСП ТФ отличаются большей эффективностью удаления мелких частиц, особенно субмикронного размера.

Более высокие показатели удаления ртути обычно демонстрируются не ЭСП, а ТФ. ТФ более эффективно удаляют мелкие ТЧ (в частности субмикронные), чем ЭСП, и они также позволяют удалять бóльшие объемы ртути в газовой фазе, чем ЭСП. По сравнению с ЭСП (где газ проходит через поверхность кека) в ТФ время контакта продолжительнее, а сам контакт плотнее (поскольку газ в них проникает через фильтрационный кек). Благодаря этому газообразная элементарная ртуть более активно окисляется и преобразуется в форму, обеспечивающую ее улавливание в ТФ. Так, в ходе исследования по сравнению эффективности улавливания ртути в ЭСП и ТФ на угольных электростанциях в Китае был установлен уровень в диапазоне от 1 до 83 процентов улавливания в ЭСП и от 9 до 92 процентов улавливания в ТФ (Zhang et al., 2015). Средняя эффективность улавливания ртути в ЭСП и ТФ на данных угольных электростанциях составила соответственно 29 и 67 процентов (Zhang et al., 2015).

ТФ также могут быть интегрированы с ЭСП в составе системы ЭСП-ТФ, использование который в Китае распространено столь же широко, как и применение ТФ. Эффективность удаления ртути в ЭСП-ТФ находится на уровне, равномерно отстоящем от показателей ЭСП и ТФ. Средневзвешенный показатель удаление ртути в ЭСП-ТФ составляет 43 процента (Zhang, 2015).

3.2.1.3 Мокрые скрубберы ТЧ

В большей части промышленных котлов малой и средней мощности в Китае для сокращения выбросов ТЧ применяются мокрые скрубберы ТЧ. Мокрый скруббер ТЧ имеет алгоритм химических реакций, аналогичны схеме работы мокрого ДДГ. Однако в традиционных мокрых скрубберах ТЧ в качестве абсорбента используется простая вода, что приводит к большим повторным выбросам ртути. В Китае измерения на местах показали, что в мокрых скрубберах ТЧ промышленных угольных котлоагрегатов средняя эффективность удаления ртути составляет 23 процента (с разбросом от 7 до 59 процентов).

На угольных электростанциях Китая в силу присущих ей технико-экономических преимуществ все чаще используется конструкция интегрированного мраморного скруббера (ИМС), представляющая собой особый тип мокрого скруббера ТЧ для одновременного удаления ТЧ и SO_2. В ИМС в качестве абсорбента применяется щелочная жидкость, более эффективно улавливающая окисленную ртуть, аналогично мокрой ДДГ. КПД ИМС при удалении ртути может превышать эффективность традиционных мокрых скрубберов ТЧ в силу фильтрации $SO_{2,}$ однако рабочих измерений в этой связи не проводилось.

Межсредовое воздействие устойств контроля ТЧ

В случае использования устройств контроля ТЧ возможно появление определенных межсредовых последствий. При повторном нагревании зольной пыли в устройствах контроля ТЧ возможны повторные выбросы ртути, содержащейся в этой зольной пыли. Так, в составе золы ртуть может высвобождаться в воздух, когда она используется в качестве сырьевого материала в цементной печи. Кроме того, возможно выщелачивание ртути из зольной пыли в грунтовые воды. Поэтому необходимо внедрение методов рационального удаления золы, отфильтрованной устройствами контроля ТЧ.

3.2.2 Устройства контроля SO_2

Ниже рассматриваются два основных метода сокращения выбросов SO_2: мокрая ДДГ и сухая ДДГ (сухой скруббер).

3.2.2.1 Мокрая десульфуризация дымовых газов (мокрая ДДГ)

На установках, оснащенных системами мокрой ДДГ, объемы побочного удаления можно повысить путем увеличения содержания фракции окисленной ртути в общем объеме ртути из дымовых газов либо за счет повышения эффективности средств контроля ТЧ (Sloss, 2009). Такого увеличения содержания фракций окисленной ртути можно добиться путем внесения химических соединений (окислителей) или путем окисления ртути в присутствии катализаторов (Амар et al., 2010). Катализатор может вводиться в дымовой газ исключительно для окисления ртути, однако возможно его введение для другой цели (например, для контроля выбросов NO_X) и, соответственно, использование в качестве агента побочного удаления. Для эксплуатации систем мокрой ДДГ необходимо, чтобы устройства контроля ТЧ было установлено в технологической цепи до мокрого скруббера ДДГ (Srivastava and Jozewicz, 2001).

Как указывалось ранее, газовые соединения окисленной ртути обычно растворяются в воде; поэтому предполагается, что использование мокрой ДДГ обеспечит их эффективное улавливание (Reddinger et al., 1997; DeVito and Rossenhoover 1999). Однако элементарная газообразная ртуть в воде не растворяется и, следовательно, не абсорбируется в шламе ДДГ. Данные рабочей эксплуатации установок показывают, что в системах мокрой ДДГ, в которых используется кальций, можно рассчитывать на улавливание в среднем 75 процентов окисленной ртути (с разбросом от 67 до 93 процентов) (Chen et al., 2007; Kim et al. 2009; Wang et al., 2010; Sloss, 2015), однако в некоторых случаях в результате сложившегося в скруббере неблагоприятного химического равновесия был зафиксирован значительно меньший уровень улавливания (Niksa and Fujiwara, 2004).

Также было продемонстрировано, что в некоторых условиях в мокрых ДДГ возможно восстановление окисленной ртути до элементарной ртути, которая затем входит в состав повторных выбросов (Nolan et al., 2003). Поэтому применительно к мокрой ДДГ оптимизация стратегии побочного удаления иногда предполагает сохранение в системе определенного объема окисленной ртути в целях предупреждения повторных выбросов ртути. Такие повторные выбросы могут происходить, когда окисленная ртуть абсорбируется шламом мокрой ДДГ, преобразуется в элементарную ртуть и затем переходит в газовую фазу на выходе из скруббера.

Вследствие возникновения повторных выбросов снижается степень удаления ртути в мокрых ДДГ. Частота и масштаб повторных выбросов ртути из систем мокрой ДДГ определяется химической конфигурацией ДДГ (Renninger et al., 2004). Кроме того, очевидно увеличение потенциала к повторному выбросу ртути при применении мокрой ДДГ со значимым содержание ртути в жидкой фазе (Chang et al., 2008). В некоторых случаях для предупреждения повторного выброса необходимо добавлять в жидкость ДДГ химические агенты или активированный уголь.

3.2.2.2 Сухая ДДГ

Распылительные сушилки обычно используются для контроля выбросов SO_2 из источников, работающих на низко- и среднесернистом угле или из небольших угольных установок. Возможно, удаление примерно до 95 процентов ртути путем одновременного использования на котлоагрегатах, работающих на битуминозном угле, РАС и ТФ. Однако в котлоагрегатах, оборудованных РАС-ТФ и работающих на лигнитах или других низкосортных видах угля с малым содержанием хлора, зафиксирован значительно меньший уровень улавливания ртути (примерно 25 процентов) (Senior, 2000). Скруббирование галогенированных видов в распылительной абсорбционной сушилке может снижать эффективность окисления и последующего улавливания ртути (по большй части в ее элементарной форме для этих сортов углей) в ТФ, установленных на следующих ступенях технологического цикла. Иногда с использованием только ТФ удается добиться более эффективного улавливания ртути из низкосортных углей, чем при применении РАС-ТФ (Srivastava et al., 2006).

В последнее время на установках, работающих на угле, все шире используется одна из технологий десульфуризации в сухом скруббере - обработка в циркуляционном сухом скруббере (ЦСС). Как и скруббер на основе РАС, ЦСС оснащен реакционной камерой и тканевым фильтром для улавливания побочных продуктов и золы. Отличительной чертой ЦСС является поступление реагирующих материалов в реакционную камеру в сухом виде с последующим разбавлением в данной камере перед поступлением на тканевый фильтр. Для регулирования температуры реактора на дно реакционной камеры распыляется вода. Реагирующими материалами являются разбавленный известняк и рециркулируемые твердые вещества из тканевого фильтра. В ЦСС концентрация твердых веществ выше, чем в РАС, что позволяет доводить объем фильтрации SO_2 до 98 процентов (для сравнения, скрубберы РАС обеспечивают фильтрацию не более 95 процентов). Кроме того, в ЦСС может обрабатываться дымовой газ из более сернистого угля, чем в РАС, поскольку степень улавливания SO_2 не ограничивается стехиометрией шлама (Ake, 2009).

Побочное улавливание ртути в ЦСС по своим масштабам аналогично скрубберам РАС, которые обеспечивают улавливание значительных объемов окисленной ртути. Поэтому при сжигании более хлорированных сортов угля можно добиться значительно большего побочного улавливания ртути, чем при сжигании менее хлорированного угля (Babcock Power, 2012).

Межсредовое воздействие устройств контроля SO_2

Для удержания ртути в системе мокрой ДДГ требуется высококачественная обработка сточной воды и шлама, с тем чтобы избежать простого перемещения ртути из воздуха в воду.

Если стенки системы ДДГ выполнены из материала, включающего сернокислый кальций, то возможен повторный выброс содержащейся в нем ртути. При использовании системы РАС-ТФ возможно выщелачивание ртути, выделенной из летучей золы и скопившейся на ТФ, в грунтовые воды. Поэтому необходимо рациональное регулирование золы, фильтруемой ТФ.

Межсредовое воздействие устройств контроля SO_2 *(не связанной с ртутью)*

Обычно применение системы ДДГ приводит к повышению энергопотребления, как правило, примерно на 5 процентов.

3.2.3 Селективное каталитическое восстановление для контроля NOx

Технология СКВ была разработана для восстановления NO_X - посредством каталитической реакции NO_X с NH_3 - до воды и азота. Данная реакция происходит на поверхности катализатора, помещенного в реакционный сосуд. Было продемонстрировано, что при определенных условиях катализаторы СКВ изменяют специацию ртути путем ускорения окисления элементарной ртути в оксид, особенно при сжигании высокохлорированного угля. Следует отметить, что само СКВ не обеспечивает удаления ртути. Однако благодаря повышению содержания ртути в ее оксидной форме СКВ увеличивает улавливание ртути устройствами контроля ТЧ и системами мокрой ДДГ, что повышает эффективность фильтрации этого вещества (Chu, 2004; Favale et al., 2013).

Поскольку эксплуатационные параметры СКВ (например, температура, концентрация NH_3 в дымовом газе, размер катализационной подложки и активность катализатора) обычно определяются на основе стратегии контроля NO_X, самым перспективным параметром с точки зрения оптимизации удаления ртути является содержание хлора в угле. Как указано в следующем далее разделе о смешивании различных сортов угля, основанном на данных из Соединенным Штатов, у бетуминозных углей степень окисления элементарной ртути в оксиды ртути выше, чем у суббитуминозных. Поэтому смешивание углей в определенной пропорции или добавление в них брома позволяет максимально увеличить эффективность побочного удаления при использовании имеющихся механизмов СКВ (Vosteen et al., 2006). Разрабатываются катализаторы СКВ, позволяющие оптимизировать не только удаление NO_X, но и окисление ртути.

Использование СКВ увеличивает степень окисления и улавливания ртути, в частности при увеличении доли битуминозного угля в смеси суббитуминозных и битуминозных углей. В ходе полевого исследования на крупном коммунальном предприятии, где в двух идентичных котлах сжигалась смесь из 60 процентов суббитуминозного и 40 процентов битуминозного угля (один с СКВ, другой без СКВ), на агрегате с СКВ было зафиксировано увеличение доли окисленной ртути до 97 процентов (по сравнению с 63 процентами на агрегате без СКВ). В целом в системах с СКВ окисление ртути по мере движения через систему увеличивается при росте доли битуминозного угля в смеси суббитуминозных и битуминозных сортов. Например, в смеси суббитуминозного и битуминозного угля в пропорции 65:35 это увеличение составило 49 процентных пунктов (с 13 до 62 процентов). Однако в смеси 79:21 это увеличение составило лишь 14 процентных пунктов (с 6 до 20 процентов) (Serre et al., 2008).

В котле без СКВ, работающем на однородном суббитуминозном угле доля окисленной ртути может составлять от 0 до 40 процентов (ICAC, 2010). В испытаниях, проведенных в ходе другого полевого исследования на трех установках по сжиганию битуминозного угля была зафиксирована степень окисления ртути в масштабе всей системы СКВ, составляющая 90 и более процентов. Величина удаления ртути после прохождения мокрых скрубберов при использовании СКВ в соответствующих случаях составила 84-92 процента, а без СКВ - 43-51 процент. Что касается установок, работающих на суббитуминозных углях, то в них специация ртути в масштабе реакторов СКВ менялась незначительно (Laudal, 2002).

Рабочее измерение на четырех угольных электростанциях в Китае показали, что степень окисления ртути в системе СКВ находится в диапазоне 34‒85 процентов в зависимости от общего содержания в угле ртути и хлора и скорости подачи NH_3 в СКВ (Zhang et al., 2013).

Межсредовое воздействие устройств контроля NO_X

При окислении ртути с использованием СКВ возможно увеличение содержания ртути в летучей золе и сернокислом кальции для ДДГ. Катализатор СКВ может иметь опасные свойства. Необходима либо регенерация использованного катализатора СКВ, либо его экологически безопасное удаление.

Межсредовое воздействие устройств контроля NO_X *(не связанные с ртутью)*

Обычно применение системы СКВ приводит к повышению энергопотребления, как правило, примерно до 3 процентов.

3.3 Методы повышения эффективности побочного удаления

Повышение эффективности побочного удаления можно добиться путем смешивания угля, добавления присадок к углю, а также применением ряда других методов, описанных ниже.

3.3.1 Смешивание угля

Смешивание (или переключение) угля на электростанциях используется в рамках стратегии экономически эффективного ограничения выбросов SO_2, при условии, что такое смешивание не противоречит конструктивным особенностям станции. Для снижения выбросов SO_2 обычно производится смешивание высокосернистых битуминозных сортов с низкосернистыми суббитуминозными. Одним из нежелательных последствий применения такой стратегии сокращения выбросов SO_2 является потенциальное изменение специации ртути, в результате которого уменьшается количество окисленной и возрастает количество элементарной ртути, что ухудшает ее улавливание в расположенной в выпускном тракте системе ДДГ. Однако смешивание различных сортов угля также может применяться для повышения концентрации окисленной ртути в дымовом газе. Помимо уровня содержания ртути необходимо знать такие значимые для ее удаления характеристики угля, как содержание хлора и брома или содержание щелочных элементов. Как правило, при сжигании битуминозных углей в дымовом газе образуется больше окисленной ртути, чем при сжигании суббитуминозных сортов. Оксидные формы ртути растворяются в воде, поэтому они значительно лучше улавливаются системами мокрой ДДГ. Соответственно, КПД улавливания ртути системой ДДГ будет во многом зависеть от концентрации окисленной ртути на входе в систему ДДГ (Miller et al., 2006).

Ниже рассматривается пример смешения угля в целях более эффективного удаления ртути при использовании систем контроля заргрязнения воздуха в выпускном тракте агрегата. В Таблица 5 (UNEP, 2010) представлены данные о свойствах типичных суббитуминозных (из Вайоминга, Соединенные Штаты) и битуминозных (из Иллинойса, Соединенные Штаты) сортов угля. Следует отметить, что представленные в Таблица 5 свойства приведены только в информационных целях и сильно зависят от места происхождения угля.

Таблица 5
Сравнение свойств суббитуминозных и битуминозных сортов угля

Содержание	*Суббитуминозный уголь, вес %*	*Битуминозный уголь, вес %*
Бром[a]	0,0006	0,02
Хлор[a]	0,003	0,100
Сера[a]	0,37	4,00
CaO	26,67	3,43
MgO	5,30	3,07
Na_2O	1,68	0,60
Hg, чнм	0,1	0,1

[a] окончательный анализ, несортированный уголь, вес %

В Таблица 5 следует отметить, что исходя из этих усредненных данных содержание ртути в угле обоих типов составляет 0,1 чнм, однако концентрация хлора сильно варьирует от 0,003 процентов по весу в суббитуминозном угле до 0,1 процента в битуминозном угле. Кроме того, содержание щелочного материала (например, CaO) меняется от 3,43 процента по весу в суббитуминозном до 26,67 процента по весу в битуминозном угле. Таким образом, низкое содержание хлора в суббитуминозных сортах может привести к окислению лишь малой доли ртути и, следовательно, выбросу большего объема элементарной ртути. Смешивание битуминозных и суббитуминозных углей обеспечивает двойную выгоду: повышение концентрации хлора и уменьшение содержания щелочных элементов. В плане фильтрации ртути цель смешивания угля заключается в повышении концентрации галогенов путем смешивания сортов угля с относительно высоким и относительно низким содержанием галогенов, при условии, что такие сорта могут использоваться на станции.

На Рисунок 6 ниже показан график повышения доли улавливаемой ртути в системе сухой ДДГ (сухая ДДГ плюс ТФ) при увеличении в смеси битуминозных и суббитуминозных углей доли битуминозных сортов (UNEP, 2011). Можно увидеть, что смешивание углей может потенциально увеличивать улавливание ртути почти до 80 процентов. Тем не менее, следует вновь отметить, что приростные значения удаления ртути носят лишь иллюстративный характер, тогда как фактические значения такого прироста могут варьироваться в зависимости от источников смешиваемого угля.

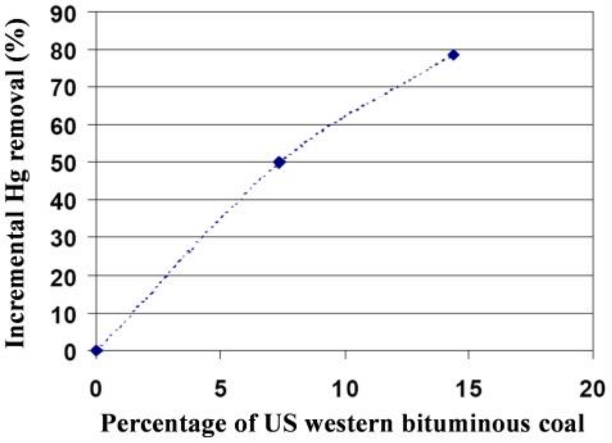


Рисунок 6. Возможное воздействие смешивания угля на улавливание ртути в системе сухой ДДГ

Incremental Hg removal (%)	Поэтапное удаление Hg (%)
Percentage of US western bituminous coal	Доля битуминозного угля с запада США

Таким образом, смешивание угля может потенциально увеличивать окисление ртути на установках, работающих на угле с низким содержанием хлора и высоким содержанием кальция. При определении специации ртути весьма важную роль играют характеристики различных типов угля. Это, в свою очередь, может сильно влиять на количество ртути, улавливаемой уже установленными устройствами контроля загрязнения воздуха, такими как системы ДДГ. Этот эффект может проявляться более ярко на установках, оснащенных описанными ниже системами СКВ.

3.3.2 Присадки для окисления ртути

Обычно количество улавливаемой ртути увеличивается по мере роста содержания галогенов в угле. Следовательно, для повышения степени улавливания ртути при сжигании угля с низким содержанием галогенов часто применяется добавление галогенов, таких как бромиды или хлориды. Вместо них могут добавляться HCl или хлорид аммония (NH_4Cl). Галогеновые присадки стимулируют образование окисленной и связанной с твердыми частицами ртути, которая лучше фильтруется установленными в выпускном тракте устройствами. Особенную пользу для повышения эффективности улавливания ртути галогеновые присадки могут принести при использовании в установках, работающих на угле с низким содержанием галогенов. Эти присадки могут либо распыляться на угольное топливо, либо подаваться в твердом виде вместе с углем до прохождения распылительной камеры, либо подаваться непосредственно в котел.

Предполагается, что бром эффективнее хлора, поскольку он активнее реагирует с ртутью (Vosteen et al., 2002; Vosteen et al., 2003; Vosteen et al., 2003b; Vosteen et al., 2003c; Buschmann et al., 2005). Хотя в угле обычно содержится значительно больше хлора, чем брома, считается, что при сжигании угля в дымовом газе одной из основных реакций является реакция однородного окисления (Vosteen et al., 2006b, Rini and Vosteen, 2008, Senior et al., 2008, Vosteen et al., 2010). Были проведены полномасштабные испытания с использованием в качестве предсжигательной присадки 52-процентного водного раствора бромистого кальция в концентрации 25 частей на миллион (чнм), что эквивалентно содержанию в угле; на агрегате мощностью 600 МВт, работающем на суббитуминозном угле и оборудованном системами СКВ и мокрой ДДГ, эффективность удаления выбросов ртути увеличилась с 55 до 97 процентов (Rini and Vosteen, 2009). В ходе полномасштабных испытаний, проведенных Институтом электроэнергетических исследований Соединенных Штатов на 14 установках, где в качестве топлива использовался низкохлористый уголь, было продемонстрировано окисление более чем 90 процентов ртути в дымовых газах при добавлении в уголь бромистых присадок в количестве, эквивалентном 25–300 чнм (Chang et al., 2008).

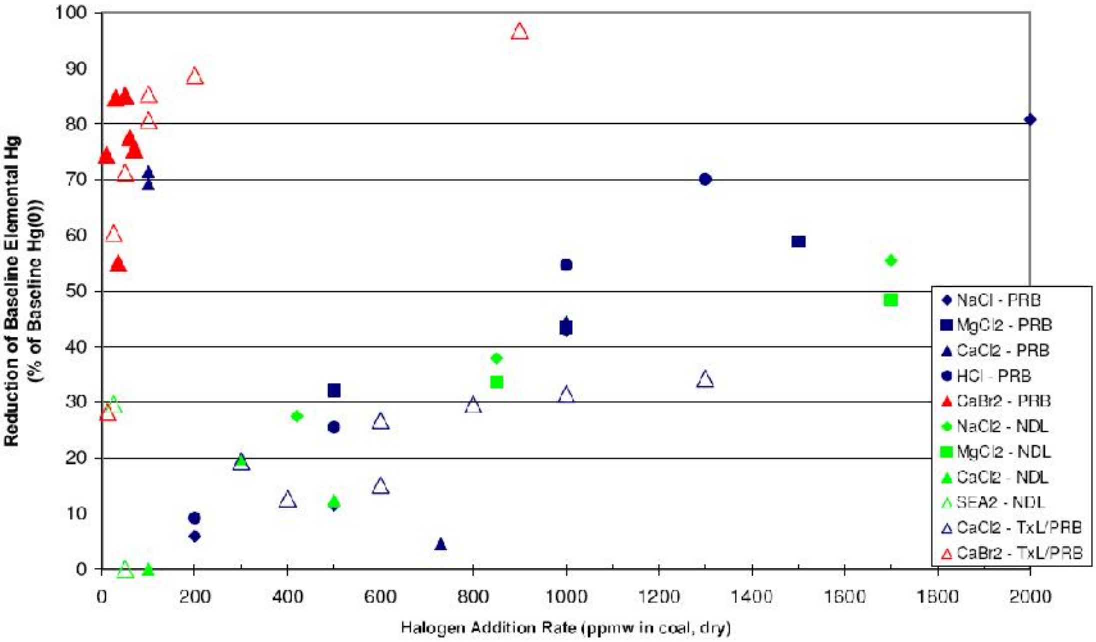


Рисунок 7. **Характеристики бромистых и хлористых присадок в различные сорта угля (PRB — суббитуминозные; TxL — лигнит; NDL — лигнит)**

Reduction of baseline elemental Hg (% of baseline Hg (0))	Сокращение базового показателя элементарной Hg (% базовой Hg (0))
Halogen addition rate (ppmw in coal, dry)	Активность добавления галогенов (чнм по массе сухого угля)

На рисунке 7 приведено сравнение свойств бромистых и хлористых присадок для угольных котлов, работающих на различных сортах угля; это сравнение позволяет оценить процентное сокращение базового уровня элементарной ртути в зависимости от объема добавления галогенов (EPRI, 2006; Vosteen and Lindau, 2006; Chang et al., 2008). Как можно увидеть на Рисунок 7, при добавлении любого количества галогенов бром значительно действеннее сокращает базовый объем элементарной ртути, чем хлор. Сокращения базового уровня элементарной ртути в размере 80 процентов можно добиться путем добавления менее чем 200 чнм бромистой присадки. Для такого же сокращения базового уровня элементарной ртути требовался существенно больший объем (примерно на порядок) присадки на основе хлора.

Межсредовое воздействие присадок для окисления ртути

Использование ртутьокисляющих присадок может сказаться на состоянии котлоагрегата, СКЗВ, выбросах и характеристиках измерения выбросов. Оно увеличивает потенциал коррозии в подогревателях воздуха и системах мокрой ДДГ (Srinivasan and Dehne, 2013). Применение бромистых присадок или бромированного активированного угля приводит к росту содержания брома в летучей золе (Dombrowski et al., 2008). Добавление в уголь галогенов может приводить к их выбросу из дымовой трубы (ICR, 2010). Наличие брома в дымовом газе может сильно затруднить измерение содержания ртути. Существует также возможность выброса брома при ДДГ с образованием на предприятиях по очистке питьевой воды, расположенных (в цепи циркуляции воды) после угольных электростанций, побочных продуктов дезинфекции, а также возможность воздействия на другие загрязнители, таких как Se (McTigue et al, 2014; Richardson, et al., 2007; BREF, 2013). Научные факторы неопределенности, связанные с выбросов загрязнителей вследствие добавления брома, до сих пор не изучены во всей их полноте.

3.3.3 Присадки в мокрый скруббер для фильтрации повторных выбросов ртути

В основе механизма побочного улавливания мокрыми скрубберами SO_2 лежит принцип абсорпции окисленной ртути с ее последующим удержанием в водной фазе. При этом имеется множество документально подтвержденных случаев, когда скрубберы не способны удерживать всю абсорбированную ртуть в водной фазе. В таких случаях на выходе из скруббера замеряется наличие большей концентрации элементарной ртути, чем на входе в него, а сами такие случаи называются «повторными выбросами ртути» (Keiser et al., 2014).

При повторном выбросе ртути из мокрых скрубберов растворимая ионная ртуть восстанавливается до нерастворимой элементарной формы, что приводит к ее вторичному высвобождению в дымовые газы. На рисунке 8 ниже показана схема химических преобразований, по которой могут проходить абсорбция и повторные выбросы.

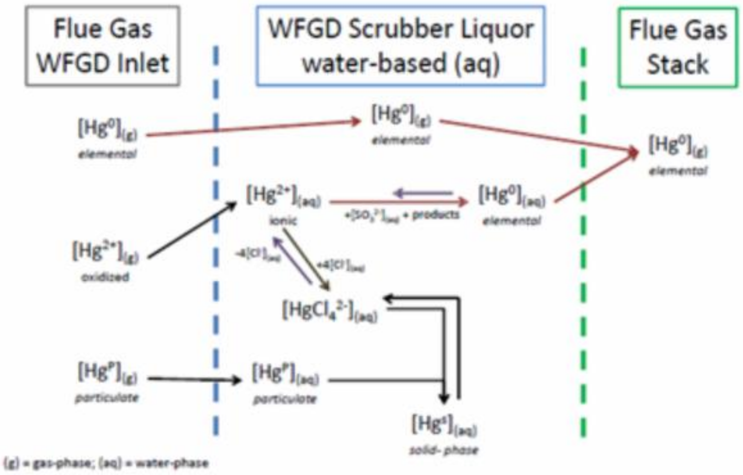


Рисунок 8. **Схема абсорбции/десорбции ртути в дымовых газах в МДДГ (Keiser et al., 2014)**

Flue gas WFGD Inlet	Ввод дымового газа при мДДГ
WFGD Scrubber Liquor water-based (aq)	Скрубберная жидкость мДДГ на основе воды
Flue Gas Stack	Трубы дымовых газов

Были приложены серьезные усилия к разработке способов и продуктов, позволяющих предупредить повторный выброс ртути, и ряд из них был внедрен в промышленную практику. В принципе, все эти способы основаны на методе сокращения содержания растворимой ртути в скрубберной жидкости. Это достигается либо путем абсорбции ионной ртути на частицы, либо путем осаждения ионной ртути из жидкости (Chethan et al., 2014).

При использовании метода абсорбции ионная ртуть абсорбируется активированным углем. Активированный уголь добавляется в скрубберную жидкость (либо непосредственно в трубопроводы скрубберной жидкости, либо путем вдувания в дымовой газ до его прохождения через скруббер). Активированный уголь удаляется из скруббера на этапе дренажа.

Был определен ряд возможных осаждающих веществ, которые можно разделить на пять категорий: неорганические сульфиды; органические сульфиды; органические соединения, содержащие азот и серу; органические соединения, содержащие кислород и серу; серосодержащие полимеры с низким молекулярным весом (Keiser et al., 2014).

Межсредовое воздействие присадок для мокрых скрубберов

Уловленная ртуть выходит из скруббера либо в жидкой, либо в твердой фазе, в зависимости от конкретной присадки в скруббер.

3.3.4 Катализатор селективного окисления ртути

Хорошо известно, что катализаторы СКВ могут окислять элементарную ртуть, которая выходит из угольных котлов в газообразном состоянии и в форме твердых частиц (Laudal et al., 2002). Однако степень окисления ртути при применении катализатора СКВ соответствует степени окисления SO_2 и его преобразования в SO_3, которое может вызвать засорение нагревателя воздуха, коррозию дымовой трубы и появление видимых дымовых струй.

Поэтому был разработан особый тип катализатора СКВ, обеспечивающий высокую степень окисления ртути и удаления NO_x одновременно с низким преобразованием SO_2 в SO_3 (известный как катализатор селективного окисления ртути). В основе этого подхода лежит идея окислить как можно большее количество элементарной ртути, а затем удалить окисленную ртуть в расположенной на одном из следующих этапов СКЗВ (Favale et al., 2013).

Катализатор СКВ для селективного окисления ртути, который повышает степень окисления ртути при сохранении исходной способности к СКВ, позволяет увеличить объем удаления ртути в рамках побочной фильтрации (Bertole, C., 2013). На некоторых существующих предприятиях в Северной Америке катализаторы СКВ уже были заменены катализаторами СКВ интенсивного окисления ртути. Было подтверждено, что такая частичная замена также позволяет снизить концентрацию ртути в отходящем газе (Favale et al., 2013).

Межсредовое воздействие присадок для катализатора селективного окисления ртути

Использование селективного катализатора окисления ртути, возможно, увеличивает содержание ртути в летучей золе и гипсе для ДДГ. Необходима либо регенерация использованного катализатора, либо его экологически безопасное удаление.

3.4 Вдувание активированного угля в целях отдельного регулирования ртути

В целях удаления ртути возможно подача сорбентов с химической обработкой или без нее. Подача сорбентов в дымовой газ угольных котлов для улавливания выбросов ртути применяется на котлоагрегатах в Германии с 1990 года (Wirling, 2000) и внедрено в Соединенных Штатах более чем в 100 полномасштабных системах (GAO, 2009; Amar et al., 2010). Примерно с 2005 года технология вдувания активированного угля применяется в Соединенных Штатах на промышленной основе (ICAC, 2010a, Amar et.al, 2010). Кроме того, эта технология была продемонстрирована на российской электростанции, работающей на российских сортах угля (USEPA, 2014). С 2007 года в ряде штатов США, например, в Массачусетсе, Нью-Джерси и Коннектикуте, во многих ранее существовавших угольных котлоагрегатах, работающих на битуминозных или суббитуминозных углях, на постоянной основе применяется вдувание активированного угля, что должно обеспечить соблюдение законодательно установленных предельных значений выбросов (ПЗВ) в диапазоне 1,1-3,3 грамма на гигаватт-час (что эквивалентно уровню удаления 85-95 процентов). Соответствие этим ПЗВ было продемонстрировано путем измерения с использованием системы непрерывного мониторинга выбросов (НМВ) или методов сорбционной ловушки (Massachusetts Department of Environmental Protection, 2015; аналогичные сообщения из природоохранных ведомств штатов Нью-Джерси и Коннектикут). Для вдувания активированного угля (ВАУ) требуется установка на дальнейших этапах технологической цепи устройства для нейтрализации ТЧ.

В таблице 6 ниже показаны значения выбросов с четырех расположенных в Соединенных Штатах угольных электростанций, где применяются специальные методы нейтрализации выбросов ртути.

Таблица 6
Уровни выбросов с угольных электростанций, где применяется вдувание активированного угля

Название	*Тип угля*	*Нормированный уровень выбросов (мкг/Nм³) (нормированный по 6-процентному содержанию O_2)*	*Период усреднения*	*Размер котла (МВтт)*	*Метод обработки дымовых газов*
«Оук гроув», котел 1 США	лигнит	<0,80 в 2012 г.	ежемес./непр.	870	ТФ + СКВ + ДДГ + ВАУ
«ППЛ Монтана Корет» (США)	суббитуминозный	0,9	непр.	163	ВАУ с Ц-ПАУ + ЭСП
«Брейтон пойнт», блоки № 1,2,3 (комб.), Массачусетс, США	битуминозный	0,2	ежегодн., скользящее среднее за 12 мес.	1350	ВАУ + СКВ + ЭСП + РАС
«Бриджпорт харбор», блок № 3, Коннектикут, США	битуминозный	0,2-0,5	период.	400	ВАУ + ЭСП

Примечание. Ц-ПАУ - совместимый с цементом порошкообразный активированный уголь; данные за 2010 год, кроме данных об «Оук гроув».

3.4.1 Подача сорбента без химической обработки

К числу факторов, влияющих на эффективность улавливания ртути с помощью какого-либо конкретного сорбента, относятся физико-химические свойства сорбента, скорость подачи сорбента, параметры дымовых газов (например, температура, концентрация различных видов галогенов, концентрация SO_3), а также конфигурация имеющихся СКЗВ (Pavlish et al., 2003; Srivastava et al., 2006; Martin, 2009).

На Рисунок 9 представлено краткое описание ряда испытаний вдувания необработанного активированного угля, проведенных более десяти лет назад на четырех электростанциях («Плезант прери», «Гастон», «Салем харбор», «Брейтон пойнт»). Эффективность удаления ртути путем вдувания необработанного активированного угля сильно зависит от сорта угля и типа системы контроля ТЧ, которая используется на станции. На станции «Плезант прери», оснащенной ЭСПх, использовался малосернистый уголь из бассейна реки Паудер (БРП). Уголь БРП - это низкосортный суббитуминозный уголь с малым содержанием хлора и кальция; это затрудняет окисление элементарной ртути хлором в дымовых газах. Вдувание активированного угля не позволяет эффективно контролировать выбросы ртути на этой станции (состоящие преимущественно из элементарной ртути), поскольку необработанный активированный уголь неспособен эффективно улавливать инертную элементарную ртуть. Противоположный пример демонстрирует работающая на низкосернистом битуминозном угле электростанция «Гастон», где вдувание активированного угля оказалось чрезвычайно эффективным средством контроля выбросов ртути. Станция оснащена ЭСПг, за которым установлен специально спроектированный малый ТФ, называемый компактным гибридным коллектором твердых частиц (КГКТЧ). Вдувание необработанного активированного угля происходило на выходе из ЭСПг в связи с чересчур высокой температурой на входе в него. КГКТЧ использовался для удаления вдуваемого активированного угля. Применение КГКТЧ в качестве эффективного средства контроля ртути было продемонстрировано на электростанции «Гастон».

В некоторых случаях низкий уровень удаления ртути необработанным активированным углем является результатом сочетания пониженного содержания хлора в суббитуминозном угле в США и нейтрализации галогеновых соединений высоким уровнем натрия и кальция в летучей золе суббитуминозного угля. Вследствие этого в потоке дымовых газов имеется слишком мало свободного хлора для окисления ртути. Для улавливания ртути необработанным активированным углем необходимо окисление ртути (с поверхностным хлорированием на начальном этапе), и в целом КПД улавливания ртути необработанным активированным углем возрастает с увеличением количества окисленной ртути в отходящих газах (US DOE, 2005).

Таким образом, улавливание ртути необработанным активированным углем на станциях, работающих на низкосортных углях (например, лигните и суббитуминозном угле), может носить лишь ограниченный характер.

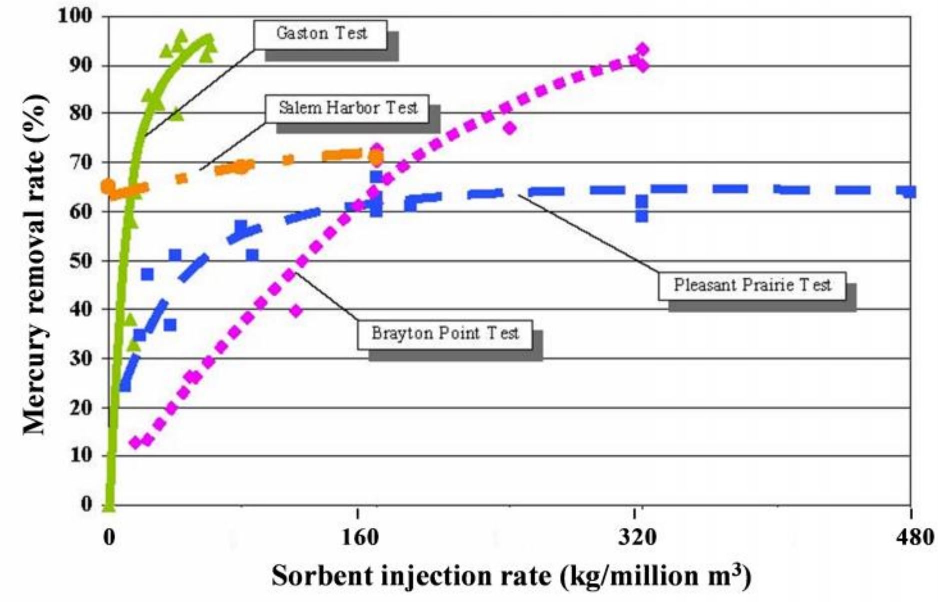


Рисунок 9. Проверка КПД удаления ртути в зависимости от интенсивности вдувания необработанного активированного угля

Mercury removal rate (%)	Эффективность удаления ртути (%)
Sorbent injection rate (kg/million m^3)	Подача сорбента (кг/млн. м^3)
Gaston test	«Гастон»
Salem Harbor test	«Салем харбор»
Brayton Point test	«Брейтон пойнт»
Pleasant Prairie test	«Плезант прери»

3.4.2 Подача химически очищенного сорбента

Чтобы преодолеть описанные выше ограничения, связанные с использованием необработанного активированного угля для контроля выбросов ртути с электростанции, были разработаны сорбенты обработанного активированного угля (Nelson, 2004 и Nelson et al., 2004). Применяемым чаще всего методом обработки является бромирование, продемонстрировавшее наибольшую эффективность в улучшении свойств активированного угля.

По сравнению с необработанным активированным углем бромированный активированный уголь:

a) повышает отдачу от применения сорбентов в тех случаях, когда необработанный активированный уголь неэффективен;

b) в целом может применяться с меньшей интенсивностью подачи, что сокращает воздействие на станцию и снижает содержание углерода в улавливаемой летучей золе;

c) повышает характеристики низкохлористого угля.

Во время полномасштабных полевых испытаний с вдуванием химически обработанного активированного угля на этапе до прохождения устройства фильтрации ТЧ (Feeley et al., 2008) было отмечено улучшение показателей контроля ртути (см. Рисунок 10). Как можно увидеть на Рисунок , улавливание ртути было улучшено с использованием относительно малоинтенсивного вдувания обработанного активированного угля на электростанциях, работающих на низкохлористых углях. Применение обработанного активированного угля обеспечило улавливание свыше 90 процентов ртути при вдувании интенсивностью примерно 50 мг/м^3 (Feeley et al., 2008). Для достижения высокого уровня удаления ртути при использовании необработанного активированного угля была необходима большая интенсивность вдувания, причем в некоторых случаях уровень улавливания не достигал и 75 процентов.

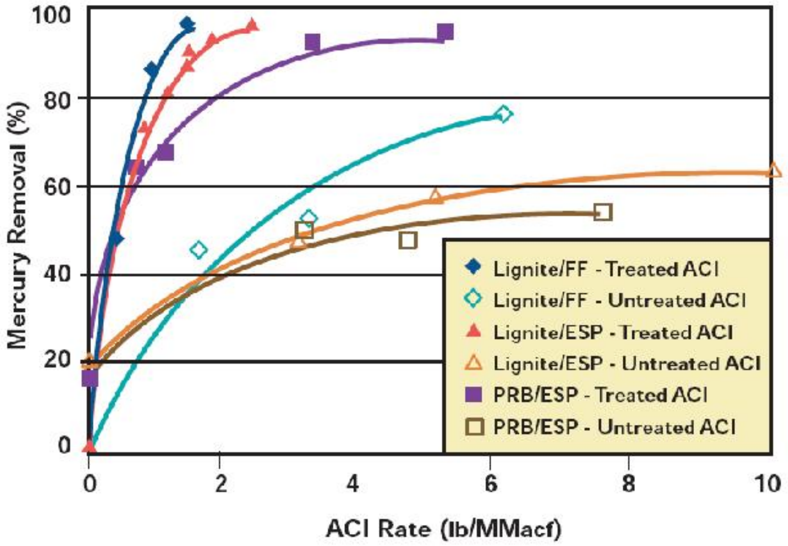


Рисунок 10. Сравнение показателей необработанного активированного угля и обработанного активированного угля применительно к удалению ртути

Mercury removal (%)	Удаление ртути (%)
ACI rate (lb/MMacf)	ВАУ (фунт/млн. фактических куб. футов)
Lignite/FF – Treated ACI	Лигнит/ТФ – Вдувание обработанного АУ
Lignite/FF – Untreated ACI	Лигнит/ТФ – Вдувание необработанного АУ
Lignite/ESP – Treated ACI	Лигнит/ЭСП – Вдувание обработанного АУ
Lignite/ESP – Untreated ACI	Лигнит/ЭСП– Вдувание необработанного АУ
PRB/ESP – Treated ACI	БРП/ЭСП – Вдувание обработанного АУ
PRB/ESP – Untreated ACI	БРП/ЭСП – Вдувание необработанного АУ

3.4.3 Ограничение применимости вдувания активированного угля

Хотя метод вдувания активированного угля на промышленной основе внедряется во множестве разнообразных областей применения, с ним по-прежнему сопряжен ряд проблем, включая возможность сбыта летучей золы производителям бетона и воздействие SO_3 на производительность систем вдувания активированного угля.

Обычная система вдувания активированного угля расположена до устройства контроля ТЧ, поэтому в такой конфигурации сорбент и летучая зола смешиваются. Если зола не предназначена для дальнейшего использования, то проблем не возникает, однако в случае продажи золы для производства бетона такое смешивание может негативно повлиять на свойства изготавливаемого материала. Качество бетона в серьезной степени определяется содержанием углерода, а также зависит от площади поверхности содержащегося в летучей золе углерода.

Эффективным методом нейтрализации загрязнения золы является монтаж дополнительных ТФ после существующих ЭСП или вдувание активированного угля после прохождения устройства ТЧ и в системы мокрой ДДГ: это может повлиять на качество образующегося при ДДГ гипса (Miller et al., 2014; Mimna et al., 2014). Кроме того, на некоторых станциях, где сжигается уголь с низким содержанием ртути, а для контроля ТЧ используются ТФ, для сокращения ртути более чем на 85 процентов требуется вдувание всего лишь 8 мг обработанного активированного угля на $м^3$. В таких случаях наличие активированного угля в летучей золе не окзывает негативного влияния на сбыт летучей золы для производства бетона.

Были разработаны совместимые с производством бетона углеродные сорбенты, благодаря которым некоторые угольные электростанции продолжают реализовывать золу производителям бетона (Nelson et al., 2006; Landreth at al., 2012). В США эти сорбенты используются в промышленных масштабах.

Также проводились испытания других (неуглеродных) сорбентов, предназначенных для сохранения качества золы при такой интенсивности подачи сорбента, которая обеспечивает удаление примерно до 85 ртути (Kang et al., 2007). Кроме того, были разработаны методы доочистки летучей золы, предусматривающие удаление НСУ и активированного угля. К ним относятся термическая обработка золы и электростатическое выделение углерода из золы.

Испытания показали, что присутствие SO_3 в дымовых газах, даже в низкой концентрации, может снижать производительность систем вдувания активированного угля. По всей видимости, SO_3 конкурирует с ртутью за площади для адсорбции на поверхности сорбента, тем самым ограничивая его эффективность. Это явление может иметь особую актуальность на тех производствах, где при сжигании высокосернистого угля применяется вдувание активированного угля. Одним из возможных вариантов устранения препятствий, создаваемых наличием SO_3, является комбинированная подача сорбентов ртути и щелочных материалов. Некоторые щелочные материалов используются в соответствии с описанием, приведенным в работе Feeley and Jones (2009). К ним относятся гидроксид кальция ($Ca(OH)_2$), бикарбонат натрия ($NaHCO_3$) и сесквикарбонат натрия (трона) .

Межсредовое воздействие вдувания активированного угля

Использование не совместимых с производством бетона методов вдувания активированного угля может привести к отказу от применения летучей золы в изготовлении бетона и, следовательно, увеличению количества золы на свалках. Испытания двух промышленных видов активированного угля указывают, что ртуть, улавливаемая активированным углем, сохраняется в форме, достаточно стабильной для устойчивого удержания ртути сорбентами активированного угля после вывоза на места захоронения (Graydon et al., 2009; US EPA, 2006; US EPA, 2009a).

Вдувание активированного угля до прохождения устройства ТЧ влияет на качество летучей золы вследствие смешивания этих двух компонентов. Существует потенциал вторичного высвобождения ртути из золы при воздействии повышенных температур во время повторного использования золы, например, для изготовления цемента или кирпича (Pflughoeft-Haassett et al, 2007).

3.5 Стоимость технологий ограничения выбросов ртути

Выбросы ртути можно ограничить в рамках побочного удаления с использованием уже имеющегося оборудования, которое, возможно, было установлено для других целей. Определить стоимость такого побочного удаления ртути достаточно сложно, так как необходимо понять, какую часть этой стоимости составляют затраты на ограничение выбросов ртути, а какую - издержки на регулирование других загрязнителей, таких как ТЧ, SO_2 или NO_X (Sloss, 2008). В общем случае сокращение ртути путем побочного воздействия (т.е. применение таких технологий, как ДДГ и СКВ, которое также позволяет сократить выбросы ртути) может рассматриваться как метод с минимальными расходами или даже вовсе без таковых. Причина состоит в том, что технологии с высокими капитальными затратами, такие как СКВ и ДДГ, обычно внедряются для ограничения, соответственно, NOx или SOx, и не применяются только для борьбы с выбросами ртути. Кроме того, ограничивать выбросы ртути можно с гораздо меньшими затратами путем применения специальных технологий, таких как вдувание активированного угля, при условии что уже установлено устройство фильтрации ТЧ. В этом случае проще и проанализировать состав расходов.

При реализации специальной технологии ограничения выбросов ртути расходы складываются из трех компонентов: капитальные затраты; фиксированные расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание; переменные расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание. Предполагается, что переменные расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание будут небольшими: они составляют одну из основных статей общего бюджета (EPA, 2005; Amar et al., 2010), однако капитальные издержки в этом случае относительно невелики. Конечный объем издержек будет определяться конкретным видом применения. В зависимости от месторасположения системы требования, связанные с сорбентом, могут существенно варьироваться. Основными компонентами переменных расходов на эксплуатацию и техническое обслуживание являются стоимость сорбента и стоимость утилизации. Кроме того, загрязнение летучей золы активированным углем может привести к потере потенциального дохода от продажи этой золы. Для решения этой проблемы были разработаны так называемые «совместимые с производством бетона» виды активированного угля, применяемые наряду с технологиями выделения активированного угля из летучей золы.

3.5.1 Стоимость технологий побочного ограничения выбросов ртути

Сведения о фактических капитальных затратах на борьбу с загрязнением воздуха на том или ином объекте часто носят закрытый характер, а соответствующие показатели согласуются в ходе прямых переговоров между поставщиками технологий и их клиентами. Однако и в открытом доступе имеются обширные данные о таких расходах, на основе которых сформулированы представленные ниже сведения. При оценке этих данных следует помнить о некоторых общих принципах:

- капитальные затраты на ввод в строй новой установки могут варьироваться в зависимости от коэффициента резервирования, который используется при проектировании, и от распространенных в конкретных местах вариантов финансирования (например, ставок начисления на основной капитал);
- капитальные затраты на модернизацию установки могут варьироваться в зависимости от местных условий, например, наличия пространства и так называемого «коэффициента сложности модернизации»;
- нормированные затраты на фильтрующее оборудование зависят от коэффициента мощности завода, при этом величина усредненных расходов обычно уменьшается с повышением коэффициента загрузки мощностей (Celebi, 2014).

Применительно к различным странам расходы на технологии фильтрации значительно различаются. В Таблица 7 и 8 показаны расходы на технологии побочного удаления в Китае и Соединенных Штатах. Из них видно, что капитальные затраты на установку системы мокрой ДДГ на агрегате мощностью 600 МВт в Китае могут быть в 20 раз ниже, чем в Соединенных Штатах. Нужно отметить, что при рассмотрении вопроса о внедрении НИМ в общенациональном или даже общерегиональном масштабе для любой конкретной НИМ следует определять не точную цифру затрат, а диапазон расходов. С учетом вышеизложенного приведенные в Таблица 7 и 8 значения следует рассматривать лишь в качестве ориентировочных, и следует также упомянуть другие сведения о расходах (например, UK Department of Trade and Industry (2000); Sargent and Lundy (2007)).

Но все же традиционные СКЗВ не предназначены для ограничения выбросов ртути, поэтому общий объем расходов на технологии побочного контроля ртути складывается из долей расходов на ограничение различных загрязнителей воздуха. В Китае было проведено исследование (Ancora et al., 2015) с использованием метода эквивалентного распределения загрязнителей на основе медицинского и экологического воздействия каждого загрязнителя и распределения общегодовой суммы расходов на ртуть, ТЧ$_{10}$, SO_2 и NO_X (см. Таблица 9).

Таблица 7
Расходы на устройства контроля загрязнения воздуха на электростанциях (юань/кВт, в юанях 2010 года), Китай (Ancora et al., 2015)

УКЗВ	*Мощность (МВт)*	*Капитальные затраты (юань/кВт)*	*Расходы на ЭиТО (юань/кВт/год)*
ЭСП	<100	108±8	7±2
ЭСП	<300	100±7	6±2
ЭСП	>300	94±7	5±2
ТФ	<100	91±8	10±4
ТФ	<300	80±7	9±3
ТФ	>300	71±6	9±3
мДДГ	<100	736±178	74±29
мДДГ	<300	410±99	56±22
мДДГ	>300	151±37	36±14
СКВ	<100	123±29	43±18
СКВ	<300	99±23	31±13
СКВ	>300	75±18	20±8

Примечание: УКЗВ - устройство контроля загрязнения воздуха; юань - китайский юань; ЭиТО - эксплуатация и техническое обслуживание.

Таблица 8
Капитальные затраты на технологии побочного удаления в Соединенных Штатах ($/кВт, в долларах 2012 года) (US EPA, 2013)

Технология	*Мощность блока, МВт*	*Тип угля*	*Общие капитальные затраты ($/кВт)*	*Общие расходы на ЭиТО, фиксированные и переменные ($/МВт)*
Мокрая ДДГ	500	Битуминозные	531	11,52
РАС-ДДГ	500	Суббитуминозные	470	10,45
СКВ	500	Битуминозные	274	1,85
ТФ	500	Битуминозные	195	1,02

Таблица 9
Расходы по комбинациям СКЗВ в разбивке по различным загрязнителям на примере блока мощностью 600 МВт, Китай (млн. юаней 2010 года) (Ancora et al, 2015)

Комбинация СКЗВ	*Общие ежегодные расходы*	*Расчетная доля расходов на удаление Hg*	*Расчетная доля расходов на удаление $ТЧ_{10}$*	*Расчетная доля расходов на удаление SO_2*	*Расчетная доля расходов на удаление NO_X*
ЭСП	8,324	0,479	7,845	-	-
ТФ	9,241	1,167	8,075	-	-
ЭСП + мДДГ	39,871	1,613	11,571	26,687	-
СКВ + ЭСП + мДДГ	56,992	2,200	14,636	33,759	6,396
ТФ + мДДГ	40,789	2,181	11,759	26,849	-
СКВ + ТФ + мДДГ	57,909	2,874	14,811	33,817	6,407

3.5.2 Расходы на методы повышения эффективности побочного удаления и ВАУ

Расходы на организацию вдувания активированного угля состоят из двух компонентов: капитальных расходов на хранение сорбента и оборудование для вдувания; фиксированных и переменных расходов на эксплуатацию и техническое обслуживание (связанных с использованием сорбента). Для оценки стоимости удаления ртути побочным методом следует провести различие между инвестиционной и эксплуатационно-сервисной стоимостью СКЗВ, таких как ДДГ и СКВ (для которых эти показатели четко определены), и расходами на повышение эффективности или оптимизацию удаления ртути в этих СКЗВ.

В целом стоимость методов повышения эффективности побочного удаления оценить трудно, поскольку она зависит от нескольких переменных, таких как происхождение и качество угля, масштаба требуемого ремонта существующих элементов ограничения ТЧ (в случае ЭСП) и конкретных эксплуатационных режимах мокрой ДДГ. Поэтому сначала были определены относительные издержки на реализацию подходов, описываемых в настоящем документе; эти подходы указаны в Таблица 10, которая основана, помимо прочего, на информации, представленной в руководящем документе по оптимизации процессов (UNEP, 2010). Относительные капитальные расходы и расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание, приведенные в Таблица 10, следует рассматривать лишь как указание на тенденцию и не стоит истолковывать как безусловно применимые руководящие материалы по выбору экономически эффективных подходов к ограничению выбросов ртути на угольных электростанциях и промышленных котлоагрегатах, расположенных в разных странах. Местная экономическая конъюнктура (например, стоимость сырья и материалов, производительность и стоимость труда, стоимость перевозки и т.д.) необходимо всегда учитывать при выборе способа ограничения ртути, сознавая при этом, что для компаний, производящих оборудование и инженерно-строительные средства, многие рынки являются также глобальными (Pacyna et al., 2010).

Таблица 10
Относительная стоимость различных методов удаления ртути

Подход	*Капитальные расходы*	*Расходы на ЭиТО*	*Примечания*
Промывка угля	Умеренные	Низкие	Промывка сопряжена с меньшими затратами, чем химическая обработка
Смешивание угля	Очень низкие	Очень низкие	Может потребоваться регулировка и/или ремонт пульверизаторов
Присадки для окисления Hg	Очень низкие	Низкие	Галогенированные присадки значительно увеличивают окисление и улавливание Hg

Подход	*Капитальные расходы*	*Расходы на ЭиТО*	*Примечания*
Присадки для ограничения повторных выбросов	Очень низкие	Низкие	Следует уменьшить потенциал повторных выбросов Hg
Катализатор СКВ для селективного окисления Hg*	Низкие	Низкие	Только в отношении Hg-специфичного катализатора; может потребоваться смешивание угля
Вдувание активированного угля (ВАУ)	Низкие	От низких до умеренных	Проблема сохранения качества золы. Более высокие приростные издержки на сорбенты, «совместимые с производством бетона»

* с мокрой ДДГ, расположенной в последующих звеньях.

Таблица 11
Капитальные затраты на ВАУ в Соединенных Штатах ($/кВт, в долларах 2007 года)

Технология	*Мощность блока, МВт*			
	100	*300*	*500*	*700*
ВАУ	3-8	2-6	2-5	2-5

Примечания:

данные в таблице 11 взяты из таблиц 5─16, приведенных в работе в USEPA, 2010;

диапазон расходов относится к вдуванию модифицированного пылевидного активированного угля с ТФ или ЭСП с холодной стороны;

рассматривались случаи использования битуминозного угля и другие допущения, предусмотренные базовым вариантом v.4.10 АООС.

Сравнительно малая связь капитальных затрат на ВАУ с размером блока (см. Таблица 11) может быть истолкована как свидетельство сопоставимой экономической эффективности удаления ртути путем вдувания активированного угля (по стоимости удаления единицы массы ртути) для малых и больших блоков (например, малых промышленных котлоагрегатов и больших энергетических котлов на электростанциях). Более глубокий анализ затрат на вдувание активированного угля в целях контроля выбросов ртути (USEPA, 2010), на основе которого была составлена Таблица 11, показывает, что в 2007 году капитальные затраты составляли от 2 до 8 $/кВт в зависимости от конфигурации, типа активированного угля (стандартный или модифицированный) и размера блока (от 100 до 700 МВт). Следует отметить, что значения расходов, приведенные в Таблица 11, не включают в себя капитальные затраты на ЭСП или ТФ. Стоимость установки нового ТФ или рукавного фильтра составляет 55-70 $/кВт независимо от размера агрегата. Применив такой же диапазон переменных, авторы исследования установили фиксированную стоимость эксплуатации и технического обслуживания от 0,03 до 0,1 $/кВт/год.

Фактические расходы на ограничение выбросов ртути с помощью активированного угля будут зависеть также от типа используемой системы улавливания твердых частиц. В таблице 12 показаны эксплуатационные расходы для ЭСП и тканевые фильтры КГКТЧ (усовершенствованный гибридный коллектор твердых частиц). При расчете сметы для установки мощностью 250 МВт, 80-процентной загрузки и сжигания битуминозного угля стоимость системы КГКТЧ составит 50 $/кВт (или 12,5 млн. долл. США на всю установку).

Таблица 12
Эксплуатационные расходы на системы вдувания активированного угля (на установке мощностью 250 МВт), за которыми установлены ЭСП или ТФ, при сжигании битуминозного угля (IJC, 2005)

	ЭСП	*КГКТЧ*
Удаление ртути, %	70	90
Интенсивность вдувания, кг/м^3	160	48
Расходы на вдувание ПАУ, $	790 000	790 000
Расходы на активированный уголь, $	2 562 000	796 000

Величина расходов на сорбент зависит от характеристик угля, типа имеющихся на установке СКЗВ и необходимого уровня улавливания ртути. В работе Jones and others (2007) указаны расходы на получаемый от нескольких разных поставщиков активированный уголь, варьирующиеся в диапазоне от 0,87 $/кг до 2,11 $/кг.

Тип активированного угля влияет на объем вдувания и эксплуатационных расходов. Цена товарной единицы бромированного активированного угля может на 30 процентов превышать цену необработанного активированного угля. При этом, если используются определенные типы топливного угля, то рабочие характеристики бромированного активированного угля могут быть значительно лучше, чем у необработанного активированного угля (Chang et al., 2008).

4. НПД и НИМ в связи со сжиганием угля

Общие принципы выбора НИМ для точечных источников категорий, указанных в приложении D, описаны во вступительной главе настоящего руководящего документа. Здесь мы сосредоточимся на тех средствах контроля выбросов ртути, которые могут применяться в секторе сжигания угля.

4.1 Наилучшие имеющиеся методы

Существует четыре основных типа мер по ограничению атмосферных выбросов ртути на угольных электростанциях и промышленных котлах.

4.1.1 Основные меры по сокращению содержания ртути в угле

Первый тип предполагает удаление ртути до сжигания угля. Для повышения эффективности использования угля и сокращения выбросов загрязнителей воздуха можно использовать действенные технологии промывки, отбора или смешивания угля. Однако промывка достаточно редко применяется в качестве меры подготовки угля для угольных электростанций и промышленных угольных котлоагрегатов, а относительная величина применения этого метода растет довольно медленно, поскольку сам по себе он не является НИМ. Тем не менее, в сочетании с другими мерами контроля, описанными ниже, промывка может обеспечить разумный объем сокращения выбросов ртути.

4.1.2 Меры по сокращению выбросов ртути в процессе сжигания угля

Второй тип мер контроля предполагает удаление ртути во время сжигания угля. Для удаления ртути на этом этапе в котлоагрегатах часто используется технология псевдоожиженного слоя. Особенно ценным преимуществом псевдоожиженного слоя по сравнению со сжиганием пылевидного угля является гораздо более высокое содержание в дымовых газах твердых частиц ртути. Это позволяет с большой эффективностью удалять такую присутствующую в виде твердых частиц ртуть с помощью установленных ниже по технологической цепи ТФ или ЭСП. При этом следует отметить, что само по себе использование котла с псевдоожиженным слоем не является НИМ.

4.1.3 Побочное удаление ртути стандартными СКЗВ

Третий тип мер контроля, направленных на удаление ртути, предполагает использование СКЗВ, которые в основном применяются для удаления ТЧ (ЭСП, ТФ или их сочетание), SO_2 (системы сухой или влажной ДДГ) и NO_X (СКВ), однако могут - в качестве побочного эффекта - обеспечить значительное сокращение выбросов ртути. В некоторых странах побочное удаление ртути является первичной мерой, которая рассматривается при сокращении выбросов ртути на угольных электростанциях или в промышленных котлоагрегатах.

В разделе 3.2 выше указаны уровни выбросов и показатели эффективности удаления, достигнутые путем применения СКЗВ. Эти данные показывают, что сочетание СКВ, ЭСП и ДДГ, которое широко используется на угольных электростанциях Европы, США, Китая и Японии, позволяет добиться удаления до 95 процентов ртути и концентрации менее 1 мкг/Nм^3 ртути в дымовых газах на установках, работающих на твердом угле.

Сочетание СКВ, ТФ и ДДГ позволяет добиться удаления до 99 процентов ртути и концентрации менее 0,5 мкг/Nм^3 ртути в дымовых газах на установках, работающих на лигните.

4.1.4 Специальные технологии ограничения выбросов ртути

К мерам контроля четвертого типа относятся технологии, специально предназначенные для сокращения выбросов ртути, в том числе технологии вдувания активированного угля или использования присадок. В настоящее время технология вдувания активированного угля введена в широкий коммерческий оборот и применяется на угольных электростанциях в Соединенных Штатах; была успешно завершена демонстрация выполнения законодательных требований о предельных значениях выбросов (85-95 процентов в течение более чем пяти лет) (Massachusetts Department of Environmental Protection, 2015). Применение технологии вдувания активированного угля в Соединенных Штатах показывает, что после вдувания активированного угля и прохождения тканевых фильтров концентрация ртути в дымовом газе может достигать уровня менее 1 мкг/Nм^3.

4.2 Наилучшие виды природоохранной деятельности

К числу значимых факторов в области ограничения и, где это возможно, уменьшения выбросов ртути при сжигании угля относятся стратегии эффективного регулирования и ограничения загрязнения, содержащиеся в надлежащем состоянии мощности, хорошо подготовленные операторы и постоянное внимание к технологическому процессу. В принципе, эти методы, применяемые в отношении существующих и новых источников, считаются НПД и должны осуществляться сообразно применению НИМ.

4.2.1 Ключевые технологические параметры

Первым этапом определения НПД для процесса сжигания угля является выявление ключевых технологических параметров (включая входной контроль ртути в угле и соответствующее наблюдение) либо путем привязанных к конкретному месту исследований, либо путем испытаний на аналогичных установках в других местах. На основании исследований и испытаний следует внедрить в систему регулирования меры, обеспечивающие контроль ключевых технологических параметров.

4.2.2 Рассмотрение энергоэффективности всей станции

Энергоэффективность угольной станции определяется как соотношение между выходной мощностью (чистым объемом электроэнергии, тепла или обоими показателями) станции и объемом исходного источника энергии (содержащейся в угле), поставленной на станцию за тот же период. КПД паровой турбины (исходя из минимальной теплотворной способности угля) на новой станции, работающей на пылевидном угле, варьируется от 39 до 47 процентов в зависимости от характеристик пара (Eurelectric, 2003). Построенные в последнее время станции, спроектированные для работы с паром с подкритическими параметрами, находятся ближе к нижнему пределу этого диапазона эффективности, тогда как станции, предназначенные для работы с паром со сверхкритическими и ультрасверхкритическими параметрами, находятся ближе к его верхнему пределу. Эффективность котлов, оснащенных топкой с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ТЦПС), обычно составляет более 40 процентов. Еще в 2011 году лишь около половины всех новых угольных электростанций конструктивно подходили для высокоэффективной эксплуатации с низким уровнем выбросов (IEA, 2012).

По мере старения станций их эффективность снижается, и для производства на них того же объема энергии требуется большее количество угля. Объем неконтролируемых выбросов ртути с любой конкретной угольной электростанции или из любого промышленного котлоагрегата напрямую связан с количеством сжигаемого угля. Следовательно, уменьшение количества сжигаемого угля позволило бы сократить общий объем выбросов ртути на данной электростанции или данном промышленном агрегате. Такого уменьшения количества сжигаемого угля можно добиться путем применения мер по повышению энергетической эффективности существующих электростанций или промышленных котлов.

Кроме того, сокращению выбросов всех загрязнителей, включая парниковые газы, такие как CO_2, при сжигании того же объема угля, а также сокращению выбросов ртути будут способствовать энергоэффективное проектирование, техническое обслуживание и повышение эффективности оборудования. Если по коммерческим или экономическим причинам осуществляется модернизация станции, это позволит при неизменном количестве сжигаемого угля повысить объем производимой энергии и уменьшить количество выбросов (Sloss, 2009).

В качестве примеров мер по повышению энергоэффективности угольных электростанций или промышленных угольных котлоагрегатов можно выделить: подробные измерения для выявления потерь тепла, ликвидация утечек на пути прохода дымовых газов, модернизацию воздухонагревателей, оснащение турбины новыми лопатками, капитальный ремонт или модернизацию конденсатора, обновление уплотнений градирни и повышение электрического КПД станции.

Повышению эффективности сжигания способствует создание режима контроля основных эксплуатационных параметров, например окиси углерода (CO), объемного расхода, температуры и содержания кислорода. Низкий уровень CO свидетельствует о более активном выгорании подаваемого угля, т.е. о более высокой эффективности сгорания. Эффективность сгорания зависит от нескольких факторов, в том числе параметров пара, типа угля, климата данной местности, возраста станции, ее мощности и режима эксплуатации (IPPC, 2013).

4.2.3 Техническое обслуживание СКЗВ и эффективность удаления

Наряду с увеличением энергоэффективности возможность максимизировать удаление ртути дает повышение эффективности СКЗВ. Прирост объемов удаления ртути достигается в результате эксплуатации оборудования СКЗВ, первоначально предназначенного для ограничения выбросов других загрязнителей, например ТЧ, SO_2 или NO_X, и уже смонтированного на электростанции или промышленном котлоагрегате. В зависимости от имеющегося оборудования СКЗВ возможны следующие подходы: снижение паразитной доли потребляемой СКЗВ мощности, модернизация или обновление ЭСП или ТФ, изменение конструкции и эксплуатации систем СКВ или сочетание вышеуказанных методов (Sloss, 2006).

4.2.4 Экологически обоснованное управление станцией

Для более эффективного предупреждения и ограничения выбросов ртути необходима система экологического обоснованного управления угольной электростанцией или промышленным угольным котлоагрегатом, четко определяющая функциональные обязанности на всех уровнях. Некоторые из наиболее широко применяемых мер (например, внедрение соответствующих циклов проверки и технического обслуживания) направлены на совершенствование эксплуатации котла. Практические методы эксплуатации и технического обслуживания могут способствовать улучшению параметров станции, включая ее эффективность и надежность, а также уменьшению общих расходов собственно на эксплуатацию и техническое обслуживание. Состояние оборудования со временем неизбежно ухудшается, однако скорость, с которой происходит такое ухудшение, во многом зависит от практики эксплуатации и технического обслуживания. Некоторые передовые методы эксплуатации и технического обслуживания предусматривают, например, обслуживание паровой линии, очистку воды и применение надежной процедуры мониторинга и отчетности. Кроме того, могут потребоваться меры по ликвидации «узких мест» и задержек в технологическом процессе.

Для внедрения и непрерывного применения НПД необходимы достаточные ресурсы и персонал, надлежащим образом подготовленный для выполнения таких обязанностей. Не меньшее значение имеют процедуры независимого стороннего полевого и удаленного аудита, позволяющие убедиться в соблюдении принципов НПД.

4.2.5 Экологически обоснованное регулирование остатков сгорания угля

Чтобы свести к минимуму вероятность эскалации риска повторных выбросов ртути и возникновения других потенциальных проблем, необходимо организовать экологически рациональное регулирование остатков сгорания угля (ОСУ).

Процесс ограничения выбросов ртути из работающих на угле источников построен следующим образом: ртуть удаляется из дымового газа и переносится на ОСУ, в которые входят зольный остаток агрегата, его летучая зола и шлам из системы мокрой ДДГ. Затем шлам мокрой ДДГ и другие ОСУ либо складируются на площадке, либо направляются на повторное использование, в том числе путем дальнейшей переработки в гипсовые плиты. В последнем случае после выделения гипса ДДГ из шлама может потребоваться извлечение ртути из сточного эффлюента ДДГ, в зависимости от ее концентрации. Этот процесс может осуществляться методом химической обработки, ионного обмена или мембранной фильтрации. Во время производства гипсовых плит (для которого тоже используются ОСУ), в том числе во время хранения ОСУ на площадке, возможно повторное высвобождение содержащейся в них ртути.

Во время производства гипсовых плит высвобождение некоторой части ртуи может произойти потому, что технологический процесс часто предусматривает нагревание до высокой температуры. Как указано в одном из исследований, общая величина потерь ртути на предприятии по производству плит составляла примерно 5 процентов от входящего объема ртути, содержащейся в гипсе ДДГ (Marshall, 2005). Тем не менее, в другом исследовании (Liu et al., 2013) указано, что при производстве таких плит потери будут составлять от 12 до 55 процентов общего объема ртути, содержащейся в гипсе ДДГ, а в третьем исследовании (Sanderson et al, 2008) установлено, что объем высвобождений варьируется от 2 до 66 процентов содержания ртути во входящем гипсе ДДГ. С учетом потенциальной изменчивости уровня высвобождения производство плит из гипса ДДГ не считается НПД, если не подтвержден минимальный уровень повторных выбросов ртути или не обеспечено их улавливание во время производственного процесса.

В случае хранения ОСУ на площадке имеется вероятность межсредового взаимодействия (например, выщелачивание ртути в грунтовые воды). В ходе продолжавшегося несколько лет исследования характеристик выщелачивания ОСУ был сделан вывод о том, что параметры любого потенциального высвобождения металлов из ОСУ в окружающую среду определяются условиями выщелачивания (USEPA, 2006; USEPA, 2008; USEPA, 2009a)[35]. На условия выщелачивания в свою очередь влияют pH и активность контакта с водой (соотношение жидкого и твердого вещества). По итогам оценки при pH в диапазоне от 5,4 до 12,4 (доверительный интервал регулирования ОСУ) результаты измерений выщелачивания ртути не превышали установленных норм концентрации ртути в родниковой воде, установленных в Соединенных Штатах. Во время тех же исследований было обнаружено, что содержание фильтрата некоторых других тяжелых металлов, таких как мышьяк, превышало соответствующие нормы концентрации в родниковой воде, установленные в Соединенных Штатах. Следует отметить, что эти данные не представляют какой бы то ни было попытки оценить количество вещества, которое может оказаться в водоносном горизонте или источнике питьевой воды. Для оценки потенциала возникновения такого риска потребуется моделирование переноса и «судьбы» грунтовых вод, а также учет большого числа других факторов, в том числе способа регулирования летучей золы. Одним из аспектов экологически обоснованного регулирования можно считать хранение ОСУ на площадке с непроницаемой поверхностью.

---

[35] Методы проверки на предмет выщелачивания, применявшиеся в этих исследованиях, были преобразованы в стандартные тесты (методы «LEAF») АООС США. Эти методы, имеющие номера 1313-1316, описаны на сайте http://epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/new_meth.htm.

5. Мониторинг выбросов ртути

Во вводной главе настоящего документа описаны общие и сквозные аспекты испытаний, мониторинга и представления информации. В настоящем разделе рассматриваются только конкретные аспекты мониторинга выбросов ртути с угольных электростанций и из промышленных котлоагрегатов.

5.1 Непрерывный мониторинг выбросов

Мониторинг ртути с использованием средств непрерывного мониторинга выбросов (НМВ) продемонстрировал свою эффективность в отношении потоков дымового газа от сгорания угля (Sarunac, 2007). Средства НМВ устанавливаются в трубе и предназначены для замеров в газовом потоке с низкой концентрацией твердых частиц в целях соблюдения установленных норм выбросов.

Иногда средства НМВ применяются для отбора проб в нагруженном твердыми частицами потоке газа в целях оптимизации технологического процесса (в плане концентрации ртути) и устанавливаются до устройства фильтрации твердых частиц. Для этих целей обычно используется инерциальный фильтр-зонд. В нем используется технология газового ускорения, то есть инерциальные силы твердых частиц, а газ и твердые частицы разделяются спеченным фильтром.

Обычно производится НМВ пробы газа, насыщенного водой из мокрого скруббера, хотя для этого требуются более сложные процедуры. Во избежание блокировки конденсационной водой устанавливается специальный фиксированный фильтр-зонд, при этом производится частая очистка фильтрующей среды сжатым воздухом. Во всех сферах применения НМВ используются нагретые линии проб с точным регулированием температуры пробы газа, которая необходима, чтобы не допустить конденсации воды и абсорбции в нее окисленной ртути.

Средства НМВ позволяют оператору работающей на угле установки в режиме реального времени получать данные о содержании ртути, которые могут использоваться для управления работой оборудования, предназначенного для подачи сорбента и присадки к углю. Это дает возможность плотно контролировать концентрацию выбросов ртути, независимо от изменчивости ее содержания в топливе.

Кроме того, НМВ отличается большой чувствительностью к низким концентрациям ртути (до 0,5 мкг/м3), подходит для измерений соотношения форм нахождения ртути и характеризуется высокой повторяемостью результатов при условии калибровки по методике динамического отбора проб ртути.

5.2 Мониторинг с использованием сорбционной ловушки

Было продемонстрировано, что использование сорбционных ловушек для мониторинга ртути в потоках газа от сгорания угля обеспечивает точные и воспроизводимые данные даже при очень низких концентрациях ртути в выбросах (Sarunac, 2007). Возможен мониторинг на угольных станциях в течение нескольких дней с использованием одного комплекта таких ловушек.

5.3 Отбор проб с использованием импинжера

Для мониторинга ртути на угольных станциях уже давно и широко используются импинжерные методы. Импинжерные методы не подходят для отбора проб в течение длительных периодов; на практике продолжительность их работы ограничивается несколькими часами (Sarunac, 2007).

Многие импинжерные методы позволяют отдельно собирать твердые частицы, окисленную и элементарную ртуть, поэтому они могут использоваться на угольных станциях для определения специации ртути.

Такие методы предусматривают применение каскадов из нескольких импинжеров для достижения определенной степени контроля качества.

5.4 Массовый баланс

Измерение массового баланса на угольных станциях не является методом прямого мониторинга выбросов ртути в атмосферу, поэтому предполагается, что точность данных о выбросах в атмосферу, рассчитанных на основе массового баланса, будет низкой.

В некоторых районах имеются обширные данные, необходимые для измерения массового баланса ртути на угольных станциях, поскольку содержание ртути в твердых и жидких отходах таких станций является предметом контроля. Потоки этих отходов включают зольный остаток, летучую золу, сточные воды скруббера, продукты скруббера, такие как гипс, и твердые отходы скруббера. В некоторых регионах также регулярно измеряется содержание ртути в сжигаемом угле, которое необходимо для расчета массового баланса.

Точность массового баланса сильно зависит от степени репрезентативности выборки потоков угля и отходов и надлежащей стабилизации проб. Чтобы избежать потерь ртути из собранных проб, необходимо применять специальные процедуры. Большей точности результатов при использовании массового баланса можно достичь путем сбора и анализа большего количества проб. Можно ожидать значительной изменчивости содержания ртути в угле, поэтому для определения точной величины входящего объема ртути требуется частый анализ состава угля. Необходимо проводить периодический мониторинг выбросов ртути в атмосферу для проверки расчетов на основе массового баланса.

Учитывая количество потоков материала, требующих мониторинга, и частоту отбора проб, необходимую для точного массового баланса, можно сделать вывод о большей трудоемкости метода массового баланса в целях мониторинга выбросов ртути с угольных станций в атмосферу по сравнению с методом прямого мониторинга дымовых газов.

5.5 Системы прогностического мониторинга выбросов (СПМВ)

Прогностический мониторинг выбросов является хорошим инструментом предварительного анализа работы угольных станций, однако ввиду большой вариативности содержания ртути в угле не позволяет точно отслеживать выбросы ртути в воздух.

Системы прогностического мониторинга полезны для оценки выбросов ртути в рамках подготовки к установке сорбционных ловушек или принятию других мер в области мониторинга. Надлежащая приблизительная оценка диапазона выбросов позволяет более эффективно проводить проверки с использование сорбционных ловушек.

5.6 Коэффициенты выбросов

Коэффициенты выбросов не являются точным средством мониторинга выбросов ртути в воздух из потоков газов, образующихся при сжигании угля. Это связано с различным содержанием ртути в угле и широким разбросом степени улавливания ртути, которое обеспечивается оборудованием ограничения выбросов на угольной станции. Ввиду последнего аспекта применение коэффициентов выбросов на разных типах угольных станций сопряжено с большими трудностями.

5.7 Технические оценки

Технические оценки не являются точным методом мониторинга выбросов ртути в воздух на угольных станциях.

6 Литература

ACAP (2004). Assessment of mercury releases from the Russian Federation. Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision, Danish Environment Protection Agency for Arctic Council, COWI, December 2004.

Ake, Terrence; Sulfur Dioxide Control for Small Utility Boilers, Air and Waste Management Association, 2009.

Amar, P, C. Senior and R. Afonso (2008). NESCAUM Report: Applicability and Feasibility of NOx, SO2, and PM Emissions Control Technologies for Industrial, Commercial, and Institutional (ICI) Boilers (http://www.nescaum.org/activities/major-reports).

Amar, P, C. Senior, R. Afonso and J. Staudt (2010). NESCAUM Report "Technologies for Control and Measurement of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in the United States: A 2010 Status Report".

Ancora, M. P., L. Zhang, S.X. Wang, J. Schreifels and J.M Hao (2015). Economic Analysis of Atmospheric Mercury Emission Control for Coal-Fired Power Plants in China. Journal of Environmental Sciences vol. 27, issue 7, pp125–134..

ASTM D388 (2012). Standard Classification of Coals by Rank.

Babcock Power, Circulating Dry Scrubbers (CDS) Webinar Presentation, 2012 Mid-Atlantic Regional Air Management Association, 19 July 2012.

Bertole, C., 2013; SCR Catalyst Management and Improvement to Achieve and Maintain Mercury Oxidation Levels, May 2013 (2013).

Bojkowska, I., Sokolowska, G., 2001. Mercury in mineral raw materials exploited in Poland as potential sources of environmental pollution (In Polish), Biuletyn PIG, No. 5, p. 53.

Brown, T. D., D.N. Smith, R.A. Hargis, Jr., W.J. O'Dowd. (1999). 1999 Critical Review: Mercury Measurement and Its Control: What We Know, Have Learned, and Need to Further Investigate, Journal of the Air & Waste Management Association, vol., 49, pp. 1–97.

Buschmann, J., Lindau, L., Vosteen, B.W. (2006). The KNXTM Coal Additive Technology –a Simple Solution for Mercury Emissions Control, Power Gen USA, December 2005.

Celebi, M. (2014). "Coal Plant Retirements and Market Impacts", The Brattle Group, presented to Wartsila Flexible Power Symposium, Vail, CO, February 2014.

Chang, R., Dombrowski, K., Senior, C. (2008). Near and Long-Term Options for Controlling Mercury Emissions from Power Plants, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2008.

Chathen, A., Blythe, G., Richardson, M., Dene, C., (2014). Srubber Additives for Mercury Re-Emission Control, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, August 2014.

Chu, P. (2004). Effects of SCRs on Mercury, Mercury Experts Conference, Glasgow, Scotland, May 2004.

Clack, H.L. (2006). Mass Transfer within ESPs: Trace Gas Adsorption by Sorbent-covered Plate Electrodes, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 56, pp. 759–766.

Clack, H.L. (2009). Mercury Capture within Coal-Fired Power Plant Electrostatic Precipitators: Model Evaluation, Environ. Sci. Technol., vol. 43, pp. 1460–1466.

CRIEPI and FEPC (2012). Data evaluated by CRIEPI (Central Research Institute of Electric Power Industry) in 2012, based on the data provided by FEPC (the Federation of Electric Power Companies of Japan).

DeVito, M.S., Rosenhoover, W.A. (1999). Hg Flue Gas Measurements from Coal-fired Utilities Equipped with Wet Scrubbers, 92nd Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, St. Louis, MO, June 1999.

Deye, C.S., Layman C.M. (2008). A Review of Electrostatic Precipitator Upgrades and SO2 Reduction at the Tennessee Valley Authority Johnsonville Fossil Plant, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2008.

Dombrowski, K., S. McDowell, et al. (2008). The balance-of-plant impacts of calcium bromide injection as a mercury oxidation technology in power plants. A&WMA Mega Symposium. Baltimore, MD.

Duan, Y. F. , Zhuo, Y. Q., Wang, Y. J. , Zhang, L. , Yang, L. G., Zhao, C. S., 2010. Mercury Emission and Removal of a 135MW CFB Utility Boiler. Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion 2010, 189–194.

Eurelectric, 2003, Efficiency in Electricity Generation, EURELECTRIC "Preservation of Resources" Working Group, in collaboration with VGB, July 2003.

European IPPC Bureau (EIPPCB) (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants–first draft (not adopted), June 2013 http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP_D1_June2013_online.pdf.

Favale, A., Nakamoto, T, Kato, Y., and Nagai Y. (2013), Mercury Mitigation Strategy through the Co-Beneift Of Mercury Oxidation With SCR Catalyst, Power Engineering, January 2013.

Feeley, T., III, Brickett, L.A., O'Palko, B.A., Jones, A.P. (2008). DOE/NETL's Mercury Control Technology R&D Program – Taking Technology from Concept to Commercial Reality, presented at the MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2008.

Feeley, T. J. and Jones, A. P. (2009). An Update on DOE/NETL's Mercury Control Technology Field Testing Program. U.S. Department of Energy, available at https://www.netl.doe.gov/File%20Library/NewsRoom/Updated-netl-Hg-program-white-paper-FINAL-July2008.pdf.

Feng, W., Kwon, S., Feng, X., Borguet, E., M.ASCE, R. D. V. (2006). Sulfur Impregnation on Activated Carbon Fibers through H2S Oxidation for Vapor Phase Mercury Removal. Journal of Environmental Engineering, 292–300.

Finkelman B. Personal communication: USGS, 2003 // United Nations Environment Programme (UNEP). Toolkit for Identification and Quantification of Mercury Releases. Geneva, Switzerland: UNEP, 2005.

Finkelman B. Personal communication: USGS, 2004 // United Nations Environment Programme (UNEP). Toolkit for Identification and Quantification of Mercury Releases. Geneva, Switzerland: UNEP, 2005.

Galbreath, K.C. and Zygarlicke, C.J. (2000). Mercury Transformations in Coal Combustion Flue Gas, Fuel Process. Technol, 65–66, 289.

GAO (2009). Preliminary Observations on the Effectiveness and Costs of Mercury Control Technologies at Coal-fired Power Plants, United States Government Accountability Office, GAO-09-860T, Washington, DC, 2009.

Ghorishi, S. B., Keeney, R. M., Serre, S. D., Gullett, B. K., Jozewicz, W. S. (2002). Development of a Cl-Impregnated Activated Carbon for Entrained-Flow Capture of Elemental Mercury, Environ. Sci. Technol., vol. 36, pp. 4454.

Graydon J. W., Zhang, X. Z., Kirk, D. W., Jia, C.Q. (2009). Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control. Journal of hazardous materials, 168(2-3): 978–82

ICAC (2010). Enhancing Mercury Control on Coal-fired Boilers with SCR, Oxidation Catalyst, and FGD, Institute of Clean Air Companies. Available at: www.icac.com.

ICAC (2010a). Commercial Bookings List, June 2010. Available at: www.icac.com/files/members/Commercial_Hg_Bookings_060410.pdf.

ICAC (2012). Sorbent Injection Technology for Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Boilers. Available at: www.icac.com.

IEA, 2012, High-Efficiency, Low-Emissions Coal-Fired Power Generation-Technology Roadmap, International Energy Agency, Paris, France, 2012.

IJC, International Joint Commission (2005) Consultation on emissions from coal-fired electrical utilities. Background report from the International Joint Commission and the Commission for Environmental Cooperation, International Air Quality Advisory Board, Montreal, QC, Canada, vp (Apr 2005).

Institution of Chemical Engineers, Controlling Industrial Emissions-Practical Experience SS143 (Symposium). 1997.

Ito S., Yokoyama T., Asakura K. (2006). Emission of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan, Science of the Total Environment, vol.368, pp. 397–402.

Jia B J, Chen Y, Feng Q Z, Liu L Y (2013) Research progress of plasma technology in treating NO, SO2 and Hg0 from flue gas. Applied Mechanics and Materials, 295-298: 1293–1298.

Jones A P, Hoffman JW, Smith D N, Feeley T J, Murphy J T (2007) DOE/NETL's Phase II mercury control technology field testing program: preliminary economic analysis of activated carbon injection. Environmental Science and Technology; 41 (4); 1365–1371.

Kang, S.; Edberg, C.; Rebula, E.; Noceti, P. (2007). Demonstration of Mer-Cure™ Technology for Enhanced Mercury Control, DOE/NETL Mercury Control Technology Conference, Pittsburgh, PA, 11–13 December 2007.

Keiser, B., Glesmann, S., Taff, B., Senior, C., Ghorishi, B., Miller, J., Mimna, R., Byrne, H., Improving Capture of Mercury Efficiency in WFGDs by Reducing Mercury Reemissions, ICAC, June 2014

Kilgroe, J. D., C. B. Sedman, R. K. Srivastava, J. V. Ryan, C. Lee and S. A. Thorneloe (2001). Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers: interim report including errata dated 3-21-02. Carbon, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Air Pollution Prevention and Control Division, 5: 33.

Ko K B, Byun Y, Cho M, Hamilton I P, Shin D N, Koh D J, and Kim K T (2008) Pulsed Corona Discharge for Oxidation of Gaseous Elemental Mercury. Chemistry Faculty Publications. Paper 2. http://scholars.wlu.ca/chem_faculty/2.

Landreth, R. and Royer, D., (2012). Extended use of concrete-friendly C-PAC sorbent at PPL Montana Corette Station, MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2012.

Laudal, D.L.; Thompson, J.S.; Pavlish, J.H.; Brickett, L.; Chu, P.; Srivastava, R.K.; Lee, C.W.; Kilgroe, J.D. (2002) *Evaluation of Mercury Speciation at Power Plants Using SCR and SCR NOx Control Technologies*, 3rd International Air Quality Conference, Arlington, Virginia, September 9‒12, 2002.

Lawless, P. (1996). Particle Charging Bounds, Symmetry Relations, and Analytic Charging Rate Model for the Continuum Regime, J. Aerosol Sci., vol. 27, no. 2, pp. 191‒215, 1996.

Leaner, J.J., Dabrowski, J.M., Mason, R.P., Resane, T., Richardson, M., Ginster, M., Gericke, G., Petersen, C.R., Masekoameng, E., Ashton, P.J., Murray, K., (2009). Mercury Emissions from Point Sources in South Africa, In: Pirrone, N., and Mason, R. (eds.) Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere, Springer.

Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement- Kalk und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen, 2. Auflage Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, September 2005.

Liu X.L., Wang S.X., Zhang L., Wu Y., Duan L., Hao J.M. (2013) Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China. Fuel, vol. 111, pp. 621‒627.

Lu, Y., Rostam-Abadi, M., Chang, R., Richardson, C., Paradis J. (2007). Characteristics of Fly Ashes from Full-Scale Coal-Fired Power Plants and Their Relationship to Mercury Adsorption, Energy & Fuels, vol. 21, pp. 2112‒2120.

Marshall, J., Blythe, G.M., and Richardson, M. (2005). Fate of Mercury in Synthetic Gypsum Used for Wallboard Production. Topical report, Task 1 Wallboard Plant Test Results, DE-TC26-04NT42080, April 2005.

Martin, C. (2009). Activated Carbon Injection for Mercury Control from Coal-Fired Boilers, An Overview, Presented at the Energy Efficiency and Air Pollutant Control Conference, Wroclaw, Poland, September 2009.

Massachusetts Department of Environmental Proteection (2015). Annual Compliance Reports for SO_2, NO_x, and Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants (also, similar annual compliance reports from power plants in States of New Jersey and Connecticut).

McTigue, N. E., Cornwell, D. A., Graf, K., & Brown, R. (2014). Occurrence and consequences of increased bromide in drinking water sources. JOURNAL AWWA, 106, 11.

Miller, C., Feeley, III, T., Aljoe W., Lani, B., Schroeder, K., Kairies, C., McNemar, A., Jones A., Murphy, J. (2006). Mercury Capture and Fate Using Wet FGD at Coal-Fired Power Plants, DOE/NETL Mercury and Wet FGD R&D, Pittsburgh, PA, August 2006.

Nakayama, Y., Nakamura, S., Takeuchi, Y., Itoh, M, Okino, S., Honjo, S. (2006). MHI High Efficiency System; Proven technology for multi pollutant removal, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2006.

Napolitano, S. (1998). "Analyzing Electric Power Generation under the CAAA", US EPA, March 1998.

Nelson P. F. (2007) Atmospheric emissions of mercury from Australian point sources. Atmospheric Environment, vol. 41, pp. 1717‒1724.

Nelson, S., Landreth, R., Zhou, Q., Miller, J. (2004). Accumulated Power-Plant Mercury-Removal Experience with Brominated PAC Injection, Joint EPRI DOE EPA Combined Utility Air Pollution Control Symposium, The MEGA Symposium, Washington, DC, 2004.

Nelson, S.; Landreth, R.; Liu, X.; Tang, Z.; Miller, J.; Brickett, L. (2006). Brominated Sorbents for Small Cold-Side ESPs, Hot-Side ESPs, and Fly Ash Use in Concrete, DOE/NETL Mercury Control Technology Conference, Pittsburgh, PA, December 11‒13, 2006.

Niksa, S., Fujiwara, N. (2004). The Impact of Wet FGD Scrubbing On Hg Emissions From Coal-Fired Power Stations, The MEGA Symposium, Washington, DC, 2004.

Nolan, P., Downs, W., Bailey, R., Vecci, S. (2003). Use of Sulfide Containing Liquors for Removing Mercury from Flue Gases, US Patent 6,503,470, 7 January 2003.

Pacyna, J., Sundseth, K., Pacyna, E.G., Jozewicz, W., Munthe, J., Belhaj, M., Astrom, S. (2010). An Assessment of Costs and Benefits Associated with Mercury Emission Reductions from Major Anthropogenic Sources, Journal of the Air & Waste Management, vol. 60, pp. 302–315, 2010.

Peters, H. James (2010) Regenerative Activated Coke Technology with No Water Consumption, RMEL Spring Conference, Santa Fe NM, 17 March 2010 (http://www.hamonusa.com/sites/default/files/Regenerative%20Activated%20Coke%20Technology%20with%20No%20Water%20Consumption.pdf).

Pirrone N, Munthe J, Barregård L, Ehrlich H C, Petersen G, Fernandez R, Hansen J C,Grandjean P, Horvat M, Steinnes E, Ahrens R, Pacyna J M, Borowiak A, Boffetta P., Wichmann-Fiebig M. EU ambient air pollution by mercury (Hg) - position paper. Italy: Office for Official Publications of the European Communities, 2001.

Redinger, K.E., Evans, A., Bailey, R., Nolan, P. (1997). Mercury Emissions Control in FGD Systems, EPRI/DOE/EPA Combined Air Pollutant Control System, Washington, DC, 1997.

Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 636(1), 178–242.

Rini, M.J., Vosteen, B.W. (2008). Full-scale Test Results From a 600 MW PRB-fired Unit Using Alstom's KNX™ Technology for Mercury Emissions Control, The MEGA Symposium 2008, Baltimore, MD, 2008.

Rini, M.J., Vosteen, B.W. (2009). Full-Scale Test Results from a 600 MW PRB-fired Unit Using Alstom's KNX™ Technology for Mercury Control, MEC-6 Conference, Ljubljana, Slovenia, April 2009.

Romanov, A., Sloss, L. and Jozewicz, W. (2012). Mercury emissions from the coal-fired energy generation sector of the Russian Federation. Energy & Fuels, vol. 26, pp. 4647–4654.

Rupesh, K. (2013). Fuels and its Combustion in Boiler, Steag, 2013. Available at: http://www.eecpowerindia.com/codelibrary/ckeditor/ckfinder/userfiles/files/Session%202%20%20module%202-%20Fuels%20and%20its%20Combustion%20in%20Boiler.pdf.

Sargent & Lundy (2007). Flue Gas Desulfurization Technology Evaluation (Dry Lime vs. Wet Limestone FGD), Project Number 11311-001 (2007).

EPRI (2006). Status of Mercury Control Technologies: Activated Carbon Injection and Boiler Chemical Additives, Technical Report of EPRI (2006).

Sarunac, Nenad, Evaluation and Comparison of US and EU Reference Methods for Measurement of Mercury, Heavy Metals, PM2.5 and PM10 Emission From Fossil-Fired Power Plants, Lehigh University, February 2007.

Satyamurty, M. (2007). Coal Beneficiation Technology – 2007 Initiatives, Policies and Practices, presented at Workshop on Coal Beneficiation and Utilization of Rejects: Initiatives, Policies and Practice, Ranchi, India, 22–24 August 2007.

Senior, C.L. (2000). Behavior of Mercury in Air Pollution Control Devices on Coal-fired Utility Boilers, Power Production in the 21st Century Conference, Snowbird, UT, USA, 2000.

Senior, C. (2004). Modelling Mercury Behavior in Combustion Systems: Status and Future Prospects, In Proceedings of the Mercury Experts Conference MEC-1, Glasgow, Scotland, May 2004.

Senior, C., Fry, A., Cauch, B. (2008). Modeling Mercury Behavior in Coal-Fired Boilers with Halogen Addition, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, August 2008.

Senior, C., Johnson, S. (2008). Impact of Carbon-in-Ash on Mercury Removal across Particulate Control Devices in Coal-Fired Power Plants, Energy & Fuels, vol. 19, pp. 859–863, 2005.

Serre, S., Lee CW, Chu, P., Hastings T. (2008). Evaluation of the Impact of Chlorine on Mercury Oxidation in a Pilot-Scale Coal Combustor — The Effect of Coal Blending, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, August 2008.

Singer, J.G. (1991). Combustion Fossil Power, 1991.

Sloss, L. (2008). Economics of Mercury Control, Clean Coal Centre, ISBN: 978-92-9029-453-5, January 2008.

Sloss, L. (2009). Implications of emission legislation for existing coal-fired plants, Clean Coal Centre, ISBN: 978-92-90290464-1, February 2009.

Sloss, L. (2015). The emerging market for mercury control, IEA, CCC, February 2015.

Srinivasan, N. and Dene. C. (2013). Bromine Related Corrosion Issues, July 2013. Available at: http://aepevents.com/files/presentations/2013-general-session-bromine-additon-for-mercury-capturesrinivasan-and-dene-epri-1378922295.pdf.

Srivastava, R., Martin, B., Princiotta, F, Staudt, J. (2006). Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers, Environ. Sci. Technol., vol. 40, pp. 1385–1392, 2006.

Srivastava, R.K., Jozewicz, W. (2001). Flue Gas Desulfurization: The State of the Art, Journal of the Air & Waste Management Association, vol.51, no.12, pp.1676–1688, 2001.

Tewalt, S.J., Belkin, H.E., SanFilipo, J.R., Merrill, M.D., Palmer, C.A., Warwick, P.D., Karlsen, A.W., Finkelman, R.B., and Park, A.J., comp., 2010, Chemical analyses in the World Coal Quality Inventory, version 1: U.S. Geological Survey Open-File Report 2010-1196, http://pubs.usgs.gov/of/2010/1196/.

Timpe, R.C.; Mann, M.D.; Pavlish, J.H. (2001). Organic Sulfur and HAP Removal from Coal Using Hydrothermal Treatment, Fuel Process. Technol., vol. 73, no.2, pp.127–141, 2001.

Toole-O’Neil, B., Tewalt, S.J., Finkleman, R.B., Akers. R. (1999). Mercury Concentration in Coal-Unraveling the Puzzle, Fuel, vol. 78, pp. 47–54, 1999.

UK Department of Trade and Industry (2000), Flue Gas Desulphurization (FGD) Technologies, Technology Status Report No.12.

UNEP (2008). The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, DTIE, Geneva, Switzerland, December, 2008.

UNEP (2010). Process Optimization Guidance Document, United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, January 2011.

UNEP (2011). Reducing mercury emissions from coal combustion in the energy sector. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, February 2011. Available at: http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/coal/FINAL%20Chinese_Coal%20Report%20-%2011%20March%202011.pdf.

UNEP (2013a). Global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases, and environmental transport. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva. Available at: http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf.

UNEP (2013b). Reducing mercury emissions from coal combustion in the energy sector of the Russian Federation. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva. Available at: http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/coal/Report%20Demo-Toliatti%20FINAL%20Report%2027%20Nov%202013.pdf.

US DOE (2005). Feeley, .J. III, Brickett, L.A, O’Palko A., Murphy J.T., Field Testing of Mercury Control Technologies for Coal-Fired Power Plants, Mercury R&D Review Meeting, December 2005.

USEPA (1997). Mercury Study Report to Congress, Volume I, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC, EPA-452/R-97-004b, December 1997.

USEPA (2001). Database of information collected in the Electric Utility Steam Generating Unit Mercury Emissions Information Collection Effort, OMB Control No. 2060–0396, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC, April 2001. Available at: http://www.epa.gov/ttn/atw/combust/utiltox/utoxpg.html.

USEPA (2002). Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers: Interim Report Including Errata Dated 3-31-02, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-01-109, April 2002.

USEPA (2005). Multipollutant Emission Control Technology Options for Coal-fired Power Plants, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-05-034, March 2005.

USEPA (2006). Characterization of Mercury-Enriched Coal Combustion Residues from Electric Utilities Using Enhanced Sorbents for Mercury Control, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-06-008, February 2006.

USEPA (2008). Characterization of Coal Combustion Residues from Electric Utilities Using Wet Scrubbers for Multi-Pollutant Control, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-08-077, July 2008.

USEPA (2009). CUECost Workbook Development, Documentation, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-09-131, September 2009. http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P1005ODM.pdf.

USEPA (2009a). Characterization of Coal Combustion Residues from Electric Utilities-Leaching and Characterization Data, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-09-151, December 2009.

USEPA (2010). Documentation for EPA Base Case v.4.10 Using the Integrated Planning Model, EPA 430R10010.

USEPA (2013). Documentation for EPA Base Case v.5.13 Using the Integrated Planning Model EPA# 450R13002. http://www.epa.gov/airmarkets/programs/ipm/psmodel.html.

USGS (2014). Collaborative Studies for Mercury Characterization in Coal and Coal Combustion Products, Republic of South Africa, U.S. Geological Survey, Eastern Energy Resources Science Center, Reston, VA 20192, USA, January 2014.

Vassileva, S.V.; Eskenazy, G.M.; Vassileva, C.G. (2000). Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. Fuel, vol. 79, pp 903–921.

Vosteen, B.W., Beyer, J. et al. (2002). Process for Removing Mercury from Flue Gases, Patent Application DE 102 33 173, July 2002.

Vosteen, B.W., Beyer, J., Bonkhofer, Th.-G., Pohontsch, A., Wieland, A. (2003). Hg-Rückhaltung im reingasseitigen SCR-Katalysatorbett hinter der Rauchgaswäsche einer Sonderabfallverbrennungsanlage, VGB PowerTech 4/2003, 76-91. April 2003.

Vosteen, B. W., Beyer, J., Bonkhofer, Th.-G., Kanefke, R. , Ulrich, R. (2003b). Mercury-Related Chemistry in Waste Incineration and Thermal Process Flue Gases, Poster, Air Quality Conference VI, Arlington VA, September 2003.

Vosteen, B. W., Kanefke, R. (2003c). Bromgestützte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen, Studie im Auftrag des Landesumweltamts Nordrhein-Westfalen, Cologne, Germany, December 2003, available at: http://vosteen-consulting.de/sites/Vosteen-Consulting/de_1958.asp.

Vosteen, B.W., Lindau, L. (2006). Bromine Based Mercury Abatement-Promising Results from Further Full Scale Testing, MEC-3 Conference, Katowice, Poland, June 2006.

Vosteen, B.W.; Kanefke, R.; Koeser, H. (2006b). Bromine-enhanced Mercury Abatement from Combustion Flue Gases – Recent Industrial Applications and Laboratory Research, VGB PowerTech 3/2006, 70-75. March 2006.

Vosteen, B.W. (2010). Chinese Coals Need Bromine for Co-Benefit Mercury Capture, paper # C2-8 in Proceedings of 13th Electric Utilities Environmental Conference (EUEC), Phoenix, AZ, February 1-3, 2010.Wang Y., Duan Y., Yang L., Jiang Y., Wu C., Wang Q., Yang X. (2008). Comparison of Mercury Removal Characteristic between Fabric Filter and Electrostatic Precipitators of Coal-fired Power Plants, J Fuel Chem Technol, vol. 36, no. 1, pp. 23–29, 2008.

Wang, S., Zhang, L., Wu, Y., Ancora, M., Zhao, Y., Hao, J. (2010). Synergistic Mercury Removal by Conventional Pollutant Control Strategies for Coal-fired Power Plants in China, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 60, no.6, pp. 722–730.

Wang, S. X., Zhang, L., Li, G. H., Wu, Y., Hao, J. M., Pirrone, N., Sprovieri, F., Ancora, M. P. (2010) Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(3): 1183–1192.

WCA (2014). World Coal Association. Available at http://www.worldcoal.org/coal/what-is-coal/

Xu F, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K (2009) Simultaneous oxidation of NO, SO2 and Hg0 from flue gas by pulsed corona discharge, Journal of Environmental Sciences, 21: 328~332.

Zhang, L., Wang, S. X., Meng, Y., Hao, J.M. (2012). Influence of Mercury and Chlorine Content of Coal on Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in China. Environ. Sci. Technol., 46 (11), pp. 6385–6392.

Zhang, L., Wang, S. X., Wang, F. Y., Yang, H., Wu, Q. R., Hao, J. M. (2013). Mercury transformation and removal in three coal-fired power plants with selective catalytic reduction systems. The 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Edinburgh, Scotland, UK, 2013.

Zhang, L., Wang, S.X., Wang, L., Wu, Y., Duan, L., Wu, Q.R., Wang, F. Y., Yang, M., Yang, H., Hao, J.M, Liu, X. (2015). Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China. Environ Sci Technol., 49(5):3185-94. doi: 10.1021/es504840m.

Zhang, L. (2015). Mechanism of mercury transformation and synergistic removal from coal combustion. Postdoctoral Research Report, Beijing, China, 2015.

Zhuo, Y. (2007). Hg Emission from Six Coal-fired Power Plants in China and Its Implications, Mercury Emission from Coal, The 4th International Experts' Workshop MEC-4, Tokyo, Japan, 13 –15 June 2007.

ZMWG (2015) ZMWG Comments on Guidance on BAT/BEP for Coal-fired power plants and Coal-fired industrial boilers 1 August 2015; http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG_3.pdf

Zykov, A.M., Kolchin, K.I., Tumanovsky, A.G., Jozewicz, W. (2004). Joint Russian-American Project to Enhance Performance of Electrostatic Precipitators Used at Power Plants in the Newly Independent States, The MEGA Symposium, Washington, DC, 2004.

Глава V

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

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

Руководящие принципы НИМ/НПД

Резюме

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

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

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

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

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

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

Содержание

1 Введение

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

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

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

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

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

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

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

2 Описание технологии

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

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

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

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

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

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

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

2.1 Этапы процесса производства свинца

Процесс первичного производства свинца состоит из трех основных этапов: предварительной обработки концентрата; спекания или плавки; и рафинирования. Схематическое изображение процесса представлено на Рисунок 1. Ртуть высвобождается главным образом в процессе спекания и плавки, и для сведения к минимуму выбросов из последних труб должно быть обеспечено ее улавливание.

2.1.1 Предварительная обработка концентрата

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

2.1.2 Плавка

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

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

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

2.1.3 Рафинирование

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

2.1.4 Предприятие по производству серной кислоты

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

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

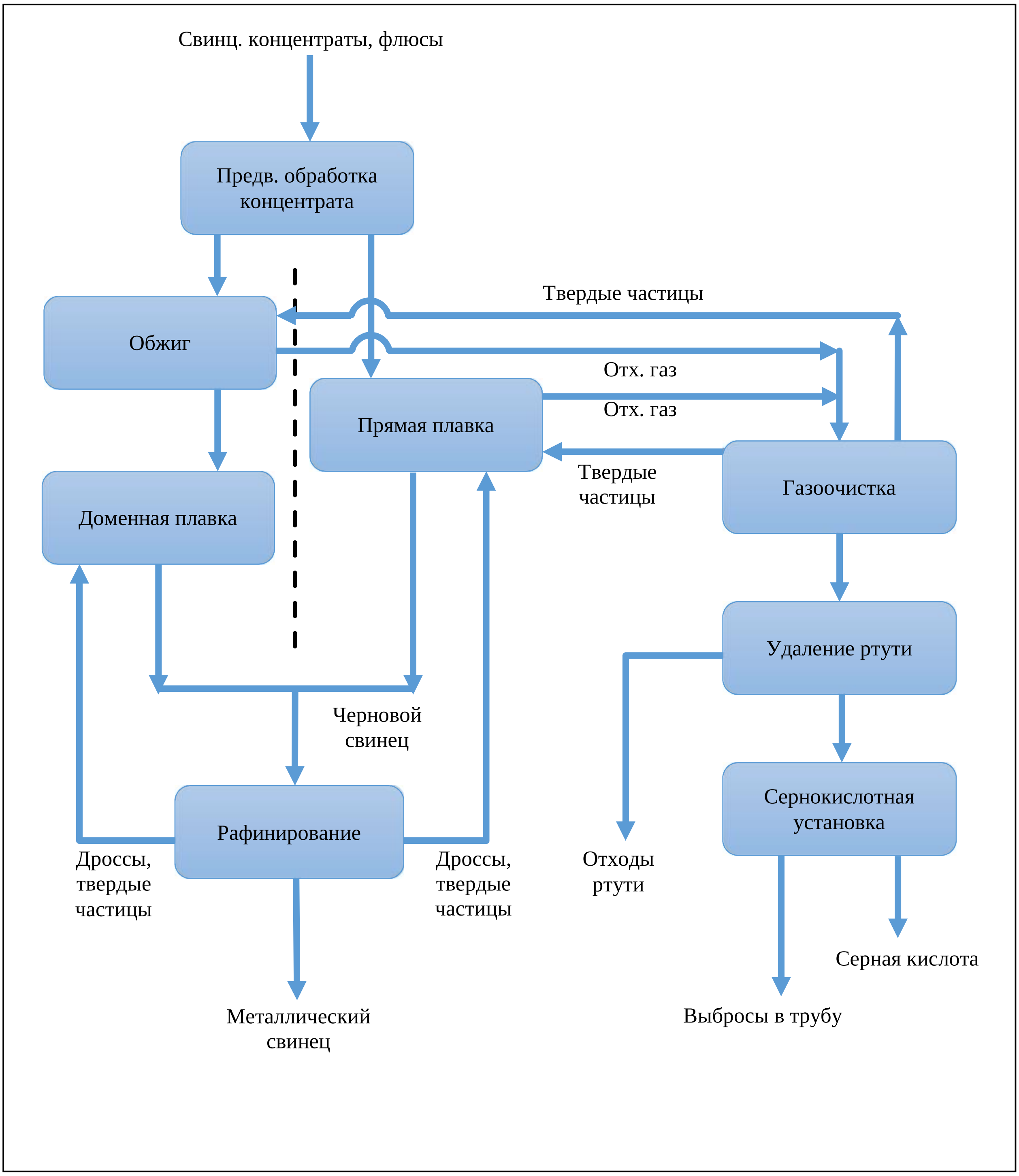


Рисунок 1. Процессы первичного производства свинца

2.2 Этапы процесса производства цинка

Процесс первичного производства цинка состоит из пяти основных этапов: смешивание концентрата; прокаливание или обжиг и плавка; выщелачивание и очистка; электровыделение; и плавление и легирование. Схематическое изображение процесса представлено на Рисунок 2. Ртуть высвобождается главным образом в процессе прокаливания, и для сведения к минимуму выбросов из последних труб должно быть обеспечено ее улавливание.

2.2.1 Смешивание, прокаливание и возврат пылеуноса

Схематическое изображение этапов процесса производства цинка представлено на Рисунок 2. По причинам коммерческого и материально-технического характера каждый завод по рафинированию цинка приобретает цинковые концентраты, добытые на нескольких различных шахтах. Содержание ртути в каждой шахте может варьироваться от 1 до 200 чнм, однако может достигать и 1000 чнм. Залогом беспрепятственного, экологически обоснованного и эффективного осуществления операций по производству цинка является обеспечение подачи всех примесей, включая ртуть, с регулируемой интенсивностью. Для подготовки подаваемого сырья используется хорошо отработанный процесс смешивания концентратов разного качества. Смешивание позволяет избежать неожиданных скачков содержания примесей, которые могут помешать процессу, вызвать экологические проблемы или проблемы с качеством продукции.

Цинковые концентраты прокаливаются путем подачи в печь с псевдоожиженным слоем при температуре 950°C, где сульфиды преобразуются или прокаливаются до оксидов и газообразной SO_2. Во избежание диффузных выбросов печи эксплуатируются под отрицательным давлением. Практически всех соединения ртути, присутствующие в концентратах, будут испаряться в этой печи. Пыль, также называемая твердыми частицами, рекуперируется из потока газа. Эта пыль вместе с оксидами цинка, образовавшимися при прокаливании, передается на стадию выщелачивания. Газ передается на стадию газоочистки.

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

2.2.2 Газоочистка

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

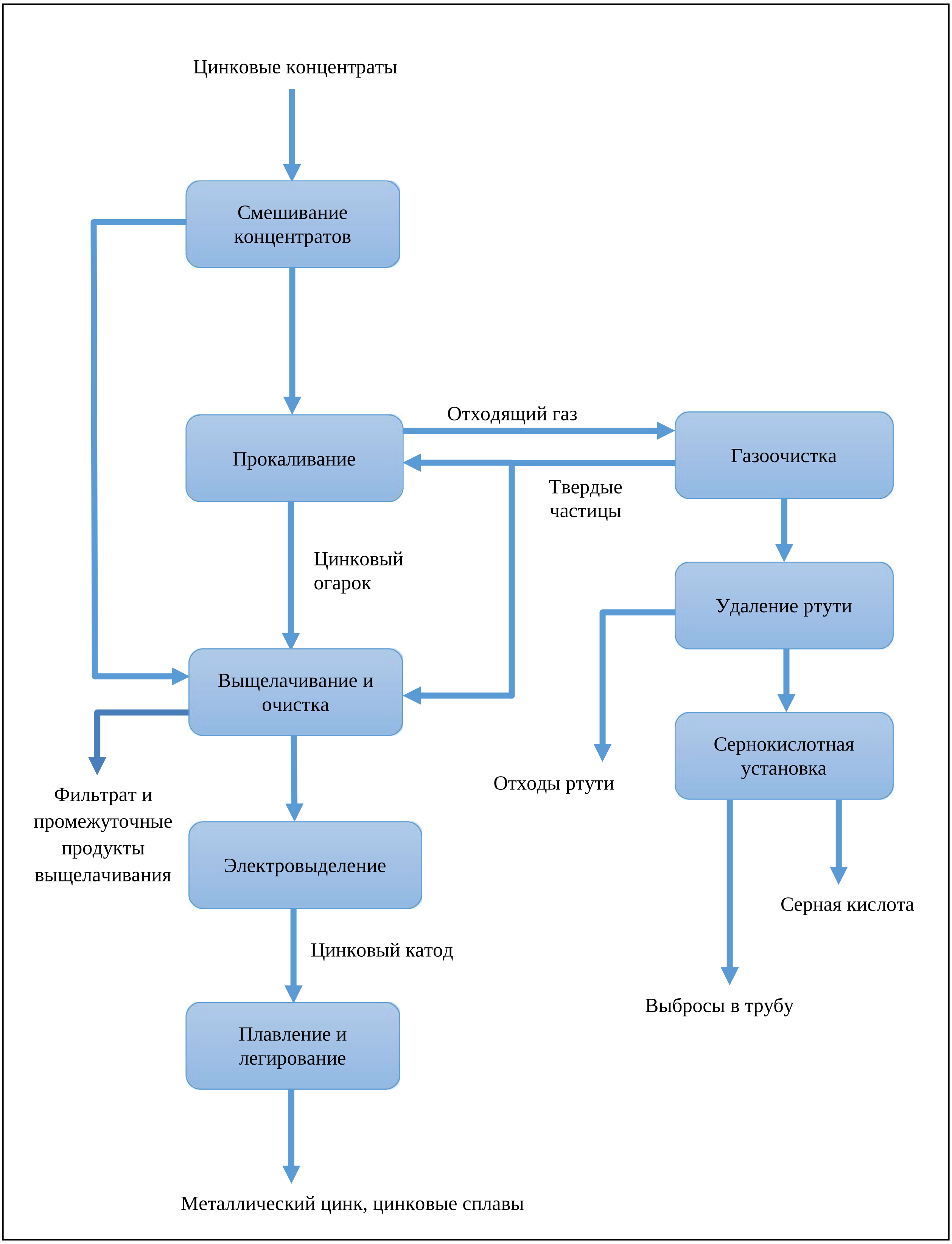


Рисунок 2. Процессы первичного производства цинка

2.2.3 Предприятие по производству серной кислоты

После удаления ртути SO_2 из газа преобразуется в серную кислоту. Приблизительно 90 процентов остающейся в газовом потоке ртути поступит в состав этой кислоты. Коммерческие требования к сортности серной кислоты предусматривают концентрацию в ней ртути менее 1 чнм. В получаемой серной кислоте содержится менее 2 процентов от общего объема входящей ртути. Выбросы ртути из трубы, в которой установлены средства контроля, обычно не превышают 0,1 чнм или 100 мкг/$Nм^3$ и составляют менее 0,25 процента от входящего объема ртути.

2.2.4 Выщелачивание

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

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

2.3 Этапы процесса производства меди

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

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

Схематическое изображение различных параллельных пирометаллургических процессов производства меди представлено на Рисунок 3.

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

2.3.1 Сушка концентрата

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

2.3.2 Прокаливание

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

2.3.3 Плавка

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

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

2.3.4 Конвертирование

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

2.3.5 Рафинирование и литье

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

2.3.6 Очистка шлака

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

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

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

2.3.7 Установка по производству серной кислоты

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

- Часть ртути вступает в реакцию с образованием твердого сульфата ртути, который удаляется как шлам.
- Элементарная ртуть конденсируются путем быстрой закалки и охлаждения в скрубберах и градирнях с насадками.

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

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

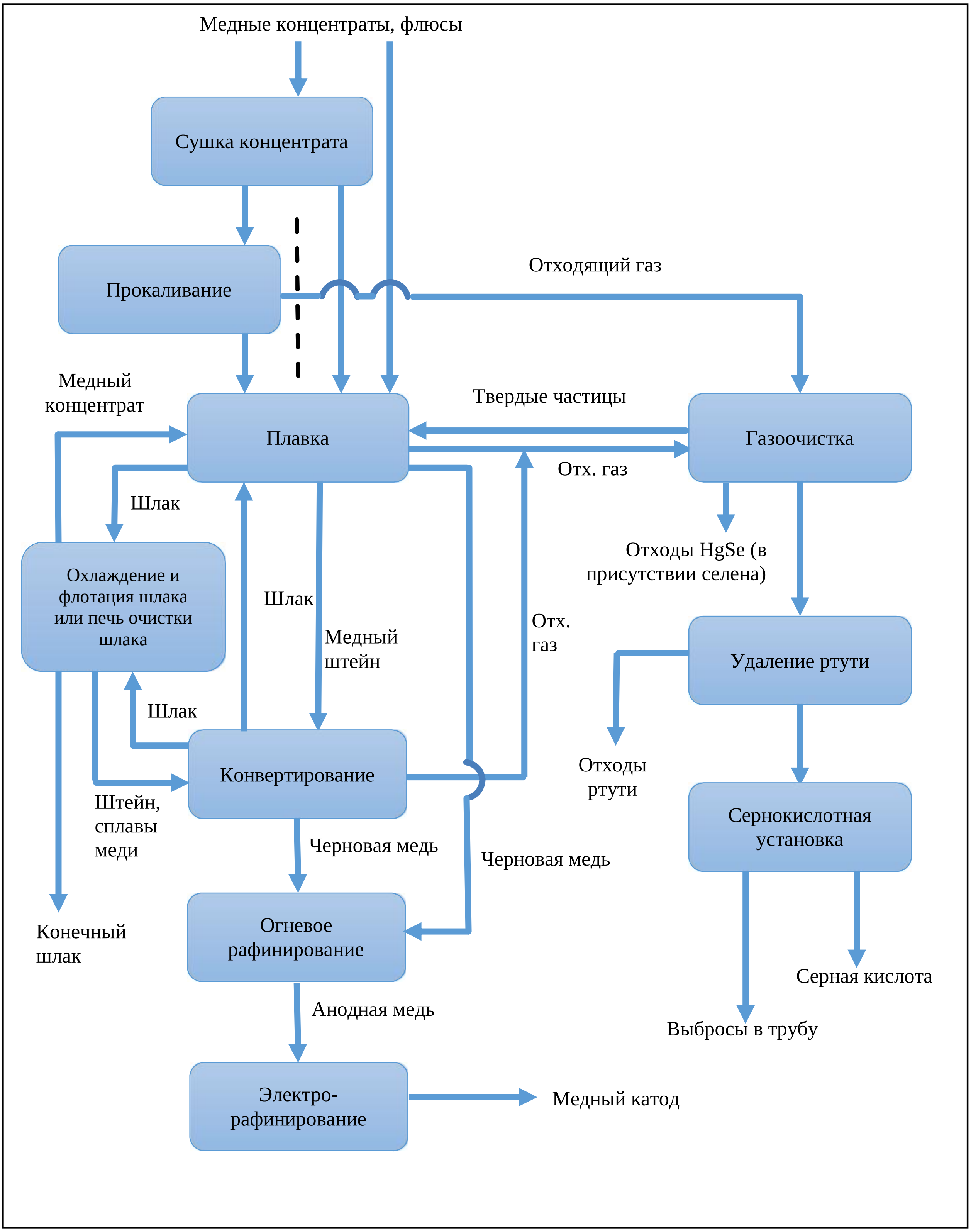


Рисунок 3. Процессы первичного производства меди

2.4 Этапы процесса производства золота

Для некоторых золотых руд требуется предварительная обработка перед выщелачиванием, тогда как другие могут подвергаться прямому вымыванию. В этом разделе будут рассматриваться руды, которые требуют предварительного прокаливания до выщелачивания, поскольку прокаливание указано в приложении D к Минаматской конвенции. Обзор соответствующих процессов приводится на Рисунок 4.

2.4.1 Прокаливание

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

2.4.2 Выщелачивание

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

2.4.3 Разделение и регенерация

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

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

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

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

2.4.4 Рафинирование

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

2.4.5 Печь

Высушенные золотоносные твердые частицы из реторт нагреваются в печи до температуры, превышающей температуру плавления всех компонентов в шихте, чтобы обеспечить окончательное разделение золота и примесей. Отходящий газ сначала проходит через рукавный фильтр в целях удаления всех твердых частиц, а также связанной с ними ртути. Затем отходящий газ пропускается через сосуд, содержащий пропитанный серой активированный уголь, где ртуть химически связывается с серой с образованием стабильного соединения киновари. Исходя из опыта эксплуатации аналогичных средств контроля на других существующих установках предполагается, что общий объем удаления ртути из печного отходящего газа будет превышать 99 процентов. Необходимо экологически безопасное удаление ртутьсодержащих отходов. Для большей ясности следует отметить, что выбросы из таких печей не упоминаются в приложении D к Минаматской конвенции. Кроме того, печи, по всей вероятности, представляют собой источники совершенно незначительных выбросов ртути.

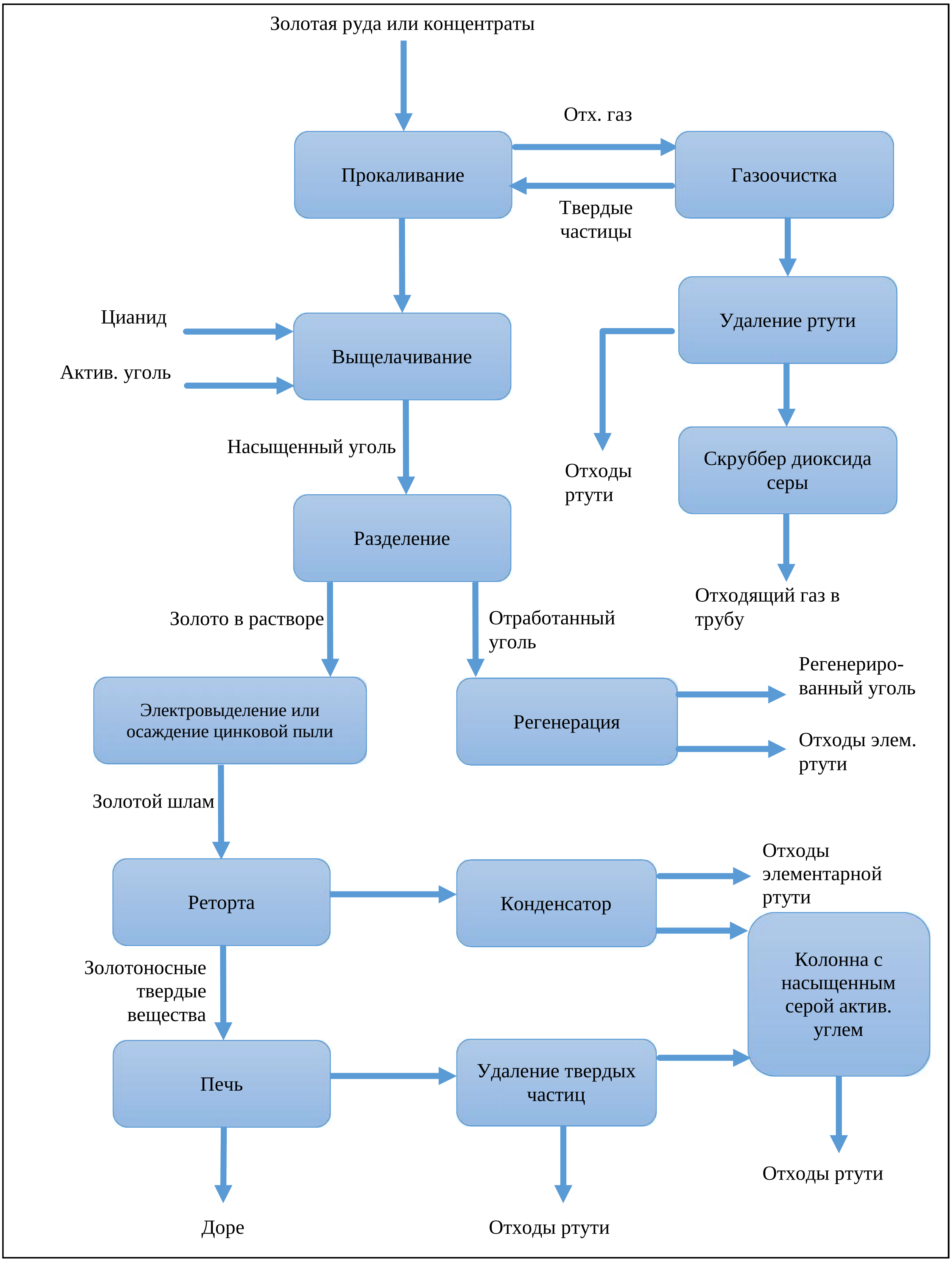


Рисунок 4. Процессы первичного производства золота

3 Методы контроля выбросов

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

При температурах, которые возникают в большинстве этих процессов фильтрации, ртуть приобретает летучую форму, следовательно, для ее удаления могут потребоваться специальные методы ее удаления. В случае удаления ртути до прохождения сернокислотной установки вся остаточная ртуть будет присутствовать в производимой кислоте. Качество кислоты часто описывается такими терминами, как коммерческий сорт, технический сорт, электролитический сорт, аккумуляторный сорт и т.п. Эти термины носят общий характер и могут отличаться в зависимости от конкретного поставщика и конкретной страны. Спецификация продукта зависит от возможного назначения кислоты; сообщалось, что обычно она составляет менее 1,0 чнм и эквивалентна ~ 0,02 мг/Nm^3 в очищенном газе[36] , хотя для некоторых видов применения могут требоваться значительно меньшие концентрации[37].

3.1 Процесс «Болиден-Норцинк»

3.1.1 Описание

Процесс «Болиден-Норцинк» (также называется хлоридный скрубберный процесс «Оутотек» или процесс «Оутотек-БН»[38]) позволяет удалять элементарную ртуть из отходящих газов печей плавки первичной руды путем преобразования ртути в хлорид ртути (I) (Hg_2Cl_2, также известный как «каломель»). Каломель образуется при реагировании ртути с хлоридом ртути (II) $HgCl_2$. Затем хлорид ртути (II) извлекают из части каломели путем окисления с участием хлора и возвращают в процесс газоочистки.

Процесс[39] осуществляется в скрубберной башне с уплотненным слоем. Парообразная элементарная ртуть, содержащаяся в отходящем газе, окисляется в водном скрубберном растворе хлорида ртути (II):

a) $Hg^0 + HgCl_2 \Rightarrow Hg_2Cl_2$

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

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

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

b) $Hg_2Cl_2 + Cl_2 \Rightarrow 2HgCl_2$

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

---

[36] www.mercuryconvention.org/Portals/11/.../EG1/EU_information.pdf; по состоянию на 24 марта 2015 года.

[37] http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Properties/properties_acid_quality.htm; по состоянию на 24 марта 2015 года.

[38] http://www.outotec.com/en/About-us/Our-technologies/Gas-cleaning/Mercury-removal/#tabid-2. по состоянию на 24 марта 2015 года.

[39] http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm; по состоянию на 24 марта 2015 года.

В обобщенном виде реакция на стадиях a) и b) этого процесса выглядит так:

c) $2Hg^0 + Cl_2 \Rightarrow Hg_2Cl_2$

Оставшаяся половина шлама каломели направляется в отстойник. Осветленный раствор перетекает через край резервуара и возвращается в насосный бак скрубберной башни. В нижней части отстойника нерастворимый хлорид ртути (I) оседает в коническом резервуаре. Твердые вещества переходят во второй отстойник для дальнейшей концентрации. Для содействия осаждению может добавляться цинковая пыль. Твердые вещества из второго отстойника засыпаются в бочки для хранения в целях сбыта или дальнейшей обработки на данном предприятии. Сливаемая в конце процесса каломель может быть удалена или применена для производства элементарной ртути. Полученная впоследствии ртуть хранится в защищенных емкостях. На Рисунок 5 показана блок-схема процесса «Болиден-Норцинк».

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

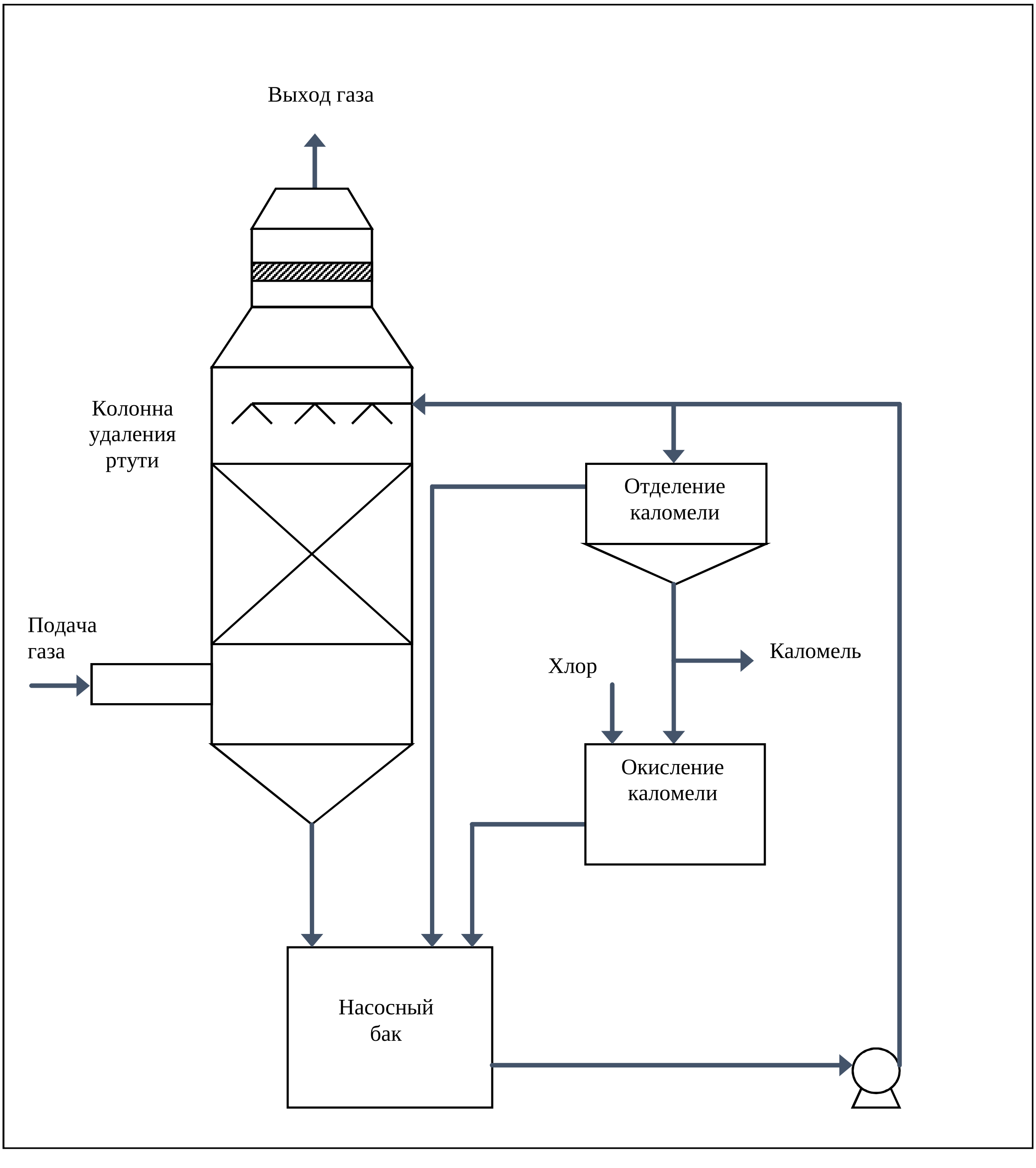


Рисунок 5. Блок-схема процесса «Болиден-Норцинк» с извлечением Hg_2Cl_2 (Hultbom 2003)

3.1.2 Применимость

Данный процесс применяется для обработки всех технологических газов рудоплавильных установок, в частности, технологических газов, содержащих SO_2. Метод применим при различных входящих концентрациях ртути, в том числе при высоком содержании ртути и эффективно используется примерно на 40 предприятиях во всем мире.

3.1.3 Продуктивность

КПД удаления зависит от содержания ртути в поступающем на обработку отходящем газе и, как правило, составляет 99,7 процента. Обычно концентрация ртути на выходе составляет 0,3–0,5 чнм[40] (Hultbom 2003; UNECE 2013). При высоком содержании ртути (более 100 мг/Nм^3) также достигается концентрация 0,3-0,5 чнм (Hultbom 2003)[41].

Таблица 1
Продуктивность процесса «Болиден-Норцинк» на заводе «Болиден Рёнскар»[42] (BREF NFM 2014)

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

3.1.4 Межсредовое воздействие

Межсредовое воздействие этого процесса включает:

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

3.1.5 Стоимость установки и эксплуатации

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

Эксплуатационные расходы минимальны, поскольку они ограничиваются:

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

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

3.2 Селеновый фильтр

3.2.1 Описание

Технология с использованием селенового фильтра 37,38 позволяет очищать газы с низким содержанием элементарной ртути, выходящие из печей первичной плавки руды путем конвертирования селенистой кислоты в аморфный красный селен, реагирующий с газообразной ртутью с образованием селенида ртути (II).

Селеновый фильтр - это фильтр с неподвижным слоем с большой площадью поверхности, предназначенный для достижения тесного контакта с активным веществом. В нем используется пористый инертный материал, аналогичный носителю катализатора. Этот материал пропитывают красным аморфным селеном. Пропитка обеспечивается путем сушки раствора селенистой кислоты в присутствии SO_2 для осаждения красного аморфного селена:

$$H_2SeO_3 + H_2O + 2\ SO_2 \Rightarrow Se + 2\ H_2SO_4$$

---

[40] http://www.outotec.com/en/About-us/Our-technologies/Gas-cleaning/Mercury-removal/; по состоянию на 24 марта 2015 года.

[41] Nм^3 — это нормальный кубический метр, обозначающий соответствующий объем газа при давлении в 1 атмосферу и температуре 0°C.

[42] Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций, Протокол по тяжелым металлам, размещен по адресу: http://www.unece.org/env/lrtap/hm_h1.html; по состоянию на 24 марта 2015 года.

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

$$Se + Hg^0 \Rightarrow HgSe$$

Время контакта в фильтре составляет примерно 1-3 секунды.

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

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

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

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

По сравнению с другими адсорбентами ртути с неподвижным слоем, такими как активированный уголь, преимущество селенового фильтра состоит в том, что в нем происходит селективная реакция с ртутью. Нежелательных побочных реакций не происходит: известно, что селеновая масса не проявляет каталитической активности. Это дает возможность, например, использовать селеновый фильтр для удаления ртути во влажных газах, содержащих SO_2. В присутствии активированного угля SO_2 будет окисляться до SO_3, который объединяется с водяным паром с образованием серной кислоты и засоряет фильтр (Hultbom 2003).

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

3.2.2 Применимость

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

3.2.3 Оценка эффективности

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

Таблица 2
Продуктивность процесса на основе селенового фильтра на заводе «Болиден Рёнскар» 41 (по выплавке меди, свинца, цинка) (BREF NFM 2014)

Расход газа 80 000 $Nм^3$/ч	До [мкг/$Nм^3$]	После [мкг/$Nм^3$]	КПД сокращения [%]
Высокая концентрация на входе	1008	48	95
Низкая концентрация на входе	42	12	71

Таблица 3
Типовые результаты процесса на основе селенового фильтра (Hultbom 2003)

Расход газа	До [мкг/$Nм^3$]	После [мкг/$Nм^3$]	КПД сокращения [%]
Высокая концентрация на входе	6000	<50	99

3.2.4 Стоимость установки и эксплуатации

Капитальные затраты пропорциональны объему расхода газа.

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

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

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

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

3.2.5 Межсредовое воздействие

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

3.3 Активированный уголь

3.3.1 Описание

Применение пропитанного серой активированного угля[43] - это проверенная технология контроля выбросов ртути в атмосферу, которая используется в секторе промышленного производства золота. Активированный уголь может использоваться как в форме неподвижного слоя, так и путем вдувания. Ртуть, содержащаяся в газообразных выбросах, реагирует с пропитанным серой активированным углем при прохождении через его слой с образованием сульфида ртути (II) (HgS). Преимущество активированного угля состоит в том, что он позволяет удалять все типы выбросов ртути в атмосферу, в том числе в форме оксидов, в форме, связанной с частицами, и элементарную ртуть.

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

Когда на предприятии-источнике используется активированный уголь, в производственном процессе возникают определенные ограничения. Во-первых, максимальная рабочая температура на разных предприятиях-изготовителях может варьироваться. Может потребоваться предварительное охлаждение потока газа. Во-вторых, если в потоке газа содержание влаги превышает 10 процентов, требуется предварительное снижение ее уровня. Наконец, существует риск возгорания в связи с использованием активированного угля в качестве средства контроля ртути; тем не менее, на многих объектах активированный уголь уже используется без инцидентов в течение многих лет. При надлежащем регулировании эти риски могут быть уменьшены и сведены к минимуму.

3.3.2 Применимость

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

3.3.3 Оценка эффективности

Правильно разработанная и обслуживаемая система фильтрации с пропитанным серой активированным углем, расположенная после конденсатора, способна улавливать 99 процентов ртути с достижением концентрации 0,01 мг/м^3. Уровень адсорбции ртути у разных производителей активированного угля варьируется от 10 до 40 процентов. Однако обычно активированный уголь впитывает до 20 процентов ртути (по весу), после чего требуется его замена. Отработанный адсорбент удаляется в качестве опасных отходов или обрабатывается в реторте для извлечения элементарной ртути. Регулирование ртутьсодержащих

---

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

материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

3.3.4 Стоимость установки и эксплуатации

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

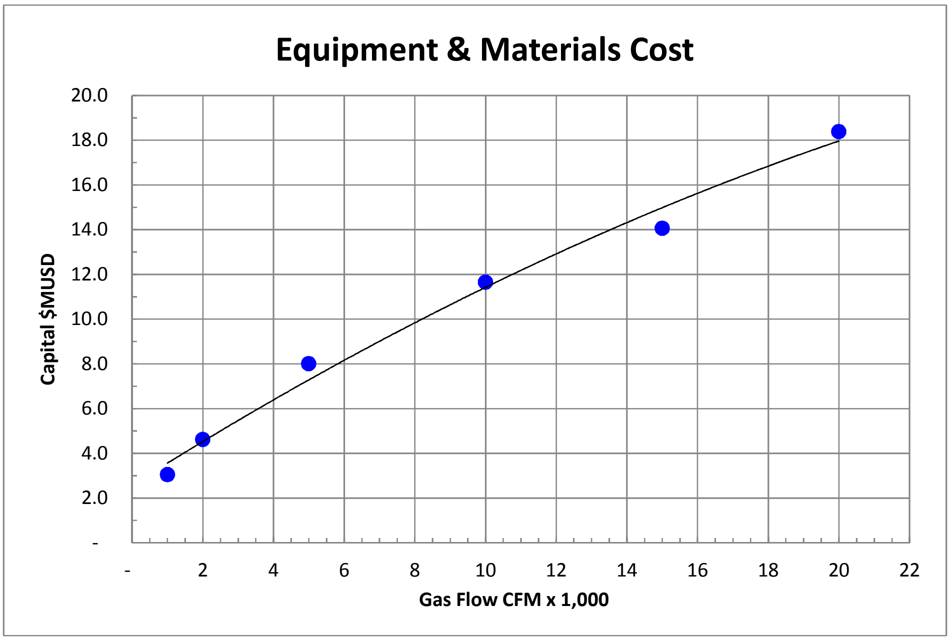


Рисунок 6. Капитальные затраты на оборудование и материалы для фильтров с использованием пропитанного серой активированного угля в зависимости от расхода газа (КФМ: кубических футов в минуту; 1 КФМ = 1,7 м^3/ч)

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

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

3.3.5 Побочное удаление

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

3.3.6 Межсредовое воздействие

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

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

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

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

3.5 Процесс «Джеррит»

3.5.1 Описание

Процесс «Джеррит» в настоящее время применяется на одном золотом руднике; его схема показана на рисунке 7. Она обеспечивает удаление элементарной ртути из отработанных газов обжиговой печи путем преобразования ртути в хлорид ртути (II) ($HgCl_2$). Хлорид ртути (II) является продуктом реакции ртути с растворенным хлором (Cl_2). Затем поток материала, содержащий хлорид ртути (II), проходит этап прямого электровосстановления для извлечения элементарной ртути, обрабатывается цинковой пылью в целях осаждения хлорида ртути (I) или возвращается в концентратор для извлечения оставшегося в нем золота.

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

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

$$Hg^0 + Cl_2 => HgCl_2$$

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

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

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

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

3.5.2 Применимость

Данный процесс применяется для обработки всех отработанных газов обжиговых печей, в частности, отработанных газов, из которых SO_2 была удалена в скруббере. Метод применим при высокой входящей концентрации ртути (как в обжиговых печах «Джеррит»), а также при низком входящем уровне ртути (как в сушилках руды «Джеррит»).

3.5.3 Продуктивность

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

3.5.4 Межсредовое воздействие

Межсредовое воздействие этого процесса включает:

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

3.5.5 Стоимость установки и эксплуатации

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

Эксплуатационные расходы минимальны, поскольку они ограничиваются:

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

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

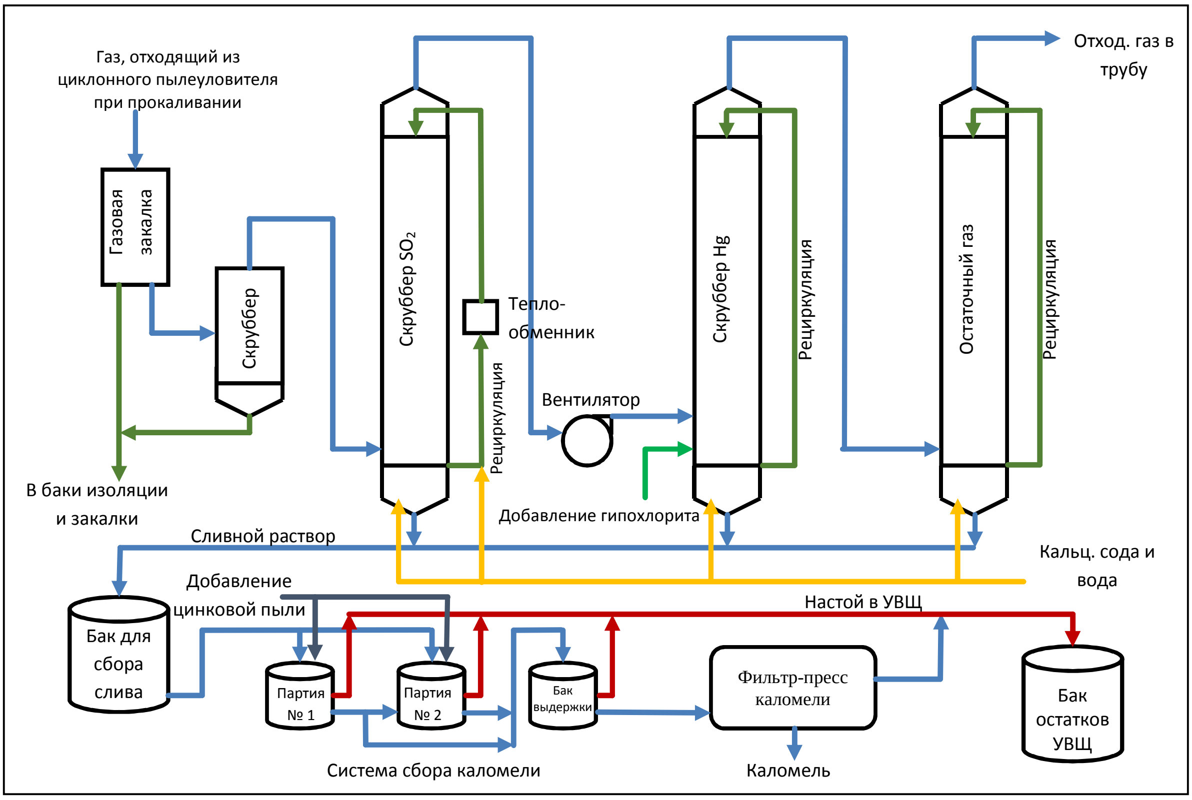


Рисунок 7. Блок-схема процесса «Джеррит» с извлечением Hg_2Cl_2

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

3.6.1 Технологии борьбы с загрязнением

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

3.6.1.1 Рукавные фильтры

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

3.6.1.2 Электростатические пылеуловители

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

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

3.6.1.3 Скрубберы

В цветной металлургии часто используются мокрые скрубберы, например, для охлаждения газов и удаления твердых частиц и примесей, таких как SO_3, HCl и HF, в рамках процесса очистки газа до производства серной кислоты. Этот метод приводит к образованию эффлюентов и шлама. Эффлюенты могут направляться на повторное использование в скруббере, а шлам может перерабатываться в процессе плавки или удаляться. Регулирование ртутьсодержащих материалов, в том числе их хранение, удаление и торговля ими, должно осуществляться согласно другим соответствующим статьям Конвенции.

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

3.6.2 Сочетание газоочистителя и установки по производству кислоты

3.6.2.1 Описание

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

Недавно проведенное в Японии обследование[44] показало, что многие компании успешно применяют газоочистку и установки по производству серной кислоты для удаления ртути из дымовых газов на плавильных заводах. Обследование показывает, что ртуть эффективно улавливается при применении этого метода на некоторых заводах по выплавке меди, свинца и цинка.

3.6.2.2 Применимость

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

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

3.6.2.3 Уровни эффективности

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

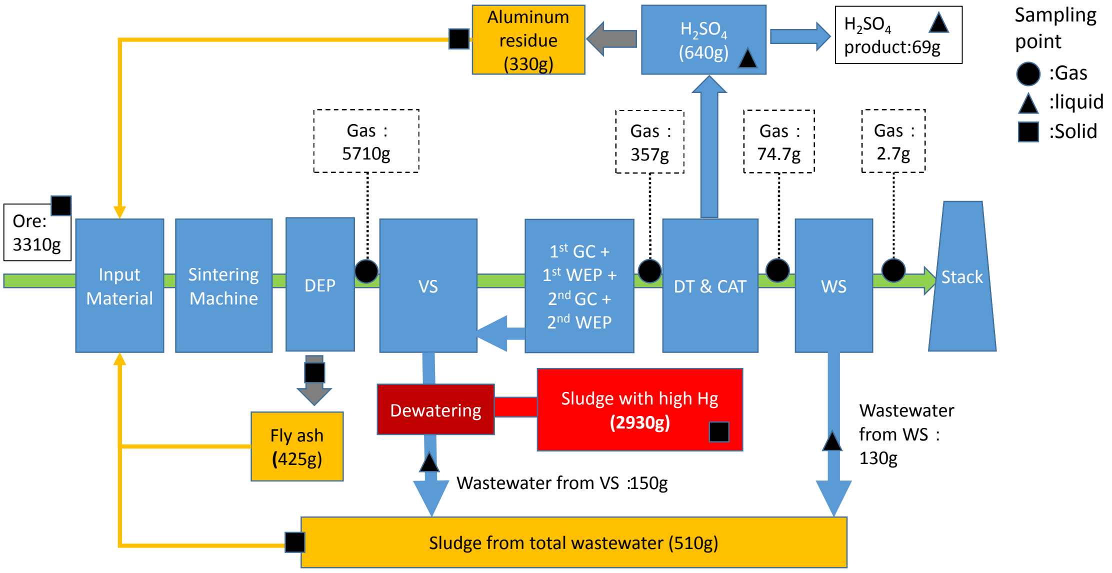
3.6.2.4 Стоимость

Сочетание газоочистки и установки по производству серной кислоты - это стандартная технология

---

[44] [JMIA bulletin “Kozan (http://www.mmf.or.jp/) ” for the April 2015] Takashi Shimizu: Mercury Removal from the Nonferrous Smelter’s Off-gas in Japan.

улавливания диоксида серы из дымовых газов плавильных печей, в которых обрабатываются сульфидные концентраты. Если извлечение ртути с использованием этой комбинированной технологии так же эффективно, как и применение специального НИМ для удаления ртути, то дополнительных капитальных инвестиций в средства удаления ртути не потребуется.



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

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

Aluminium residue (330g)	Остаток алюминия (330 г)
H_2SO_4 (640g)	H_2SO_4 (640 г)
H_2SO_4 product: 69g	Продукт H_2SO_4: 69 г
Sampling point	Точка отбора проб
Gas	Газ
Liquid	Жидкость
Solid	Твердые вещества
Ore: 3310g	Руда: 3310 г
Input Material	Вводимый материал
Sintering Machine	Печь для обжига
DEP	ДЭСП
VS	СВ
1st GC + 1st WEP + 2nd GC + 2nd WEP	1-й ОГ + 1-й МЭСП + 2-й ОГ + 2-й МЭСП
DT & CAT	СК и КАБ
WS	МС
Stack	Труба
Fly ash (425g)	Летучая зола (425 г)
Dewatering	Обезвоживание
Sludge with high Hg (2930g)	Шлам с высокой концентрацией Hg (2930 г)
Wastewater from WS	Сточная вода из МС
Sludge from total wastewater (510g)	Шлам из всех сточных вод (510 г)

3.6.2.5 Побочное удаление

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

3.6.2.6 Межсредовое воздействие

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

4 Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности

4.1 Общий обзор НИМ

В таблице 3 приведен обзор методов, которые могут рассматриваться при выявлении НИМ для сокращения выбросов ртути в секторе цветной металлургии. Как описано в разделе 0, совместное использование методов фильтрации газообразных и твердых загрязнителей и сернокислотных производств также позволяет добиться приемлемо низких выбросов ртути.

Таблица 4

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

[a] Данные о параметрах основаны на данных по заводу «Роннскерсверкен» компании «Болиден» по выплавке меди, свинца и цинка, приведенных в документе

Методы контроля ртути	Описание	Типичный уровень продуктивности (эффективность удаления ртути)[a]	Преимущества/примечания	Недостатки
Процесс «Болиден-Норцинк»	Реакция в мокром скруббере между хлоридом ртути (II) и ртутью с образованием хлорида ртути (I) (каломели), который выпадает в осадок из раствора.	99,7% – концентрация на входе ~ 9900 мкг/м^3 74% – концентрация на входе ~ 51 мкг/м^3	Широкая известность	Обращение с газообразным хлором Обращение с каломелью Удаление каломели в качестве опасных отходов
Селеновые фильтры	Селеновый фильтр состоит из пористого инертного материала, пропитанного селенистой кислотой, который затем высушивается для осаждения красного аморфного селена. Красный аморфный селен вступает в реакцию с ртутью, содержащейся в газе, с образованием HgSe.	95% – концентрация на входе ~ 1000 мкг/м^3 71% – концентрация на входе ~ 42 мкг/м^3	Особенно подходит для низких концентраций ртути в газе Успешная установка на металлургических заводах	Низкая концентрация ртути на входе Необходимо экологически безопасное удаление отработанного фильтра
Фильтрующий слой с активированным углем	Активированный уголь хорошо известен своими адсорбционными свойствами. Активированный уголь может нормально адсорбировать ртуть в количестве, эквивалентном 10-12 процентам собственного веса.	97% – концентрация на входе ~ 1 200 мкг/м^3 93% – концентрация на входе ~ 37 мкг/м^3	В коммерческом обороте имеется пропитанный серой активированный уголь Удаляет Hg^0 и другие формы нахождения ртути Низкий потенциал выщелачивания ртути из отработанного угля	Отработанный углерод необходимо удалять на засыпной полигон
«Дова»	Основан на адсорбции ртути на пемзу, покрытую сульфидом свинца	97% – концентрация на входе ~ 50 мкг/м^3 88% – концентрация на входе ~ 11 мкг/м^3		Не получил широкого применения Удаление сульфида ртути в качестве опасных отходов
Процесс «Джеррит»	Основан на преобразовании элементарной ртути в хлорид ртути (II) в реакции с растворенным хлором Cl_2	99,97%	Очень высокая эффективность удаления ртути	Удаление побочных продуктов в соответствии с другими соответствующими статьями Конвенции

UNECE 2013

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

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

Ртуть может присутствовать в технологических газах плавильных и прокаливающих операций в элементарной (Hg^0) или окисленной (Hg^{2+}) форме, а также в газовой фазе или в виде частиц. Во многих случаях окисленная ртуть эффективно удаляется обычными системами газоочистки, применяемыми в этих процессах для фильтрации кислых газов (SO_2, NO_x) и мелких частиц. Поэтому большое значение приобретает надлежащая работа таких систем, позволяющая добиться низкого суммарного содержания остаточной ртути в очищенном газе. Это особенно важно для мокрых ЭСП в системах мокрой газоочистки. Качественная очистка газа необходима также потому, что наличие в нем примесей может привести к нежелательным побочным реакциям на стадии удаления ртути. Например, селеновый фильтр с неподвижным слоем засоряется при отложении пыли на его активных пористых частицах.

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

В таблице 4 приведены некоторые факторы, влияющие на распределение ртути в системе газоочистки в плавильной печи.

Таблица 5
Некоторые факторы, влияющие на распределение ртути в системе газоочистки (по материалам (Holmström et al. 2012))

Характеристики газа	Влияние на распределение ртути
Наличие Se или S^o, либо $H_2S_{(g)}$	Образование HgSe или HgS (частиц) →, фильтруемых рукавным фильтром и мокрым ЭСП
Очень высокая концентрации элементарной Hg в системе охлаждения газа	Образование и конденсация жидкой элементарной Hg во всей системе
Высокая температура газа после охлаждения в башне БН	Приводит к относительно высокому содержанию Hg^o после прохождения башни БН
Функционирование мокрого ЭСП	Необходима высокая эффективность; в противном случае в кислоту поступят частицы, насыщенные Hg
Присутствие окисленной Hg в технологическом газе в рукавном фильтре	Приведет к повышению содержания Hg в пыли рукавного фильтра

Требования к чистоте газа в рамках процессов удаления ртути примерно аналогичны требованиям, предъявляемым при производстве серной кислоты. В конкретном случае применения технологии «Болиден-Норцинк» (БН) показатели давления пара ртути в циркулирующих жидкостях зависят от температуры. По этой причине температура подводимого газа должна быть как можно более низкой. Обычные требования к параметрам подводимого газа до стадии удаления ртути в рамках технологии БН, тиосульфатного процесса и процесса на основе селенового фильтра приведены в таблице 5.

Таблица 6

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

Параметр	Процесс «БН»	Тиосульфатный процесс	Селеновый фильтр
Пыль	макс. 1 мг/Nм^3	макс. 1 мг/Nм^3 (после этапа мокрого ЭСП)	макс. 10 мг/Nм^3
Сернокислотный туман	макс. 20 мг/Nм^3	макс. 20 мг/Nм^3 (после этапа мокрого ЭСП)	макс. 20 мг/Nм^3
Температура газа	макс. 40 ^{o}C	не критичн.	макс. 90 ^{o}C

Компания «Оутотек», основной дистрибьютор технологий контроля ртути для плавильных заводов, описала подход к процессу выбора соответствующей технологии (Holmström et al. 2012) в случаях, когда требуется более активное удаление ртути из газа. Описаны три технологии: процесс «Болиден-Норцинк»; селеновый фильтр для использования в неподвижном слое при относительно небольших объемах газового потока; и фильтр с активированным углем для использования в неподвижном слое или вдувание активированного угля до рукавного фильтра. По данным компании «Оутотек» выбор (Holmström et al. 2012) определяется условиями процесса и может быть упрощенно проиллюстрирован диаграммой, представленной на Рисунок 9.

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

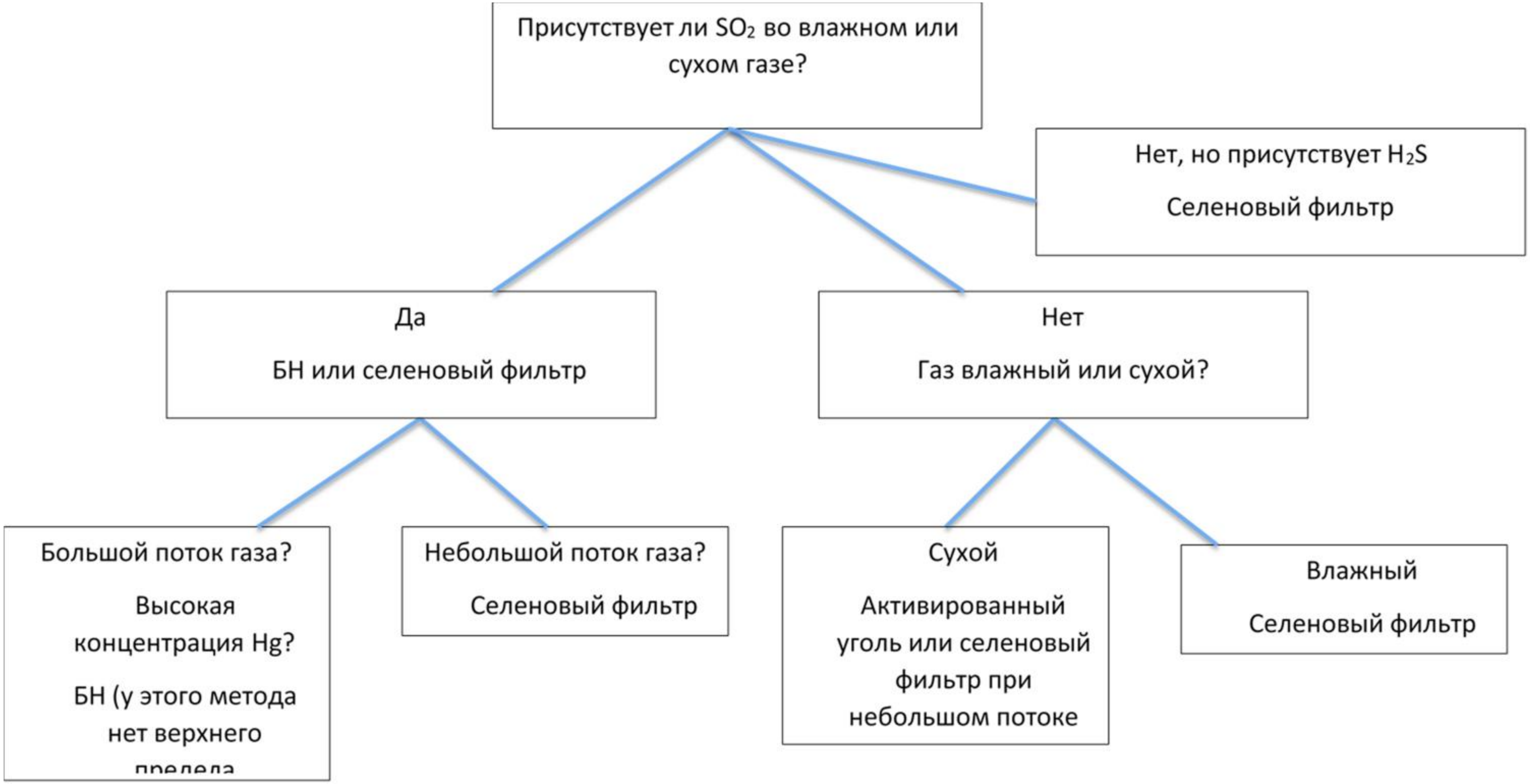


Рисунок 9. Контроль ртути при необходимости достижения высокого уровня удаления ртути и выборе между процессом БН, селеновым фильтром и активированным углем

4.2 Наилучшие виды природоохранной деятельности

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

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

4.2.1 Системы экологического регулирования

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

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

4.2.2 Смешивание сырья для ограничения выбросов ртути

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

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

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

4.2.3 Выбросы ртути в воздух

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

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

4.2.4 Контроль твердых частиц

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

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

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

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

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

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

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

В отрасли плавки и рафинирования цветных металлов к числу входящих материалов, которые могут содержать ртуть, относятся концентраты, флюсы и топливо. Помимо готовых металлов потоки продуктов могут включать в себя металлические порошки, соединения металлов, серную кислоту и удобрения. Потоки побочных продуктов могут включать в себя шлаки, каломель (хлорид ртути (I), Hg_2Cl_2), а потоки отходов могут включать в себя шлаки, шлам, каломель и осадки из очистного оборудования.

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

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

5.1 Методы прямого измерения

5.1.1 Отбор проб с использованием импинжера

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

5.1.2 Сорбционные ловушки и системы мониторинга на основе сорбционной ловушки

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

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

5.1.3 Системы непрерывного мониторинга выбросов

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

На предприятиях, где имеется несколько труб, установка СНМВ в целях контроля выбросов в окружающую среду будет более целесообразной на последней трубе. На этом заключительном этапе газ, поступивший в трубу, уже прошел через стадии, на которых удаляются большинство загрязнителей воздуха, содержащихся в дымовых газах, например, путем фильтрации твердых частиц, удаления ртути, а также производства кислоты.

Полученные данные позволят в режиме реального времени получать ориентировочное представление о динамике эксплуатационных показателей. Если количество ртути в сырьевых потоках известно, то эффективность удаления ртути может быть рассчитана с использованием данных СНМВ.

5.2 Методы непрямого измерения

5.2.1 Массовый баланс

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

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

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

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

5.2.2 Системы прогностического мониторинга выбросов

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

5.2.3 Коэффициенты выбросов

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

6 Литература

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

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

BREF NFM (2014). Best Available Techniques Reference Document for the Non Ferrous Metals Industries (BREF NFM), available at: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM_Final_Draft_10_2014.pdf, IPTS, Joint Research Centre (JRC), European Commission, Seville, Spain, 1242 pp.
Coleman, R.T.J. (1978). Emerging Technology in the Primary Copper Industry. Prepared for the U.S, EPA; data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf; accessed on 7 April 2014, Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. Environmental Science & Technology 12, pp. 1372–1376.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Глава VI

Установки для сжигания отходов

РЕЗЮМЕ

Установки для сжигания отходов определены в Минаматской конвенции в качестве одного из основных промышленных источников выбросов ртути. Эта категория указана в приложении D к Конвенции.

В число потенциальных целей сжигания отходов входят уменьшение их объема, регенерация энергии, уничтожение или по меньшей мере уменьшение количества опасных составляющих отходов, дезинфекция и извлечение некоторых остатков.

Для достижения наилучших результатов в сфере охраны окружающей среды в целом необходимо координировать процесс сжигания отходов с подготовительной деятельностью (например, методами регулирования отходов) и последующей деятельностью (например, удалением твердых остатков от сжигания отходов).

При рассмотрении предложений о строительстве новых установок по сжиганию отходов внимание следует уделять таким альтернативам, как мероприятия по максимальному сокращению образования отходов, включая восстановление ресурсов, повторное использование, рециркуляцию, разделение отходов и содействие использованию продуктов, из которых в отходы поступает меньшее или нулевое количество ртути. Следует также уделить внимание подходам, направленным на недопущения поступления ртути в сжигаемые отходы.

Экологически безопасное проектирование и эксплуатация установок для сжигания отходов требуют применения как наилучших имеющихся методов (НИМ), так и наилучших видов природоохранной деятельности (НПД), которые в какой-то степени дублируют друг друга; их цель заключается в том, чтобы предупредить или минимизировать выбросы вредных веществ, таких как ртуть.

НПД при сжигании отходов включают надлежащие процедуры вне площадки, такие как общее регулирование отходов и учет экологических последствий при выборе площадки, а также локальные процедуры, такие как проверка отходов, надлежащее обращение с отходами, надлежащая эксплуатация установок по сжиганию отходов, надлежащая практика регулирования остатков и обращения с ними.

НИМ сжигания отходов включают выбор подходящей площадки, надлежащий ввод и контроль отходов, а также надлежащие методы сжигания, обработки дымового газа, твердых остатков и эффлюентов. Наилучшими имеющимися методами контроля выбросов ртути из установок для сжигания отходов могут считаться высокоэффективные скрубберы с контролем ингредиентов скрубберной жидкости; скрубберы с подачей брома, позволяющие регулировать химические вещества в камере сгорания; или вдувание активированного угля в сочетании с ТФ. При высоком содержании ртути в неочищенном газе указанные методы могут применяться в комбинации друг с другом.

Выбросы ртути в установках для сжигания твердых бытовых отходов, спроектированных и эксплуатируемых в соответствии с НИМ и НПД, происходят в основном с летучей золой, донной золой и фильтрационным кеком, образующимся при очистке сточных вод. Поэтому важно обеспечить безопасный резервуар для этих видов отходов, например, путем их предварительной обработки и окончательного удаления на специальных полигонах, спроектированных и эксплуатируемых в соответствии с НИМ.

При надлежащем сочетании первичных и вторичных мер, указанных в настоящей главе, уровень выбросов ртути, соответствующий НИМ, должен составлять не более 1–10 мкг/м^3 (при 11 процентах O_2). Следует также отметить, что при нормальных условиях эксплуатации за счет надлежащего проектирования установки по сжиганию отходов может быть достигнут уровень выбросов даже менее указанного.

Содержание

1 Введение

Настоящий раздел касается только отдельного сжигания отходов и не касается других случаев, когда отходы подвергаются термической обработке, например, в процессах совместного сжигания (цементных печах и на крупных установках по сжиганию); эти случаи рассматриваются в других соответствующих разделах.

Открытое сжигание представляет собой сжигание любого типа отходов на открытом воздухе или на открытых свалках, а также в устройствах для сжигания в диапазоне от так называемых «бочек для сжигания» и кустарных установок с отсутствием контроля загрязнения до малых печей, используемых для сжигания медицинских отходов, которые не обеспечивают полное сгорание. Открытое сжигание отходов ртути и ртутьсодержащих продуктов в значительной степени способствует высвобождению ртути из продуктов.

Соответственно, открытое сжигание считается «ненадлежащей экологической практикой» и подлежит ликвидации, поскольку оно может приводить к выбросам токсичных веществ в окружающую среду. Практика открытого сжигания и сжигания в примитивных устройствах более не рассматривается в настоящем руководстве.

В процессе сжигания ртуть улетучивается, поэтому до, во время и после сжигания должны приниматься конкретные меры для сокращения ее выбросов. Единственными надлежащими первичными методами предупреждения выбросов ртути в воздух до сжигания являются методы, которые позволяют предотвращать или контролировать, если это возможно, включение ртути в поток отходов.

В отношении существующих установок по сжиганию Стороны применяют одну или несколько мер, указанных в пункте 5 статьи 8 Конвенции. Сторона может применять либо одинаковые меры ко всем соответствующим существующим источникам, либо разные меры в отношении разных категорий источников. Целью мер, принимаемых Стороной, должно быть достижение разумного прогресса в сокращении со временем выбросов ртути. К ним могут относиться: использование наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, осуществление стратегии контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей, которая обеспечит сопутствующие выгоды для контроля выбросов, или другие возможные меры, целью является достижение со временем разумного прогресса в сокращении выбросов.

Тем не менее, в отношении новых установок для сжигания, где строительство или существенная модификация начинается по меньшей мере через один год после даты вступления Конвенции в силу для той или иной Стороны, Стороны обязаны использовать наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности для контроля и, по возможности, сокращения выбросов.

2 Процессы, используемые на установках для сжигания отходов, включая рассмотрение исходных материалов и поведение ртути в процессе

2.1 Общее описание отходов, сжигание которых может привести к выбросам ртути или соединений ртути

2.1.1 Иерархия отходов

Данная иерархия охватывает прохождение материала или продукта через последовательные стадии обращения с отходами и представляет собой последнюю часть жизненного цикла каждого продукта. Основная цель иерархии отходов заключается в извлечении максимальной практической выгоды из обращения с материалами и сведении к минимуму количества образующихся отходов. Надлежащее применение иерархии отходов обеспечивает ряд выгод: оно может способствовать предупреждению выбросов ртути из отходов, которые содержат ртуть или загрязнены ею, сокращению образования парниковых газов, сокращению образования других загрязнителей воздуха, экономии энергии, экономии ресурсов, созданию рабочих мест и стимулированию развития зеленых технологий. Иерархия отходов содержит следующие этапы:

- **Предупреждение.** Предупреждение образования отходов является наиболее важным этапом иерархии отходов. Предупреждение или уменьшение направлено в первую очередь на минимизацию образования отходов. Предупреждение обычно сопряжено с наименьшими издержками на протяжении экологического и экономического жизненного цикла, так как оно не требует сбора или обработки материалов. Как правило, предупреждение также обеспечивает значительные выгоды с точки зрения производственной эффективности и эффективности использования ресурсов. Оно предполагает использование меньшего количества материала при проектировании и изготовлении с целью обеспечить более продолжительное хранение продуктов и их производство с использованием менее опасных материалов.

- **Повторное использование.** Прямое повторное использование или альтернативное использование материалов из потока отходов является следующим наиболее желательным вариантом. Повторное использование - это любая операция, в которой продукты или материалы, не являющиеся отходами, повторно используются для той цели, для которой они предназначены. Повторное использование материалов из потока отходов часто требует сбора с относительно небольшой обработкой или без таковой. Оно включает в себя проверку, очистку, ремонт и переоборудование целых элементов или деталей. Материалы, загрязненные ртутью, не подлежат повторному использованию.

- **Рециркуляция.** Следующим по приоритетности вариантом является рециркуляция отходов. Этот термин относится к любой деятельности, включающей в себя сбор использованных, повторно использованных или неиспользованных элементов, которые могут рассматриваться в качестве отходов. Рециркуляция включает сортировку и обработку рециркулируемых продуктов в сырье и последующее повторное изготовление новых продуктов из рециркулированного сырья.

- **Рекуперация.** Рекуперация отходов дополнительно подразделяется на две категории: рекуперация материалов и рекуперация энергии. Предпочтительным вариантом является та категория, которая более благотворна для окружающей среды и здоровья человека. Рекуперация материалов используется наиболее часто и включает в себя такие мероприятия, как рециркуляция и компостирование. Эти меры регулирования обычно требуют наличия системы сбора и способов обработки материала и его преобразования в новый продукт. Рекуперация энергии, например, посредством сжигания, обычно является наименее популярным вариантом. Превращение не предназначенных для рециркуляции отходов в полезное тепло, электроэнергию или топливо осуществляется с помощью различных процессов, в том числе анаэробного сбраживания, газификации и пиролиза.

- **Удаление.** Последним вариантом является удаление, которое должно рассматриваться только тогда, когда были изучены все другие возможности. Удаление - это любая операция, которая включает в себя сброс и сжигание отходов без рекуперации энергии. Перед окончательным удалением может потребоваться предварительная обработка (в зависимости от характера отходов). Захоронение является наиболее распространенной формой удаления отходов и одним из вариантов окончательного удаления.

2.1.2 Ознакомление с различными типами отходов с точки зрения выбросов ртути из установок для сжигания отходов

2.1.2.1 Бытовые отходы

Твердые бытовые отходы, более известные как мусор или отбросы и иногда обозначаемые аббревиатурой ТБО, состоят из выбрасываемых предметов повседневного пользования, таких как упаковки продуктов, скошенная трава, мебель, одежда, бутылки, пищевые отходы, газеты, бытовая техника, краска, батареи и бесчисленное множество других предметов. Они поступают из домохозяйств, школ, больниц, предприятий и других учреждений. Регулирование твердых бытовых отходов можно разделить на четыре компонента: рециркуляция, компостирование, захоронение на свалке и получение энергии путем сжигания. Основными этапами жизненного цикла этих отходов являются образование, сбор, сортировка и разделение, передача и удаление. Ряд бытовых отходов содержат опасные вещества, а также органические химикаты, такие как пестициды. Традиционные лекарственные средства, косметика и другие предметы также могут содержать опасные вещества.

К твердым бытовым отходам, являющимся источниками ртути, относятся: бытовые аккумуляторы, приборы освещения, остатки краски, термометры, термостаты, красители, стоматологические предметы, специальные покрывающие составы для бумаги, ртутные переключатели, пленочные батареи и т.д. Типичная концентрация ртути в твердых бытовых отходах варьируется от 0,15 до 2 мг/кг (Muenhor et al. 2009).

2.1.2.2 Опасные отходы

Опасные отходы - это отходы, имеющие потенциал вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду и, следовательно, подлежащие экологически безопасному регулированию. Опасные отходы могут иметь форму жидкости, твердых веществ, газа или шлама. Они могут присутствовать в составе коммерческих продуктов, таких как жидкие очистители или пестициды, или быть побочными продуктами производственных процессов. В главе II Технических руководящих принципов Базельской конвенции содержатся указания и сведения об отходах, которые считаются опасными, дополняющие описание ртутьсодержащих отходов, охватываемых этой Конвенцией (Basel Convention, 2015).

2.1.2.3 Отходы из отработанного электротехнического и электронного оборудования

Электротехническое и электронное оборудование может наряду с другими опасными материалами содержать ртуть. Часто электротехнические и электронные отходы собираются отдельно, не направляются на сжигание, но, как правило, являются объектом рекуперации и рециркуляции; эти процессы восстановления материалов не рассматриваются в данном руководстве. Электротехническое и электронное оборудование может собираться вместе с бытовыми отходами. Такое оборудование, если известно, что оно содержит ртуть и поступает в поток отходов, должно рассматриваться в соответствии со статьей 11 Минаматской конвенции. Тем не менее, иногда электротехническое и электронное оборудование сжигается вместе с бытовыми отходами, что может способствовать выбросам ртути.

2.1.2.4 Медицинские отходы, содержащие ртуть или загрязненные ртутью

Медицинские отходы обычно определяются как любые твердые отходы, которые образуются в процессах диагностики, лечения или иммунизации человека или животных, в ходе исследований, относящихся к этим процессам, или в ходе производства или испытаний биологических материалов. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) подразделяет медицинские отходы на следующие категории: острые предметы, инфекционные отходы, патологические, радиоактивные, фармацевтические и другие отходы (часто бытовые отходы, образующиеся в больницах) (WHO, 2014, p. 4). Конкретные категории, по которым классифицируются медицинские отходы, могут различаться в разных странах (например, острые предметы классифицируются как опасные отходы не во всех странах). В целом от 75 до 90 процентов отходов, производимых в медицинских учреждениях, являются обычными отходами, не представляющими риска (т.е. неинфекционными, неопасными), и сопоставимыми с бытовыми отходами. Лишь небольшая доля медицинских отходов считается опасными и может создавать риск для здоровья (Emmanuel, 2012).

Опасные медицинские отходы могут влиять на людей неинфекционными путями. Данный вид отходов включает в себя острые предметы, к которым обычно относят предметы, которые могут проколоть или разорвать кожу и могут включать в себя иглы и шприцы, выброшенные хирургические инструменты, такие как скальпели и ланцеты, чашки для культивирования и другую лабораторную посуду. К опасным медицинским отходам могут также относиться химические вещества. Некоторые опасные отходы можно рассматривать как инфекционные отходы в зависимости от их использования и воздействия на ткани человека или животных до их удаления в отходы. Старые фармацевтические препараты иногда являются опасными и могут содержать ртуть.

В медицинском секторе ртуть используется в различных формах, в том числе в формах, перечисленных ниже.

- Ртуть в измерительных приборах: ртуть, содержащаяся во многих распространенных медицинских измерительных приборах, таких как сфигмоманометры (устройства для измерения артериального давления), термометры (не только для измерения температуры тела, но и другие виды термометров) и ряда устройств для исследования желудочно-кишечного тракта, таких как зонды Кантора, расширители пищевода (бужи), трубки для зондового питания и зонды Миллера-Эбботта. Как и в других видах инструментов, ртуть традиционно используется в этих устройствах из-за ее уникальных физических свойств, в том числе способности обеспечивать высокоточные измерения.

- Ртуть в некоторых типах традиционных лекарственных средств: некоторые традиционные лекарственные средства могут содержать ртуть, хотя ряд регулирующих органов уже ввели меры контроля в отношении этих препаратов.

- Ртуть в стоматологической амальгаме: стоматологическая амальгама, которую иногда называют «серебряной пломбой», представляет собой материал серебристого цвета, используемый для пломбирования полостей в зубах. Стоматологическая амальгама состоит из двух компонентов, смешанных почти в равных пропорциях: жидкой ртути и порошка, содержащего серебро, олово, медь, цинк и другие металлы. Амальгама была одним из наиболее часто используемых материалов для пломбирования зубов. Если стоматологическая амальгама сжигается, то ртуть может выделяться из печей для сжигания отходов в воздух.

- Соединения ртути в некоторых консервантах, фиксаторах и реагентах, используемых в больницах: некоторые соединения ртути используются в качестве консервантов в лекарственных средствах и других продуктах, включая вакцины.

2.1.2.5 Осадок сточных вод

Осадок сточных вод является прямым побочным продуктом очистки бытовых сточных вод в водоочистных сооружениях. Стоматологическая амальгама может способствовать попаданию ртути в осадок сточных вод, если она не выделяется из сточных вод. Вследствие физико-химических процессов, связанных с обработкой осадка сточных вод, этот осадок имеет тенденцию концентрировать тяжелые металлы, такие как ртуть, кадмий, свинец, а также другие плохо поддающиеся биохимическому разложению органические микроэлементы вместе с потенциально патогенными организмами (вирусами, бактериями и т.д.), присутствующими в сточных водах. Типичный уровень содержания ртути в осадке сточных вод составляет от 0,6 до 56 мг/кг сухого осадка (Hisau; Lo, 1998). Тем не менее сообщалось о концентрациях в пределах от 1 до 4 мг/кг сухого вещества (Werther; Saenger 2000).

2.1.2.6 Древесные отходы

Древесные отходы образуются на местах строительства жилых и коммерческих деревянных каркасных конструкций и могут включать такие элементы, как оконные рамы, окрашенные ртутьсодержащей краской. При сносе таких строений обычно образуются древесные отходы, которые ввиду их неоднородного характера, а также смешивания с другими материалами, не всегда пригодны для повторного использования. Если древесина не загрязнена опасными веществами, такими как ртуть (как в случае оконных рам, окрашенных ртутьсодержащей краской), то она еще может быть пригодна для повторного использования, например, для изготовления деревянных панелей. Загрязненная древесина может либо сжигаться в соответствующих установках, либо удаляется на специальных полигонах.

2.1.2.7 Обычные промышленные отходы

Иногда промышленные отходы, содержащие ртуть или загрязненные ею, например, краски, растворители, нефтехимические продукты, отработанный активированный уголь, сжигаются вместе с бытовыми отходами и вносят вклад в выбросы ртути и других опасных веществ.

2.2 Процесс сжигания

2.2.1 Введение в общую методику сжигания

Сжигание используется для обработки множества видов отходов. Само по себе сжигание обычно представляет собой лишь один из этапов сложного процесса обработки отходов, который в целом предусматривает общее регулирование различных отходов, образующихся в результате деятельности человека. Целью сжигания отходов является такая обработка отходов, которая позволяет уменьшить их объем и опасность, а также улавливание (и, следовательно, концентрирование) или уничтожение потенциально вредных веществ, которые высвобождаются или могут высвобождаться во время сжигания. Процессы сжигания могут также способствовать рекуперации энергетического, минерального или химического содержимого отходов.

Существуют установки для сжигания различных типов и размеров; они могут использоваться в сочетании с обработкой до или после сжигания. Существует также значительное дублирование конструкций, которые выбираются для сжигания твердых бытовых отходов, опасных отходов и осадка сточных вод.

Установки для сжигания, как правило, предназначены для полного окислительного сжигания при общем диапазоне температур от 850°C до 1200°C. Также возможно достижение температур, при которых происходит кальцинирование и плавление. Газификация и пиролиз представляют собой альтернативные процедуры термической обработки, которые предусматривают ограничение количества первичного воздуха в камере сгорания, необходимого для преобразования отходов в технологический газ; в этом случае отходы могут использоваться в качестве химического сырья или сжигаться с рекуперацией энергии. Тем не менее по сравнению с сжиганием эти системы используются относительно редко, и на некоторых объектах были зарегистрированы эксплуатационные сложности. Установки для сжигания отходов характеризуются следующими функциями: доставка отходов, хранение, предварительная обработка, сжигание и рекуперация энергии, очистка дымовых газов, регулирование твердого остатка и очистка сточных вод. Характер перерабатываемых отходов сильно влияет на проектирование и эксплуатацию каждого компонента.

Отходы в целом представляют собой очень разнородный материал, состоящий в основном из органических веществ, минералов, металлов и воды. Во время сжигания образуются дымовые газы, которые отводят бóльшую часть энергии топлива в виде тепла. При полностью окислительном сжигании основными составляющими дымового газа являются водяной пар, азот, углекислый газ и кислород. В зависимости от состава сжигаемого материала, условий эксплуатации и характеристик установленной системы очистки отходящих газов при сжигании выделяются кислые газы (оксиды серы, оксиды азота, хлорид водорода), твердые частицы (в том числе связанные с частицами металлы) и летучие металлы, а также широкий ряд летучих органических соединений. Было также продемонстрировано, что сжигание твердых бытовых отходов и опасных отходов является одним из основных потенциальных источников выбросов ртути. Выбросы могут быть довольно высокими, когда поступление ртути из возможных источников (отходов, содержащих ртуть, например, продуктов, окрашенных древесных отходах) не контролируется или предотвращается до сжигания. Следует отметить, что ртуть присутствует в дымовом газе в элементарной, окисленной и аэрозольной формах. Ртуть в окисленной форме - преимущественно в виде хлорида ртути (II) в дымовом газе сжигательной установки – в целом проще поддается удалению, чем элементарная ртуть.

В зависимости от температуры горения в ходе основных стадий сжигания летучие металлы и неорганические соединения (например, соли) полностью или частично испаряются. Из подаваемых отходов эти вещества поступают в дымовой газ и летучую золу. Образуются остаток летучей золы (пыль) и более тяжелая твердая зола (донная зола). Пропорциональный состав твердого остатка может существенно варьироваться в зависимости от типа отходов и мелких характеристик процесса. Также высвобождаются остатки от очистки и тонкой очистки дымовых газов, остатки фильтрационного кека после очистки сточных вод, соли и остатки веществ, попадающих в сточные воды. Поэтому важно обеспечить безопасный резервуар для таких отходов, содержащих ртуть. (см. раздел 0). На рисунке 1 представлена упрощенная схема работы сжигательной установки.

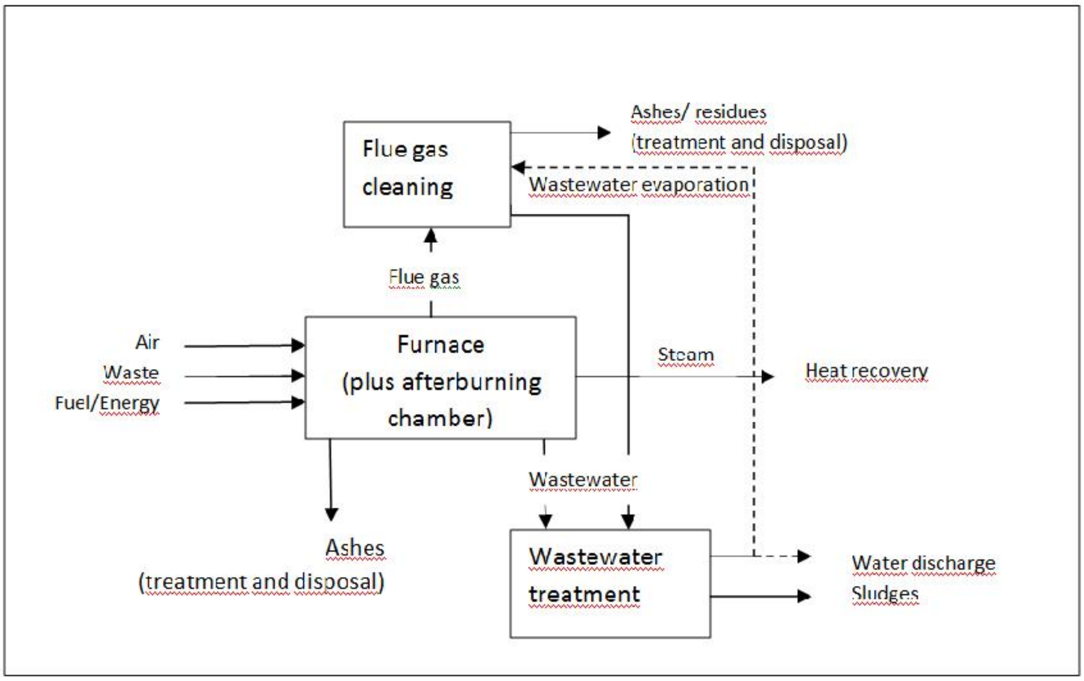


Рисунок 1. **Упрощенная схема работы сжигательной установки**

Flue gas cleaning	Очистка дымового газа
Ashes/residues (treatment and disposal)	Золы/остатки (обработка и удаление)
Wastewater evaporation	Испарение сточной воды
Flue gas	Дымовой газ
Air	Воздух
Waste	Отходы
Fuel/Energy	Топливо/энергия
Furnace (plus afterburning chamber)	Печь (+ камера дожигания)
Steam	Пар
Heat recovery	Рекуперация тепла
Wastewater	Сточная вода
Ashes (treatment and disposal)	Зола (обработка и удаление)
Wastewater treatment	Обработка сточной воды
Water discharge	Сброс воды
Sludges	Шлам

2.2.2 Обработка отходов перед сжиганием

Смешивание отходов

Методы, используемые для смешивания, могут включать:

- смешивание жидких опасных отходов в соответствии с требованиями к материалу, подаваемому в установку;
- смешивание отходов в бункере с помощью грейфера или другого механизма.

Смешивание отходов может производиться с целью повышения качества подаваемого материала и его поведения при сгорании и позволяет не допускать высокой концентрации ртути в сжигаемых отходах. Смешивание опасных отходов связано с явными рисками, поэтому смешивание различных видов отходов должно осуществляться в соответствии с установленной процедурой. Что касается бункерного смешивания, то отходы смешиваются с помощью бункерных кранов непосредственно в бункере для хранения. Операторы кранов могут определять потенциально проблемные элементы (например, упакованные отходы, разнородные элементы, которые не должны смешиваться или приведут к возникновению проблем при загрузке и подаче) и обеспечить их изъятие, измельчение или прямое смешивание (по мере целесообразности) с другими отходами. Операторам кранов сложно самостоятельно выявлять ртутьсодержащие отходы.

Измельчение смешанных бытовых отходов

Измельчение необработанных смешанных бытовых отходов можно организовать путем пропускания доставляемых отходов через рычажные ножницы, измельчители, мельницы, роторные ножницы или дробилки. Однородность отходов, которую можно улучшить путем измельчения, обеспечивает более равномерное горение, а также сокращение и стабилизацию выбросов из печи. Обеспечение большей однородности состава необработанного газа позволит еще больше оптимизировать процесс очистки дымовых газов. Многие отходы содержат значительное количество черных и цветных металлов. Они могут быть неотъемлемой частью самих отходов (например, контейнеров продуктов питания и напитков, которые встречаются в твердых бытовых отходах) или образуются вследствие упаковки отходов (например, опасных отходов) в бочки или другие металлические контейнеры.

Когда входящие отходы измельчаются, возможно изъятие из них металлов до сжигания и направление на рециркуляцию. Отделение металла обеспечивается следующими устройствами:

- надленточные магниты для крупных элементов из черных металлов, таких как измельченные бочки;
- барабанные магниты для малых и тяжелых предметов из черных металлов, таких как батареи, гвозди, монеты и т.д.;
- вихретоковые сепараторы для цветных металлов - в основном медных и алюминиевых частей упаковки и электротехнических компонентов.

Измельчение опасных отходов в бочках и упаковке

Упакованные жидкие отходы и упакованные или насыпные твердые отходы могут подвергаться предварительной обработке с получением смеси для непрерывной подачи в печь. Некоторые отходы могут быть приведены в текучее состояние, пригодное для механической подачи в печь, или измельчены для добавления в камеру сжигания; в рамках этого процесса твердые вещества и жидкости отделяются и затем подаются в печь с помощью грейферов и насосов, соответственно.

Поддоны, содержащие упакованные жидкие отходы с низкой и средневысокой вязкостью, измельчаются на фрагменты размером от 5 до 10 см. Измельченные отходы затем могут подвергаться предварительной сортировке и передаваться в баки. Отсортированные пластмассы могут использоваться в качестве источника энергии для сжигания, а черные металлы могут быть изъяты для рециркуляции с использованием магнитов. В других случаях отходы, такие как отработанные масла, не сортируются, а закачиваются в составе смеси жидкостей и измельченных твердых веществ в печь с растворяющими жидкостями (European Commission, 2006, Waste Incineration)

2.2.3 Описание типов установок для сжигания

В следующих разделах описываются процессы непрерывного сжигания. Согласно имеющейся информации иногда применяется метод периодического сжигания отходов; обычно оно связано с высоким уровнем выбросов во время операций пуска и остановки, и в данной главе такой тип сжигания не рассматривается.

2.2.3.1 Ротационная печь

Для сжигания опасных отходов, к числу которых относятся многие виды медицинских отходов, чаще всего применяются ротационные печи (рис. 2), однако для утилизации твердых отходов (в том числе совместно с другими отходами) иногда применяются колосниковые мусоросжигатели, а для сжигания некоторых предварительно обработанных материалов — мусоросжигатели с кипящим слоем. На территории химических заводов также широко применяются печи с неподвижной конфигурацией.

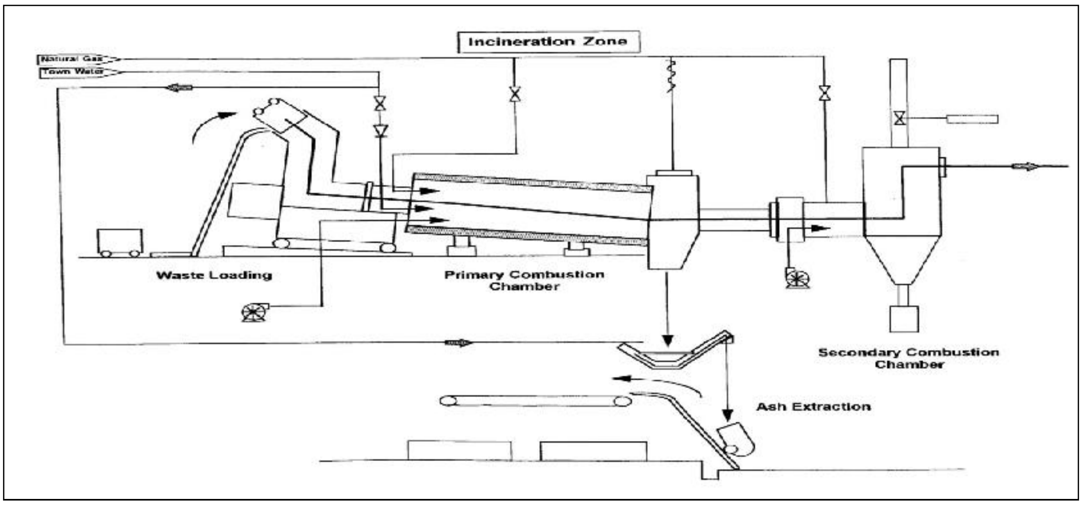


Рисунок 2. Ротационная мусоросжигательная установка (www.hitemptech.com)

Incineration zone	Зона сжигания
Natural gas	Природный газ
Town water	Водопроводная вода
Waste loading	Загрузка отходов
Primary combustion chamber	Первичная камера сгорания
Secondary combustion chamber	Вторичная камера сгорания
Ash Extraction	Извлечение золы

С учетом опасного характера и часто неопределенного состава входящих потоков отходов критериям их приемки, хранения, обращения и предварительной обработки уделяется большее внимание, чем при работе с твердыми бытовыми отходами. Для сжигания отходов с низкой энергетической ценностью может потребоваться вспомогательное топливо.

В ротационную печь твердые отходы, шлам, отходы в контейнерах или перекачиваемые отходы подаются с верхнего конца наклонного барабана. Температура в такой печи обычно находится в пределах от 850°C (500°C при использовании в качестве газификатора) до 1200°C (при использовании в качестве высокотемпературной печи с переплавом золы). Вследствие медленного вращения барабана продолжительность нахождения отходов в нем составляет 30-90 минут. В камере вторичного сгорания, расположенной после печи, происходит окисление газов, образовавшихся при сжигании. На этом этапе жидкие отходы или вспомогательное топливо могут вводиться вместе с вторичным воздухом для обеспечения минимальной выдержки в течение двух секунд и температуры в диапазоне от 850°C до 1100°C; эти условия позволяют эффективно уничтожать большинство оставшихся органических соединений. Могут быть предписаны определенные требования к условиям сжигания, аналогичные условиям директивы 2010/75/EU по сжиганию отходов. Ротационные печи и камеры дожигания в большинстве случаев выполнены в виде адиабатических камер сгорания, облицованных керамическим материалом. После камеры сгорания дымовые газы проходят через зону вакуума до достижения температуры около 700 °C. После этого они проходят через трубчатые нагреватели, например, испарители, перегреватели и подогреватели поступающей воды. Утилизационные котлы и системы теплоснабжения сопоставимы с аналогичными системами в решетчатых печах. Мощность установок для сжигания отходов варьируется от 0,5 до 3 т/ч (при сжигании медицинских отходов).

2.2.3.2 Установки для сжигания с впрыском жидкости

Установки для сжигания отходов с впрыском жидких материалов, такие как ротационные печи, обычно используются для сжигания опасных отходов. Такие установки могут использоваться для утилизации практически любых горючих жидкостей или жидких отходов (например, жидкостей, суспензий и шлама). В состав обычной установки для сжигания с впрыском жидкости (возможно, представляющей собой простейший тип такого устройства) входят система сжигания отходов, вспомогательная топливная система, система подачи воздуха, камера сгорания и система контроля загрязнения воздуха, как показано на рисунке 3. Жидкие отходы подаются и распыляются в камеру сгорания через форсунку горелки. Эти форсунки распыляют отходы и смешивают их с топочным воздухом. Распыление обычно обеспечивается либо механическими методами, такими как ротационная или гидравлическая форсунка, либо двухжидкостными форсунками, в которых используется воздух или пар под высоким давлением. При сравнительно большой площади поверхности распыленные частицы быстро испаряются, образуя весьма взрывоопасную смесь паров отходов и топочного воздуха. Обычные показатели выдержки и температуры в камере сгорания составляют от 0,5 до 2 секунд и от 700 °C до 1600 °C, соответственно, что обеспечивает полное сгорание жидких отходов. Скорость подачи жидких отходов может превышать 2000 л/ч. Если калорийность отходов недостаточно высока для адекватного зажигания и поддержания нужной температуры, то дополнительно вводится другое топливо, например, мазут или природный газ. В некоторых случаях отходы с высоким содержанием сухого остатка фильтруются до сжигания, чтобы не допустить засорения форсунки (US EPA 2005).

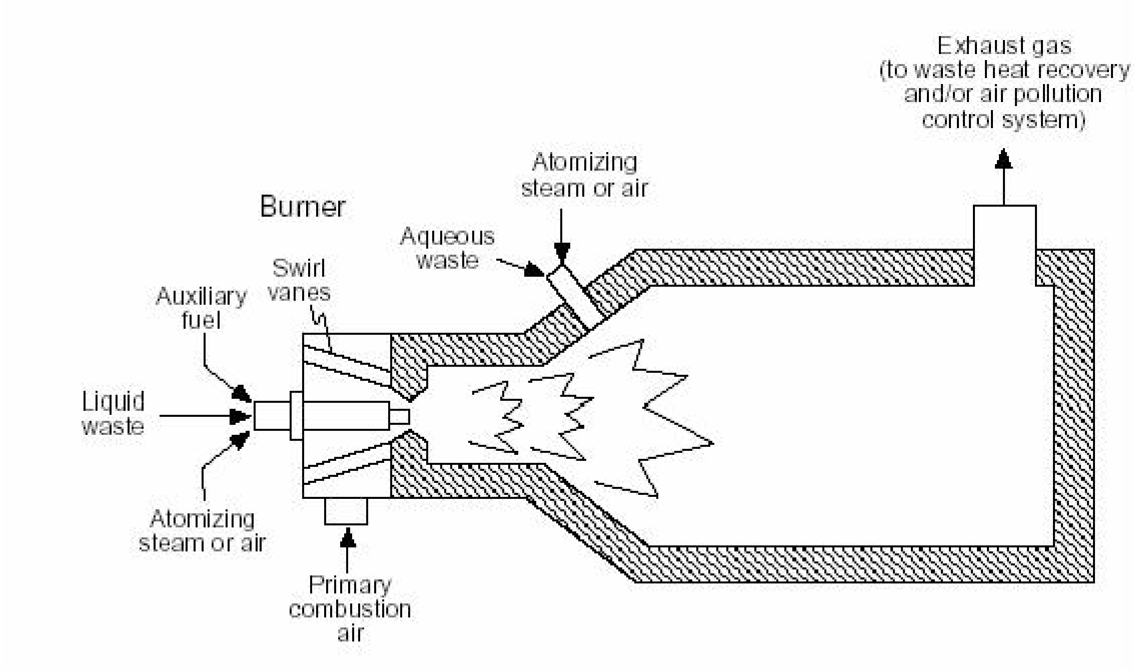


Рисунок 3. Обычная установка для сжигания с впрыском жидкости

Exhaust gas (to waste heat recovery and/or air pollution control system)	Отходящий газ (на рекуперацию сбрасываемого тепла и/или в систему контроля загрязнения воздуха)
Atomizing steam or air	Распыление пара или воздуха
Burner	Горелка
Aqueous waste	Сточные воды
Swirl vanes	Лопасти для закрутки потока
Auxiliary fuel	Вспомогательное топливо
Liquid waste	Жидкие отходы
Primary combustion air	Первичный топочный воздух

Решетчатая установка для сжигания

Существуют различные типы решетчатых установок для сжигания, а именно установки с подвижными и стационарными решетками.

Установки для сжигания с подвижной решеткой

Обычная установка для сжигания твердых бытовых отходов представляет собой сжигатель с подвижной решеткой. В ней отходы проходят через камеру сгорания, и это движение делает возможным более эффективное и полное сгорание.

Такие установки могут иметь различную мощность. Одним из примеров является котел с подвижной решеткой, который может обрабатывать до 35 тонн отходов в час и может эксплуатироваться 8000 часов в год всего лишь с одной запланированной остановкой для осмотра и обслуживания продолжительностью около одного месяца. Отходы вводятся с помощью крана через так называемую «горловину» на одном конце решетки, откуда они перемещаются к нижней части решетки в золовой бункер, находящийся на другом конце. Здесь зола удаляется через водяной затвор. Часть топочного воздуха (первичного воздуха для сжигания) вводится через решетку снизу.

Этот поток воздуха также охлаждает саму решетку. Охлаждение имеет большое значение для сохранения механической прочности решетки, и для многих подвижных решеток предусматривается также внутреннее водное охлаждение. Вторичный топочный воздух вводится в котел на высокой скорости через сопла над решеткой. Это обеспечивает полное сгорание дымовых газов за счет турбулентности, цель которой заключается в содействии смешиванию и обеспечении избытка кислорода. В многоподовых установках для сжигания вторичный воздух вводится в отдельную камеру после первичной камеры сгорания.

В странах Европейского союза (European Commission, 2000) конструкция установок для сжигания должна обеспечивать достижение дымовым газом температуры не менее 850°C в течение двух секунд, для того чтобы гарантировать надлежащее разрушение токсичных органических веществ. С целью постоянного соблюдения этого требования должны быть установлены резервные вспомогательные горелки (часто работающие на мазуте); их запускают, если теплотворная способность отходов становится слишком низкой для достижения такой температуры. Затем дымовые газы охлаждают в перегревателях, где тепло передается пару, обычно нагреваемому до 400°C при давлении до 4000 кПа для производства электроэнергии в турбине.

На этом этапе температура дымовых газов составляет около 200°C; они передаются в системы очистки дымовых газов. Часто установка для сжигания состоит из нескольких отдельных котельных линий (котлов и газоочистных сооружений), поэтому отходы могут подаваться в одну линию, в то время как другие проходят техническое обслуживание, ремонт или модернизацию.

Неподвижная решетка

Более старые и простые установки представляют собой выложенную кирпичом камеру с металлической решеткой, закрепленной над расположенным внизу зольным бункером; они имеют одно отверстие для верхней или боковой загрузки и еще одно отверстие сбоку для удаления негорючих твердых веществ, называемых клинкером. В настоящее время многие малые сжигательные установки, ранее применявшиеся в многоквартирных домах, заменены уплотнителями отходов.

2.2.3.3 Установки для сжигания с псевдоожиженным слоем

Установки для сжигания с псевдоожиженным слоем широко используются для сжигания мелко измельченных отходов, таких как сделанное из отходов топливо и осадок сточных вод. Этот метод использовался на протяжении десятилетий, главным образом для сжигания однородного топлива. Установки для сжигания с псевдоожиженным слоем представляет собой камеру сгорания в виде вертикального цилиндра. В нижней части слой инертного материала (например, песка или золы), находящийся на решетке или распределительной плите, ожижается воздухом. Сжигаемые отходы непрерывно поступают в слой песка сверху или сбоку. Разогретый воздух вводится в камеру сгорания через отверстия в нижней плите, образуя в камере сгорания кипящий слой песка.

Затем отходы подаются в реактор с помощью насоса, ячейкового питателя или винтового транспортера. Сушка, испарение, зажигание и сгорание происходят в псевдоожиженном слое. Температура в свободном пространстве над слоем (надслоевом пространстве) обычно составляет от 850°C до 950°C. Надслоевое пространство над кипящим слоем материала предназначено для удержания газов в зоне горения. В самом слое температура ниже и может составлять примерно 650°C.

Благодаря хорошему смешиванию в реакторе системы с псевдоожиженным слоем, как правило, имеют равномерное распределение температуры и кислорода, что обеспечивает их стабильную работу. Для сжигания разнородных отходов в псевдоожиженном слое требуется подготовительный технологический этап по приведению размера в соответствие со спецификацией. В случае некоторых отходов этого можно добиться путем сочетания избирательного сбора отходов и предварительной обработки, например, измельчения. Некоторые виды кипящего слоя (например, ротационный кипящий слой) позволяют сжигать отходы с большим размером частиц, чем другие. В этом случае необходимо лишь грубое измельчение либо оно не требуется вовсе.

2.2.3.4 Модульные системы

Модульные системы представляют собой распространенный тип установок для сжигания твердых бытовых отходов и широко используются в Соединенных Штатах Америки, Европе и Азии. Модульный сжигатель состоит из двух вертикально смонтированных камер сгорания (первичной и вторичной камеры). Мощность установок модульной конфигурации обычно составляет от 1 до 270 тонн в сутки. Имеется два основных типа модульных систем: с избытком воздуха и с недостатком воздуха.

Модульная система с избытком воздуха состоит из первичной и вторичной камеры сгорания, причем обе камеры работают с содержанием воздуха, превышающим стехиометрические потребности (т.е. с уровне избытка воздуха 100-250 процентов). В модульных системах с недостатком (или контролем) воздуха воздух подается в первичную камеру на уровне ниже стехиометрического. Продукты неполного сгорания поступают в газы, образующиеся в основной камере сгорания, после чего переходят во вторичную камеру сгорания. Избыточный воздух добавляется во вторую камеру, где сгорание завершается при повышенной температуре с участием вспомогательного топлива (обычно природного газа). Равномерно высокая температура второй камеры в сочетании с турбулентным смешиванием газов сгорания обеспечивает низкий уровень образования и выбросов твердых частиц и органических веществ.

2.2.4 Сжигание конкретных потоков отходов

2.2.4.1 Сжигание бытовых отходов

Хотя во многих областях захоронение необработанных отходов остается основным способом удаления твердых бытовых отходов, сжигание и последующее захоронением остатков на полигоне стало обычной практикой во многих развитых и развивающихся странах.

Сжигание твердых бытовых отходов обычно сопровождается рекуперацией некоторого количества тепловой энергии (принцип «отходы в энергию») в виде пара или электроэнергии. Кроме того, могут разрабатываться печи для сжигания с применением топлива из обработанных твердых бытовых отходов, а также для совместного сжигания органического топлива. Установки для сжигания бытовых отходов могут иметь разные размеры: от установок для сжигания единственной небольшой партии, составляющей несколько тонн в сутки, до очень крупных комплексов с непрерывной ежедневной подачей свыше тысячи тонн.

Основным преимуществом сжигания твердых бытовых отходов является уничтожение органических (в том числе токсичных) материалов, сокращение объема отходов и концентрации загрязнителей (например, тяжелых металлов) с образованием сравнительно небольшого количества золы, что, при условии надлежащего удаления, создает безопасный резервуар для отходов. Важным дополнительным преимуществом является возможность рекуперации энергии.

2.2.4.1.1 Соображения по эксплуатации установок для сжигания твердых бытовых отходов

В многих установках для сжигания твердых бытовых отходов также сжигаются фракции других отходов, таких как крупногабаритные отходы (например, с сортировочных установок), осадок сточных вод, медицинские отходы или высококалорийные фракции, образовавшиеся в результате предварительной обработки отходов (например, поступающие с установок по измельчению). До сжигания этих отходов следует тщательно оценить их, чтобы выяснить, можно ли обрабатывать эти виды отходов (включая обработку дымовых газов, сточных вод и остатков) на данной установке и можно ли сделать это без риска нанесения вреда здоровью человека или окружающей среде. К числу важных параметров относятся содержание хлора, брома и серы, содержание тяжелых металлов, теплотворная способность (низшая теплота сгорания) и поведение при сгорании.

Высокая концентрация брома может привести к образованию бромированных соединений, таких как полибромированные дибензо-п-диоксины (ПБДД) и полибромированные дибензофураны (ПБДФ) (CSTEE, 2002).

В процессе сжигания ртуть улетучивается, поэтому до и после сжигания должны приниматься конкретные меры для сокращения ее выбросов. Несоблюдение ограничений, относящихся к установке для сжигания, приведет к возникновению эксплуатационных проблем (например, к необходимости повторных остановок для очистки решетки или теплообменников) или к неудовлетворительным экологическим показателям ее работы (например, большим выбросам в воду, высокой выщелачиваемости летучей золы). На рисунке 4 показана типичная крупная установка для сжигания твердых бытовых отходов.

Рисунок 4. Типичная крупная установка для сжигания твердых бытовых отходов (источник: European Commission 2006)

Delivery	Доставка
Bunker	Бункер
Incineration / Steam generator	Сжигание / парогенератор
Waste gas cleaning	Очистка отходящего газа
Chimney	Труба

2.2.4.1.2 Конструкции установок для сжигания отходов

Твердые бытовые отходы могут сжигаться в установках различных конструкций, включая установки с подвижной решеткой, ротационые печи и печи с пседоожиженным слоем. Технология псевдоожиженного слоя (см. подраздел 2.2.3.4) позволяет сжигать твердые бытовые отходы с частицами определенного размера: для этого, как правило, требуется определенная предварительная обработка и раздельный сбор отходов. Мощность установок для сжигания твердых бытовых отходов обычно составляет 90-2700 тонн ТБО в сутки (в модульной конфигурации 4-270 тонн в сутки).

Были разработаны другие процессы, основанные на разделении некоторых стадий, которые также относятся к сжиганию: сушка, испарение, пиролиз, цементация и окисление отходов. Также применяется газификация с использованием газифицирующих агентов, таких как пар, воздух, оксиды углерода или кислород. Эти процессы призваны уменьшать объем дымовых газов и соответствующие расходы на их обработку. Многие из этих событий сопряжены с техническими и экономическими проблемами при масштабировании до коммерческих и промышленных масштабов, поэтому больше они не применяются. Некоторые из них используются на коммерческой основе (например, в Японии), другие тестируются на демонстрационных установках во многих странах Европы, хотя до сих пор на них приходится лишь небольшая доля общих мощностей по обработке отходов (по сравнению со сжиганием).

2.2.4.2 Сжигание опасных отходов

Опасные отходы обычно сжигают в ротационных печах или решетчатых печах. К числу других типов установок, применяемых для сжигания опасных отходов, относятся установки с псевдоожиженным слоем, установки жидкого впрыска и стационарные печи. До принятия опасных отходов на переработку в коммерческих установках необходимо оценить их и определить их характеристики. Обычно требуется документация от отправителя отходов, включающая данные о происхождении отходов, их кодах или иных обозначениях, именах ответственных лиц и присутствии в них конкретных опасных материалов. Отходы должны быть соответствующим образом упакованы во избежание возможных реакций и выбросов во время перевозки.

Параметры хранения на установке по сжиганию зависят от характера и физических свойств отходов. Твердые опасные отходы обычно хранят в бункерах, построенных для предупреждения утечки в любую природную среду и сконструированных таким образом, чтобы обеспечивать подачу бункерного воздуха в процесс сжигания. Жидкие отходы хранятся в резервуарных парках, часто в атмосфере инертного газа (например, N_2), и подаются на сжигание по трубопроводу. Некоторые отходы могут подаваться в печь непосредственно в транспортных контейнерах. Насосы, трубопроводы и другое оборудование, которое может вступать в контакт с опасными отходами, должны быть устойчивы к коррозии и доступны для очистки и отбора проб. Предварительная обработка может включать в себя операции по нейтрализации, обезвоживанию или отверждению отходов. Для обработки контейнеров или смешивания отходов с целью повышения эффективности их сжигания могут использоваться измельчители и механические смесители.

Опасные отходы сжигают также в цементных печах. Этот вид применения рассматривается в главе руководящего документа, посвященной производству цемента.

2.2.4.3 Сжигание осадка сточных вод

Образующийся на предприятии осадок сточных вод удаляется несколькими способами, в том числе путем нанесения на почву сельскохозяйственного назначения после предварительной обработки, приповерхностной утилизации (например, путем в рамках ландшафтной деятельности или захоронения на полигонах), сжигания, совместного удаления с твердыми бытовыми отходами и совместного сжигания. В ряде стран практикуется либо отдельное сжигание осадка сточных вод, либо его совместное сжигание в установках для твердых бытовых отходов или других высокотемпературных установках (например, на угольных электростанциях или в цементных печах). Эффективность удаления осадка сточных вод с использованием этого процесса зависит от многих факторов. К числу этих факторов относятся следующие: смешивается ли осадок с потоками промышленных отходов (которые увеличивают содержание тяжелых металлов), где происходит процесс (если он производится в прибрежной зоне, то это может приводить к появлению примесей соленой воды), производится ли предварительная обработка, и каковы погодные условия (возможно ли разбавлениедождевой водой) (EU IED, 2010).

Сжигание осадка сточных вод несколько отличается от сжигания твердых бытовых отходов и опасных отходов. С учетом изменяющегося содержания влаги, энергетической ценности, и, возможно, смешивания с другими отходами (например, промышленными отходами, если используются общие системы слива) необходимы особые меры при обращении и предварительной обработке.

Твердые остатки от сжигания осадков сточных вод состоят главным образом из летучей золы и донной золы (при сжигании в псевдоожиженном слое), а также остатков очистки дымовых газов (см. Описание сжигания твердых бытовых отходов в разделе 2.2.4.1 выше). Соответствующие меры очистки дымового газа должны быть скомбинированы таким образом, чтобы обеспечить применение наилучших имеющихся методов (см. раздел 5.5 ниже).

2.2.4.4 Проектирование и эксплуатация установок для сжигания осадка сточных вод

Обычная установка для сжигания осадка сточных вод может обрабатывать до 80 000 тонн осадка сточных вод (содержащих 35 процентов твердых сухих веществ) в год. Предпочтительной технологией сжигания сточных вод является сжигание в многоподовых печах (рисунок 5) и системах с псевдоожиженным слоем, хотя и при меньших масштабах обработки также используются ротационные печи.

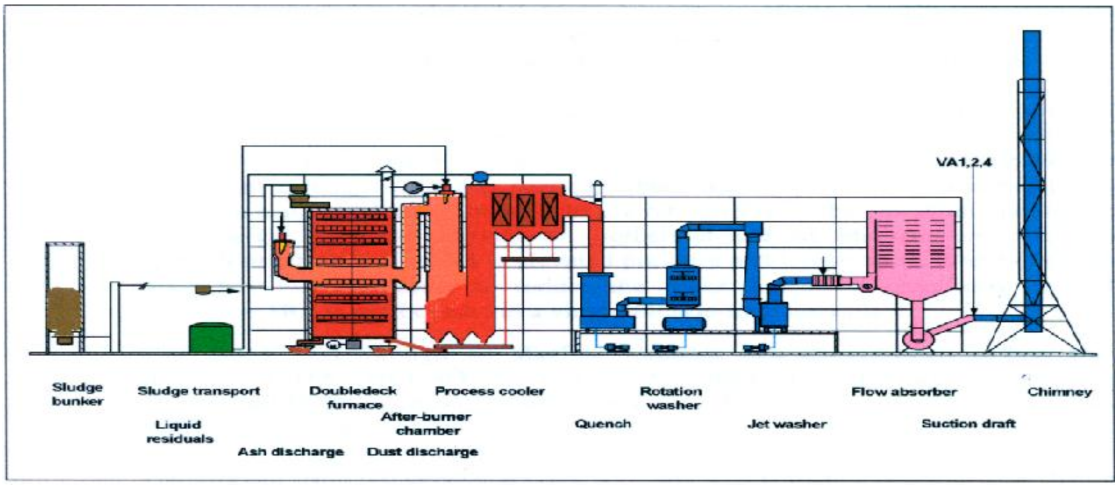


Рисунок 5. Пример многоподовой установки для сжигания осадка сточных вод (European Commission, 2006)

Sludge bunker	Бункер для шлама
Sludge transport	Передача шлама
Doubledeck furnace	Двухподовая печь
Process cooler	Технологический охладитель
Rotation washer	Ротационная мойка
Flow absorber	Проточный абсорбер
Chimney	Труба
Liquid residuals	Жидкие остатки
Ash discharge	Сброс золы
After-burner chamber	Камера дожигания
Dust discharge	Сброс пыли
Quench	Закаливание
Jet washer	Струйная мойка
Suction draft	Тяга отрицательного давления

В зависимости от процентного содержания сухих веществ (сухости) в установку подается вспомогательное топливо, как правило, мазут или природный газ. Предпочтительный диапазон рабочих температур составляет 850°C-950°C с выдержкой в течение двух секунд, хотя некоторые установки с псевдоожиженным слоем могут эксплуатироваться даже при температуре 820°C без ухудшения параметров переработки. Увеличение температуры до 980°C или выше может привести к плавлению золы (European Commission, 2006).

Совместное сжигание осадка сточных вод с твердыми бытовыми отходами производится как в установках с кипящим слоем, так и в установках для массового сжигания отходов (решетчатых установках). В последнем случае обычно используется соотношение осадков к отходам 1:3; высушенные осадки подаются в камеру сжигания в виде пыли или обезвоженного шлама, который наносится на решетку через форсунки. В некоторых случаях перед загрузкой в печь высушенный или обезвоженный осадок может быть смешан с твердыми бытовыми отходами в бункере. На обеспечение надлежащей формы подачи приходится значительная часть дополнительных капиталовложений, необходимых для совместного сжигания.

2.2.4.4.1 Предварительная обработка осадка сточных вод

Предварительная обработка, особенно обезвоживание и сушка, имеет особое значение при подготовке осадка сточных вод к сжиганию. Сушка уменьшает объем осадка и увеличивает тепловую энергию материала. Как правило, для обеспечения тепловой энергии, необходимой для автотермического сжигания, требуется удаление влаги до достижения уровня сухих веществ не менее 35 процентов. Кроме того, сушка может потребоваться, если планируется совместное сжигание с твердыми бытовыми отходами.

Некоторые виды предварительной обработки осадка могут производиться до его доставки на место сжигания. К ним относятся предварительный отбор, анаэробная и аэробная обработка и добавление химических реагентов.

Физическое обезвоживание уменьшает объем осадка и увеличивает его теплотворную способность. Процессы механического обезвоживания включают выдержку в декантерах, обработку в центрифугах, на ленточных фильтрах и в камерных фильтр-прессах. В целях активизации дренажа перед обезвоживанием часто добавляют кондиционирующие добавки (например, флокулянты). Механическое обезвоживание обычно позволяет добиться содержания сухих веществ на уровне 20-35 процентов (European Commission, 2006).

Сушка предусматривает подвод тепла для дальнейшего обезвоживания и кондиционирования осадка. Тепло для сушки в установке по сжиганию часто обеспечивается за счет самого процесса сжигания. Процессы сушки могут быть прямыми (когда осадок непосредственно контактирует с теплоносителем) или косвенными (например, с поступлением тепла от парогенератора). В случае прямой сушки необходима последующая очистка парогазовой смеси.

Для автотермического (самоподдерживающегося) сжигания осадка требуется содержание сухих веществ на уровне 35 процентов. Хотя механическое обезвоживание позволяет достичь этого порогового уровня, может применяться дополнительная сушка осадка до достижения уровня 80-95 процентов сухих веществ, позволяющая увеличить теплотворную способность. При совместном сжигании с твердыми бытовыми отходами обычно также требуется дополнительная сушка.

2.2.4.5 Сжигание отходов древесины

Древесные отходы, содержащие ртуть или загрязненные ею, могут сжигаться в решетчатых установках или системах с псевдоожиженным слоем при тех же температурах, что и бытовые отходы.

Альтернативой сжиганию является пиролиз. В ходе этого процесса обычно образуются три продукта: газ, пиролизное масло и древесный уголь; их относительные объемы сильно зависят от метода пиролиза, характеристик биомассы и параметров реакции. Мгновенный или флеш-пиролиз используется для получения максимального объема газообразных или жидких продуктов (в зависимости от температуры процесса).

2.2.4.6 Поведение ртути в процессе сжигания

В настоящем разделе рассматривается поведение ртути во время процесса сжигания. Как описано в разделе 3, способность различных фильтрующих элементов к улавливанию выбросов связана со специацией ртути в дымовых газах.

Вследствие термохимической неустойчивости соединений ртути при температуре выше 700°C-800°C существует только элементарная ртуть. Это означает, что внутри камеры сгорания установки для сжигания отходов ртуть присутствует только в элементарной форме. Ртуть обладает высокой летучестью, поэтому в дымовом газе почти всегда содержится исключительно в паровой фазе. На пути через блок утилизации тепла дымовой газ остывает и элементарная ртуть может в зависимости от присутствия других компонентов дымовых газов, температуры и состава золы переходить в оксидную форму. Окисленные соединения ртути, как правило, нестабильны в дымовом газе и в атмосферных условиях (Galbareth, Zygarlicke 1996).

При определенных условиях элементарная ртуть может окисляться. Степень преобразования зависит от температуры, времени выдержки, присутствия золы, несгоревшего углерода и присутствия газообразных соединений, таких как хлор или SO_2. Соотношение элементарной формы ртути и ее окисленной формы (хлорида ртути (II)) сильно зависит от количества HCl в дымовом газе. Доля окисленной ртути и суммарное содержание ртути, как правило, возрастают при увеличении концентрации хлористого водорода (Nishitani et al., 1999). Ввиду низкого содержания HCl в установках для сжигания осадка сточных вод доля элементарной ртути в них значительно выше.

3 Методы контроля выбросов

Тип и порядок применения процессов обработки дымовых газов, выходящих из камеры сжигания, имеет большое значение как для оптимальной работы устройства, так и для общей экономической эффективности установки. Параметры сжигания отходов, которые влияют на выбор метода, включают: тип отходов, их состав и изменчивость; тип процесса сжигания; параметры потока и температура дымового газа; а также необходимость (и наличие) водоочистных сооружений. Описанные ниже методы обработки могут прямо или косвенно влиять на предупреждение или сокращение выбросов ртути. НИМ предусматривают применение наиболее подходящего сочетания систем очистки дымовых газов. Общие описания ряда методов приведены во введении к настоящему руководству (раздел 1). В следующих разделах представлена информация, которая считается относящейся конкретно к сжиганию отходов.

3.1 Методы удаления пыли (твердых частиц)

Удаление пыли из дымовых газов имеет большое значение для всех операций на установках по сжиганию отходов. Электростатические пылеуловители (ЭСП) и тканевые фильтры (ТФ) продемонстрировали большую эффективность в качестве средств улавливания частиц из дымовых газов таких установок. Описание общих принципов этих методов приведено во вводной главе настоящего документа.

Для более эффективного удаления ртути из дымового газа и ТФ, и ИСП используются в комбинации с другими методами (см. разделы 3.4–3.5 ниже).

Необходимо отслеживать перепад давления в тканевых фильтрах и температуру дымовых газов (если до них имеется скрубберная система), чтобы гарантировать, что фильтрационный осадок находится в нужном месте и что фильтры не протекают и не промокают.

Возможно повреждение тканевых фильтров водой и коррозией, поэтому чтобы не допустить таких повреждений, необходимо поддерживать температуру потока газа точки конденсации (130°C–140°C). Некоторые фильтрующие материалы более устойчивы к повреждениям.

Межсредовое воздействие в связи с выщелачиванием ртути из летучей золы (EC, 2006, Waste Incineration)

Летучая зола, поступающая из систем очистки дымовых газов, требует осторожной обработки, поскольку из нее ртуть может выщелачивачиваться в почву и грунтовые воды.

Межсредовое воздействие, не связанное с ртутью

ЭСП и ТФ, используемые для удаления пыли, имеют высокий уровень энергопотребления по причине электростатических разрядов, большого перепада давления и периодических импульсов высокого давления при очистке воздуха. Объем остатка составляет 12-20 кг/т перерабатываемых отходов.

Стоимость установки и эксплуатации (EC, 2006, Waste Incineration)

Инвестиционные затраты на создание двухпоточной установки для сжигания твердых бытовых отходов суммарной мощностью 200 000 т/год, оцениваются следующим образом:

ЭСП (три поля): 2,2 млн. евро
ЭСП (два поля): 1,6 млн. евро
ТФ: 2,2 млн. евро (нет данных, включает ли эта сумма охладитель дымового газа, установленный в предыдущем звене).

Сопутствующие выгоды при использовании ТФ в сочетании с распылительной сушкой или подачей полусухого сорбента

Что касается разделения других загрязняющих веществ, таких как пыль, другие тяжелые металлы и связанные с пылью органические соединения, то дополнительное преимущество тканевых фильтров заключается в возможности их объединения с вдуванием сухого или полусухого сорбента (распылительная сушка), что обеспечивает дополнительную фильтрацию и реагирующую поверхность на фильтрационном кеке.

3.2 Методы очистки в мокрых скрубберах

Газообразная ртуть может улавливаться методом адсорбции в мокром скруббере. На первом этапе эффективность удаления окисленной ртути в виде $HgCl_2$ (как правило, это основное соединение ртути после сжигания отходов) составляет более 95 процентов. (EC, 2006, Waste Incineration). Однако КПД удаления элементарной ртути составляет порядка 0–10 процентов, главным образом, в результате конденсации при рабочей температуры скруббера около 60°C–70°C.

Еще одной мерой, которая часто принимается для минимизации окисленной ртути в скрубберной жидкости, является осаждение. К скрубберной воде добавляют флокулятор (часто соединение серы), который с приемлемой эффективностью преобразует растворимую ртуть в нерастворимое соединение, особенно на втором этапе. Другим средством связывания ртути сразу после ее преобразования в жидкой фазе является добавление в скрубберную жидкость активированного угля (Bittig, 2014). Повторных выбросов растворенной ртути в дымовые газы можно избежать путем соединения растворенной ртути с пассиваторами, например, органическими сульфидами (Keiser et al., 2014).

Применение упомянутых выше мер позволяет увеличить адсорбцию элементарной ртути с 20 процентов до максимального уровня в 30 процентов. КПД удаления ртути в целом (металлической и окисленной) составляет примерно 85 процентов (EC, 2006, Waste Incineration).

Межсредовое воздействие

Межсредовое воздействие, не связанное с ртутью, показано в таблице 1.

Таблица 1
Межсредовое воздействие, не связанное с ртутью

Расход реагентов	2-3 кг (NaOH) или 10 кг CaO или 5-10 кг известняка на тонну вводимых отходов
Объем остатка	10-15 л/т вводимых отходов
Расход воды	100-500 л/т вводимых отходов
Выбросы в воду	250-500 л/т вводимых отходов

Источник: WT BREF 2005

Технологическая сточная вода при сжигании образуется в основном при использовании методов мокрой очистки. Выбросов сточных вод можно избежать путем введения их в дымовой газ с помощью распылителя или аналогичного устройства. Например, в Германии есть лишь несколько установок по сжиганию отходов, в которых допускается высвобождение воды при очистке дымовых газов.

Если сточные воды не впрыскиваются в дымовой газ, то скрубберные эффлюенты должны обрабатываться в установке физико-химической обработки. Для удаления ртути следует применять двухступенчатое осаждение. При сочетании двухступенчатого осаждения с ультрафильтрацией или ртутным ионообменника может быть достигнута концентрация ниже 1 мкг/л (Marson et al, 2013, Riethman, 2013, Owens et al, 2013, Scheidereit 2014).

Стоимость

Стоимость установки и эксплуатации показана в таблице 2.

Таблица 2
Стоимость установки и эксплуатации

Компонент ОДГ	Предполагаемые инвестиционные затраты	Примечания
Двухступенчатый мокрый скруббер	5 млн. евро	Включая очистку сточных вод
Трехступенчатый мокрый скруббер	7 млн. евро	Включая очистку сточных вод
Внешняя установка испарения скрубберных стоков	1,5–2 млн. евро	
Распылительный абсорбер для внутреннего испарения стоков	1,5 млн. евро	Предполагается, что данная смета расходов ближе к минимальному концу диапазона

Источник: EC, 2006, Waste Incineration

Информация от производителя установок за 2014 год

Для завода мощностью 200 000 тонн с двумя линиями установок для сжигания и очистки дымовых газов: ТФ + 2-ступенчатый скруббер 16–18 млн. евро

Сопутствующие выгоды использования пропитанных углеродом материалов

При разделении кислых газов, пыли и связанных с пылью ингредиентов использование насыщенных углеродом материалов применение активированного угля или кокса в материалах для уплотнения скруббера позволяет на 70 процентов снизить содержание полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) в скруббере, однако это может не отражаться на общем объеме выбросов (European Commission, 2006).

3.3 Вдувание активированного угля

Применение активированного угля для повышения уровня удаления ртути в общих чертах описано во вводной главе настоящего документа. Этот метод предполагает вдувание активированного угля или кокса подовой печи (КПП) до рукавного фильтра (см. раздел 0 выше) или другого пылеуловителя. В результате большая часть ртути адсорбируется на фильтрующем слое. Соответственно, ТФ, как правило, предварительно покрываются реагентами до запуска установки, что обеспечивает хорошие показатели снижения выбросов уже при начале подачи отходов.

Для успешного осаждения необходимо хорошее смешивание адсорбентов с дымовым газом и достаточное время контакта. Дозирование углеродных адсорбентов в дымовых газах перед тканевым фильтром фильтр, например, после скруббера, является давно опробованным завершающим этапом очистки газа.

Учет состава и пропорций дымового газа является ключевым фактором оценки эффективности контроля выбросов ртути с помощью активированного угля. В целом считается, что окисленные разновидности ртути контролировать проще, чем ртуть в элементарной форме. Степень окисления во многом определяется содержанием галогенов в отходах. Высокое содержание галогена в дымовых газах, и, соответственно, высокий процент окисленной ртути часто характерны для установок по сжиганию бытовых отходов. Эффективность вдувания активированного угля в сочетании с ТФ в плане удаления может достигать 95 процентов.

Отдельное вдувание активированного угля, контролируемое путем непрерывного мониторинга ртути в неочищенном газе, оказался очень эффективным методом, который может применяться при сжигании отходов. Таким образом, количество добавляемого активированного угля можно менять исходя из концентрации ртути в необработанном газе. Кроме того, в случае всплесков концентрации ртути в неочищенном газе в него может быть введен высокоэффективный активированный уголь, пропитанный приблизительно 25 процентов серы. Этот подход сочетает эффективную борьбу с выбросами ртути и уменьшение эксплуатационных расходов за счет сокращения использования сорбентов. Следует отметить, что инвестиционные затраты на устройство измерения паров ртути могут быть значительно ниже, чем расходы на газоочистное устройство, поскольку измерительным устройствам не требуются испытания на пригодность (Esser-Schmittmann 2012).

В частности, в случаях присутствия элементарной ртути в дымовых газах в относительно высокой концентрации (например, на установках по сжиганию осадка сточных вод) удовлетворительная эффективность сокращения может быть достигнута только при применении активированного угля, пропитанного серной кислотой или галогеном (например, бромом).

Испытания показали, что коэффициент сокращения Hg увеличивается при понижении температуры дымового газа и что эффективность сокращения значительно выше при высокой концентрации ртути в неочищенном газе (Takaoka et al. 2002)

Эффективность углеродных сорбентов увеличивается, если вместо ЭСП применяется тканевый фильтр, так как большее время выдержки обеспечивает больший контакт между сорбентом и насыщенным ртутью дымовым газом. В результате для улавливания того же количества ртути необходимо в три раза меньшее количество сорбента (по сравнению с ЭСП) (LCP BREF Draft 2013).

Для более эффективного удаления ртути из дымовых газов используется специально разработанный активированный уголь, пропитанный серной кислотой, элементарной серой или бромом. В этом случае удаление ртути обеспечивается хемосорбцией, а также физической адсорбцией. Испытания показали, что эффективность сокращения ртути можно увеличить до 99 процентов.

Межсредовое воздействие, не связанное с ртутью

Обычные нормы потребления активированного угля при сжигании твердых бытовых отходов составляют 3 кг/т отходов. Были зарегистрированы уровни в диапазоне от 0,3 до 20 кг/т опасных отходов (EC, 2006, Waste Incineration).

Стоимость установки и эксплуатации

Для завода мощностью 200 000 тонн с двумя линиями установок для сжигания и очистки дымовых газов: расходы на монтаж системы сухой очистки дымовых газов, в том числе хранилища сорбентов, системы дозирования, контроль подачи сорбента, ТФ и сброс золы, составляют от 5,5 до 6 млн. евро.

Первоначальные затраты на хранение активированного угля составляют 50 000 евро для небольших заводов (контейнерное хранение) и примерно 100 000 для больших заводов (силосное хранение) (данные из Германии, 2014 год).

Эксплуатационные расходы зависят от вида используемого угля. Для КПП стоимость составляет примерно 300 евро на тонну; для активированного угля, пропитанного слабой серной кислотой (5 процентов), - примерно 400 евро на тонну; для сильно пропитанного серой угля - примерно 2000 евро на тонну; для бромированного активированного угля - примерно 1500 евро на тонну.

На установке по сжиганию мощностью 300 000 тонн бытовых отходов расход угля, пропитанного слабой серной кислотой, оценивается в 30 т/год при наличии контрольного фильтра и 200 т/год при наличии системы сухой очистки дымовых газов (данные из Германии, 2014 год).

Сопутствующие выгоды

Возможно отделение летучих органических соединений, таких как диоксины, в дымовом газе. Вместе с углем обычно добавляются щелочные реагенты; это также позволяет снизить содержание кислых газов на той же стадии процесса.

3.4 Добавление бромида в котел

Добавление бромида в печь может повысить окисление ртути при прохождении дымовых газов через котел, способствуя превращению нерастворимой элементарной газообразной ртути в водорастворимый бромид (II) ртути, ($HgBr_2$), а также в адсорбируемые виды ртути. Таким образом, можно повысить уровень удаления ртути в существующих устройствах контроля, установленных на следующих технологических этапах, например, в мокрых скрубберах. Еще одним вариантом добавления галогенов является добавление бромида или других галогенных в отходы (Vosteen 2006).

Следует отметить, что добавление бромида в котел (ДБК) само по себе не сокращает выбросы ртути как таковой, но лишь преобразует элементарную ртуть в $HgBr_2$. ДБК способствует окислению ртути и тем самым косвенно снижает выбросы ртути в существующих мокрых системах контроля загрязнения воздуха (СКЗВ), таких как мокрые скрубберы или скрубберы сухой десульфуризации; таким образом, ДБК повышает эффективность вдувания активированного угля в установках со скрубберами для фильтрации частиц (ЭСП, ТФ) (LCP BREF Draft Version 2013).

На установках для сжигания этот метод полезен в тех случаях, когда отходы имеют низкое содержание галогенов. Поэтому он применяется в основном при сжигании осадков сточных вод и сжигании опасных отходов с низким уровнем галогена. Например, на германской установке по сжиганию опасных отходов мониторинг дымовых газов идет непрерывно. Мониторинг проводится после мокрого скруббера, однако до холодной стороны селективного каталитического восстановления (СКВ), так как устройства СКВ удерживают ртуть, которая затем вновь медленно высвобождается. Если после мокрого скруббера обнаруживается значительное увеличение содержания ртути, то в котел вводят соединения брома. Это приводит к значительно меньшим уровням выбросов ртути в чистых дымовых газах (Vosteen, 2006). Этот метод не эффективен в случае очень коротких всплесков концентрации ртути в дымовых газах, так как пиковый уровень проходит через систему очистки дымового газа прежде, чем появляется возможность отреагировать на него.

В целом сообщалось, что применение Br/Hg в массовых долях более 300, позволяет добиться полного окисления ртути. Недавно на двух французских установках для сжигания опасных отходов было продемонстрировано (в основном с помощью сухой очистки дымовых газов), что эффективность удаления ртути, связанная с использованием активированного угля, составляет почти 100 процентов. Такая эффективность почти всегда наблюдалась только в присутствии окисленной ртути (Chaucherie et al., 2015). Аналогичная эффективность удаления (99,8 процента) была достигнута с использованием многоступенчатой скрубберной системы.

Применение брома может привести к нежелательному образованию полибромированных диоксинов и полигалогенированных диоксинов и фуранов. Следует отметить, что выбросы этих веществ, если они происходят, необходимо контролировать.

Межсредовое воздействие

Наличие брома в дымовом газе может сильно затруднить измерение содержания ртути. Присутствие брома может приводить к возникновению коррозии в воздуховоде, подогревателе воздуха и системе десульфуризации дымовых газов (ДДГ). Вызванная бромом коррозия обычно возникает при повышенном содержании брома и ртути в летучей золе (LCP BREF Draft Version, 2013).

Стоимость установки и эксплуатации

Применение вдувания активированного угля в сочетании с ДБК может быть более экономически эффективным, чем использование лишь одного метода для достижение того же уровня улавливания.

3.5 Фильтры с неподвижным слоем

Фильтры с движущимся слоем используются в качестве средства вторичной очистки дымовых газов установок по сжиганию бытовых и опасных отходов. Эта адсорбционная система позволяет отделять свыше 99 процентов объема веществ, содержащихся в низкой концентрации в дымовых газах. В поглотителях с подвижным слоем используется лигнитовый кокс, образующийся в процессе коксохимического производства в подовой печи.

Дымовые газы проходят через слой зернистого кокса подовой печи (КПП, мелкого кокса размером от 1,25 мм до 5 мм). Осаждающий эффект КПП основан на механизмах адсорбции и фильтрации. Поэтому он может осаждать почти все связанные с выбросами компоненты дымового газа, в частности, остаточные количества соляной кислоты, фтороводородной кислоты, оксиды серы, тяжелые металлы (включая ртуть), иногда снижая их содержание до уровня ниже предела обнаружения.

Дымовой газ проходит через слой активированного кокса, который расположен над распределительным слоем, снабженным множеством двухстенных воронок. Газ проходит через них снизу вверх, тогда как КПП проходит через поглотитель сверху вниз. Это позволяет добиться идеального распределения дымовых газов по всему сечению поглотителя, оптимально задействовать емкости абсорбера и минимального расхода активированного кокса.

Существенной особенностью системы с подвижным слоем является ее высокая эффективность при удалении всех выбросов, обусловленная большим объемом активированного кокса; таким образом, при ее применении отклонения от требований к чистоте продуктов сжигания и дымовых газов, обусловленные эксплуатационными факторами, не вызовут неблагоприятных последствий.

Возможно возгорание углерода, содержащегося в фильтрах с неподвижным слоем. Ввиду рисков возгорания и высокой стоимости такие системы установлены только на нескольких заводах. Следует принять меры к предупреждению возгораний, в том числе путем установки системы увлажнения.

Межсредовое воздействие, не связанное с ртутью (WT BREF 2005)

Межсредовое воздействие, не связанное с ртутью, включает следующие аспекты:

- энергопотребление: 30-35 кВт-ч/т перерабатываемых отходов;
- расход реагентов: 1 кг/т перерабатываемых отходов;
- объем остатка: 0–1 кг/т перерабатываемых отходов.

Стоимость установки и эксплуатации коксового фильтра

Инвестиционная стоимость коксового фильтра, которым оснащается установка для сжигания твердых бытовых отходов мощностью 100 000 т/год оценивается в 1,2 млн. евро. Инвестиционные затраты на один мокрый фильтр с неподвижным слоем (пустой) (на линии для сжигания мощностью 50 000 т/год) составляют около 1 млн. евро (EC, 2006, Waste Incineration).

Совместное использование

Преимуществом совместного использования фильтра с движущимся слоем активированного кокса является разделение летучих органических соединений, таких как диоксины, в дымовых газах.

3.6 Показательные примеры уровня выбросов, который достигается описанными выше методами

В следующих таблицах и рисунках показаны характеристики, достигнутые при применении указанных выше методик. На рисунке 6 показаны среднегодовые значения выбросов ртути для различных комбинированных или одноэтапных методов очистки отходящего газа на 51 заводе в Германии, где сжигаются бытовые, медицинские и опасные отходы. Все заводы оснащены системами непрерывного измерения ртути. Для каждого сочетания методов среднее всех зарегистрированных значений указывается (центральная линия) вместе со стандартным отклонением (оранжевого цвета) и минимальным и максимальным значениями (серого цвета).

Среднегодовая величина выбросов составляет около 2,5 мкг/Nм^3 (в среднем за год на основе среднесуточных значений) для всех применяемых сочетаний методов контроля. Более 90 процентов установок выбрасывают менее 10 мкг/м^3. Все применяемые сочетания методов подходят для сокращения выбросов ртути, о чем свидетельствует малый разброс значений годовых выбросов, представленных для каждого сочетания.

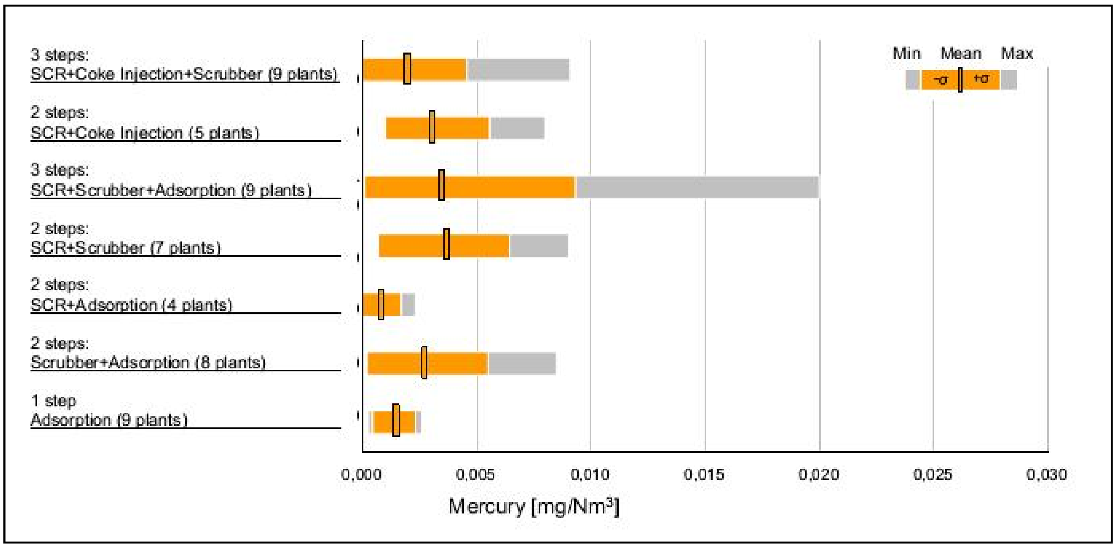


Рисунок 6. Сравнение методов контроля отходящего газа в целях удаления ртути (в скобках указано количество установок) (Daschner et al., 2011)

3 steps: SCR + Coke Injection + Scrubber (9 plants)	3 ступени: СКВ + вдувание кокса + скруббер (9 установок)
2 steps: SCR + Coke Injection (5 plants)	2 ступени: СКВ + вдувание кокса (5 установок)
3 steps: SCR + Scrubber + Adsorption (9 plants)	3 ступени: СКВ + скруббер + адсорбция (9 установок)
2 steps: SCR + Scrubber (7 plants)	2 ступени: СКВ + скруббер (7 установок)
2 steps: SCR + Adsorption (4 plants)	2 ступени: СКВ + адсорбция (4 установки)
2 steps: Scrubber + Adsorption (8 plants)	2 ступени: скруббер + адсорбция (8 установок)
1 steps: Adsorption (9 plants)	1 ступень: адсорбция (9 установок)
Mercury [mg/Nm^3]	Ртуть (мг/Nм^3)
Min – Mean - Max	Мин. – Средн. – Макс.

Данные фактических измерений на установках для сжигания промышленных и бытовых отходов в Японии приведены в Таблица 3 и 4. Тем не менее, в отношении установок по сжиганию промышленных отходов имеется существенное отклонение по концентрации ртути в дымовых газах. Следует отметить, что не на всех этих заводах, в установках по сжиганию бытовых и опасных отходов используется активированный уголь. Обычно более оптимальные параметры достигаются в системах с вдуванием активированного угля.

Таблица 3

Распределение концентрации ртути (мг/Nм^3) в дымовом газе при использовании различных технологий его обработки (в установке для сжигания бытовых отходов)

Тип обработки дымовых газов	Мин.	Среднее арифметическое	Макс.	Среднеквадратическое отклонение σ
ТФ + подача гашеной извести (сухой) (86 установок)	0,0005	0,0176	0,165	0,022
ТФ + скруббер (32 установки)	0,0002	0,0114	0,074	0,015
ТФ + (гашеная известь или скруббер) + обработка активированным углем (229 установок)	0,0002	0,0081	0,249	0,020
ЭСП + скруббер (9 установок)	0,004	0,0154	0,047	0,014
ЭСП + скруббер + обработка активированным углем (11 установок)	0,0005	0,0043	0,014	0,004

Обработка активированным углем: вдувание активированного угля, адсорбционная колонна с активированным углем или адсорбция с активированным коксом

Таблица 4
Распределение концентрации ртути (мг/Nм^3) в дымовом газе при использовании различных технологий его обработки (в установке для сжигания промышленных отходов)

Тип очистки дымовых газов, разрешенные виды деятельности		Мин.	Среднее арифметическое	Макс.	Стандартное отклонение σ
ТФ (с сухой или мокрой системой) Промышленные отходы[a] (18 установок)	*1	0,0001	0,0057	0,046	0,010
ТФ (с сухой или мокрой системой) Инфекционные отходы или промышленные отходы (15 установок)	*1	0,0002	0,0062	0,039	0,0084
ТФ + скруббер (с жидкой хелатной добавкой) Промышленные отходы, инфекционные отходы или опасные промышленные отходы (5 установок)	*2	0,0004	0,0064	0,035	0,0077
ЭСП + скруббер Промышленные отходы, инфекционные отходы или опасные промышленные отходы (7 установок)	*3	0,0001	0,035	0,210	0,051

[a] Термин «промышленные отходы» в данном контексте не включает в себя опасные промышленные отходы.

* 1. Установки с обработкой дымовых газов тканевыми фильтрами (ТФ) и одним или несколькими из следующих средств: скрубберы (с промывкой водой или щелочью), вдувание активированного угля, адсорбционная колонна с активированным углем или каталитический реактор.

* 2. Установки с обработкой дымовых газов сочетанием ТФ и скрубберного раствора с жидкой хелатообразующей добавкой для удаления ртути.

* 3. Установки с обработкой дымовых газов сочетанием ЭСП (сухого или мокрого) и скрубберов. Некоторые установки для сжигания также оснащены системами (непрерывного) вдувания активированного угля или адсорбционными колоннами с активированным углем.

Испытания на японской установке по сжиганию бытовых отходов со слоевой топкой, распылительной колонной и последующей подачей $Ca(OH)_2$ и активированного угля перед ТФ, продемонстрировали уровень выбросов в диапазоне от 0,4 до 11,3 мкг/м^3 (Takaoka 2002).

На рисунке и в таблицах в разделе 3.6 показано, что почти во всех системах может быть достигнута концентрация ниже 10 мкг/м^3, особенно когда активированный уголь используется в сочетании с другими методами. На некоторых установках в Европе и Японии продемонстрировано содержание ртути в выбросах менее 1 мкг/м^3.

3.7 Применение и удаление твердых остатков сжигания

Хотя данное руководство в первую очередь касается выбросов в атмосферу, следует также учитывать межсредовое воздействие. Поэтому в следующем разделе содержатся сведения о регулировании остаточных отходов процесса сжигания, в том числе о предупреждении или сведении к минимуму риска выщелачивания или распространения в окружающей среде несколькими путями.

К числу отходов и остатков сжигания относятся различные виды золы (такие как донная зола, котельный шлак, летучая зола) и остатки других процессов переработки отходящих газов (например, гипс из мокрых скрубберов), включая жидкие эффлюенты из мокрой системы очистки.

Поскольку вызывающие озабоченность соединения могут существенно различаться, рекомендуется всегда обеспечивать разделение остатков для целей обработки, регулирования и удаления. Наличие и концентрация ртути и ее соединений в этих остатках (при раздельной обработке) зависят от их присутствия в поступающих отходах и улавливания во время обработки дымовых газов. В частности, необходима такая обработка остатка из устройств загрязнения воздуха, которая позволит избежать дополнительного испарения или утечки ртути и ее соединений.

Высвобождение загрязнений из этих сухих материалов в окружающую среду может происходить различными путями, включая перенос пыли ветром, выщелачивание в грунтовые воды, поглощение растениями или прямое попадание в организм людей, домашних и диких животных. Регулирование этих материалов должно осуществляться с надлежащим учетом этих потенциальных выбросов.

3.7.1 Обработка твердых остатков дымовых газов

Одним из основных остатков после обработки дымового газа (или остатков после работы устройств контроля загрязнения воздуха) является летучая зола. Удаление золы из дымовых газов с использованием сухих скрубберов, циклонных или тканевых фильтров в установках для сжигания отходов приводит к образованию сухих и мелких твердых частиц материала, которые (в зависимости от параметров сжигательной установки, в которой они образовались) приобретают те или иные свойства загрязнителей. В отличие от донной золы остатки из устройств контроля загрязнения воздуха, включая летучую золу и скрубберный шлам, имеют относительно высокое содержание тяжелых металлов, стойких органических загрязнителей, хлоридов и сульфидов. Раздельное удаление летучей золы и остатков очистки дымового газа (например, остатков после удаления кислых газов и диоксинов) позволяет предупредить смешивание низкозагрязненных отходов с отходами с высокой степенью загрязнения. При применении мер борьбы с загрязнением бóльшая часть ртути из потоков отходов переходит в остатки (European Commission 2006, Song, Kim et al. 2004).

В Швейцарии широко распространена обработка кислых сточных вод из скрубберов. Во избежание загрязнения обработанной золы ртутью кислые сточные воды очищаются сначала свечным фильтром, а затем направляются в ионообменный агрегат для специальной очистки от ртути. После удаления ртути эти сточные воды могут использоваться для вымывания из золы тяжелых металлов. Промывная вода впоследствии обрабатывается в обычном агрегате флокуляции и осаждения. Для окончательной очистки сточных вод используется второй ионообменный фильтр.

Очищенная летучая зола может добавляться к отходам, уничтожаемым на мусоросжигательном заводе, в целях ликвидации содержащихся в ней органических компонентов (Bühler et al. 2015, Adam et al. 2010, BSH 2015).

Во многих странах зола удаляется на специальные полигоны. Тем не менее, в целях соблюдения стандартов НИМ для этого, вероятно, потребуется предварительная обработка (см., например, Song, Kim et al. 2004); конкретные условия определяются национальными критериями приемлемости для захоронения на полигонах. Более подробная информация о ртутьсодержащих остатках после сжигания отходов в установках приведена в техническом руководстве Базельской конвенции по ЭОР ртутных отходов (Basel Convention Secretariat 2015).

3.7.2 Стабилизация и отверждение

К числу вариантов обработки и удаления твердых остатков из систем очистки дымовых газов относятся отверждение или стабилизация с портландцементом (или другими пуццолановыми материалами) по отдельности или с добавками, а также ряд термических процедур с последующим удалением в соответствии с национальными критериями приемки для захоронения на полигонах (на основе предполагаемой степени высвобождения из обработанных остатков). Необходимость такой обработки может определяться на основе оценки возможности высвобождения из этих остатков. Более подробная информация о методах обработки приведена в техническом руководстве Базельской конвенции по ЭОР ртутных отходов (Basel Convention Secretariat 2015)

3.7.3 Применение донной и летучей золы

Ввиду различного содержания загрязняющих веществ смешивание донной золы с летучей золой приводит к загрязнению донной золы и запрещено во многих странах. Раздельный сбор и хранение этих остатков могут обеспечить операторам больше возможностей для их удаления. Если предполагается дальнейшее применение донной золы (например, в качестве строительного материала), то смешивание с другими остатками обработки дымовых газов обычно не является НИМ. Донная зола и шлак из установок с псевдоожиженным слоем во многих странах удаляются на полигоны, но после предварительной обработки они могут повторно использоваться в качестве строительного и дорожно-строительного материала. Тем не менее, до такого использования должна быть проведена оценка содержания и выщелачиваемости и должны быть определены максимальные уровни содержания тяжелых металлов и стойких органических загрязнителей. К числу методов предварительной обработки относятся сухая, мокрая и термическая обработка и также предварительный отбор, дробление и отделение металлов.

Применение летучей золы и остатков сжигания смешанных отходов в строительстве влечет за собой потенциальные экологические риски ввиду загрязнения этих материалов тяжелыми металлами. Имеются примеры, демонстрирующие, что такая практика может повлечь за собой серьезное загрязнение окружающей среды (Pless-Mulloli, Edwards et al. 2001; Watson 2001; Petrlik and Ryder 2005; Shaheen et al. 2014).

Донную и летучую золу от сжигания отходов ни в коем случае нельзя использовать в качестве удобрений в сельском хозяйстве или аналогичных областях применения, если концентрация ртути в них превышает уровень, вызывающий обеспокоенность. Их внесение в почву может привести к последующей дисперсии золы и содержащихся в ней загрязнителей. При применении в сельском хозяйстве растения могут поглощать загрязнители, что может привести к воздействию на человека или животных, использующих эти растения в пищу (Skinner et al, 2007). Клюющие и пастбищные животные могут поглощать загрязнители напрямую с опосредованным воздействием на людей, которые потребляют мясо этих животных или продукты животного происхождения (например, молоко и яйца) (de Vries et al., 2007). .

3.7.4 Окончательное удаление остатков

Если осуществляется рециркуляция материалов из отходов (кроме содержащихся в них ртути), то следует принять адекватные меры предосторожности для предупреждения выбросов ртути в ходе этого процесса. При удалении на свалку следует учесть возможный потенциал высвобождения и рассмотреть пригодность данного полигона для этого типа материала. Более подробную информацию можно найти в технических руководящих принципах экологически обоснованного регулирования отходов, состоящих из элементарной ртути, и отходов, содержащих ртуть или загрязненных ею (Basel Convention, 2015).

3.8 Альтернативные методы обработки потоков отходов, при сжигании которых возможны выбросы ртути и соединений ртути

В данном разделе описываются некоторые нетрадиционные технологии обработки, присутствующие в настоящее время на рынке. Цель альтернативной технологии обработки заключается в достижении идентичного уровня уничтожения органических соединений с одновременным контролем потенциального высвобождения остаточной ртути.

Для бытовых отходов возможными альтернативами сжиганию являются:

- стратегии нулевого образования отходов, направленные на предупреждение образования отходов путем применения различных мер, включая законодательные и экономические инструменты (многооборотный экономический цикл и сборы на рециркуляцию) (Greyson, 2007; Matete and Trois, 2008; Allen, Gokaldas et al., 2012);
- минимизация отходов, разделение источников и рециркуляция в целях уменьшения объема отходов, требующих окончательного удаления;
- механическая биологическая обработка, уменьшающая объем отходов механическими и биологическими средствами; после такой обработки образуются остатки, требующие дальнейшего регулирования (Bilitewski, Oros et al. 2010); (Velis, Longhurst et al. 2009).

Для медицинских отходов возможными альтернативами сжиганию являются:

- обработка отходов насыщенным паром под давлением в баке высокого давления или автоклаве;
- обработка в усовершенствованной системе стерилизации паром. В усовершенствованных автоклавах или системах стерилизации паром паровая обработка сочетается с предварительной очисткой и различными видами механической обработки до, во время и после обработки паром;
- микроволновая обработка;
- стерилизация сухим жаром.

Эти альтернативы подробно описаны в Руководящих принципах по НПД/НИМ Стокгольмской конвенции (Stockholm Convention, 2008) и в подготовленном ЮНЕП Каталоге технологий обработки/уничтожения медицинских отходов (Emmanuel, 2012). ЮНЕП разработала также интерактивное программное обеспечение на основе Excel, которое облегчает использование методики устойчивой оценки технологий в целях отбора технологий обращения с отходами в секторе здравоохранения (Emmanuel, 2012).

Некоторые возможные альтернативы для регулирования опасных отходов (в частности почв, загрязненных ртутью) перечислены в главе III Технических руководящих принципов Базельской конвенции по ртутным отходам (Basel Convention, 2015), а также в работе, посвященной загрязненным участкам в Казахстане (Bell, 2015).

4 НИМ и НПД в связи с установками для сжигания отходов

4.1 Введение в НИМ сжигания отходов

Цель настоящего раздела заключается в содействии в определении наилучших методов, применимых в процессе сжигания отходов. НИМ сжигания отходов включают в себя проектирование, эксплуатацию и техническое обслуживание установки по сжиганию отходов, которая позволяет эффективно минимизировать выбросы ртути.

При рассмотрении НИМ сжигания отходов важно учитывать, что оптимальная схема эксплуатации конкретных типов установок может изменяться в зависимости от местных условий. Представленные здесь методы не могут использоваться в качестве контрольного перечня для определения наилучших схем для данной местности, поскольку это потребует изучения местных условий в такой степени детализации, которая не может быть описана в документе, касающемся наилучших имеющихся методов в целом. Следовательно, простое сочетание отдельных элементов, описанных в настоящем документе в качестве НИМ, без учета местных условий, вероятно, не позволит выработать оптимизированную для конкретной местности схему в отношении окружающей среды в целом (European Commission 2006).

Сообщалось, что при надлежащем сочетании первичных и вторичных мер, связанных с НИМ, уровень выбросов ртути составляет не более 10 мкг/м^3 (при 11 процентах O_2) (Daschner et al., 2011). Отмечается также, что при нормальных условиях эксплуатации за счет надлежащего проектирования установки по сжиганию отходов может быть достигнут уровень выбросов ниже 1 мкг/м^3 (см. раздел 5.5.2 ниже). В мире имеется множество установок по сжиганию отходов, спроектированных и эксплуатируемых с соблюдением большинства параметров, определяющих НИМ, и соответствующих уровней выбросов. Предполагается, что эти уровни будут достигаться на новых установках.

Применение НИМ на малых установках, включая установки для сжигания медицинских отходов, может быть сопряжено с определенными проблемами. Технически и экологически осуществимыми альтернативами сжиганию могут стать некоторые методы, не связанные со сжиганием, которые описаны в техническом руководстве Базельской конвенции по ЭОР ртутных отходов (см. раздел 3.7 настоящего документа) и разделе II руководящих принципов Стокгольмской конвенции по НИМ и НПД.

4.2 Обработка отходов перед сжиганием

Большое значение имеют смешивание (например, с использованием бункерных кранов) или дальнейшая предварительная обработка (например, смешивание некоторых жидких и пастообразных отходов или измельчение некоторых твердых отходов) неоднородных отходов до степени, необходимой для выполнения проектных спецификаций установки, на которую направляются отходы. Предварительная обработка, скорее всего, будет обязательной, если используется специализированная установка, предназначенная для обработки однородных отходов.

4.3 НИМ подачи и контроля отходов

Следует учитывать следующую общую практику подачи и контроля отходов при рассмотрении НИМ обработки отходов, содержащих ртуть или загрязненных ею:

- следует поддерживать на площадке общую чистоту и порядок;
- следует ввести и поддерживать меры контроля качества подачи отходов в соответствии с видами отходов, которые могут быть направлены на данную установку. К ним могут относиться:
    - применение технологических ограничений в отношении подаваемых отходов и выявление ключевых рисков;
    - взаимодействие с поставщиками отходов для улучшения контроля качества поступающих отходов;
    - контролирование качества подаваемых отходов на месте сжигания;
    - проверка, отбор проб и тестирование поступающих отходов.

4.4 НИМ сжигания отходов

При эксплуатации установок для сжигания отходов, возможно, придется пойти на некоторые компромиссы. Для достижения высокого уровня уничтожения необходимо полное сгорание материала. В следующем разделе изложены в первую очередь общие соображения, которые могут привести к достижению максимальной степени сгорания. Затем приведены конкретные соображения по отдельным потокам отходов. Выбор методики сжигания будет зависеть от типа сжигаемых отходов.

4.4.1 Общие условия применения методов сжигания

Для оптимального сжигания важны следующие условия:

- следует убедиться, что конструкция печи надлежащим образом соответствует характеристикам отходов, подлежащих сжиганию;
- следует поддерживать температуру в зонах горения газовой фазы в диапазоне, оптимальном для полного окисления отходов (например, 850°C-950°C в решетчатых установках для сжигания твердых бытовых отходов, 1100°C-1200°C при высоком содержании хлора в отходах);
- следует обеспечить достаточное время выдержки (например, не менее двух секунд) и турбулентное перемешивание в камерах сгорания, позволяющее довести сжигание до конца;
- следует подогревать первичный и вторичный воздух при необходимости улучшить условия горения;
- следует, где это возможно, применять непрерывную, а не массовую обработку, чтобы минимизировать выбросы при запуске и выключении;
- следует создать систему мониторинга важнейших параметров горения, таких как температура, давление, падение уровня CO и O_2 и, где это применимо, скорость движения решетки;
- следует организовать контрольные изменения параметров для коррекции расхода подаваемых отходов, скорости движения решетки, температуры, объема и распределения первичного и вторичного воздуха;
- следует установить автоматические вспомогательные горелки для поддержания оптимальной температуры в камерах сгорания;
- следует использовать воздух из бункеров и хранилищ в качестве воздуха для горения;
- следует установить систему, которая автоматически останавливает подачу отходов, когда параметры горения отходят от заданных.

4.4.2 Методы сжигания твердых бытовых отходов

Ниже приведены соображения, относящиеся только к сжиганию твердых бытовых отходов:

- установки для массового сжигания (с подвижной решеткой) хорошо зарекомендовали себя при сжигании разнородных твердых бытовых отходов и имеют долгую историю эксплуатации;
- дополнительное преимущество решетчатых печей с водяным охлаждением заключаются в более оптимальном контроле горения и способности обрабатывать твердые бытовые отходы с высокой теплотворной способностью;
- в ротационных печах с решетками можно сжигать разнородные твердые бытовые отходы, однако они обладают меньшей производительностью чем установки массового сжигания или печи с подвижной решеткой;
- статические решетчатые печи с системами подачи (например, салазками) имеют меньше движущихся частей, однако отходы требуют более тщательной предварительной обработки (например, измельчения и сортировки);
- модульные конструкции с вторичными камерами сгорания широко используются для сжигания небольших объемов отходов. В зависимости от размера для некоторых из этих устройств может потребоваться эксплуатация в периодическом режиме;
- печи с псевдоожиженным слоем и механические печи с забрасывателем широко используются для сжигания мелко измельченных, однородных отходов, таких как сделанное из отходов топливо.

4.4.3 Методы сжигания опасных отходов

Ниже приведены соображения, относящиеся только к сжиганию опасных отходов:

- ротационные печи широко используются для сжигания опасных отходов. В них могут сжигаться жидкие и пастообразные материалы, а также твердые вещества (см. подразделы 0 3.13.1–2.2.3.5);

- установки по сжиганию отходов с впрыском жидких материалов, как правило, используются для сжигания опасных отходов;
- печи с водяным охлаждением могут работать при более высоких температурах и позволяют сжигать отходы с высокой калорийностью;
- однородность (и степень сгорания) отходов можно увеличить путем измельчения бочек и других упакованных опасных отходов;
- системы выравнивания подаваемого материала (например, шнековые конвейеры, которые разрушают отходы и обеспечивают подачу в печь постоянного количества твердых вредных отходов) позволят обеспечить непрерывную контролируемую подачу материала в печь и поддержание единообразных условий сгорания.

4.4.4 Методы сжигания осадка сточных вод

Ниже приведены соображения, относящиеся только к сжиганию осадка сточных вод:

- сжигатели с псевдоожиженным слоем и многоподовые установки широко используются для термической обработки осадка сточных вод;
- печи с циркулирующим кипящим слоем обеспечивают большую гибкость, чем печи со стационарным кипящим слоем, однако требуют циклонных уловителей для удержания материалов слоя;
- необходимо проявлять осторожность и избегать засорения стационарного кипящего слоя;
- использование тепла, рекуперированного в процессе, для сушки шлама уменьшает потребность во вспомогательном топливе;
- технологии поставки играют важную роль при совместном сжигании осадка сточных вод в установках для сжигания твердых бытовых отходов. Продемонстрированные методы включают: вдувание высушенного шлама в виде пыли; подача шлама через оросители, его распределение и смешивание на решетке; и смешивание высушенного или обезвоженного осадка с твердыми бытовыми отходами и подача вместе с ними (European Commission, 2006).

4.4.5 Сжигание медицинских отходов

Ниже приведены соображения, относящиеся только к сжиганию медицинских отходов:

- При использовании решетки, конструкция решетки должна предусматривать достаточное охлаждение, позволяющее изменять подачу воздуха с основной целью контроля сгорания, а не для охлаждения самой решетки. Решетки с воздушным охлаждением и хорошо распределенным потоком воздуха, как правило, подходят для отходов с низшей теплотой сгорания (НТС) примерно до 18 МДж/кг. Для отходов с большей НТС (т.е. выше примерно 18 МДж/кг) может потребоваться охлаждение водой (или другой жидкостью), чтобы устранить необходимость в избыточном потоке первичного воздуха для регулирования температуры решетки, то есть потока, который подает больше воздуха, чем это оптимально необходимо для контроля горения;
- следует использовать конструкции камеры сгорания, которые обеспечивают удерживание, перемешивание и транспортировку отходов, например ротационные печи с водяным охлаждением или без него. Водяное охлаждение вращающихся печей может быть полезным в следующих ситуациях:
    - при высокой НТС подаваемых отходов (например, более 15-17 ГДж/т);
    - при высоких температурах — выше 1100 °C (например, для шлакования или уничтожения конкретных отходов);
- медицинские отходы могут сжигаться в сжигателях для бытовых отходов решетчатого типа, однако должна быть произведена определенная адаптация таких сжигателей. Если инфекционные медицинские отходы сжигаются в установке для твердых бытовых отходов, то они должны быть заранее дезинфицированы и стерилизованы или должны подаваться в печь в специальных контейнерах с автоматической загрузкой (Stockholm Convention, 2008). Следует избегать предварительного смешивания медицинских отходов, содержащих ртуть или загрязненных ею, с другими видами отходов, а также прямого обращения с ними.

4.5 НИМ обработки дымовых газов

В настоящем подразделе описаны методы, которые могут рассматриваться при выборе НИМ очистки дымовых газов на установках по сжиганию отходов. Если не указано иное, эти методы применяются в отношении новых и существующих объектов. Также приводятся рекомендации по модернизации существующих объектов.

ТФ широко используются, и их преимущество заключается в том, что в сочетании с подачей полусухого или сухого сорбента они обеспечивают дополнительную фильтрацию и реактивную поверхность на фильтрационном кеке. ЭСП в сочетании с мокрыми системами также могут применяться для обеспечения низких выбросов ртути. ТФ имеют преимущества по сравнению с ЭСП, особенно, когда они предварительно покрыты активированным углем в целях поглощения летучих загрязняющих веществ; дополнительным преимуществом является хорошее противодействие выбросам непосредственно после этапа запуска. Преимущество сухих и полусухих систем заключается в том, что они не требуют последующей дополнительной очистки эффлюентов. В таких комбинациях большое значение имеет температура на входе в ТФ. Обычно требуются температуры выше 130-140°C, позволяющие предотвратить конденсацию и коррозию мешков.

При использовании сухой системы, вдувание активированного угля (который также может быть пропитан сорбентами, такими как сера, бром и т.п.), смешанного с раствором гидрокарбоната натрия или гидроксида кальция до тканевого фильтра, может уменьшить выбросы ртути более чем на 95 процентов. Важно проводить эффективное и постоянное техническое обслуживание систем фильтрации пыли.

На первом этапе прохождения высокоэффективного скруббера эффективность удаления окисленной ртути в виде хлорида ртути (II) (как правило, это основное соединение ртути после сжигания отходов) составляет более 95 процентов. КПД удаления ртути в целом (элементарной и окисленной) составляет примерно 85 процентов.

В качестве дополнительной меры для минимизации ртути в скрубберной воде и предупреждения повторного выброса растворимой ртути, может применяться осаждение окисленной ртути с использованием подходящего осадителя, например, сульфида, и добавление активированного угля.

В частности, при низкой концентрации галогенов в отходах, добавление брома в отходы или в котел может повысить окисление ртути, тем самым улучшив удаление ртути последующими устройствами, например, скрубберами (см. также раздел 3.4). Этот метод используется в основном на моноустановках для сжигания осадка сточных вод и сжигания опасных отходов.

Сообщается, что с помощью этих методов достигается концентрация ртути ниже 10 мкг/м^3 (среднегодовая) (UNECE, 2013). В целом использование тканевых фильтров может обеспечить низкие уровни выбросов в пределах этого диапазона. Со многими видами отходов как правило, для достижения этих уровней выбросов требуется адсорбция с использованием угольных реагентов. Некоторые потоки отходов имеют весьма изменчивую концентрацию ртути, и в таких случаях может потребоваться предварительая обработка отходов, чтобы предотвратить пиковую перегрузку пропускной способности системы очистки дымового газа.

Для отходов с высоким содержанием ртути, например, опасных отходов или медицинских отходов, может быть целесообразным сочетание различных стадий обработки дымовых газов. Например, может применяться скруббер с окислением ингредиентов и вдувание активированного углерода перед тканевым фильтром.

Наиболее важные меры по сокращению вторичных выбросов приведены в таблице 5. Если применяется пережигание остатков очистки дымового газа, то должны быть приняты соответствующие меры, чтобы избежать рециркуляции и накопления ртути в установке.

СКВ, применяемое для контроля оксидов азота, также (в качестве побочной выгоды) уменьшает выбросы ртути путем перевода ртути в форму, которая может быть собрана в ТФ или осаждена в мокром скруббере.

Необходимо отслеживать перепад давления в тканевых фильтрах и температуру дымовых газов (если до них имеется скрубберная система), чтобы гарантировать, что фильтрационный осадок находится в нужном месте что и фильтры не протекают и не промокают.

Если следует ожидать временных всплесков концентрации ртути, то в качестве меры предосторожности должны быть рассмотрены сохранение и введение пропитанного серой активированного угля или кокса.

Эффективность сокращения зависят от объема поступающей ртути, ее концентрации в неочищенном газе и условий эксплуатации.

Таблица 5
Меры контроля и эффективность сокращения выбросов в трубном газе при сжигании бытовых, медицинских и опасных отходов

Мера контроля	**Эффективность сокращения**
Высокоэффективные скрубберы с ингредиентами в скрубберной жидкости	> 85%
Скруббер + подача бромсодержащих химических веществ в камеру сгорания	> 90%
Вдувание активированного угля + ТФ	> 95%

Источник: European Commission 2006

4.5.1 Обновление и совершенствование существующих методов обработки

Имеются различные варианты модернизации методов обработки отходящего газа на существующих установках. В системах, оснащенных ЭСП, последний может быть заменен тканевым фильтром. В потоке дымового газа перед тканевым фильтром в целях сокращения выбросов ртути следует добавлять коксовые адсорбенты (или вещества с эквивалентным эффектом). Чтобы свести к минимуму потенциальную опасность возгорания можно использовать смесь с известняковыми реагентами.

В случае больших выбросов ртути на объектах, оборудованных только скрубберами, после этих скрубберов можно организовать подачу присадок и разместить тканевые фильтры.

Дополнительное преимущество обеих мер заключается в том, что из дымового газа также могут удаляться кислые и органические загрязнители. Однако из-за увеличения опасности возгорания при добавлении фильтра с неподвижным слоем активированного угля или лигнитового кокса требуются дополнительные меры безопасности.

4.5.2 Уровни эффективности, связанные с использованием НИМ

Сообщается, что за счет комбинации методов, описанных в разделе 5.5, удается добиться концентрации ртути в чистом газе не выше 10 мкг/м^3. На рисунке и в таблицах в разделе 3.6**Error! Reference source not found.** показано, что почти во всех системах может быть достигнута концентрация ниже 10 мкг/м^3, в частности когда активированный уголь используется в сочетании с другими методами. На некоторых установках в Европе и Японии при применении активированного угля продемонстрировано содержание ртути в выбросах менее 1 мкг/м^3.

4.6 Введение в НПД

В соответствии с определением из Минаматской конвенции Наилучшие виды природоохранной деятельности (НПД) означают применение наиболее приемлемого сочетания мер и стратегий регулирования природоохранной деятельности. При применении НПД необходимо рассмотреть возможность принятия следующего ряда мер, изложенных в порядке приоритетности:

- создание инфраструктуры регулирования с достаточным потенциалом для выдачи разрешений на сжигатели и регулярного контроля и мониторинга выбросов ртути;
- предоставление информации и обучение представителей общественности, пользователей и лиц, принимающих решения, относительно экологических последствий выбора определенных видов деятельности, выбора продуктов и вариантов окончательного удаления;
- разработка и применение кодексов надлежащей экологической практики, которые охватывают все аспекты деятельности в течение жизненного цикла продукта;
- применение маркировки для информирования работников, занимающихся обработкой отходов, в целях направления компонентов на надлежащую обработку;
- применение маркировки для информирования потребителей об экологических рисках, позволяющей им принимать обоснованные решение при выборе продуктов;
- использование ресурсов, в том числе энергии;
- интеграция сбора отходов и систем удаления в бытовые, коммерческие и промышленные процессы, с тем чтобы все отходы использовались экологически обоснованным образом;
- отказ от использования опасных веществ или продуктов, которые содержат опасные вещества, и образования опасных отходов;
- рециркуляция, рекуперация и повторное использование;

- применение экономических инструментов, систем лицензирования, ограничений, запретов, сертификатов, стандартов или других инструментов политики;
- оценка жизненного цикла ртути в качестве важного перспективного направления для ЭОР ртутных отходов в целях сокращения поступления ртути в процессы сжигания отходов (см. технические руководящие принципы Базельской конвенции);
- признание важности участия общественности в процессах выдачи разрешений. Эффективные методы повышения информированности и привлечения общественности включают: заблаговременное размещение уведомлений в газетах; распространение информации среди домохозяйств района; предложение представлять замечания по вариантам конструкции и эксплуатации; размещение информационных стендов в общественных местах; ведение регистров выбросов и переноса загрязнителей; и проведение регулярных встреч с общественностью и дискуссионных форумов. Органы власти и инициаторы проектов по сжиганию должны взаимодействовать со всеми заинтересованными сторонами, в том числе общественными группами. В целях обеспечения эффективности консультаций с общественностью они должны быть транспарентными, предметными и добросовестными.

4.6.1 Практика регулирования отходов

Подходы, изложенные ниже, должны учитываться в качестве элементов общей стратегии предупреждения образования отходов, содержащих ртуть или загрязненных ею, и контроля таких отходов.

В целях обеспечения устойчивости при регулировании отходов не следует ограничиваться только односторонними техническими решениями; вместо этого необходим комплексный подход. Он может быть описан в виде иерархического подхода, изложенного в разделе 2.1.1. Отходы, загрязненные ртутью или содержащие ее, должны рассматриваться в соответствии со статьей 11 Конвенции.

4.6.1.1 Минимизация отходов

Сокращение общей массы отходов, подлежащих удалению тем или иным образом, позволяет сократить объем высвобождений из мусоросжигателей и остатков после сжигания.

4.6.1.2 Разделение источников и рециркуляция

Во многих промышленно развитых странах, учреждения здравоохранения приступили к поэтапному отказу от применения ртути и поэтапному внедрению действенных альтернативных продуктов или устройств, которые позволяют избежать использования ртути. Побочным преимуществом безртутных альтернатив является сокращение образования ртутьсодержащих отходов. Многие учреждения здравоохранения также разработали практику хозяйственной и управленческой деятельности в целях повышения эффективности контроля за выбросами ртути из источников, которые все еще имеются в этих учреждениях. Такая политика и практика позволяют существенно уменьшить объем выбросов и высвобождений ртути в окружающую среду. Разделение источников и рециркуляция представляют собой важную часть комплексного подхода к регулированию отходов в секторе здравоохранения, который позволяет минимизировать объем опасных отходов, требующих особого обращения в связи с их инфекционными свойствами, которые проиллюстрированы в таблице 6 (Emmanuel, 2012).

Таблица 6.
Типичные классификации в зависимости от практики разделения

Уровень разделения	% опасных медицинских отходов	% обычных отходов, не связанных с риском
Низкий	60	40
Удовлетворительный	25	75
Строгий	15	85

Источник: Emmanuel (2012)

Одной из мер, которая позволит сократить суммарный объем выбросов ртути вследствие сжигания, является предупреждение попадания ртути в сжигаемые отходы. Поэтому меры по исключению ртути из таких отходов приобретают особое значение. Они могут включать в себя такие меры, как отдельные системы сбора или надлежащая классификация отходов на всех этапах до их сжигания, а также разделение отходов на установках в качестве основного метода.

Раздельный сбор отходов, которые потенциально могут быть загрязнены большим количеством ртути, а также перенаправление ртутьсодержащих отходов на объекты, где осуществляется экологически обоснованное регулирование, может способствовать значительному снижению содержания ртути в отходах, направляемых на сжигание. Возможен раздельный сбор следующих отходов:

- ртутьсодержащие батареи;

- ртутьсодержащие лампы;
- электротехнические устройства (выключатели и другие), содержащие ртуть;
- потенциально загрязненные отходы из домохозяйств и коммунальных учреждений (старые краски и лаки, инсектициды, растворители, использованные химические реактивы из школьных лабораторий и т.д.).

4.6.1.3 Обследование и характеризация отходов до их сжигания

Следует учитывать описанную ниже общую практику подачи и контроля отходов при определении НИМ обработки отходов, содержащих ртуть или загрязненных ею. При организации и поддержании контроля качества поступающих отходов в соответствии с типами отходов, которые могут быть направлены на данную установку, важно применять технологические ограничения в отношении подаваемых отходов и выявить ключевые риски, а также взаимодействовать с поставщиками отходов для улучшения контроля качества поступающих отходов.

Необходимо доскональное знание характеристик и свойств поступающих отходов. Характеристики конкретного потока отходов могут сильно различаться в разных странах и регионах. Если некоторые отходы или их компоненты считаются непригодными для сжигания (как, например, отходы, указанные в статье 11 Конвенции), то до сжигания должны применяться процедуры обнаружения и отделения этих материалов от потока отходов или остатков, кроме случаев, когда эти отходы предназначены для термической обработки в целях выделения ртути, как описано в техническом руководстве по ЭОР ртутных отходов, выпущенном в рамках Базельской конвенции. В обычном порядке должны выполняться обследование, отбор проб и анализ отходов. Это особенно важно в случае опасных отходов. Крайне важно вести и обновлять учетную и аудиторскую документацию в отношении отходов. В таблице 7 показаны некоторые методы, применимые к различным видам отходов.

Таблица 7
Примеры методов обследования (EC 2006)

Вид отходов	Методы	Примечания
Смешанные бытовые отходы	Визуальный осмотр в бункере Выборочная проверка отдельных партий путем частичной выгрузки Взвешивание отходов в состоянии поставки Периодические отбор проб и анализ ключевых свойств или веществ	Повышенный риск может появляться при наличии включений промышленных и коммерческих отходов
Предварительно обработанные бытовые отходы и мусорное топливо	Визуальный осмотр Периодические отбор проб и анализ ключевых свойств или веществ	
Опасные отходы	Визуальный осмотр Отбор проб и анализ во всех емкостях с насыпными грузами Случайная проверка грузов в бочках Распаковка и проверка упакованных грузов Оценка параметров сгорания Пробное смешивание жидких отходов до отправки на хранение Контроль точки возгорания отходов в бункере Предварительный отбор подаваемых отходов с учетом элементного состава, например, с помощью EDXRF[a]	В этой отрасли особую важность приобретают масштаб и эффективность применяемых процедур. На установках, куда направляются потоки однородных отходов, допускается применение упрощенных процедур.
Осадок сточных вод	Периодические отбор проб и анализ ключевых свойств и веществ Управления процессом в целях адаптации к изменению свойств осадка	

[a] EDXRF: рентгено-флуоресцентная спектрометрия с рассеиванием энергии.

4.6.1.4 Удаление негорючих веществ на установках для сжигания отходов

Удаление черных и цветных металлов непосредственно на площадке представляет собой обычную практику при сжигании твердых бытовых отходов и позволяет не допустить поступления в сжигательную установку отходов, которые могут содержать ртуть в качестве примеси.

4.6.1.5 Надлежащее обращение и хранение

Необходимо надлежащее обращение, в частности с опасными отходами, а для обеспечения безопасности обработки необходимы соответствующие сортировка и разделение отходов.

Складские помещения должны быть надлежащим образом опечатаны, и они должны быть оснащены контролируемым дренажом и защищены от воздействия погодных условий. Также следует учитывать необходимость системы обнаружения и тушения пожаров в этих помещениях и необходимость средств, достаточных для удержания на площадке загрязненной воды, применяемой для нужд пожаротушения. Зоны хранения и обработки должны быть спроектированы таким образом, чтобы не допускать загрязнения окружающей среды и облегчать очистку в случае разлива или утечки. Запахи и выделения летучих стойких органических загрязнителей в окружающую среду могут быть сведены к минимуму за счет использования бункерного воздуха в процессе сжигания.

4.6.1.6 Минимизация сроков хранения

Несмотря на важность постоянной подачи отходов для поддержания непрерывной и стабильной работы больших установок по сжиганию твердых бытовых отходов, накопление и хранение тех или иных видов отходов в течение длительного периода времени является нежелательным. Минимизация срока хранения позволит предупредить гниение и нежелательные реакции, а также разрушение контейнеров и маркировки. Организация поставок и взаимодействие с поставщиками позволит обеспечить соблюдение разумных сроков хранения (например, от четырех до семи суток для твердых бытовых отходов).

4.6.1.7 Загрузка отходов

Для установок, на которые направляются разнородные твердые бытовые отходы, решающее значение имеют надлежащее смешивание и загрузка расходного бункера. Операторы погрузочных кранов должны иметь опыт и соответствующие точки обзора, позволяющие им выбирать надлежащее сочетание отходов в целях поддержания максимально эффективной работы сжигательной установки.

Подход к применению НПД при сжигании отходов, содержащих ртуть или загрязненных ею, заключается в соблюдении следующих критериев:

- предупреждение образования отходов перед сжиганием;
- применение надлежащей практики эксплуатации сжигательной установки и управления ею;
- применение надлежащей практики эксплуатации и регулирования после сжигания.

4.6.1.8 Применение надлежащей практики эксплуатации сжигательной установки и управления ею

Надлежащая эксплуатация играет критически важную роль при достижении проектных параметров. Как правило, производитель или проектировщик оборудования предоставляет руководство, в котором описаны правила экплуатации, в том числе процедуры запуска, процедуры выключения, нормальной эксплуатации, устранения неполадок, процедуры обслуживания, рекомендованные запасные части и т.д. Операторы должны уметь точно прогнозировать теплотворную способность и другие свойства сжигаемых отходов с целью соблюдения конструктивных параметров установки. Этого можно добиться на основе результатов программы мониторинга основных загрязнителей в подаваемом сырье, а также путем установления параметров, предусматривающих увеличение частоты взятия проб и строгости анализа при увеличении изменчивости подаваемых материалов. Подробная информация приводится в подразделах 2.2.3.1–2.2.3.5 выше.

4.6.1.9 Выбор площадки для установки по сжиганию отходов

Местоположение установки по сжиганию может сильно влиять на рассеивание дымового шлейфа из трубы, которое в свою очередь влияет на степень концентрации и осаждения и оказывает воздействие на работников и население. Помимо учета физических факторов, влияющих на рассеивание, при выборе площадки также должны быть решены вопросы разрешений и прав собственности, доступа и удобства, а также приняты во внимание социальные, медицинские и другие экологические последствия. Целью наилучших методов выбора площадки является расположение места для сжигания таким образом, чтобы свести к минимуму потенциальные риски для здоровья населения и окружающей среды (EPA 1997).

4.6.1.10 Проектирование

Для строительства установок для сжигания необходимы соответствующие планы, чертежи и меры контроля качества. Они должны включать размерные чертежи, допуски, списки материалов и другие подготовительные исследования. При применении таких надлежащих методов проектирования и эксплуатации установки для сжигания должны обеспечивать желаемые показатели температуры, времени выдержки и другие показатели, необходимые для сведения к минимуму выбросов ртути в окружающую среду, предупреждения формирования клинкера и шлакования золы (в первичной камере), предупреждения температурных повреждений и сведения к минимуму расхода топлива.

4.6.1.11 Регулярные проверки и техническое обслуживание установки

Обычные проверки печи и устройств контроля загрязнения воздуха, выполняемые оператором, и периодические проверки, выполняемые соответствующим органом, необходимы для обеспечения целостности системы и надлежащего функционирования установки и ее компонентов. Независимо от того, насколько хорошо спроектировано оборудование, износ во время нормальной эксплуатации и неэффективные методы эксплуатации и технического обслуживания приводят к ухудшению состояния компонентов, соответствующему снижению качества сгорания, увеличению выбросов и возникновению потенциальных рисков для оператора и населения.

4.6.1.12 Обучение оператора

Регулярное обучение персонала имеет большое значение для обеспечения правильной эксплуатации установок по сжиганию отходов. Надлежащая эксплуатация установок по сжиганию необходима, чтобы свести к минимуму риск выбросов и другие риски. Осуществлять или контролировать процесс сжигания может только обученный и квалифицированный оператор. Оператор должен быть на площадке во время работы сжигательной установки. Без надлежащей подготовки и управленческого обеспечения на установках для сжигания невозможно будет организовать правильную обработку с приемлемым уровнем выбросов.

4.6.2 Предупреждение риска возгорания

Возгорание в бункере для отходов на мусоросжигательных заводах может привести к значительному загрязнению, например, ртутью и другими тяжелыми металлами, опасными органическими соединениями и т.д., в непосредственной близости от завода. Чтобы свести к минимуму риск таких возгораний в качестве НПД могут рассматриваться следующие меры:

- применение систем автоматического обнаружения возгораний в бункерах для отходов, например, инфракрасных камер;
- установка дополнительных средств мониторинга в бункерах для отходов;
- применение систем автоматического обнаружения возгораний в тканевых фильтрах и фильтрах с неподвижным слоем кокса, например, средств контроля температуры, монтаж электротехнических щитков и щитов управления, а также внедрение средств регулирования выявленных рисков в других областях, например, датчиков дыма;
- применение автоматических систем пожаротушения, например, с инертным газом. Такие меры применяются в определенных случаях, чаще всего при хранении легковоспламеняющихся жидких отходов, однако возможно их применение и в других областях, связанных с риском;
- обеспечение достаточного количества воды для тушения;
- хранение достаточного количества воды для тушения;
- достаточное количество отверстий для выхода дыма и тепла (закрытых при нормальных условиях эксплуатации);
- достаточное количество отверстий в стенках бункера для подачи огнезащитного раствора в случае пожара (закрытых при нормальных условиях эксплуатации);
- доступ к любой точке по периметру установки по сжиганию отходов для пожарной службы.

5 Методы мониторинга ртути

Во вводной главе настоящего документа описаны общие и сквозные аспекты испытаний, мониторинга и представления информации. В следующем разделе будут рассматриваться конкретные аспекты процессов сжигания отходов.

5.1 Прямые методы

Методы прямого измерения ртути могут применяться на непрерывной или интервальной основе.

Системы непрерывного мониторинга выбросов (СНМВ)

Преимущество непрерывного мониторинга заключает в том, что он способствует надлежащему функционированию установки для обработки дымовых газов и раннему обнаружению каких-либо изменений содержания ртути в отходах.

Несмотря на меры контроля или минимизации поступления ртути на сжигательные установки, иногда значительные объемы ртути все же могут попадать в бункер для отходов и в процесс сжигания, оказываясь, таким образом, в дымовых газах и влияя на уровень выбросов ртути.

Наличие постоянно действующих приборов для измерения ртути позволяет зафиксировать такое загрязнение и при необходимости быстро принять контрмеры. На Рисуноке 9 показано изменение концентрации ртути в очищенном газе мусоросжигающего завода в Гамбурге в течение одного года. Можно увидеть отдельные пиковые значения, в частности в октябре и ноябре.

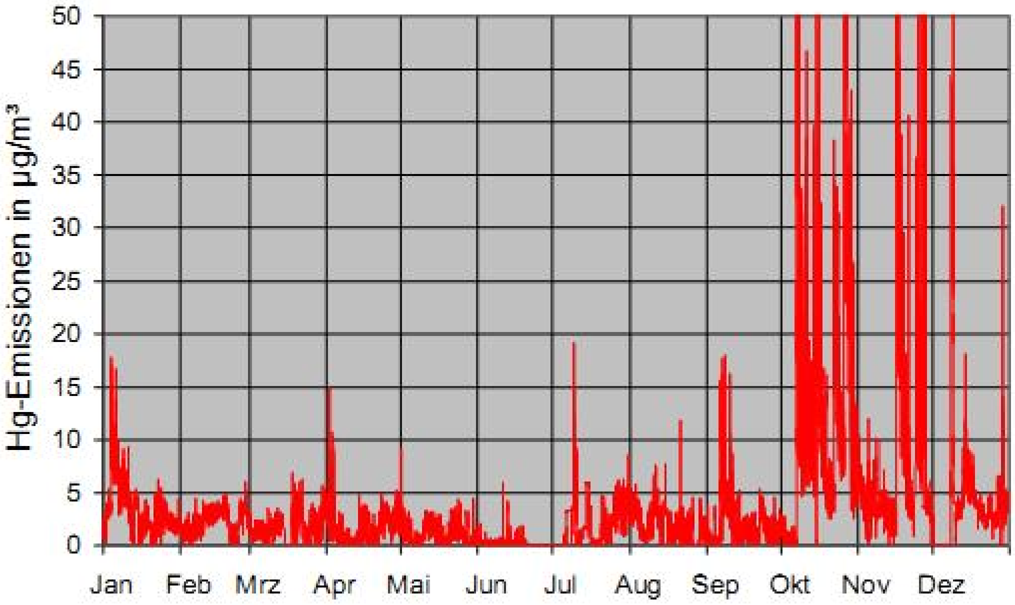


Рисунок 9. Данные о выбросах ртути на одной линии мусоросжигательного завода в Гамбурге в 2014 году

Hg-Emissionen in µg/m^3	Выбросы Hg в мкг/м^3
Jan – Feb – Mrz – Apr – Mai – Jun – Jul – Aug – Sep – Okt – Nov - Dez	Янв – Фев – Мар – Апр – Май – Июн – Июл – Авг – Сен – Окт – Ноя - Дек

В некоторых странах бо́льшая часть установок для сжигания отходов оснащена мониторинговыми устройствами непрерывного действия. Если в дымовых газах обнаружено повышенное содержание ртути, могут быть приняты контрмеры. К ним относятся, в частности, следующие действия:

- увеличение подачи сорбентов в поток дымового газа;
- применение пропитанного серой активированного угля с повышенной эффективностью улавливания ртути;
- добавление брома в камеру сгорания для активизации окисления ртути.

Если в определенных фрагментах отходов обнаруживается очень высокое содержание ртути, то эти фрагменты должны быть изъяты из массы отходов. При повышенном содержании ртути в системы очистки дымовых газов, следует рассмотреть вопрос об очистке дымовых газов от ртути.

При регистрации повышенных выбросов оператор установки должен проверить системы мониторинга и эксплуатации для определения причины и принять корректирующие меры. Оператор должен также контролировать подаваемый материал и информировать поставщиков отходов о таком входном контроле. Такие меры считаются эффективными в большинстве ситуаций и позволяют значительно снизить число случаев превышения заданных уровней содержания ртути.

Иногда СНМВ применяются для отбора проб в нагруженном твердыми частицами потоке газа и устанавливаются до устройства фильтрации твердых частиц (см. 0). Это позволяет оперативно принимать меры реагирования, например, подавать активированный уголь или галогенированные соединения.

Измерение на стационарном источнике (импинжер)

Импинжерные методы давно считаются предпочтительным способом мониторинга ртути на установках по сжиганию отходов. Ввиду сложности и высокой стоимости данного метода отбор проб с использованием импинжера осуществляется с меньшей частотой, как правило, лишь один раз в квартал или в год. Измерение надлежащего функционирования агрегатов для обработки дымовых газов на стационарных источниках с использованием импинжера возможно только в течение коротких периодов отбора проб. Обнаружение пиков содержания ртути в дымовом газе с применением этого метода обычно невозможно, поэтому не представляется возможным и принятие контрмер. Тем не менее, импинжерные методы не подходят для отбора проб в течение длительных периодов; на практике продолжительность их работы ограничивается несколькими часами.

Системы на основе сорбционной ловушки

Системы на основе сорбционной ловушки позволяют контролировать надлежащее функционирование агрегатов для обработки дымовых газов после периода отбора проб. Эти системы не позволяют получать результаты в режиме реального времени, однако полученные данные указывают на эксплуатационные параметры за предшествующий заданный интервал времени. С таким контуром обратной связи можно, по мере необходимости, вносить корректировки в процесс. По сравнению с импинжерными методами сорбционные ловушки обеспечивают более стабильное удержание ртути и более простой протокол отбора проб. Упрощенный протокол отбора проб позволяет осуществлять автоматический мониторинг в течение более продолжительных периодов времени, которые недоступны при применении импинжерных методов.

Эта система не получила широкого распространения в Европейском союзе, поскольку отсутствуют юридические требования о ее обязательном использовании. Возможно, что она используется в других регионах мира.

5.2 Косвенные методы

Массовый баланс

Метод массового баланса чрезвычайно сложен в применении ввиду потенциально больших изменений содержания ртути в поступающих отходах и крайней сложности надежного мониторинга ртути в неоднородных отходах.

Прогностический мониторинг выбросов

Прогностический мониторинг выбросов (параметрический мониторинг) на установках по сжиганию отходов невозможен, поскольку отсутствует связь между присутствием в дымовом газе ртути и других загрязнителей. Кроме того, содержание ртути в подаваемом в печь материале может значительно изменяться в течение коротких периодов в зависимости от концентрации ртути в отходах.

Коэффициенты выбросов

Для целей мониторинга коэффициенты выбросов не могут использоваться в качестве средства определения выбросов ртути из установок для сжигания отходов по причине переменного характера содержания ртути в отходах.

Технические оценки

Технические оценки не являются точным методом мониторинга выбросов ртути в воздух на установках для сжигания отходов.

5.3 Наиболее подходящие методы мониторинга в секторе сжигания отходов

Считается, что к числу НИМ принадлежат как непрерывные, так и интервальные методы мониторинга.

Методы непрерывного измерения обладают рядом полезных свойств. В частности они обеспечивают:

- мониторинг надлежащего функционирования установки обработки дымовых газов;
- оперативное обнаружение изменений содержания ртути в отходах;

- обнаружение высокой концентрации ртути вследствие неправильной подачи загрязненных отходов.

В нескольких странах непрерывный мониторинг ртути на установках по сжиганию отходов уже стал обязательным условием. Эти страны рассматривают методы непрерывного мониторинга в качестве НИМ. В большинстве стран, где ведется мониторинг ртути, используются интервальные методы, например, отбор проб с использованием импинжера.

Только непрерывный мониторинг обеспечивает выявление повышенных уровней ртути в очищенном и необработанном газе, позволяющее осуществлять эффективный контроль. В таких случаях может использоваться сорбент, например, пропитанный серой активированный уголь.

В частности, при сжигании опасных отходов, медицинских отходов, смешанных коммерческих и бытовых отходов, а также всех других видов отходов (включая незаконно поступившие), когда не может быть гарантировано, что они не содержат ртути, непрерывное измерение может быть наиболее эффективным методом определения ее содержания.

Также применяются методы интервального измерения. Системы на основе сорбционной ловушки и мониторинг стационарных источников (с использованием импинжера) позволяют контролировать надлежащее функционирование агрегатов для обработки дымовых газов в течение периода отбора проб. Обнаружение высокого содержания ртути в дымовом газе с применением методов интервального измерения маловероятно, поэтому не представляется возможным и принятие контрмер.

Косвенные методы, такие как массовый баланс, прогностический мониторинг выбросов, коэффициенты выбросов и техническая оценка не могут применяться как методы измерения на установках для сжигания отходов.

6 Литература

Adam, F., et al. (2010). KVA-Rückstände in der Schweiz – Der Rohstoff mit Mehrwert- Bundesamt für Umwelt (BFU), Bern.

Allen, C., V. Gokaldas, A. Larracas, L. A. Minot, M. Morin, N. Tangri, B. Tyler and B. Walker (2012). On the Road to Zero Waste: Successes and Lessons from around the World. Berkeley, GAIA**,** p. 88.

Andersson, S., P. Lindgren (2010). Simultaneous Dioxin and Mercury Removal in Wet Scrubbers (Paper # 56), Air and Waste Management Association -PUBLICATIONS- VIP THEN CP; p .189; pp. 515–524

APGEN (Applied PhytoGenetics) (2003). Letter from David Glass, APGEN, to Walter Kovalick, EPA Technology Innovation Office (TIO), regarding the field study of Eastern cottonwood trees to treat mercury contaminated soil at a Superfund site in Danbury, Connecticut.

Basel Convention Secretariat. (2015). Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of wastes consisting of, containing or contaminated with mercury and mercury compounds. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva

Bell, L. (2015). Identification and Management of mercury, PCB and dioxin contaminated sites in Kazakhstan: A Collective Impact approach to civil society engagement. Contaminated sites and their management. Case studies: Kazakhstan and Armenia. Prague-Karaganda, Arnika - Toxics and Waste Programme. http://english.arnika.org/contaminated-sites

Bittig, M., and S. Heap (2014). Maßnahmen zur Minderung luftseitiger Emissionen unter besonderer Berücksichtigung von Quecksilber, Feinstaub und Stickoxiden, Energie aus Abfall, Band 11.

Bilitewski, B., C. Oros and T. H. Christensen (2010). Mechanical Biological Treatment. Solid Waste Technology and Management, John Wiley and Sons, pp. 628–638.

Bühler, A., et al. (2015). Schwermetalle aus der Flugasche zurückgewinnen – saure Flugaschewäsche – FLUWA-Verfahren – ein Zukunftsweisendes Verfahren in der Abfallverbrennung,

http://www.bsh.ch/upload/public/0/71/BSH-Umweltservice-AG-Saure-Flugaschenwaesche-FLUWA-Verfahren.pdf.

BSH (2015). BSH Umwelt Service AG – Quecksilber-Abscheidung.

http://www.bsh.ch/upload/public/0/71/BSH-Umweltservice-AG-Selektive-Quecksilber-Ionentauscher.pdf.

Chaucherie, X., et al. (2014). Mercury abatement at two French rotary kiln hazardous waste incineration plants with mainly dry flue gas cleaning, VDI Conference, 15–16 April 2014 in Düsseldorf, Germany.

Daschner, R., et al.: Emissionen und Abgasreinigungsverfahren bei der Abfallverbrennung, Technische Sicherheit Bd. 1 (2011) Nr. 1/2 Jan./Febr. Emission Control – Thermal Waste Treatment – Fundamentals – VDI 3460 Part 1, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normkontrollausschuss KRdL; VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, and 3: Emissionsminderung II VDI Handbuch Energietechnik.

Emmanuel, J. (2012). Compendium of Technologies for Treatment/Destruction of Healthcare Waste. Osaka, UNEP DTIE: 225.

European Commission (2006). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration, July 2005, Seville, Spain, eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

European Commission (2000). Waste Incineration Directive 2000/76/EC.

European Commission (2010). Industrial Emissions Directive 2010/75/EU.

European Commission (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants Draft 1 (June 2013) Joint Research Centre – Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, Seville, Spain.

Esser-Schmittman, W. (2012). Quecksilberabscheidung aus Feuerungsprozessen mittels Chemisorption an Aktivkohle und anderen Sorbentien. Berliner Planungs- und Immissionsschutzkonferenz am 19. und 20. November 2012.

Federal Remediation Technologies Reference Guide and Screening Manual, Version 4.0. 2004. *In Situ* Biological Treatment – Phytoremediation. Federal Remediation Technologies Roundtable. June 2004. http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-3.html.

Fundamentals – VDI 3460 Part 1, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normkontrollausschuss KRdL; VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, and 3: Emissionsminderung II VDI Handbuch Energietechnik

Galbreath, K.C., and C. Zygarlicke (1996). Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases. Environmental Science and Technology 30, pp. 2421–2426.

Gebhardt, P. Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung, Ingenieuerbüro für Umweltschutztechnik, Salzböden, September 2005.

GORE^{TM} Mercury Control System, Overview, February 2014.

Greyson, J. (2007). An economic instrument for zero waste, economic growth and sustainability. Journal of Cleaner Production 15 (13–14): pp.1382–1390.

Hall, B., P. Schager and O. Lindqvist (1991). Chemical Reactions of Mercury in Combustion Flue Gases. Water, Air and Soil Pollution, 56, pp. 3–14.

Health Care Without Harm (2001). Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies. Health Care Without Harm. Washington D.C., 118 pp.

Health Care Without Harm Europe (2004). Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies in Europe. Health Care Without Harm Europe. Prague**,** 44 pp.

Heaton, A.C.P., C.L. Rugh, T. Kim, N.J. Wang and R.B. Meagher (2003). Toward detoxifying mercury-polluted aquatic sediments with rice genetically engineered for mercury resistance. Environmental Toxicology and Chemistry 22 (12), pp. 2940–2947.

Hubbard, J., S. Tsadwa, N. Willis, and M. Evans (1990). Site Sampling and Treatability Studies for Demonstration of WasteChem’s Asphalt Encapsulation Technology Under EPA’s SITE Program. Journal of the Air Waste Management Association 40(10), pp.1436–1441.

ITRC (1998). Technical Guidelines for On-site Thermal Desorption of Solid Media and Low Level Mixed Waste Contaminated with Mercury and/or Hazardous Chlorinated Organics. The Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group – Low Temperature Thermal Desorption Work Team, 68 pp.

Kalb, P.D., and P. Colombo (1997). Composition and Process for the Encapsulation of Radioactive Hazardous and Mixed Wastes. United States Patent 5,649,323.

Kalogirou, E. (2012). The development of WtE as an integral part of the sustainable waste management worldwide, Recuwatt Recycling and Energy Conference, Mataró, Spain, 4 October 2012.

Kalb, P.D., D. Melamed, B.R. Patel and M. Fuhrmann (2002). Treatment of Mercury-Containing Wastes. United States Patent 6,399,849.

Keiser, B.; Glesmann, S.; Taff, B.; Senior, C.; Ghorishi, Behroos, Mimna, Richard; Miller, J.; Byrne, H. (2014): Improving Capture of Mercury Efficiency of WFDGs by reducing Mercury Reemissions, Institute of Clean Air Companies (ICAC), 6/2014. http://www.greatlakes.com/deployedfiles/ChemturaV8/GreatLakes/GeoBrom/GeoBrom%20Brochures/ICAC%20Improving%20Capture%20of%20Mercury%20Efficiency%20of%20WFDGs.pdf.

Khairiraihanna et al. (2015). Removal performance of elemental mercury by low-cost adsorbents prepared through facile methods of carbonisation and activation of coconut husk; Waste Management and Research 2015, vol. 33(1), pp. 81–88.

Klaist: Vorbeugender chemischer Holzschutz in: Johann Müller (Hrsg.): Holzschutz im Hochbau. Grundlagen – Holzschädlinge – Vorbeugung – Bekämpfung. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2005.

Licata, A., et al. (2007). Safety aspects in the use of carbonaceous sorbents during waste gas treatment, Metallurgical Plant and Technology 3, pp. 144–152.

Looney, B.B., et al. (2001). Ultralow Concentration Mercury Treatment Using Chemical Reduction and Air Stripping. WSRC-MS-2001-00388. 24 April 2001.

Mattigod, S.V., G. Fryxell, R. Skaggs, K. Parker, J. Liu and X Feng (2003). Mercury Removal from Waste Streams Using a Novel Synthetic Nanoporous Sorbent. Industrial Water Conference. Las Vegas, Nevada, United States, December 2003.

Löthgren, C.-J., et al. (2007). Mercury Speciation in Flue Gases after an Oxidative Acid Wet Scrubber, Chemical Engineering and Technology, 30(1), pp. 131–138.

Marsan, R. et al. 2012: Maintaining High Level Mercury Capture in wFGD Absorber, *STEAG Energy Services LLC*. APC Round Table Expo Presentation. Reinhold Environmental Ltd. Baltimore, 16./17.7.2012.

Meng, X., Z. Hua, D. Dermatas, W. Wang and H.Y. Kuo (1998). Immobilization of mercury (II) in contaminated soil with used tire rubber. Journal of Hazardous Materials. 57, pp. 231–241.

Miller, C.M., S.E. Duirk and K.H. Gardner (2000). Chromium leaching from a silicone foam-encapsulated mixed waste surrogate. Environmental Science and Technology 34(3), pp. 455–460.

Miller et al (2014). Mercury Control with Brominated PAC and Injection Upstream of a WET FGD System. Presented at the Power Plant Pollutant Control “MEGA” Symposium, 19–21 August 2014, Baltimore, United States.

Mineur, M., et al. Betriebliche Erfahrungen zur Minderung von Quecksilberemissionen bei der Hausmüllverbrennung VDI Wissensforum, Oktober 2012, Würzburg, Germany.

Muenhor, D., et al (2009). Mercury contamination and potential impacts from municipal waste incinerator on Samui Island, Thailand, Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, March, 44, pp. 376–387.

Material Safety Data Sheet according to EU Directive 1907/2006/EC, Article 31 on PRAVO

Nethe, L.-P.. Optimierung der Quecksilberabscheidung in der Rauchgasreinigung von Verbrennungsanlagen durch den Einsatz schwefelhaltiger Zusatzkomponenten, Texocon Potsdam, January 2009.

Nishitani, T., et al. (1999). The relationship between HCl and mercury speciation in flue gas from municipal solid waste incinerators. Chemosphere, 39, (I), pp. 1–9.

Orebaugh, E.G. 1993. Lead Macroencapsulation Conceptual and Experimental Studies. WSRC-RP-93-227. Aiken, SC, Westinghouse Savannah River Company, January 1993.

Owens, M.; Goltz, H. R.; Mingee, D.; Kelly, R. (2011): Trace Mercury Removal from Flue Gas Desulfurization Wastewater. Degremont Technologies, Dow Chemical Company, Degremont North American Research & Development, Internetpublikation, 5.5.2011, 5.5.2011. http://www.degremont-technologies.com/IMG/pdf/tech_infilco_FGD-Mercury.pdf.

Petrlik, J., and R. Ryder (2005). After Incineration: The Toxic Ash Problem. Prague, Manchaster, IPEN Dioxin, PCBs and Waste Working Group, Arnika Association**,** 59 pp. http://english.arnika.org/files/documents/ASH_report.pdf

Pless-Mulloli, T., R. Edwards, O. Päpke and B. Schilling (2001). Report on the anlaysis of PCDD/F and heavy metals in soil and egg samples from Newcastle allotments: Assessment of the role of ash from Byker incinerator**,** 50 pp.

Reinhold Environmental Ltd. 2012. Maintaining high level mercury capture in wFGD Absorber. 2012 APC Round Table & Expo Presentation, 16–17 July 2012 in Baltimore, United States.

Riethmann, Thomas (2013): Untersuchungen zur Sorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen und Nebenprodukten in Entschwefelungsanlagen. *Dissertation am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart*. Shaker Verlag. Aachen. 11/2013. http://www.shaker.de/de/content/catalogue/index.asp?lang=de&ID=8&ISBN=978-3-8440-2302-2,

Robles, I., M.G. García, S. Solís, G. Hernández, Y. Bandala, E. Juaristi, and E. Bustos (2012). Electroremediation of mercury polluted soil facilitated by complexing agents. International Journal of Electrochemical Science, 7, pp. 2276–2287.

Sahu, S.K., R.C. Bhangare, P.Y. Ajmal, S. Sharma, G.G. Pandit, and V.D. Puranik (2009). Characterization and quantification of persistent organic pollutants in fly ash from coal fueled thermal power stations in India. Microchemical Journal 92, pp. 92–96.

Schager, P. Report No. FBT-91-20, Status energiverk, National Energy Adminstration Sweden, 1990.

Schmid (2014). Information provided by Susanne Schmidt, Stadtentwässerung Frankfurt, on 10 October 2013.

Schneidereit, D. (2014): Pilotanlage – Versuchsergebnisse – Kraftwerk Heyden - Wasserrecht 2013 – Erweiterung Pilotanlage; bereitgestellt per E-mail an C. Tebert von Bezirksregierung Detmold, 28.4.2014.

SEF (2013). Description of the sewage sludge incineration plant in Frankfurt Sindlingen http://www.stadtentwaesserung-frankfurt.de/index.php/anlagen/abwasserreinigung/seva-sindlingen.html?limitstart=0

Shaheen, S.M., P.S. Hooda and C.D. Tsadilas (2012). Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements: A review. Journal of Environmental Management 145, pp. 249–267.

Siebert, J. (2005). An Examination of Using In-Situ Thermal Desorption to Remediate Mercury Contaminated Soils Through Laboratory Experiments and Numerical Modeling. Masters Thesis. University of Texas at Austin, United States, May 2005.

Skinner, K., et al. (2007). Mercury uptake and accumulation by four species of aquatic plan. Environmental Pollution 145, pp. 234–237.

Smith, L.A., J.L. Means, A. Chen, B. Alleman, C.C. Chapman, J.S. Tixier, S.E. Brauning, A.R. Gavaskar, and M.D. Royer (1995). Remedial Options for Metals-Contaminated Sites. Lewis Publishers, Boca Raton, United States.

Snowman Network BRGM (2014). Enhanced knowledge in mercury fate and transport for improved management of Hg soil contamination.

Song, G.-J., et al. (2004). Characteristics of ashes from different locations at the MSW incinerator equipped with various air pollution control devices. Waste Management 24(1), pp. 99–106.

Stockholm Convention (2008) Guidelines on Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; Section V Guidance/guideline by source category; Source categories in Part II of Annex C Part II Source category (a) Waste Incinerators.

Takaoka, M., et al. (2002). Control of mercury emissions from a municipal solid waste incinerator in Japan, Journal of the Air and Waste Management Association, 52, pp. 931–940.

Takaoaka, M., et al. (2012). Mercury emission from sewage sludge incineration in Japan, Journal of Material Cycles and Waste Management 14, pp. 113–119.

United States Department of Energy (1998). Innovative Technology Summary Report. Plasma Hearth Process at the Science and Technology Research (STAR) Center, Idaho Falls, Idaho. November 1998. http://costperformance.org/pdf/itsr26.pdf.

United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Research and Development (1997). Engineering Bulletin, Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with Arsenic, Cadmium, Chromium, Mercury, and Lead. Cincinnati. EPA-540-S-97-500. March. http://www.epa.gov/clariton/clhtml/pubtitleOSWER.html.

United States Environmental Protection Agency (EPA) (2005). Technical Support Document for HWC MACT Standards Vol. 1 Description of Source Categories, Washington D.C., September 2005.

United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Research and Development (2004). Minergy Corporation Glass Furnace Technology Evaluation Report. EPA/540/R-03/500. March. ttp://costperformance.org/pdf/20040702_353.pdf.

United States Environmental Protection Agency (EPA) (1995). Superfund Innovative Technology Evaluation (SITE) Technology Capsule, Geosafe Corporation In Situ Vitrification Technology. Office of Research and Development. EPA/540/R-94/520. March. http://www.epa.gov/ORD/SITE/reports/540_r94_520.pdf.

United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response (2002). Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. EPA-542-R-02-004. September 2002.

United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) (1998). Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants. New York and Geneva. www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf.

United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) (2013). Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Guidance document on best available techniques for controlling emissions of heavy metals and their compounds from the source categories listed in annex II to the Protocol on Heavy Metals, UN ECE/EB.Air/116, July 2013.

United Nations Environment Programme (UNEP) (2005). Basel Convention Technical Guidelines: General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs).

Velis, C. A., P. J. Longhurst, G. H. Drew, R. Smith and S. J. T. Pollard (2009). Biodrying for mechanical–biological treatment of wastes: A review of process science and engineering. Bioresource Technology 100(11), pp. 2747–2761.

Vosteen, B., et al. Bromine-enhanced mercury abatement from combustion flue gases – recent industrial applications and laboratory research, VGB Power Tech Volume 86, Issue 3/2006.

De Vries, W., et al (2007). Critical soil concentration of cadmium, lead and mercury in view of health effects on humans and animals. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 191, pp. 91–130.

Wagh, A.S., D. Dingh and S.Y. Jeong (2000). Mercury Stabilization in Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Invited paper for Environmental Protection Agency's Workshop on Mercury Products, Processes, Waste, and the Environment: Eliminating, Reducing and Managing Risks, Baltimore, MD, 22–23 March 2000.

Watson, A. (2001). Comments on the "Report on the analysis of PCDD/PCDF and Heavy Metals in Soil and Egg samples related to the Byker incinerator". http://www.greenpeace.org.uk/media/reports/alan-watson-comments-on-the-byker-ash-report.

Werther, J., and M. Sänger (2000). Emissions from sewage sludge combustion in Germany – status and future trends, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 33 (1), pp. 1–11.

Wirling, J. Safety aspects in the use of carbonaceous sorbents for entrained-phase adsorption, Stahl und Eisen 126 (2006) Nr. 6, pp. 47–54.

WHO (2014). Safe management of wastes from health-care activities, edited by Y. Chartier et al. – 2nd ed.

Глава VII

Установки для производства цементного клинкера

Резюме

При сжигании известняка и других минеральных компонентов образуется клинкер, который затем дробят и смешивают с определенными добавками для получения конечного продукта, т.е. цемента. Для получения тепла, необходимого в этом производственном процессе, используются различные виды топлива.

В результате производства цементного клинкера в атмосферу выбрасывается ртуть, поступающая из сырья и топлива. В соответствии с положениями Конвенции НИМ/НПД должны применяться на новых или существенно модифицированных объектах в целях контроля и, где это осуществимо, сокращения выбросов ртути. Кроме того, Стороны могут использовать НИМ/НПД как одну из целого ряда мер, применяемых в отношении существующих объектов производства цементного клинкера, для достижения разумного прогресса в сокращении со временем выбросов ртути.

Таким образом, цель настоящей главы заключается в общем описании вариантов НИМ/НПД в отношении контроля выбросов ртути в атмосферу вследствие производства цементного клинкера. В начале главы приведен общий обзор процесса производства цемента и описано поведение ртути в этом процессе. Представлены стратегии первичного, вторичного контроля выбросов ртути и контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей, для которых изложены варианты НИМ/НПД. Кроме того, представлена информация по мониторингу выбросов ртути в конкретных секторах. В конце документа приведено добавление с дополнительной информацией о поведении ртути на предприятиях по производству цементного клинкера, а также резюме химических форм ртути, содержащейся в выбросах с различных цементных заводов.

Содержание

1 Введение

Для обжига клинкера требуется значительный объем материалов; полученный клинкер смешивается с определенными добавками, в результате чего образуется конечный продукт - цемент (рисунок 1). Цемент стал незаменимым материалом при строительстве зданий и элементов инфраструктуры (мостов, тоннелей, плотин, канализации, электростанций и т.д.). На данный момент известных заменителей цемента не существует. На протяжении десятилетий предпринимались усилия по совершенствованию и оптимизации процесса производства цементного клинкера. С природоохранной точки зрения, это относится, главным образом, к сокращению потребления энергии и минимизации выбросов, особенно в воздух. С экономической точки зрения, основное внимание уделяется замене обычных видов топлива альтернативными, в частности за счет использования видов топлива из отходов с достаточной теплотворной способностью, которые также называются альтернативными видами топлива. В меньшей степени обычное сырье также заменяется различными видами отходов, которые называются альтернативными сырьевыми материалами. В некоторых случаях альтернативное топливо и альтернативное сырье перерабатываются в рамках инфраструктуры регулирования отходов либо в силу их наличия.

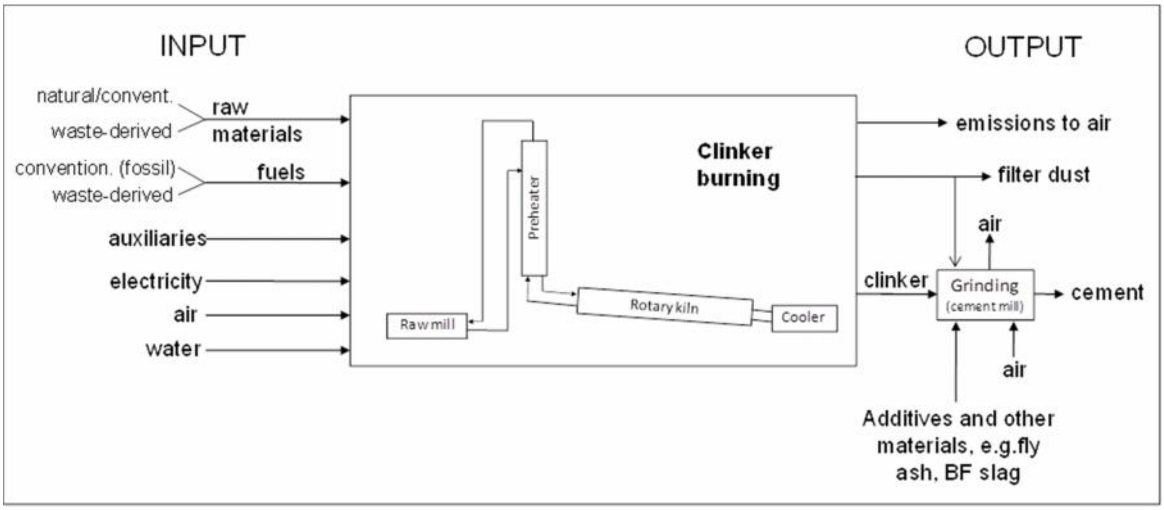


Рисунок 1. Основные входящие и исходящие факторы производства на цеметных заводах (Schoenberger, 2015)

INPUT	ВВОД
OUTPUT	ВЫВОД
natural / convent.	природн./ традиц.
waste-derived	отходные
convention. / fossil	традиц./органич.
waste-derived	отходное
auxiliaries	вспомог. ресурсы
electricity	электричество
air	воздух
water	вода
Rawmill	сырьевая мельница
Preheater	подогреватель
Rotary kiln	ротационная печь
Cooler	охладитель
Clinker burning	обжиг клинкера
emissions to air	выбросы в воздух
filter dust	фильтрационная пыль
air	воздух
Clinker	клинкер
Grinding (cement mill)	помол (цементная мельница)
cement	цемент
Additives and other materials (e.g. fly ash, BF slag)	добавки и другие материалы (напр., летучая зола, шлак ДП)
air	воздух

Использование альтернативных видов топлива или альтернативного сырья не обязательно приведет к увеличению (или уменьшению) выбросов ртути. Уровень таких выбросов зависит лишь от относительного содержания ртути в таких материалах. Использование отходов сырья и топлива обжига клинкера называется совместной обработкой, тогда как использование топлива, полученного из отходов, иногда называют совместным сжиганием.

2 Используемые процессы, включая рассмотрение исходных материалов и поведение ртути в процессе

2.1 Обзор процесса производства цемента

Производство клинкера и цемента, соответственно, имеют следующие общие подпроцессы:

- сырье (естественное и полученное из отходов) – добыча, хранение, обеспечение качества, контроль и подготовка;
- топливо (обычное и полученное из отходов) – хранение, обеспечение качества, контроль и подготовка;
- печные системы – процессы работы печи и применение методов сокращения выбросов;
- помол цемента – хранение, обеспечение качества, контроль и подготовка;
- упаковка и отправка.

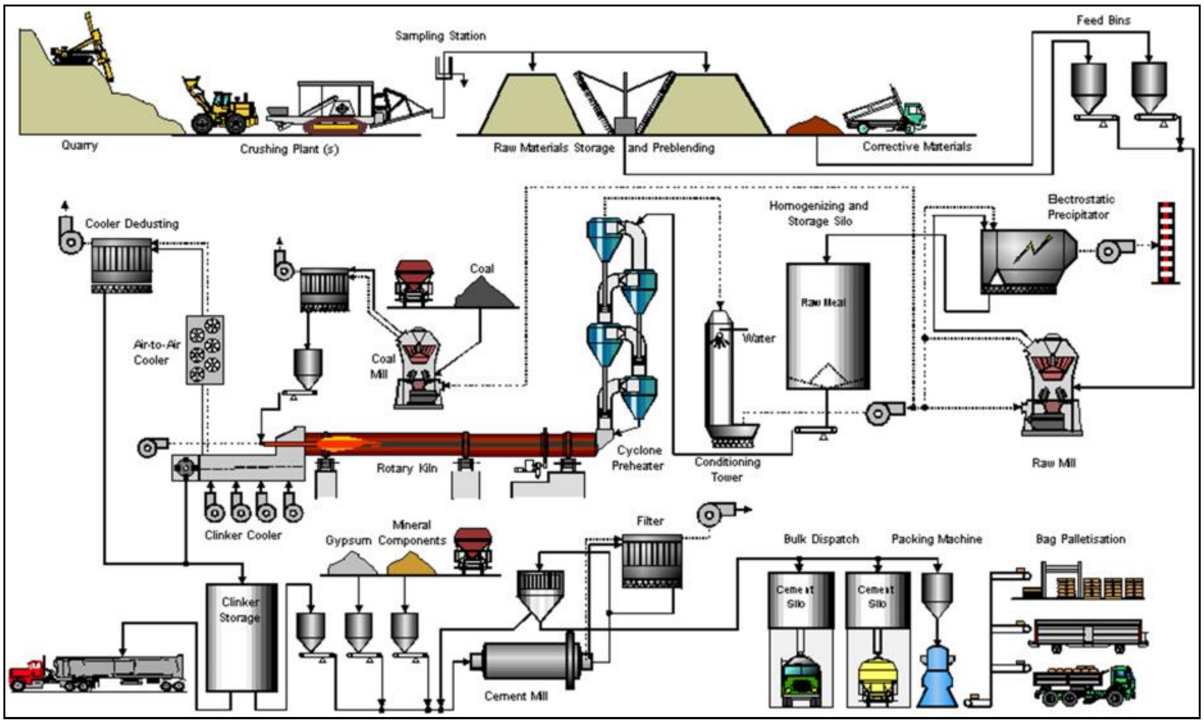


Рисунок 2. Обзор производства цемента (BREF CLM, 2013)

Quarry	Карьер
Crushing plant(s)	Дробилка (-и)
Sampling station	Станция отбора проб
Raw materials storage and preblending	Хранение и предв. смешивание сырья
Corrective materials	Корректирующие материалы
Feed bins	Питательные воронки
Cooler dedusting	Охлаждение с очисткой от пыли
Air-to-Air cooler	Воздухо-воздушный охладитель
Coal mill	Углеразмольная мельница
Coal	Уголь
Clinker cooler	Охладитель клинкера
Rotary kiln	Ротационная печь
Cyclone preheater	Циклонный подогреватель
Water	Вода
Conditioning tower	Колонна увлажнения
Raw mill	Сырьевая мельница
Homogenizing and storage silo	Силос гомогенизации и хранения
Electrostatic precipitator	Электростатический пылеуловитель
Raw mill	Сырьевая мельница
Clinker storage	Хранилище клинкера
Gypsum	Гипс

Mineral components	Минеральные компоненты
Cement mill	Цементная мельница
Filter	Фильтр
Bulk dispatch	Насыпная погрузка
Packing machine	Упаковочная машина
Cement silo	Цементный силос
Bag palletisation	Укладка мешков на поддонах

В настоящем документе основное внимание уделяется процессу производства клинкера, который является основным источником выбросов ртути в атмосферу.

2.2 Процесс производства клинкера

Химический процесс производства клинкера начинается с разложения карбоната кальция ($CaCO_3$), присутствующего в сырьевых материалах, при температуре около 900°C, в результате чего образуется окись кальция (CaO, известь) и высвобождается газообразный диоксид углерода (CO_2); этот процесс известен как кальцинирование. Параллельно идет процесс клинкерования, в котором CaO реагирует при высокой температуре (обычно от 1400°C до 1500°C) с кремнеземом, глиноземом и оксидом железа с образованием силикатов, алюминатов и ферритов кальция, из которых состоит портландцементный клинкер (SC BAT Cement, 2008).

В принципе, процесс производства клинкера состоит из собственно обжига клинкера (предварительного нагрева, обжига в печи с предварительным кальцинированием, с перепуском печного газа или без него) и последующего охлаждения клинкера. Обожженный клинкер подается на цементную мельницу, где он перемалывается вместе с добавками для производства конечного продукта (т.е. цемента).

2.2.1 Описание обжига клинкера

Существует четыре основные технологии производства цемента: мокрый, полумокрый, полусухой и сухой процесс; выбор процесса в значительной степени определяется состоянием сырья (сухого или мокрого). Их описание приводится ниже.

1. В мокром процессе сырье перемалывается с водой для получения пульпы с содержанием воды 28-42 процента. Пульпа подается непосредственно в печь. Производственная мощность данного процесса составляет от 100 до 3600 тонн в сутки (т/сут). Мокрый процесс требует большего количества энергии и, таким образом, связан с большими затратами.
2. В полумокром процессе пульпа сначала обезвоживается в пресс-фильтрах. Остаточное содержание воды варьируется от 18 до 23 процентов. Фильтрационный осадок экструдируется в гранулы и подается в решетчатый подогреватель. Печи данного типа с решетчатым подогревателем были разработаны силами О. Леллеп и компании «Полисиус»; поэтому они известны как «печи системы Леполь» (Locher, 2000, p 58). Производственная мощность данного процесса составляет от 100 до 3000 т/сут.
3. В полусухом процессе сухое сырье брикетируется с водой и подается на решетчатый подогреватель перед поступлением в печь. Печи для этого типа также называются печами системы Леполь. Однако содержание воды в сырье сокращается далее до 11-14 процентов. Производственная мощность данного процесса составляет от 500 до 3200 т/сут. Заводы, на которых используются полусухие процессы, могут перейти на сухие методы, если требуется расширение или значительное совершенствование производства.
4. В сухом процессе сырье измельчается и высушивается до состояния сырьевой муки, которая имеет форму сыпучего порошка с содержанием воды менее 1 процента. Сухой сырьевая мука подается в циклонный подогреватель (в четыре-шесть этапов), либо прекальцинатор, либо (реже) длинную сухую печь. Печи с подогревателями более энергоэффективны и значительно короче (40-100 метров). Подавляющее большинство существующих печей - это печи сухого процесса. Их производственная мощность может варьироваться от 500 до > 10 000 т/сут.

Большинство печей - это короткие ротационные печи сухого процесса. Вертикальные печи здесь не описываются, поскольку они обладают низкой энергоэффективностью и низкими экологическими характеристиками.

2.2.2 Описание ротационных клинкерных печей

Ротационные печи представляют собой стальные трубы с огнеупорной футеровкой диаметром до шести метров и соотношением длины к диаметру от 10:1 до 38:1. Они устанавливаются под наклоном 2,5-4 процента и вращаются со скоростью от 0,5 до 5,0 (обычно 1,2-3) оборотов в минуту. В результате наклона и вращения трубы сжигаемый материал, поступающий во входное отверстие печи, движется вниз по трубе к пламени, обжигающему его на выходе (Locher, 2000, p 55; Ullmann’s, 1986; BREF CLM 2013). Таким образом, поток газа проходит в направлении, противоположном направлению движения твердых веществ. Все длинные мокрые и длинные сухие печи оснащены внутренними элементами (цепями, крестовинами) для улучшения теплопередачи.

Прекальцинатор, показанный на рисунке 3, был разработан в 1960 году с целью увеличения производственной мощности печи заданного размера. До 1993 года в Европе многие из четырехступенчатых, большинство пятиступенчатых и все (очень немногочисленные) шестиступенчатые печи с циклонными подогревателя были оборудованы прекальцинатором и третичным воздуховодом (Erhard/Scheuer, 1993). С тех пор прекальцинаторы устанавливаются на уже существующих объектах. Новые установки всегда оснащаются устройствами предварительного кальцинирования. Прекальцинаторы располагаются между печью и подогревателем, а горячий воздух из охладителя клинкера подается через третичный воздуховод (рисунок 3). Они обеспечивают возможность гибкого использования различных альтернативных видов топлива (полученного из отходов) с меньшей теплотой сгорания.

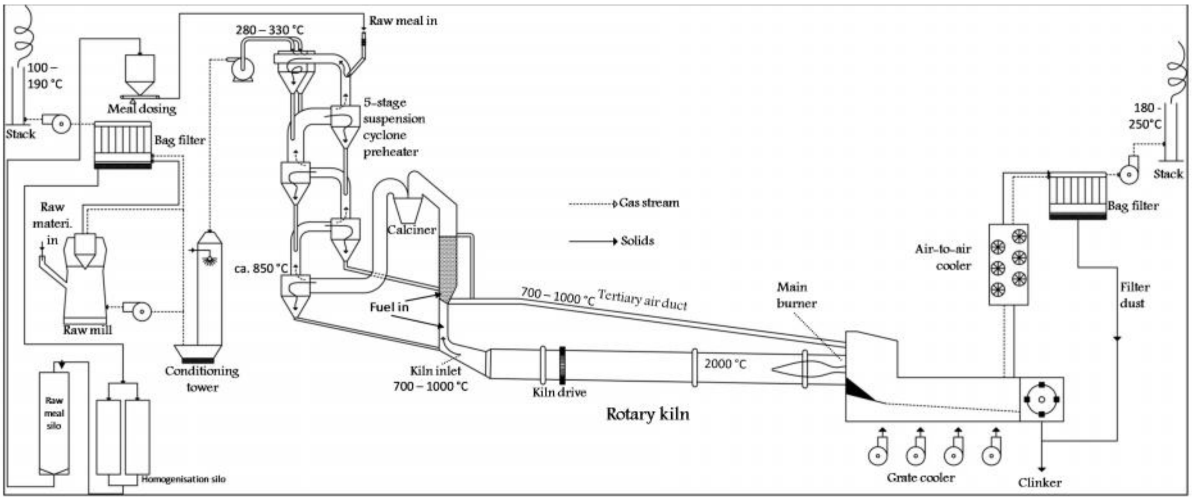


Рисунок 3. Система сухой печи с прекальцинатором (Schoenberger, 2015)

Stack	Труба
Meal dosing	Дозировка смеси
Bag filter	Рукавный фильтр
Raw material in	Ввод сырьевого материала
Raw mill	Сырьевая мельница
Raw meal silo	Силос сырьевой смеси
Homogenisation silo	Силос гомогенизации
Conditioning tower	Колонна увлажнения
Raw meal in	Ввод сырьевой смеси
5-stage suspension cyclone preheater	5-ступенчатый циклонный теплообменник
Calciner	Кальцинатор
Fuel in	Ввод топлива
Kiln inlet	Входное отверстие печи
Gas stream	Поток газа
Solids	Твердые вещества
Tertiary air duct	Третичный воздуховод
Kiln drive	Привод печи
Rotary kiln	Ротационная печь
Main burner	Основная горелка
Grate cooler	Решетчатый охладитель
Air-to-air cooler	Воздухо-воздушный охладитель
Bag filter	Рукавный фильтр
Stack	Труба
Filter dust	Фильтрационная пыль
Clinker	Клинкер

2.3 Исходные материалы и поведение ртути в процессе

2.3.1 Содержание ртути в различных вводимых потоках

Ртуть может присутствовать во всех потоках входящей массы, в природном сырье и сырье из отходов, а также в обычных видах топлива и топливе, полученном из отходов (в том числе опасных отходов). Это означает, что ртуть поступает в системы производства клинкера по всем трем основным каналам подачи, то есть с сырьем, на основной горелке и через систему вторичного сжигания.

Полученные на основе имеющихся источников данные о содержании ртути в потоках входящей массы обобщены в таблице 1. Эта обобщенная информация подтверждает, что все входящие материалы могут содержать ртуть. Тем не менее, следует отметить, что содержание ртути может быть значительно выше или ниже показателей, представленных в таблице.

	FZKA, 2003			**Renzori et al.,**		**BrefCLM,20**		**Oerter,**	**CH Buwal, 1999**			**US PCA,**
	Мин.	Макс.	Ср.	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	50	Мин.	Макс.	**Ср.**	**Av**
Природное или традиционное сырье												
Известняк	0,005	0,1	0,04	< 0,005	0,4	<0,01	0,13	0,02				0,017
Мергель	0,005	0,1	0,03									0,052
Глина	0,01	0,5	0,2	0,002	0,45	0,02	0,15	0,09				
Песок	0,01	1	0,02	< 0,005	0,55			0,03				0,029
Гипс				< 0,005	0,08							
Жел. руда		1	**0,5**	0,001	0,8			0,17				0,078
Сырьевая смесь	0,008	1	0,06	0,01	1	0,01	0,5	0,03	0,02	0,6	0,07	
Альтернативное сырье												
Отработанный	0,03	4,4	0,3					0,02				
Синт. гипсовый	0,06	1,3	0,1	0,03	1,3							
Шлак доменной	0,01	1	0,6	< 0,005	0,2							0,012
Зола от процессов	0,003	1,4	0,3									
Угольная летучая	0,04	2,4	0,3	< 0,002	0,8			0,34				0,2
Традиционное топливо												
Твердый уголь	0,01	3	0,3	0,1	13	0,1	3,3	0,4	0,1	3,3	0,42	
Лигнит	0,01	0,7	0,2	0,03	0,11			0,09				
Тяжелая нефть				0,006							0,006	
Нефтяной кокс	0,01	0,09	0,05	0,01	0,71			<0,5				
Альтернативное топливо												
Утильные	0,1	1	0,4	0,01	0,4			0,17				
Отработанное масло	0,01	2	0,3					0,1	0,001	0,2		
Древесные отходы	0,01	1	0,2					0,18	1	0,31	0,37	
Фракции бытовых,	<0,01	1,4	0,3									
Фракции пром.								0,25				
Фракции бытовых								0,26				
Мясная и костная			0,2									
Осадок городских	0,3	2,5		0,31	1,45				1	5	2,6	
Топливо из жидких				<0,06	0,22							
Топливо из твердых				<0,07	2,77							
Битумный	0,05	0,3	0,2	0,05	0,3							0,057

Таблица 1. Средние значения и диапазоны содержания ртути в природном и альтернативном сырье и в обычных и альтернативных видах топлива по данным из различных источников;
чнм

Условные обозначения: мин. - минимум; макс. - максимум; ср. - среднее.

2.3.2 Поведение ртути и ртутный баланс

Из-за высокой летучести элементарной ртути и большинства соединений ртути ртуть в клинкере не содержится или содержится в незначительном количестве (Weisweiler/Keller, 1992; Kirchartz, 1994, pp 57 and 63; Locher, 2000, p 156; Eriksen et al., 2007; Renzoni et al., 2010, pp 57, X and XIII). По мере сжигания сырья и топлива высвобождается ртуть и формируется внешний ртутный цикл.

Вследствие внешнего цикла ртуть концентрируется между подогревателем и устройствами пылеподавления (ЭСП или рукавным фильтром), которые часто называют просто пылевыми фильтрами. Тем не менее, часть этой ртути всегда выбрасывается с отходящими из печи газами. Если удаление пыли из фильтра не производится, то почти вся ртуть, вводимая в процесс, будет выделяться с отходящими газами (Weisweiler/Keller, 1992; Paone, 2008; Linero, 2011; ECRA, 2013). Объясняется это тем, что ртуть не оседает в составе клинкера; единственным способом выхода ртути из процесса является выброс вместе с отходящими газами. Для подсчета насыщения ртути во внешнем цикле, а также доли ее выбросов с отходящими газами, необходимо подвести ртутный баланс.

Следует подчеркнуть, что подведение баланса ртути требует значительного времени, как оно должно осуществляться в стабильных условиях, для достижения которых требуется около месяца (Paone, 2008). Соответственно, подведение баланса должно проводиться по меньшей мере в течение недели, поскольку для отслеживания изменений необходима высокая частота выборки (например, ежечасные средние значения). На практике такой длительный период исследования часто не выдерживается.

Баланс ртути был опубликован в виде диаграмм Сэнки в 2002 году (Schäfer/Hoenig, 2002); на него имеется множество ссылок в других работах (Oerter, 2007; Renzoni et al., 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Zheng et al., 2012; Hoenig, 2013; ecra, 2013). Эти диаграммы представлены на рисунке 4 ниже. Эти диаграммы построены на основе так называемого «внешнего массового баланса», в котором входящими факторами являются сырье и топливо, а за исходящие принимаются клинкер, удаляемая пыль (в случае перепуска хлора или при удалении пыли с фильтра) и выбросы в воздух из печи, размолотое сырье, и продукты перепуска охладителя и хлора (Sprung, 1988). На диаграмме слева показан ртутный баланс без удаления пыли с фильтра, а справа - с удалением такой пыли.

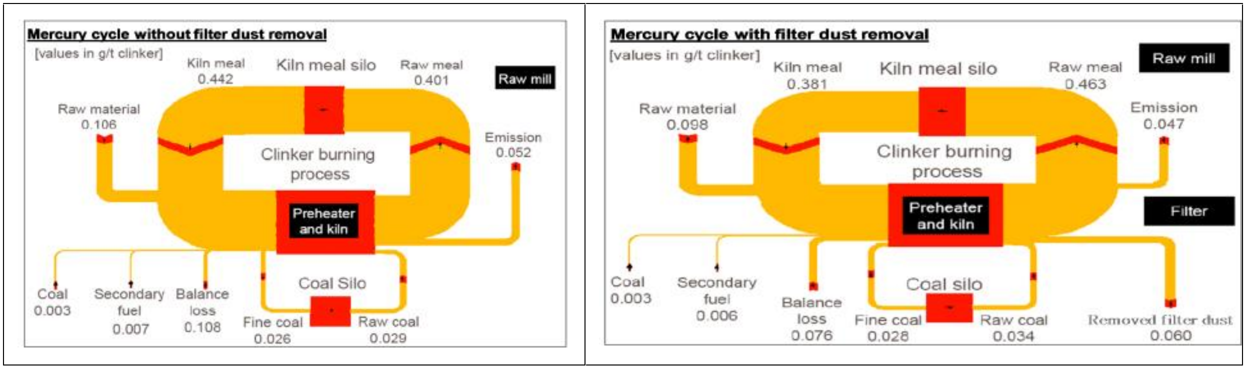


Рисунок 4. Диаграммы Сэнки, иллюстрирующие ртутный баланс завода по производству клинкера без удаления пыли с фильтра и с ее удалением (Schaefer/Hoenig, 2002)

Mercury cycle without filter dust removal	Оборот ртути без удаления фильтрационной пыли
Mercury cycle with filter dust removal	Оборот ртути с удалением фильтрационной пыли
[values in g/t clinker]	[значения приведены в г на т клинкера]
Kiln meal	Сырьевая смесь печи
Kiln meal silo	Силос сырьевой смеси печи
Raw meal	Сырьевая смесь
Raw mill	Сырьевая мельница
Raw material	Сырьевой материал
Clinker burning process	Процесс обжига клинкера
Emission	Выбросы
Preheater and kiln	Подогреватель и печь
Coal	Уголь
Secondary fuel	Вторичное топливо
Balance loss	Балансные потери
Fine coal	Мелкий уголь
Coal silo	Силос для угля
Raw coal	Неподготовленный уголь
Removed filter dust	Удаляемая фильтрационная пыль

Ртутный баланс был подведен путем непрерывного мониторинга ртути в дымовой трубе с взятием сотен проб твердых веществ (Schäfer/Hoenig, 2001). Левая диаграмма на рисунке 4 демонстрирует, что во время периода подведения баланса в выбросах оказалась лишь половина вводимой ртути. Тем не менее, при отсутствии контроля весь объем ртути в конечном итоге будет выделяться через дымовую трубу.

На диаграмме справа показано, что ртутный цикл сокращается путем удаления фильтрационной пыли из системы.

На рисунке 4 показано также, что значительным резервуаром для ртути является силос для хранения обжигаемого материала.

В обоих случаях нарушение баланса объясняется присутствием ртути в силосе для обжигаемого материала в период подведения баланса и погрешностью при определении всех (входящих и выходящих) массовых потоков и концентраций ртути.

Более подробная информация о поведении ртути на заводах по производству клинкера приведена в добавлении.

3 Меры контроля выбросов ртути

В настоящем разделе описаны меры контроля, применяемые в отношении новых и существующих источников в целях снижения атмосферных выбросов ртути в процессе производства цементного клинкера. Данные меры контроля меры контроля дополняют или используются совместно с мерами контроля выбросов, описанными во вводном разделе руководящего документа по НИМ/НПД в качестве общих мер контроля выбросов для различных категорий источников.

Конкретный уровень контроля или сокращения ртути в процесс производства цементного клинкера с применением одной или нескольких из описанных здесь мер может быть определен с помощью методов мониторинга выбросов, изложенных в разделе 5 настоящей главы, а также во вводном разделе руководящего документа по НИМ/НПД.

3.1 Первичные меры

3.1.1 Входной контроль

Ртуть поступает в печную систему в качестве следового элемента, естественным образом присутствующего в сырьевых материалах и, в меньшей степени, в топливе. Тщательный подбор и контроль всех веществ, поступающих в печь, в целях уменьшения поступления ртути наряду с использованием эффективных воздухоочистных устройств имеют большое значение для сокращения выбросов ртути с предприятий по производству цементного клинкера.

Во многих печах сокращения выбросов можно добиться путем замены некоторых компонентов, таких как глина или песок, сырьем с меньшим содержанием ртути, чем нынешнее сырье. Замещение известняка (основного сырьевого материала) менее вероятна, чем замена других добавок. На известняк приходится 75-100 процентов сырья, используемого для клинкера, и по экономическим причинам большинство предприятий расположены вблизи источников известняка. Закупка известняка в других местах не будет экономически выгодной из-за транспортных расходов. Кроме того, известняковые карьеры часто принадлежат конкретным цементным заводам или их материнским компаниям, и у других цементных заводов, принадлежащих другим владельцам, может не быть доступа к ним. Характеристики известняка, включая содержание ртути, особенно актуальны при выборе места для нового объекта.

Концентрации ртути в сырьевых материалах (известняке, мергеле или глине) сильно отличаются в зависимости от конкретного карьера. Зафиксированы случаи, когда концентрация ртути может значительно отличаться в пределах одной залежи, что иногда обусловливает необходимость выборочной добычи. В этих случаях после изучения и анализа карьера, в принципе, можно определить отдельные части карьера с более высокой концентрацией ртути и использовать известняк из тех зон, где ее концентрация ниже. Однако во многих случаях такая процедура сопряжена со слишком большими сложностями и осуществляется не всегда.

Другие неизвестняковые сырьевые материалы (например, глина, сланец, песок и железная руда) обычно приобретаются в различных источниках, удаленных от производства, и перевозятся на завод. Поэтому у заводов может иметься доступ материалам с меньшим содержанием ртути, хотя степень, в которой это возможно, должна определяться с учетом конкретных участков. Для приведения химического состава сырьевой смеси в соответствие с требуемыми спецификациями процесса и продукта могут потребоваться так называемые «корректирующие» материалы, такие как бокситы, железная руда или песок.

В ограниченной степени для замены природного сырья и в качестве корректирующих материалов используются альтернативные виды сырья.

В тех случаях, когда применение альтернативных сырьевых материалов приводит к значительному увеличению поступления ртути в систему, их, возможно, потребуется заменить другими альтернативными материалами. Например, в летучей золе содержание ртути может быть выше или ниже, чем в сырье, которое она заменяет; поэтому может потребоваться тщательный отбор источников золы.

В процессе производства цемента используются традиционные виды топлива, такие как уголь, газ, нефтяной кокс и мазут, а также альтернативные виды топлива, такие как шины и другое топливо, полученное из отходов. Поэтому большую важность для сокращения выбросов ртути с предприятий по производству цементного клинкера имеет выбор топлива, в том числе альтернативного, с низким содержанием ртути и использование системы обеспечения качества, гарантирующей характеристики используемого топлива.

В целом в разрешениях, которые выдаются цементному заводу, указано, какие виды сырья и топлива из отходов могут применяться на этом заводе. Разрешение может также ограничивать содержание ртути в альтернативных сырьевых материалах и видах топлива, а также включать требования о периодическом проведении анализа и соблюдении ограничений в случае перехода на другой вид сырья или топлива. Например, разрешение завода «Семента АБ» в Слите, Швеция, предусматривает предельный уровень менее 2 чнм ртути в определенных видах топлива из отходов, например из пластмасс, шин и отходов нефтепродуктов (Permit Cementa AB, 2007).

В таблице 2 приводятся примеры предельных значений содержания ртути в отходах, используемых на цементных заводах в некоторых странах.

Таблица 2.
Примеры предельных значений содержания ртути в некоторых отходах, используемые на цементных заводах, в мг/кг сухого вещества [чнм] (BREF CLM, 2013)

Тип отходов	**Австрия**	**Германия**	**Швейцария**
Пластмасса	2	1,2	
Бумага	2	1,2	
Отработанные масла, растворители	2	1	
Осадок сточных вод	3		
Горючие отходы в целом	0,5		0,5
Отходы, используемые в качестве сырья			0,5

Реализованные экологические выгоды

Последовательно низкий уровень ртути во входящем материале позволяет добиться низких выбросов ртути. В 2014 году 60 процентов топлива, используемого на «Семента АБ» в Слите, Швеция, составляли альтернативные виды топлива. Благодаря низкому содержанию ртути в известняке и эффективному контролю входящих материалов выбросы ртути составили 0,0014 мг Hg/Nм^3 (среднее значение в течение периода отбора проб, периодические измерения при справочных условиях: 273 K, 101,3 кПа, 10 процентов кислорода и сухой газ). На заводе имеется также мокрый скруббер для фильтрации SO_2, однако его влияние на выбросы ртути не анализировалось.

Применимость

Метод контроля входящих материалов может применяться на всех цементных заводах.

Образец для сравнения

«Семента АБ», Слите, Швеция

3.2 Вторичные меры

3.2.1 Кругооборот пыли

Одним из проверенных способов ограничить накопление ртути в печной пыли является выборочный кругооборот или так называемый «перепуск» печной пыли, насыщенной ртутью.

Насыщенная ртутью печная пыль извлекается из пыли и ртути, циркулирующих в печи (см. рисунок 4). После ее извлечения пыль вновь вводится непосредственно в мельницу тонкого помола (после печи) с клинкером и гипсом.

Кругооборот пыли может выполняться в двух конфигурациях:

1. Кругооборот пыли «с выключенной сырьевой мельницей» (работает только печь) позволяет эффективно удалять ртуть. Собранная из подогревателя пыль имеет относительно высокое содержание ртути, поскольку она не разбавляется внутри сырьевой мельницы.
2. Кругооборот пыли «с включенной сырьевой мельницей» (печь и сырьевая мельница работают в последовательном соединении, так как печные газы высушивают сырьевую смесь внутри сырьевой мельницы) менее эффективен в удалении ртути. Собранная насыщенная ртутью пыль из подогревателя разбавляется внутри сырьевой мельницы. Следует отметить, что этот метод в свою очередь подразделяется на три конфигурации:
    - заводы с вертикальной сырьевой мельницей => все печные газы проходят через сырьевую мельницу => в фильтрационной пыли очень низкое содержание ртути => лучше применять только кругооборот пыли с выключенной сырьевой мельницей; это применимо также к заводам с шаровой мельницей и высоким содержанием влаги в сырье;
    - заводы с шаровой сырьевой мельницей => некоторые печные газы могут обходить сырьевую мельницу => возможно, следует наладить кругооборот определенного объема

байпасной пыли с включенной сырьевой мельницей, если байпасный поток оснащен отдельным пылевым фильтром;

- заводы с перепускным фильтром, расположенным отдельно от фильтра основной печи и сырьевой мельницы. Этот малый перепускной фильтр наполняется газом из подогревателя. Кругооборот пыли из этого фильтра эффективен, пока все остальные газы проходят через сырьевую мельницу.

В пылесборнике при этом значительно повышает температура. Давление пара ртути существенно снижается при снижении температуры (см. рисунок 6.5 в добавлении). Кроме того, на рисунке 5 показано, что с падением температуры увеличивается адсорбция ртути на поверхности пыли. Этот эффект применяется главным образом для фильтрации окисленной ртути и в меньшей степени для удаления элементарной ртути. Для достижения хорошей эффективности кругооборота пыли температура газа должна быть ниже 140°C и предпочтительно на уровне или ниже 120°C. При эксплуатации с включенной сырьевой мельницей температура газа в фильтре обычно составляет от 90 до 120°C. При эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей она обычно составляет 140–170°C и может достигать 200°C. Это означает, что для эффективного кругооборота пыли температура при эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей должна понижаться в колонне охлаждения или путем гашения воздухом до температуры 120-140°C. Снижение температуры ниже 140 °C с применением воды часто приводит к коррозии системы из-за конденсации серной кислоты, кроме случаев наличия очень хорошей изоляции стен пылесборника и воздуховодов. Часто требуется нагрев бункеров пылесборника. По этой причине во избежание коррозии должны быть приняты соответствующие технические меры.

Осажденная пыль может удаляться из системы независимо от типа фильтра. В некоторых случаях при использовании электростатических пылеосадителей (ЭСП), более высокая эффективность была продемонстрирована при удалении только пыли из последнего отсека (которая обычно представляет собой мелкие частицы с более высокой удельной поверхностью). В других случаях таких явлений не наблюдалось. Пыль следует собирать в отдельный силос, чтобы обеспечить гибкие возможности ее дальнейшего использования. На многих цементных заводах пыль используется как минеральная добавка к цементу, применение которой соответствует большинству стандартов производства цемента. Если это не представляется возможным, то пыль может применяться для производства других продуктов, например, некоторых сортов вяжущих веществ, или, если это также невозможно, то она должна направляться на обработку в качестве отходов.

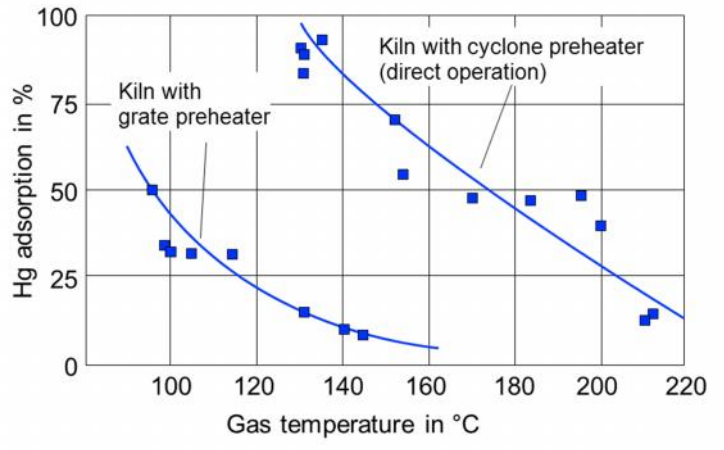


Рисунок 5. Сравнение адсорбции ртути в решетчатом и циклонном подогревателях в зависимости от температуры чистого газа (Kirchartz, 1994)

Hg adsorption in %	Адсорбция Hg в %
Gas temperature in °C	Температура газа в °C
Kiln with grate preheater	Печь с решетчатым подогревателем
Kiln with cyclone preheater (direct operation)	Печь с циклонным подогревателем (прямой режим)

Можно повысить эффективность этой методики путем добавления сорбентов, имеющих поверхность с конкретными химическими свойствами (например, активированного угля или сорбентов на основе кальция), для увеличения степени связывания ртути с твердыми частицами (см. раздел 3.2.2).

Реализованные экологические выгоды

Основной экологической выгодой является сокращение выбросов ртути. Потенциал сокращения может быть значительным и зависит, главным образом, от температуры отходящих газов, уровня кругооборота (удаления) пыли и соотношения прямых и составных операций (см. также рисунок 6.9 в добавлении). Эффективность удаления необходимо определять в течение по меньшей мере несколько дней или недель. Опыт показывает, что применение этого метода позволяет уменьшить выбросы ртути на 10–35 процентов (Oerter/Zunzer, 2012; Schäfer/Hoenig, 2001). Опыт цементных заводов в Германии показывает, что применение этого метода также позволяет уменьшать выбросы других соединений, таких как аммиак.

Межсредовое воздействие

Когда оборотная пыль используется в качестве добавки к цементу, ртуть переходит в конечный продукт. Если пыль распределяется в конечном продукте равномерно, то ее концентрация будет аналогична концентрации в исходном сырье. Следует контролировать содержание ртути в конечном продукте. После гидратации цемента ртуть будет связана с матрицей. Если оборотную пыль нельзя использовать в конечном продукте, то ее необходимо будет утилизировать надлежащим образом.

Применимость

В принципе метод кругооборота пыли может применяться на всех цементных заводах. Его применение наиболее эффективно в отношении печей с подогревателем-прекальцинатором во время эксплуатации всей установки с выключенной сырьевой мельницей или на линиях с выключенной мельницей, в случае, если в сырьевой мельнице используется только часть отходящих газов. В других конфигурациях (например, в длинных сухих печах) эта технология менее эффективна, так как температура отходящих газов обычно превышает 200 °С. Достигаемая эффективность зависит от ряда параметров, включая:

- соотношение окисленной и элементарной ртути в отходящих газах;
- соотношение операций с включенной сырьевой мельницей и выключенной сырьевой мельницей;
- соотношение мощностей сырьевой мельницы и печи;
- достижимая температура отходящих газов при эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей;
- наличие отдельного силоса для удаления пыли;
- возможности использования пыли;
- уровень насыщения системы ртутью (низкий уровень означает, из системы необходимо удалять большее количество пыли или сырья).

Расходы

На заводах, где еще не применяется кругооборот пыли, требуются дополнительные инвестиции в создание систем переноса пыли, силоса для хранения и дозирующего оборудования для цементной мельницы.

Образцы для сравнения

- «Семекс»: Бруксвил, Флорида, Соединенные Штаты.

3.2.2 Кругооборот пыли с подачей сорбента

Сочетание кругооборота пыли с подачей сорбента обеспечивает более высокую эффективность удаления ртути, чем использование одного лишь кругооборота пыли. Сорбенты обычно вводятся во время эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей, с тем чтобы сократить пиковые выбросы в этом режиме работы, а также снизить объем сорбента, необходимого для ограничения выбросов ртути до желаемого уровня. За исключением в очень немногих случаях (с особыми характеристиками вводимых материалов) подача сорбента при эксплуатации с включенной сырьевой мельницей не требуется, поскольку уровень улавливания ртути в сырьевой мельнице достаточен для ограничения выбросов ртути до желаемого уровня.

На рынке имеется несколько типов сорбента, например, углерод, активированный уголь, активированный лигнит (лигнитовый кокс), цеолиты и реагирующие минеральные смеси, содержащие активную глину или соединения кальция.

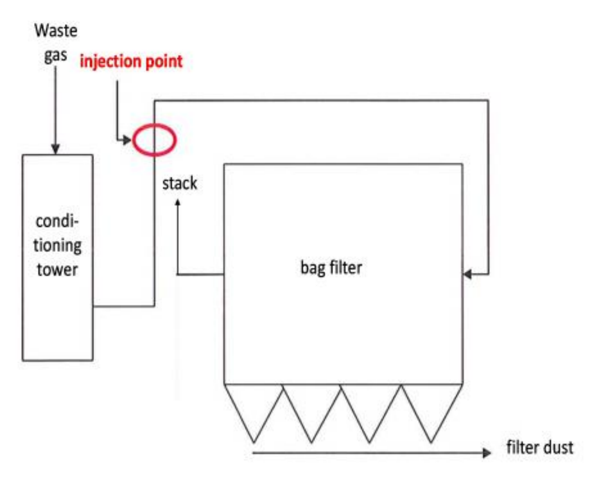


Рисунок 6. Схема вдувания активированного лигнита (лигнитового кокса) в дымовой газ между колонной охлаждения и рукавным фильтром (Lafarge Wössingen, 2015)

Waste gas	Отработанный газ
Injection point	Точка вдувания
Conditioning tower	Колонна увлажнения
Stack	Труба
Bag filter	Рукавный фильтр
Filter dust	Фильтрационная пыль

В целях обеспечения высокой адсорбции температура дымовых газов должна быть минимальной, предпочтительно ниже 130 °C. Вдувание может осуществляться через контейнер типа «биг-бэг», содержащий сорбент и дозатор.

Сокращение выбросов ртути происходит в течение нескольких минут после начала дозировки сорбента (рис. 7).

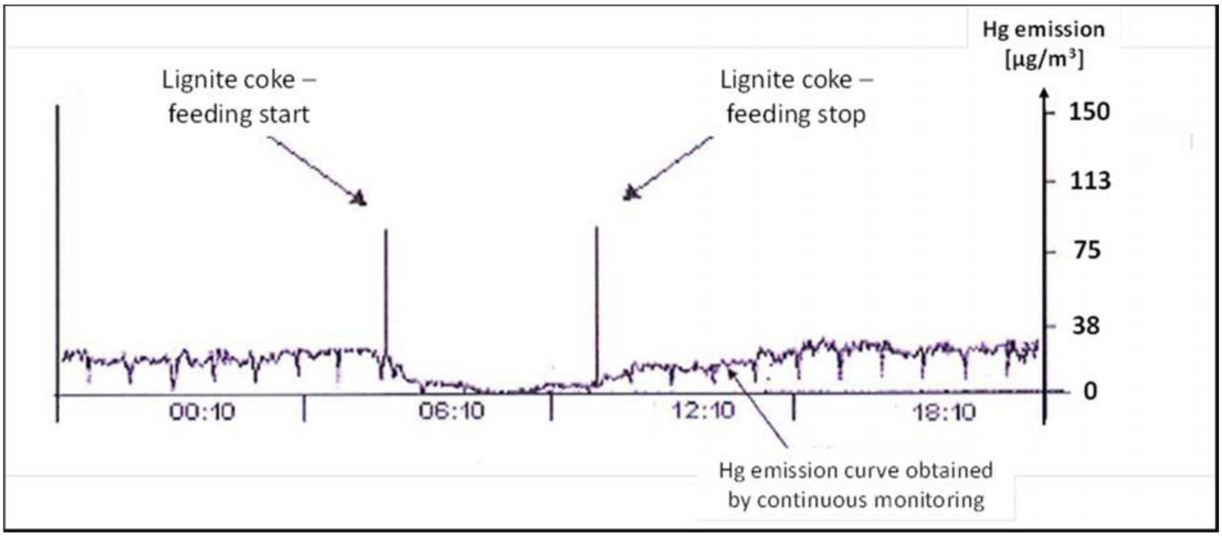


Рисунок 7. Пример сокращения выбросов ртути за счет вдувания лигнитового кокса; показанная кривая выбросов получена путем непрерывного мониторинга ртути в отходящих газах дымовой трубы (на основе Lafarge Wössingen, 2015)

Lignite coke – feeding start	Лигнитовый кокс – начало подачи
Lignite coke – feedig stop	Лигнитовый кокс – конец подачи
Hg emission [µg/m^3]	Выбросы Hg (мкг/м^3)
Hg emission curve obtained by continuous monitoring	Кривая выбросов Hg, зафиксированная в ходе непрерывного мониторинга

Для использования сорбентов необходимо удаление пыли, которая загрязнена нагруженным ртутью сорбентом. Поэтому подача сорбента может рассматриваться как мера повышения эффективности улавливания при кругообороте пыли. Поскольку метод кругооборота пыли применим к окисленной ртути в большей степени, чем к элементарной, адсорбционная емкость может быть дополнительно повышена за счет присадок, таких как бром, сера или более сложные соединения с аналогичными химическими свойствами.

Сорбенты, пропитанные бромом или серой, использовались для повышения эффективности улавливания ртути на нескольких цементных заводах.

Если целью является сокращение пиковых выбросов, то период применения может составлять всего несколько часов в сутки. В этом случае наиболее целесообразно добавление пыли с нагруженным ртутью сорбентом в цементную мельницу. В случае непрерывного вдувания может потребоваться отдельная утилизация пыли с нагруженным ртутью сорбентом, поскольку добавление в цемент большого количества пыли с нагруженным ртутью сорбентом может отрицательно влиять на качество цемента. Если удаляемая пыль используется в цементной мельнице в качестве компонента цемента, то необходим мониторинг возможного воздействия на качество цемента.

Реализованные экологические выгоды

Кругооборот пыли с подачей сорбента позволяет значительно снизить выбросы ртути. Возможно их сокращение на 70-90 процентов (Lafarge Wössingen, 2015). Уровень выбросов зависит от того, какая концентрация является целевым уровнем в данной системе. В Германии на некоторых цементных заводах установлены системы подачи сорбента, поддерживающие выбросы ртути менее 0,03 мг/Nм^3 (ежедневное среднее значение) и 0,05 мг/Nм^3 (получасовое среднее значение) в исходных условиях 273 K, 101,3 кПа, 10 процентов кислорода и сухой газ. На заводе «Лафарге цемент Вёссинген» в Вальцбахтале, Германия, достигается концентрация ртути ниже 28 мкг/Nм^3 (ежедневное среднее значение в исходных условиях 273 K, 101,3 кПа, 10 процентов кислорода и сухой газ).

Межсредовое воздействие

Когда оборотная пыль используется в качестве добавки к цементу, сорбент и ртуть переходят в конечный продукт. Если пыль распределяется в конечном продукте равномерно, то ее концентрация будет аналогична концентрации в исходном сырье. В этом случае следует вести мониторинг содержания ртути в конечном продукте. При этом из этих продуктов не должно быть каких бы то ни было выбросов ртути в воздух. Кроме того, следует отслеживать и контролировать влияние сорбента на качество цемента. Если оборотную пыль нельзя использовать в конечном продукте, то ее необходимо будет утилизировать надлежащим образом.

Применимость

Этот метод применим к новым и существующим установкам. Сообщения о применении сорбентов для сокращения атмосферных выбросов ртути поступали в основном из Соединенных Штатов и Германии.

Кругооборот пыли с подачей сорбента - это более затратный вариант по сравнению с использованием одного лишь кругооборота пыли. Тем не менее поскольку эффективность кругооборота пыли сильно зависит от факторов, относящихся к конкретному предприятию, подача сорбента применяется более широко и позволяет достичь более низкого общего уровня выбросов ртути.

Расходы

Если целью является сокращение пиковых выбросов, а период применения составляет всего несколько часов в сутки, то эксплуатационные расходы невелики. Затраты связаны только с расходами на электроэнергию (вентилятор и дозатор) и потреблением сорбента (приблизительно одна тонна в сутки). Сметные расходы составляют примерно 0,2 евро на тонну клинкера (1 тонна активированного лигнитового кокса, 168 кВт-ч и 2300 тонн клинкера в сутки, цены в Германии в 2015 году). При таких уровнях наиболее целесообразно добавление в цементную мельницу сорбента, содержащегося в фильтрационной пыли. Следовательно, необходимость в дополнительных расходах на удаление отсутствует.

В случае непрерывной подачи, если добавление пыли с нагруженным ртутью сорбентом в цементную мельницу невозможно, необходимо обеспечить ее удаление надлежащим образом.

Инвестиционные расходы на покупку и установку системы подачи сорбента составляют 50 000-100 000 долл. США в зависимости от поставщика и мощности завода.

Образцы для сравнения

- «Лафарге цемент Вёссинген ГмБХ»,Вальцбахталь, Германия (продана ЦРХ в 2015 году)
- «Семекс остцемент ГмБХ», Рюдерсдорф, Германия
- «Хольсим цементверк Бекум-Колленбах», Германия (до «Семекс»)
- «Лихай семент»: Купертино, Калифорния, Соединенные Штаты
- «Лихай семент»: Техачапи, Калифорния, Соединенные Штаты

3.2.3 Подача сорбента с рукавным фильтром тонкой очистки

В соответствии с этим методом сорбент подается после основного устройства контроля твердых частиц, которое сопряжено с фильтром тонкой очистки для удаления нагруженного ртутью сорбента. В зависимости от необходимых характеристик удаления выбросов ртути сорбент может вводиться непрерывно или для снижения пиковых выбросов, что, как правило, происходит во время эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей.

Во избежание смешивания нагруженного ртутью сорбента с пылью из подогревателя сорбент (например, активированный уголь) вводят в дымовой газ после основного устройства пылеподавления, а для улавливания отработанного углерода используется второй рукавный фильтр, известный также как «фильтр тонкой очистки». Второй пылевой фильтр не получил широкого распространения в цементной промышленности, поскольку его установка связана с дополнительными капиталовложениями. На рисунке 8 ниже показаны схема использования подачи сорбента с рукавным фильтром тонкой очистки.

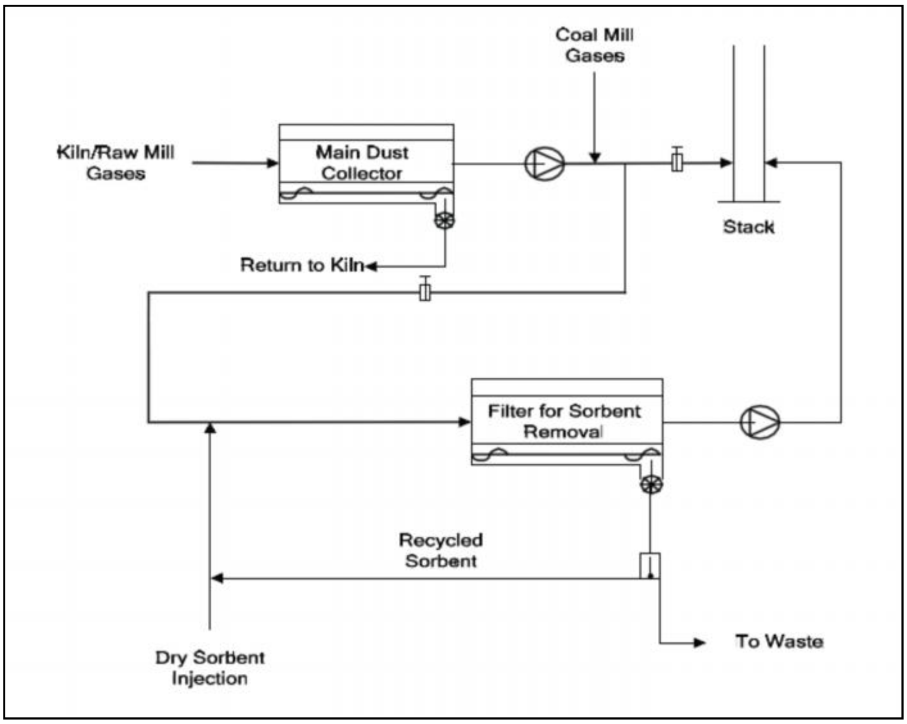


Рисунок 8. Вдувание активированного угля после пылевого фильтра связан с необходимостью установки дополнительного фильтра для удаления сорбента (Paone, 2009, p 55)

Kiln / Raw mill gases	Газы из печи / сырьевой мельницы
Main dust collector	Основной коллектор пыли
Coal mill gases	Газы из угольной мельницы
Return to kiln	Возврат в печь
Stack	Труба
Filter for sorbent removal	Фильтр для удаления сорбента
Recycled sorbent	Рециркулируемый сорбент
Dry sorbent injection	Подача сухого сорбента
To waste	В отходы

Существует ряд переменных факторов, которые влияют на адсорбцию ртути на сорбенты и, следовательно, на эффективность контроля ртути. К их числу относятся (Zheng, 2011):

- специация и концентрация ртути;
- физические и химические свойства сорбента, такие как распределение частиц по размерам, структура и распределение пор и характеристики поверхности;
- температура дымового газа;
- состав дымового газа;
- концентрация сорбента (т.е. активность подачи);
- время контакта ртути с сорбентом;
- достаточность рассеивания сорбента в потоке газа, содержащего ртуть.

Кроме того, тип рукавного фильтра и отношение объемного расхода газа к рабочей поверхности фильтра также влияют на количество адсорбируемой ртути, поэтому рукавный фильтр тонкой очистки должен иметь достаточный размер.

По результатам исследования по оценке основных конструктивных параметров установки полномасштабного контроля выбросов ртути на цементном заводе в Соединенных Штатах определено, что в плане повышения эффективности контроля ртути действие необработанного активированного угля сопоставимо с активированным углем, обработанным галогенами, что позволяет не допускать других потенциальных проблем, связанных с использованием галогенов, например, коррозии (US Cement, 2007). Кроме того, для достижения высоких показателей адсорбции температура отходящих газов должна быть низкой (Renzoni et al, 2010).

Реализованные экологические выгоды

Использование вдувания активированного угля и рукавного фильтра тонкой очистки может обеспечивать удаление 90 процентов ртути (Barnett, 2013).

Межсредовое воздействие

Насыщенная ртутью пыль, образующаяся в ходе этого процесса, должна утилизироваться надлежащим образом.

Применимость

Этот метод может применяться во всех цементных печах. В зависимости от необходимых общих характеристик удаления выбросов ртути сорбент может вводиться непрерывно или для снижения пиковых выбросов, что, как правило, происходит во время эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей.

В Соединенных Штатах на цементном заводе успешно смонтирована и эксплуатируется система вдувания активированного угля, который вводится в дымовой газ после основного пылевого фильтра и рукавного фильтра тонкой очистки в целях контроля выбросов ртути. Печная система на этом заводе оснащена подогревателем и прекальцинатором и включает в себя ротационную печь, колонную подогрева и прекальцинирования, а также соответствующую систему контроля загрязнения воздуха. Завод оснащен линейной сырьевой мельницей, причем газы из печной системы направляются непосредственно в сырьевую мельницу для подачи тепла к сухому сырью. В периоды эксплуатации, когда сырьевая мельница выключена (примерно 15 процентов ежегодного времени эксплуатации), газы направляются в обход сырьевой мельницы и направляются непосредственно в рукавный фильтр. Завод обычно потребляет 1,5 миллиона тонн сырья в год и может производить 1 млн. тонн клинкера в год (US Cement, 2007).

Расходы

Агентство по охране окружающей среды Соединенных Штатов (АООС США) провело анализ затрат на установку системы вдувания активированного угля (ВАУ) для контроля ртути в цементной печи, включая затраты на рукавный фильтр тонкой очистки. Эти затраты рассчитывались на основе расходов, которые первоначально были рассчитаны для котлоагрегатов энергопредприятий. Исходя из показателей расхода дымового газа, взятых в качестве общего коэффициента, затраты на контроль, рассчитанные для энергопредприятий, были масштабированы для расчета аналогичных затрат для портландцементных печей. На основе издержек на установку и эксплуатацию котлоагрегатов и данных о расходе газа по котлам различного размера были получены параметры капитальных и ежегодных расходов (долл. США за тонну клинкера). В Соединенных Штатах сметный общий объем инвестиционных расходов на установку системы подачи сорбента с рукавным фильтром тонкой очистки на новой печи производственной мощностью 1,2 млн. тонн в год составил 3,2 млн. долл. (В долларах США 2005 года). Сметные затраты по годам составили 1,1 млн. долл. в год (US Cement, 2010 Cost).

Согласно данным из BREF CLM, 2013, инвестиционные затраты на пылевой фильтр (рукавный фильтр или ЭСП) составляют от 2,1 млн. евро 6,0 млн. евро для печи мощностью 3000 тонн/сутки.

Образец для сравнения

- «Эш гроув семент»: Дерки, Орегон (США)

3.3 Меры контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей

Устройства контроля загрязнения воздуха, предназначенные для удаления NOx и SOx, обеспечивают совместное улавливание ртути и особенно эффективны при удалении выбросов окисленной ртути.

3.3.1 Мокрый скруббер

Мокрый скруббер - это проверенный метод десульфуризации дымовых газов при производстве клинкера, где необходим контроль выбросов SO_2.

В мокрых скрубберах SO_x поглощается жидкостью или шламом, которые распыляются в оросительной колонне. В качестве абсорбента используется карбонат кальция. Мокрые скрубберные системы обеспечивают наивысшую степень удаления растворимых кислых газов среди всех методов десульфуризации дымовых газов (ДДГ) с низкими избыточными стехиометрическими коэффициентами и низким уровнем образования твердых отходов. Кроме того, мокрые скрубберы также значительно сокращают объем HCl, остаточной пыли, NH_3 и, в меньшей степени, металлов, включая выбросы ртути.

Шлам распыляется в направлении противотока отходящих газов и собирается в рециркуляционном баке в нижней части скруббера, где образующийся сульфит окисляется воздухом до сульфата с формированием дигидрата сульфата кальция. Дигидрат отделяется, после чего в зависимости от физико-химических свойств гипса этот материал может использоваться при помоле цемента, а вода возвращается в скруббер.

Газообразные соединения окисленной ртути растворимы в воде и могут абсорбироваться в водном шламе мокрого скруббера; таким образом, может эффективно удаляться часть паров газообразной окисленной ртути. Однако элементарная газообразная ртуть в воде не растворяется и, следовательно, не абсорбируется в таком шламе. Соотношение окисленной ртути и элементарной ртути может существенно различаться в разных печах и зависит также от условий работы печи: все эти факторы будут влиять на количество ртути, удаляемой в мокрых скрубберах. При мокрой десульфурации гипс образуется в качестве побочного продукта, который в качестве заменителя природного гипса добавляется к клинкеру в мельнице тонкого помола.

Реализованные экологические выгоды

В Соединенных Штатах в пяти цементных печах установлены мокрые скрубберы, работающие с использованием известняка и применяемые для контроля выбросов SO_2; эти устройства обеспечивают также побочное ограничение выбросов ртути в атмосферу. Исходя из данных проверки газа в трубах и данных по указанным пяти мокрым скрубберам был сделан вывод, что побочным преимуществом их использования является контроль (т.е. удаление) 80 процентов от общего объема атмосферных выбросов ртути (Barnett, 2013). Эффективность удаления будет ниже на цементных заводах с высокой концентрацией элементарной ртути в отходящих газах.

Применимость

Мокрые скрубберы обычно используются на цементных заводах с высоким уровнем выбросов SO_2.

Применение этого метода наиболее эффективно на тех цементных заводах, где основная часть ртути выбрасывается в форме оксида. При наличии значительного уровня элементарной ртути мокрые скрубберы неэффективны, кроме случаев, когда используются добавки для окисления ртути.

Межсредовое воздействие

- Ртуть переходит в побочные продукты, такие как гипс.

Межсредовое воздействие (не связанное с ртутью)

- Повышенное энергопотребление
- Повышенное образование отходов от десульфуризации дымовых газов (ДДГ), а также образование дополнительных отходов во время технического обслуживания
- Увеличение выбросов CO_2
- Повышенный расход воды
- Потенциальные выбросы в воду и повышенный риск загрязнения воды
- Увеличение эксплуатационных расходов
- Замена природного гипса

Расходы

Сообщалось, что в 2000 году инвестиционные затраты на монтаж скруббера на заводе «Касл семент» (в том числе на модификации на заводе) составили 7 млн. евро, а эксплуатационные расходы - примерно 0,9 евро на тонну клинкера. В 1998 году на заводе «Семента АБ» в Швеции аналогичные капитальные затраты составили примерно 10 млн. евро, а эксплуатационные расходы - примерно 0,5 евро на тонну клинкера. При начальной концентрации SO_2 до 3000 мг/$Nм^3$ и мощности печи 3000 тонн клинкера в сутки инвестиционные расходы в конце 1990-х годов составляли от 6 до 10 млн. евро, а эксплуатационные расходы - от 0,5 до 1 евро на тонну клинкера. Согласно расчетам на гипотетическом цементном заводе мощностью 1100 тонн в сутки внедрение мокрого скруббера, удаляющего до 75 процентов SO_x, инвестиционные расходы составляют 5,5 млн. евро, переменные эксплуатационные расходы - 0,6 евро на тонну клинкера, а суммарные затраты - 3 евро на тонну клинкера (данные за 2000 год, 10-летний срок службы, процентная ставка 4 процента, включая расходы на электроэнергию, оплату труда и известь). В 2008 году представители европейской цементной промышленности сообщали, что инвестиционные расходы составляют от 6 до 30 млн. евро, а эксплуатационные расходы - от 1 до 2 евро на тонну клинкера (BREF CLM 2013).

В Соединенных Штатах расчетные общие капитальные затраты на установку мокрого скруббера на новой печи мощностью 1,2 млн. тонн в год печи, включая стоимость системы непрерывного мониторинга выбросов (СНМВ), составляет 25,1 млн. долл. США на одну печь (в долларах США 2005 года). Сметные затраты по годам, включая мониторинг, составили 3,6 млн. долл. в год на одну печь (US Cement, 2010 Cost).

Образцы для сравнения

- «Семента АБ», Слите, Швеция
- «Хольсим», Мидлотиан, Техас, Соединенные Штаты
- «Лихай семент», Мейсон-сити, Айова, Соединенные Штаты

3.3.2 Селективное каталитическое восстановление

Селективное каталитическое восстановление (СКВ) позволяет уменьшать выбросы NOx путем подачи NH_3 или мочевины в поток газа с реакцией на поверхности катализатора при температуре около 300–400 ºС. Метод СКВ широко используется для борьбы с выбросами NOx в других отраслях (на угольных электростанциях, на установках для сжигания отходов) и применяется в цементной промышленности с 1990-х годов (CEMBUREAU, 1997; Netherlands, 1997) на шести цементных заводах в разных странах (Германии, Италии и Соединенных Штатах Америки). Катализатор СКВ состоит из керамического материала с нанесенными на него каталитически реактивными соединениями, такими как V_2O_5 или оксиды других металлов. Основная цель метода СКВ заключается в каталитическом восстановлении NO и NO_2, содержащихся в отходящих газах, до азота.

В цементной промышленности в основном применяются две системы: низкопылевая конфигурация между устройствами фильтрации пыли и дымовой трубой и высокопылевая конфигурация между подогревателем и устройствами фильтрации пыли. Системы с низкой запыленностью отходящих газов требуют повторного подогрева отходящих газов после пылеулавливания, что может привести к увеличению энергопотребления и потере давления. Системы с высокой запыленностью не требуют повторного подогрева, поскольку температура отходящих газов на выходе из подогревателя обычно находится в температурном диапазоне, подходящем для СКВ. С другой стороны высокая запыленность газа до прохождения фильтра не является проблемой для низкопылевых систем; таким образом, эти системы обеспечивают гораздо более продолжительную работу катализатора. Кроме того, они устанавливаются при низкой температуре (с меньшим объемным расходом), что позволяет применять меньшее число слоев катализатора.

На основе опыта применения в энергетическом секторе хорошо известно, что (в качестве побочного эффекта) на поверхности катализаторов СКВ до определенной степени окисляется элементарная ртуть. Эта окисленная ртуть в большей степени поддается удалению в установленных на следующих звеньях технологической цепи устройствах контроля загрязнения воздуха, таких как пылевые фильтры. Это означает, что в процессе СКВ элементарная ртуть будет преобразовываться в химические формы, легче поддающиеся улавливанию.

В настоящее время осуществляются обширные исследования по совершенствованию применения технологии СКВ для борьбы с выбросами NOx в цементной промышленности. Исследования на европейских цементных заводах (в Германии, Австрии, Италии) показывают, что при применении метода СКВ для очистки отходящих газов цементных заводов наблюдается окисление элементарной ртути. Удаление ртути возможно лишь тогда, когда система улавливания расположена после катализатора СКВ. Это означает, что удаление будет осуществляться только при наличии высокопыльной системы СКВ, а не низкопыльной системы СКВ на холодной стороне газового тракта.

Реализованные экологические выгоды

Одной из побочных экологических выгод является частичное преобразование элементарной ртути в окисленную форму. Одним из побочных эффектов является более активное улавливание Hg в сочетании с кругооборотом пыли и мокрым скруббером.

Межсредовое воздействие (не связанное с ртутью)

Энергопотребление цементного завода увеличивается на 5-6 кВт/ч на тонну клинкера, что снижает энергетическую эффективность процесса и увеличивает объем косвенных выбросов парниковых газов. Кроме того, образуются дополнительные отходы, содержащие редкие металлы.

Опыт эксплуатации

В настоящее время на цементных заводах в Европе в процессе монтажа находятся четыре системы СКВ, а еще несколько уже эксплуатируются (или демонстрируются) в различных странах мира. Для количественного определения окисляющего действия на ртуть требуются дальнейшие исследования.

Применимость

Побочное окисляющее действие на ртуть может быть обеспечено только на цементных заводах, оснащенных высокопыльной системой СКВ, поскольку она устанавливается до системы сбора пыли. Более активное улавливание Hg может быть достигнуто в сочетании с кругооборотом пыли или мокрым скруббером.

Расходы

По результатам использования метода СКВ затраты составляют 1,25‒2,00 евро на тонну клинкера в зависимости от размера завода и необходимого КПД удаления NOx. С экономической точки зрения главным элеметном метода СКВ являются инвестиционные расходы. Применение катализаторов увеличивает эксплуатационные затраты ввиду более высокого энергопотребления в связи с падением давления и очисткой воздуха для катализатора. Удельные эксплуатационные расходы на СКВ снизились примерно до 1,75-2,0 на тонну клинкера. (BREF CLM, 2013)

Образцы для сравнения

- СКВ для систем с высокой запыленностью: «Швенк цемент КГ», Мергельштеттен, Германия
- «Лафарж», Яффа, Иллинойс, Соединенные Штаты

3.3.3 Фильтр с активированным углем

Загрязнители, такие как SO_2, органические соединения, металлы (включая такие летучие металлы, как ртуть и таллий), NH_3, соединения NH_4, HCl, HF и остаточная пыль (после ЭСП или тканевого фильтра) могут удаляться из отходящих газов путем адсорбции на активированный уголь. Фильтр с активированным углем имеет форму уплотненного слоя с модульными перегородками. Модульная конструкция позволяет адаптировать размеры фильтра к различным объемам расхода газа и печам различной мощности (BREF CLM, 2013).

В принципе адсорбер состоит из нескольких вертикальных фильтрующих слоев, уплотненных лигнитовым коксом. Каждый фильтрующий слой подразделяется на тонкий (0,3 м) и толстый (1,2 м) слой. Отходящий газ из рукавного фильтра прогоняется через адсорбер с лигнитовым коксом с помощью вентилятора. Высота слоя составляет около 20 м. В первом тонком слое отработанный газ предварительно очищается, а во втором толстом слое происходит дальнейшее удаление загрязнителей из отходящего газа. Насыщенный лигнитовый кокс рециркулируется вне системы и заменяется свежим или рециркулированным коксом. Этот обмен происходит на интервальной основе с небольшими перерывами (каждые три часа). Свежий кокс направляется в толстый слой только через распределительные желоба и движется вниз через фильтрующий слой (со скоростью около 0,3 м/сут). В тонких слоях кокс продвигается вниз с примерной скоростью до 1,2 м/сут; поэтому такой тип фильтра называется адсорбером с подвижным слоем. В нижней части толстых слоев фильтра лигнит удаляется и с помощью элеваторов возвращается обратно в тонкие слои. Таким образом, достигается режим противоточной работы. В 2007 году ранее применявшийся ЭСП был заменен специально сконструированным рукавным фильтром в целях снижения содержания пыли до прохождения адсорбера.

Реализованные экологические выгоды

Наиболее важной характеристикой фильтра с активированным углем является эффективное одновременное удаление широкого спектра загрязняющих веществ. Он обеспечивает весьма высокий КПД удаления. Эффективность такого фильтра низка только при удалении некоторых высоколетучих короткоцепных углеводородов (молекулы C1‒C4); кроме того, не полностью удаляется бензол. При этом все другие органические загрязнители, в том числе стойкие органические загрязнители (СОЗ), а также летучие тяжелые металлы, особенно ртуть и таллий, адсорбируются с КПД более 90 процентов. Кроме того, более чем на 90 процентов снижается содержание диоксида серы (Schoenberger, 2009).

Межсредовое воздействие

Отходы, например, использованный активированный уголь с ртутью и другими загрязнителями, такими как полихлорированные дибензо-(п)-диоксины и фураны (ПХДД/Ф) требуют надлежащей утилизации.

Межсредовое воздействие (не связанное с ртутью)

Увеличение энергопотребления из-за перепада давления в адсорбере является наиболее важным межсредовым эффектом.

Применимость

Единственный фильтр с активированным углем, применяемый в цементной промышленности, установлен на цементном заводе в Зиггентале, Швейцария. Зиггентальская печь представляет собой четырехступенчатую циклонную печь мощностью 2000 тонн клинкера в сутки. Измерения свидетельствуют о высокой эффективности удаления SO_2, металлов и ПХДД/Ф. Во время 100-суточных испытаний концентрация SO_2 на входе в фильтр составляла от 50 до 600 мг/Nм^3, тогда как концентрация на выходе всегда была значительно ниже 50 мг/Nм^3. Концентрация пыли уменьшилась с 30 мг/Nм^3 до уровня значительно ниже 10 мг/Nм^3 (BREF CLM, 2013). Фильтр с активированным углем может устанавливаться во всех сухих печах. В таких процессах мониторинг и контроль температуры и CO особенно важны для предотвращения возгорания в коксовом фильтре (BREF CLM, 2013).

Расходы

В Зиггентале также используется процесс селективного некаталитического восстановления (СНКВ): в 1999 году власти Цюриха выделили средства на покрытие примерно 30 процентов суммарных инвестиционных затрат, составивших приблизительно 15 млн. евро. Эти капиталовложения были сделаны для того, чтобы на цементном заводе в качестве топлива можно было использовать обработанный осадок сточных вод. Эксплуатационные расходы со временем могут увеличиваться (BREF CLM, 2013).

Образцы для сравнения

Единственным образцом для сравнения в цементной промышленности является фильтр с активированным углем (адсорбер с подвижным слоем лигнитового кокса) на цементном заводе «Хольсим» в Зиггентале, Швейцария. Адсорберы с подвижным слоем лигнитового кокса также применялись и в других секторах, особенно в секторе сжигания отходов.

4. Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности

Выбросы ртути могут быть уменьшены за счет применения первичных мер, таких как контроль количества ртути в поступающем в печь материале, и вторичных мер, таких как кругооборот пыли и подача сорбента. Возможно также побочное удаление ртути при применении методов контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей, например, мокрых скрубберов, селективного каталитического восстановления и фильтров с активированным углем.

Сообщаемые данные о выбросах ртути демонстрируют, что на большинстве цементных заводов во всем мире выбросы ртути составляют менее 0,03 мг/Nм^3. В докладе о ртути в цементной промышленности (Renzoni et al., 2010) было установлено, что многие показатели находятся на уровне ниже 0,001 мг ртути/Nм^3 (т.е. ниже предела обнаружения), и лишь небольшое количество показателей превышает 0,05 мг ртути/Nм^3.

Ориентировочный уровень эффективности контроля выбросов ртути в воздух, определяемый наилучшими имеющимися методами и наилучшими видами природоохранной деятельности (НИМ/НПД) для новых и существующих предприятий по производству цементного клинкера, составляет менее 0,03 мг Hg/Nм^3 в среднем в сутки или в среднем в течение периода отбора проб в исходных условиях 273 K, 101,3 кПа, 10 процентов кислорода и сухой газ.

Этого ориентировочного уровня обычно можно достичь за счет использования методов, описанных в настоящем руководящем документе. Тем не менее, существуют конкретные факторы, которые не позволяют добиться этого уровня выбросов на том или ином заводе, например:

- высокое содержание ртути в местных залежах известняка;
- конструкция, режим и условия эксплуатации завода;
- время отбора проб при мониторинге выбросов ртути в атмосферу.

4.1 Первичные меры

Одним из эффективных способов сокращения и ограничения выбросов ртути является тщательный отбор и контроль сырья и топлива, вводимых в печь. Для уменьшения количества ртути, поступающего в печь, могут быть приняты следующие меры:

- применение требований о предельном содержании ртути в сырье и топливе;
- применение системы обеспечения качества вводимых материалов, особенно сырья и топлива из отходов, в целях контроля содержания ртути в подаваемых материалах;
- применение материалов с низким содержанием ртути, когда это возможно, и недопущение использования отходов с высоким содержанием ртути.
- По возможности селективная добыча, если концентрация ртути в карьере варьируется;
- Выбор места для новых установок с учетом содержания ртути в известняковом карьере.

4.2 Вторичные меры

Имеется ряд вторичных мер, которые следует учитывать по мере необходимости.

Можно уменьшить выбросы ртути в воздух за счет кругооборота пыли и сбора пыли вместо ее возврата в сырье. Одним из путей дальнейшего повышения эффективности кругооборота пыли является понижение температуры отходящих газов после колонны охлаждения до уровня ниже 140 °C в целях более полного осаждения ртути и ее соединений во время фильтрации пыли. Собранную пыль можно использовать в цементной мельнице тонкого помола или применять для производства другой продукции. Если это не возможно, то ее необходимо обрабатывать в качестве отходов и утилизировать надлежащим образом.

Сочетание кругооборота пыли с подачей сорбента обеспечивает более высокую эффективность удаления ртути, чем использование одного лишь кругооборота пыли. Сорбенты обычно вводятся во время эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей, с тем чтобы сократить пиковые выбросы в этом режиме работы. Кругооборот пыли с подачей сорбента позволяет значительно снизить выбросы ртути на 70-90 процентов. Уровень выбросов зависит от того, какая концентрация является целевым уровнем в данной системе.

При применении подачи сорбента вместе с фильтром тонкой очистки сорбент вводят в дымовой газ после основного устройства пылеподавления, а для улавливания отработанного сорбента используется второй рукавный фильтр, известный также как «фильтр тонкой очистки». В зависимости от необходимых общих характеристик удаления выбросов ртути сорбент может вводиться непрерывно или для снижения пиковых выбросов, что, как правило, происходит во время эксплуатации с выключенной сырьевой мельницей. Использование вдувания активированного угля и рукавного фильтра тонкой очистки может обеспечивать удаление 90 процентов ртути. При применении этих технологий следует учитывать, что КПД кругооборота пыли в производстве цемента может носить ограниченный характер и что могут образовываться дополнительные отходы.

Добавки, такие как бром, которые увеличивают окисление ртути, могут также повышать эффективность удаления ртути при подаче сорбента.

4.3 Меры контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей

Устройства контроля загрязнения воздуха, предназначенные для удаления оксидов серы и оксидов азота, также обеспечивают совместное улавливание ртути.

Мокрый скруббер - это проверенный метод десульфуризации дымовых газов при производстве цемента. Газообразные соединения окисленной ртути растворимы в воде и могут абсорбироваться в водном шламе мокрого скруббера; таким образом, может эффективно удаляться значительная часть паров газообразной окисленной ртути. Однако элементарная газообразная ртуть в воде не растворяется и, следовательно, не абсорбируется в таком шламе, если не используются присадки для окисления ртути.

Технология СКВ позволяет каталитическим способом восстанавливать NO и NO_2 в отходящих газах до N_2 и в качестве побочного эффекта до определенной степени окислять элементарную ртуть. Эта окисленная ртуть может более эффективно удаляться из газового потока при наличии последующих пылевых фильтров или мокрых скрубберов. Этот побочный эффект может использоваться при высокопыльной СКВ, но не при низкопыльной СКВ (на холодной стороне).

Загрязнители, такие как SO_2, органические соединения, металлы (включая такие летучие металлы, как ртуть и таллий), NH_3, соединения NH_4, HCl, HF и остаточная пыль (после ЭСП или тканевого фильтра) могут удаляться из отходящих газов путем адсорбции на активированный уголь. Фильтр с активированным углем имеет форму уплотненного слоя с модульными перегородками. Модульная конструкция позволяет адаптировать размеры фильтра к различным объемам расхода газа и печам различной мощности.

При применении этих методов следует учитывать межсредовые эффекты, такие как перенос потоков ртути в продукты, например, гипс из мокрых скрубберов, или образование дополнительных отходов, например, отработанного активированного угля, требующего надлежащей утилизации.

5. Мониторинг

5.1 Введение

В главе руководства по НИМ/НПД, посвященной мониторингу, описаны общие и сквозные аспекты испытаний, мониторинга и представления информации. В настоящем разделе будут рассматриваться конкретные аспекты процессов производства цемента.

Цель схемы представления информации о выбросах сильно влияет на выбор типа мониторинга в рамках определенной установки. Соответственно, испытания и мониторинг предусматривают метод баланса материала (на основе отбора проб и анализа подаваемых материалов) и измерения выбросов (выхода) в дымовой трубе.

Предельные значения выбросов ртути в процессе производства цемента могут устанавливаться в качестве среднего показателя для определенного периода времени (например, 8 часов, 12 часов, 24 часа, 30 суток) либо могут устанавливаться для короткого периода времени (например, 30 минут) в целях недопущения высоких пиковых уровней. Предельные значения выбросов могут устанавливаться также исходя из соотношения количества ртути и объема производства клинкера (например, мг на тонну производимого клинкера) (как в Соединенных Штатах), либо исходя из концентрации (X мкг/Nм^3 при Y процента O_2на сухой основе) в дымовой трубе (как в Европе). В некоторых случаях имеются также ограничения на количество ртути в сырье и топливе, главным образом при наличии альтернатив. Проверка и мониторинг атмосферных выбросов ртути в процессе производства цемента должны проводиться с учетом всех условий, заданных для конкретного случая проверки или мониторинга на объекте.

5.2 Точки отбора проб ртути в процессе производства цемента

С учетом поступления и выхода ртути в процессе производства цементного клинкера, которые описаны ранее в этом документе, основными точками отбора проб ртути в процессе производства цемента будут:

- подход на основе баланса материала - необработанные сырьевые материалы, топливо и пыль собираются и удаляются из системы;
- для измерения выбросов - выбросы из дымовой трубы.

Измерение выбросов имеет большое значение для сравнения с предельными значениями выбросов (если такие значения установлены). Рисунок 1 главы 1 иллюстрирует схему основных входящих и исходящих факторов производства на цементном заводе, которые являются потенциальными точками мониторинга ртути.

5.3 Химические формы ртути в процессе производства цемента

При применении метода баланса материала химическое связывание ртути в твердых материалах не имеет большой важности ввиду низкого риска утраты части ртути во время отбора проб и анализа. Тем не менее, следует проявлять осторожность во время хранения и обработки проб, содержащих ртуть, поскольку некоторые из них могут быть испорчены вследствие адсорбции на контейнеры или нагрева образца во время обработки (например, дробления).

Что касается измерения в трубе, то ртуть может присутствовать в виде элементарной ртути или в окисленной форме ((Hg(I) или Hg(II)) либо в форме пара (см. добавление). Она также может присутствовать в виде ртути, адсорбированной на частицы. При отборе проб и анализе должен учитываться суммарный объем ртути. Поскольку процедуры анализа и обнаружения позволяют рассматривать только элементарную ртуть, окисленная Hg должна быть преобразована в элементарную форму. Предполагается, что к числу окисленных соединений ртути, образующихся в цементной печи, принадлежат, в частности, $HgCl_2$, HgO, $HgBr_2$, HgI_2, HgS и $HgSO_4$. Если методы дискретной выборки (точечный отбор проб) позволяют учитывать паровую и твердую фазы, то системы непрерывного мониторинга позволяют измерять только паровую фазу, поскольку для защиты таких систем используется фильтр твердых частиц. Такие системы могут обеспечивать достаточную точность для измерения газообразной ртути при применении эффективных механизмов удаления пыли, поскольку содержание связанной с частицами ртути очень невелико при низкой концентрации пыли.

5.4 Методы отбора проб и измерения ртути в процессе производства цемента

Методы отбора проб и измерения ртути в процессе производства цемента для подведения баланса материала, взятия твердых проб и анализа необработанных сырьевых материалов и топлива включают удаление фильтрационной пыли, а для измерения выбросов - точечный отбор проб, интервальный и непрерывный мониторинг в дымовой трубе, контроль процесса и отслеживание температуры газа в пылевом фильтре.

5.4.1 Баланс материалов (косвенный метод)

Основными путями выделения ртути из цементной печи являются выбросы через дымовую трубу и с пылью из цементной печи, если она удаляется из печной системы.

Система массового баланса ртути, возможно, позволяет оценивать объем выбросов более эффективно по сравнению с точечными измерениями выбросов. Изменения уровня содержания ртути в топливе и сырье, а также репрезентативность проб будет влиять на результаты точечного отбора проб.

При применении метода материального баланса отбор проб сырья, топлива и собираемой пыли в обязательном порядке приводит к накоплению репрезентативной выборки. В случае совместного сжигания отходов их состав может быть более изменчивым, поэтому необходимо приложить дополнительные усилия к тому, чтобы получить репрезентативную выборку.

Для отбора проб материалов, поступающих в процесс производства цемента, могут применяться стандарты Американского общества специалистов по испытаниям материалов (АОИМ) и европейские стандарты отбора проб и первоначальной подготовки твердых образцов для анализа, разработанные для отбора проб угля (стандарты АОИМ D2234[45] и D2013[46], а также стандарт EN 932-1[47]).

Отбор проб должен выполняться на периодической основе и может предусматривать применение усредненных проб в конце определенного периода времени. Например, пробы сырья, топлива и собранной пыли могут отбираться ежедневно или еженедельно, в зависимости от изменяемости содержания ртути. При еженедельном отборе проб компонентов сырья и топлива на основе еженедельных проб будет подготавливаться месячная усредненная проба. Каждая месячная усредненная проба должна быть проанализирована для определения репрезентативной концентрации ртути за определенный месяц.

Для определения концентрации ртути могут использоваться аналитические методы АООС или АОИМ, такие как EPA 1631[48] или 7471b[49]. Химический анализ выполняется методом атомно-абсорбционной спектроскопии с холодным паром (ААС-ХП), либо атомно-флуоресцентной спектроскопии с холодным паром (АФС-ХП), либо масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Ежемесячная величина поступления (масса входящей ртути в месяц) - это показатель концентрации ртути в ежемесячных пробах и соответствующей массы компонентов сырья и топлива, поступающих в процесс. Величина поступления ртути за 12 месяцев подряд (масса входящей ртути в год) представляет собой сумму 12 ежемесячных отдельных показателей.

Преимущества[50]. Низкая годовая стоимость по сравнению с непрерывными и интервальными методами (при ежемесячном отборе проб и одной неделе в месяц на усредненную выборку); средняя репрезентативность в отношении долгосрочных усредненных выбросов; средняя точность; результаты в основном относятся к суммарному содержанию ртути;

Недостатки. Низкая точность при низком уровне выбросов; метод не может использоваться для демонстрации соблюдения пределов выбросов в зависимости от того, каким образом установлены предельные значения выбросов.

5.4.2 Ручные методы точечного измерения ртути пятно (импинжерные методы)

Ручные методы отбора проб в трубе и их анализа применительно к производству цемента играют важную роль в проверке соблюдения в развивающихся странах, и часто используются для этой цели. В некоторых развитых странах (Германия, Соединенные Штаты) происходит изменение правил: вместо точечного отбора проб в трубе вводятся требования о непрерывном отборе проб и анализе (с использованием анализатора или CHMB с сорбционной ловушкой), которые обеспечивают более точную характеристику выбросов. Измерение выбросов ртути ручными методами может проводиться в рамках ежегодной кампании по измерению выбросов других загрязнителей в процессе производства цемента.

Стандарты точечного измерения ртути в основном разработаны в Европе и Соединенных Штатах. В Японии также имеются собственные стандарты. Они могут различаться тем, какие формы ртути подвергаются измерению. Обычные методы отбора и измерения ртути в выбросах из труб в Европе (методы EN) и в

---

[45] ASTM Method D2234: Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal.

[46] ASTM Method D2013: Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis.

[47] European Standard EN 932-1: Tests for general properties of aggregates. Methods for sampling.

[48] US.EPA Method 1631: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Revision E, August 2012.

[49] US.EPA Method 7471b: Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique). Revision 2. February 2007.

[50] Преимущества и недостатки всех методов, которые могут применяться в отношении угольных электростанций, описаны главным образом на основе работы E. Mazzi, Glesmann, S., Bell, A (2006). Canada Wide Standards Mercury Measurements methodologies for coal-fired power plants. EPRI-EPA-DOE-AW&MA Power Plant Air Pollutant Control “MEGA” Symposium, 28–31 August 2006, Baltimore, Maryland, United States. http://www.ires.ubc.ca/files/2010/05/MazziMegapaper152006final.pdf.

Соединенных Штатах (методы АООС США и АОИМ), которые могут использоваться для цементных заводов, представлены и кратко описаны в главе о мониторинге руководящего документа по НИМ/НПД.

Для печей с линейными сырьевыми мельницами одним из ключевых вопросов, относящимся к любому типу отбора проб из трубы, является значительная изменчивость выбросов ртути в зависимости от режима работы сырьевой мельницы. Для количественного определения выбросов в долгосрочной перспективе необходимы испытания с включенной сырьевой мельницей и выключенной сырьевой мельницей.

Преимущества. Низкие ежегодные затраты по сравнению с методом массового баланса, непрерывным и интервальным методами; обычно ртуть анализируется в рамках более крупной кампании по измерению нескольких загрязнителей, что позволяет сократить расходы; точечные измерения используются во всем мире; средняя и высокая надежность и точность при низком уровне выбросов; возможно определение специации ртути.

Недостатки. Поскольку результаты относятся лишь к короткому периоду времени, этот метод не дает четкой картины выбросов за более продолжительные периоды; низкая точность при определении долгосрочной репрезентативности средних результатов; метод не может использоваться для демонстрации соблюдения предельных значений выбросов в зависимости от того, каким образом установлены предельные значения выбросов.

5.4.3 Долгосрочные замеры

5.4.3.1 Системы мониторинга на основе сорбционной ловушки

Интервальный метод предусматривает использование сорбента для улавливания выбросов Hg в целях дальнейшего анализа посредством АФС-ХП. Он позволяет точно охарактеризовать выбросы с цементных заводов и может быть менее дорогостоящим и более простым во внедрении и осуществлении, чем СНМВ. Эталонные методы описаны в главе о мониторинге руководящего документа по НИМ/НПД.

В Соединенных Штатах системы мониторинга на основе сорбционной ловушки одобрены для мониторинга выбросов ртути на цементных заводах. Системы на основе сорбционной ловушки не утверждены для мониторинга выбросов ртути в Европейском союзе вследствие определения предельных значений выбросов как средних значений за сутки, а на уровне некоторых стран предельные значения охватывают даже менее продолжительные периоды времени. Как и в случае Соединенных Штатов, предельное значение выбросов определяется как (скользящее) 30-суточное среднее, и такой метод измерения является приемлемым и получил широкое распространение.

Преимущества. Средние ежегодные затраты по сравнению с другими перечисленными методами; высокая точность при низком уровне ртути; уровень репрезентативности в отношении долгосрочных средних показателей выбросов от среднего до высокого; высокая точность.

Недостатки. Возможное засорение сорбционных ловушек из-за возможных высоких выбросов ртути, например, при выключенной мельнице; метод не может использоваться для демонстрации соблюдения предельных значений выбросов в зависимости от того, каким образом устанавливаются предельные значения выбросов; метод не позволяет непрерывно получать данные о ртути, которые могут использоваться для наиболее эффективной эксплуатации устройств контроля ртути.

5.4.4 Системы непрерывного мониторинга выбросов ртути

Непрерывный мониторинг выбросов является важным инструментом для получения информации о временных и эксплуатационных изменениях выбросов ртути из стационарных источников и об управлении устройств для борьбы с выбросами ртути. В Европе на цементных заводах, работающих на альтернативных видах топлива, системы непрерывного мониторинга выбросов ртути (СНМВ ртути) обязательны в некоторых странах (например, в Австрии и Германии).

В Германии цементные печи, работающие на альтернативных видах топлива, должны оснащаться СНМВ ртути с 2000 года. СНМВ ртути первого поколения были разработаны в 1990-х годах и прошли испытания на пригодность в период с 1994 года по 2001 год. Опыт показал, что несмотря на успешное завершение проверки пригодности, на практике возникают трудности в плане стабильного долгосрочного функционирования СНМВ. Со временем инструменты были изменены и усовершенствованы на основе опыта, накопленного с их использованием.

В 2013 году Соединенные Штаты утвердили окончательное правило установления национальных норм выбросов опасных загрязнителей воздуха для предприятий по производству портландцемента, включая конкретные предельные значения выбросов ртути. Согласно этому правилу цементные заводы, в отношении которых применяются ограничения на выбросы ртути, должны соблюдать стандарты путем мониторинга с использованием СНМВ ртути или систем на основе сорбционной ловушки.

Преимущества. Надежность при низких уровнях от средней до высокой; высокая репрезентативность долгосрочных средних значений; точность от средней до высокой; метод обеспечивает непрерывное поступление данных, которые могут использоваться для наиболее эффективного управления устройств контроля ртути.

Недостатки. Более высокие ежегодные затраты по сравнению с другими методами; для периодических процедур обеспечения качества, калибровки и обслуживания требуется опытный персонал; необходима калибровка в режимах как с выключенной, так и с включенной сырьевой мельницей, поскольку уровни ртути обычно выходят за пределы калибровки, установленные в период выключения сырьевой мельницы.

6. Добавление

6.1 Поведение ртути на заводах по производству клинкера

Поскольку температура является наиболее важным параметром для определения поведения ртути и ее соединений в при производстве клинкера, характеристики различных видов ртути и условия реакции будут разъясняться после ознакомления с температурным профилем (см. рис. 6.1), начиная с «горячей стороны» у основной горелки ротационной печи и заканчивая выбросами из пылевого фильтра и трубы.

Кроме того, на рисунке 6.1 приводится температурный профиль и неполный обзор веществ, которые могут участвовать в реакциях, и продуктов соответствующих реакций. Следует отметить, что в принципе существует три класса видов ртути: элементарная ртуть (Hg^0), закисная ртуть (Hg^+) и окисная ртуть $(Hg)^{2+}$.

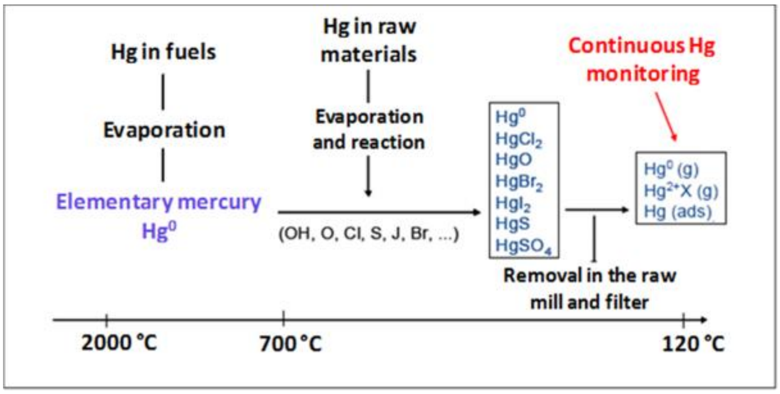


Рисунок 6.1. Возможные реакции преобразования ртути в процессе производства клинкера (Renzoni et al., 2010; Oerter/Zunzer, 2011; ECRA, 2013)

Hg in fuels	Hg в топливе
Evaporation	Испарение
Elemental mercury Hg^0	Элементарная ртуть Hg^0
Hg in raw materials	Hg в сырье
Evaporation and reaction	Испарение и реакция
Continuous Hg monitoring	Непрерывный мониторинг Hg
Removal in the raw mill and filter	Удаление в сырьевой мельнице и фильтре

Наибольшее значение имеют три возможные точки ввода ртути (основная горелка, камера вторичного сгорания и прекальцинатор, а также сырьевая мука), которые будут рассматриваться далее.

Основная горелка и ротационная печь

Термодинамические равновесные расчеты показывают, что при температуре выше 700°C–800°C в газовой фазе присутствует только элементарная ртуть (Martel, 2000; Schreiber et al., 2005; Krabbe, 2010). Это имеет большое значение для основной горелки и печи с температурой газов до 2000 °C (см. рисунок 3). Таким образом, все соединения ртути, поступающие в систему через основную горелку, будут преобразованы в элементарную ртуть и, покинув печь, перейдут в подогреватель. Как уже указывалось ранее, в состав клинкера ртуть практически не поступает.

Подогреватель

В подогревателе складываются сложные условия реакции, а температуры газовой фазы составляют около 900°C-1000°C на входе в печь и 270°C–450°C после подогревателя. В случае перепуска хлора часть элементарной ртути может быть извлечена, частично она будет адсорбирована на фильтрационную пыль, а частично выделится в воздух. В подогревателе элементарная ртуть из печи может частично преобразоваться в другие виды ртути.

Ввод ртути через основную горелку описан выше. Следующей точкой ввода является вторичное сгорание, которое может происходить при подаче топлива (обычного или из отходов) на вход в печь или прекальцинатор (см. рисунок 3). При температуре выше 700°C-800°C ртуть, присутствующая в топливе, преобразуется в элементарную ртуть, которая, как описано выше, может преобразоваться в подогревателе в другие виды ртути.

На заводах по производству клинкера основными видами ртути являются элементарная ртуть, дихлорид ($HgCl_2$) ртути и окись ртути (HgO); другие виды ртути имеют меньшее значение (ECRA 2013). Все эти три вида обладают высокой летучестью. Оксид ртути разлагается при температуре выше 400 °C.

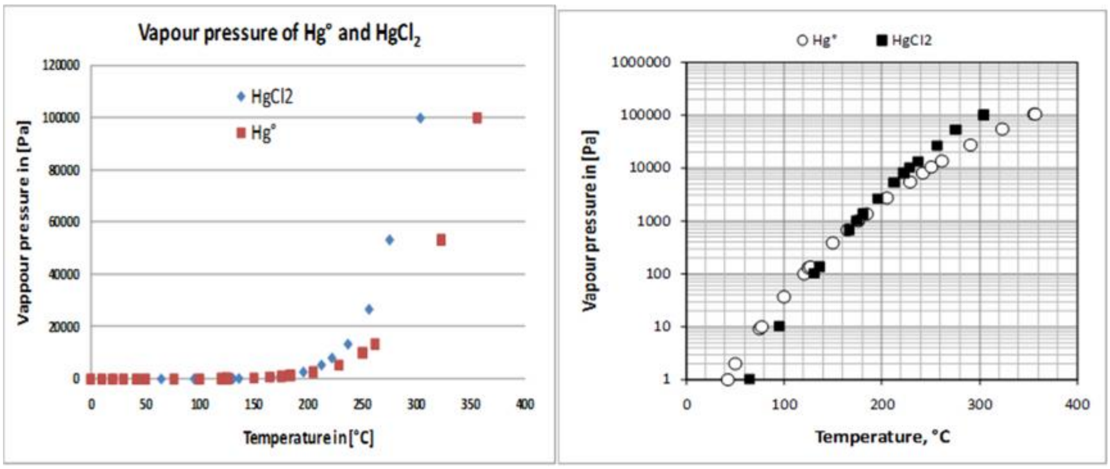


Рисунок 6.2. Зависимость давления паров Hg° и HgCl $_2$ от температуры (левый график с линейной шкалой и правый график с логарифмической шкалой) (Holleman-Wiberg, 1985; CRC Handbook, 1976; CRC Handbook, 1995; CRC Handbook, 2012)

Vapour pressure in [Pa]	Давление пара (Па)
Temperature in [°C]	Температура (°C)
Vapour pressure of Hg^0 and $HgCl_2$	Давление пара Hg^0 и $HgCl_2$
Vapour pressure in [Pa]	Давление пара (Па)
Temperature, °C	Температура (°C)

Давление паров элементарной ртути и хлорида ртути экспоненциально увеличивается при повышении температуры. Это показано на рисунке 6.2, на котором можно увидеть соответствующие кривые на линейной и логарифмической шкале.

Числовые показатели иллюстрируют неустойчивость этих видов ртути. Следовательно, они испаряются в подогревателе и остаются в газовой фазе. Эти физико-химические свойства подтверждаются испытаниями на испарение сырьевой смеси, которая представляет собой третью точку ввода. Испытания показывают, что сырьевая мука содержит различные виды ртути, которые испаряются при температуре от 180°C до 500°C. Левый график на рисунке 6.3 демонстрирует кривые испарения ртути из четырех различных видов сырьевой муки.

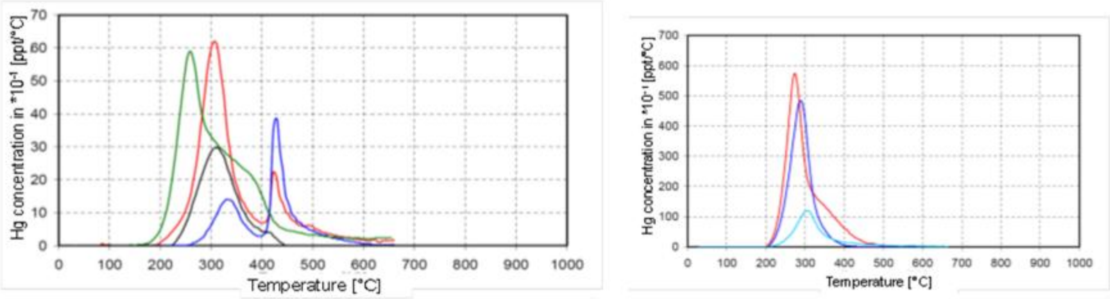


Рисунок 6.3. Кривые улетучивания Hg из 4 видов сырьевой муки (левый график) и 3 видов фильтрационной пыли (правый график) (AiF, 2008)

Hg concentration in $*10^{-1}$ [ppt/°C]	Концентрация Hg в $*10^{-1}$ [чнт/°C]
Temperature [°C]	Температура (°C)

Если сравнить графики, то кривые улетучивания из фильтрационной пыли имеют более узкую форму (180°C-400°C), что указывает на адсорбцию элементарной ртути, хлорида ртути и оксида ртути на поверхности частиц пыли (правый график на рисунке 6.3).

Вышеупомянутый температурный диапазон улетучивания видов ртути означает, что бóльшая часть ртути, присутствующей в сырьевой муки улетучивается уже в первых двух циклонах подогревателя (AiF, 2008; Paone, 2008; RENZONI et al., 2010). В силу кинетических свойств реакции улетучивание в подогревателе не может быть 100-процентным, однако оно приближается к этому уровню и полностью завершается в печи.

Уже указывалось, что ртуть обогащается между подогревателем и пылевым фильтром из-за формирования вышеупомянутого внешнего цикла. Снижение температуры газа и адсорбции означает, что ртуть удаляется в определенной степени (главным образом, в зависимости от температуры газа) с фильтрационной пылью, которая перерабатывается в сырьевой муке и подается в подогреватель, где ртуть улетучивается вновь. Таким образом, формируется внешний цикл ртути, как показано на рисунке 6.4, где рассматриваются варианты рециркуляции фильтрационной пыли и ее удаления.

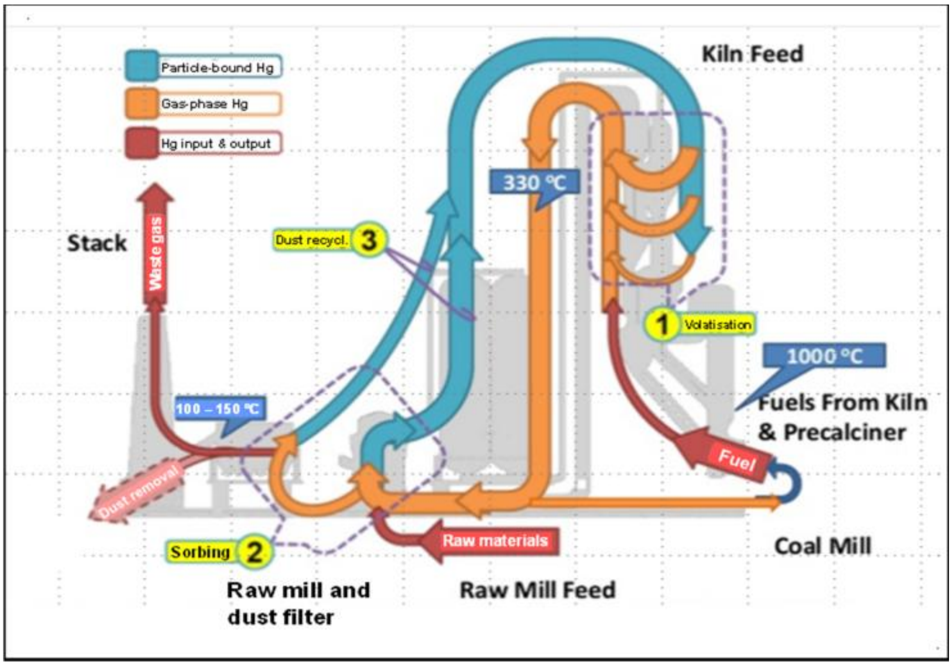


Рисунок 6.4. Внешний цикл ртути на заводе по производству клинкера с учетом рециркуляции фильтрационной пыли и ее удаления, на основе (Sikkema et al., 2011)

Particle-bound Hg	Hg, связанная с частицами
Gas-phase Hg	Hg в газовой фазе
Hg input & output	Ввод и вывод Hg
Volatilisation	Улетучивание
Sorbing	Сорбция
Gas recycl.	Рециркуляция газа
Stack	Труба
Kiln feed	Обжигаемый материал
Raw mill and dust filter	Сырьевая мельница и пылевой фильтр
Raw mill feed	Материал, подаваемый в сырьевую мельницу
Fuels from kiln & precalciner	Топливо из печи и прекальцинатора
Coal mill	Угольная мельница

Газ, покидающий подогреватель, обычно содержит 5-10 процентов клинкерной пыли, т.е. 50–100 г пыли на кг клинкера. На современных заводах устанавливаются более производительные верхние циклоны. В этих случаях содержание клинкерной пыли - менее 5 процентов. Тем не менее, непосредственно после подогревателя большинство видов ртути по-прежнему почти полностью находятся в газовой фазе, а не связываются с частицами. Тепло отходящих газов далее рекуперируется за счет теплообмена, проходя через сырьевую мельницу для сушки сырьевой муки. Почти во всех современных системах с роликовыми мельницами нет системы кондиционирования газа до сырьевой мельницы; кроме того, в сырьевой мельнице используется разбрызгивание воды для контроля температуры на выходе. В системах с шаровыми мельницами разбрызгивание воды иногда используется для контроля температуры на выходе мельницы, но чаще всего количество горячего газа, поступившего в сырьевую мельницу корректируется в целях контроля температуры на выходе, а остаток газа пропускается вокруг мельницы, часто проходит через колонну охлаждения (либо комбинируется с газом, отходящим из мельницы перед тем, как пойти в фильтр). Впрыск воды в башне охлаждения всегда используется напрямую (эксплуатация с выключенной сырьевой мельницей).

Охлаждение в сырьевой мельнице или колонне охлаждения приводит к первому серьезному переходу ртути из газовой фазы в частицы пыли. Из колонны охлаждения также поступает небольшое количество пыли.

В сырой мельнице происходит теплообмен газа и, таким образом, производится дальнейшее охлаждение газа. Было продемонстрировано, что при температуре в диапазоне от 0°C–400°C давление пара увеличивается экспоненциально. Это также верно для температурного диапазона, в котором эксплуатируются пылевые фильтры: примерно 90°C-190°C (рисунок 6.5).

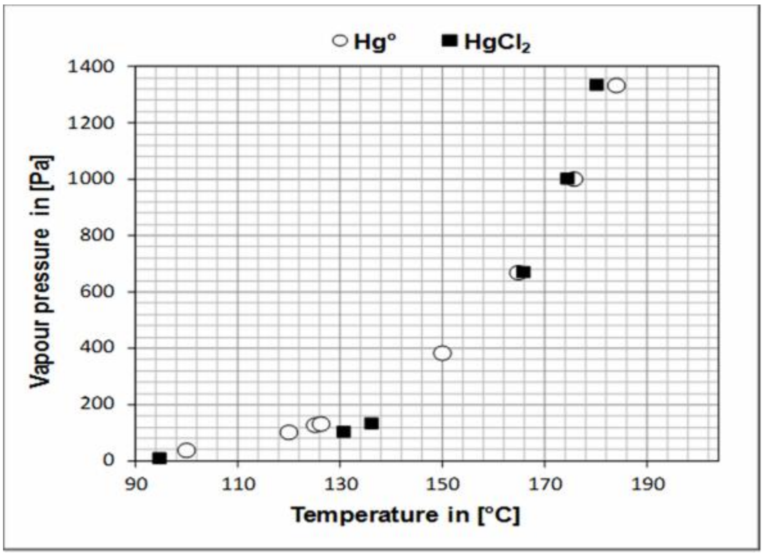


Рисунок 6.5. Зависимость давления пара Hg° и $HgCl_2$ при температуре от 90°C до 190°C (Schoenberger, 2015)

Vapour pressure in [Pa]	Давление пара (Па)
Temperature in [°C]	Температура (°C)

При взгляде на кривую представляется логичным, что минимизация температуры отходящих газов приведет к увеличению доли ртути, связанной с частицами, которые могут быть удалены в пылевом фильтре. В условиях оптимизации удаления будет удаляться множество частиц пыли. Таким образом при температуре отходящих газов ниже 130 °C эффективность удаления ртути составляет более 90 процентов (Kirchartz, 1994, p 79; Oerter, 2007; Hoenig, 2013; ECRA, 2013).

В составном режиме (с включенной сырьевой мельницей) отходящий газ проходит через сухую мельницу для сушки сырья. В большинстве случаев предусмотрен перепуск некоторых газов из подогревателя вокруг сырьевой мельницы, и эти газы не могут охлаждаться до той же степени до их смешивания с отходящими газами из сырьевой мельницы перед фильтром.

Из бункера с сырьевой смесью ртуть возвращается в подогреватель, где она снова улетучивается и снова удаляется. Таким образом, формируется цикл. Следовательно, силос выступает в роли большого буфера и резервуара и содержит основную часть суммарного объема ртути, присутствующей в системе в целом в любой момент времени (см. рис. 6.4).

В случае прямого режима работы газ из подогревателя полностью проходит колонну охлаждения, а не сырьевую мельницу, и направляется в пылевой фильтр; затем газ не охлаждается в той же степени по сравнению с составным режимом. Поэтому, с одной стороны, пыль из подогревателя (с содержащейся в нем ртутью) не разбавляют сырьевой муки; с другой стороны, температура газа (отходящих газов) выше, так как в сырьевой мельнице не происходит теплообмена.

Связь между внешним циклом, обогащением ртути, влиянием температуры отходящих газов и режима работы была впервые исследована и представлена комплексным образом в 2001 году (Schäfer/Hoenig, 2001). Показатели из этой публикации были переизданы несколько раз (VDZ Activity Report, 2002; Oerter, 2007; Renzoni et al., 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Hoenig, 2013; ECRA, 2013). На рисунке 6.6 показан один из графиков, касающийся операции по рециркуляции удаленной фильтрационной пыли за одну неделю: кривая выбросов ртути (значения определялись непрерывно), температура соответствующих отходящих газов и периоды прямого и составного режимов работы.

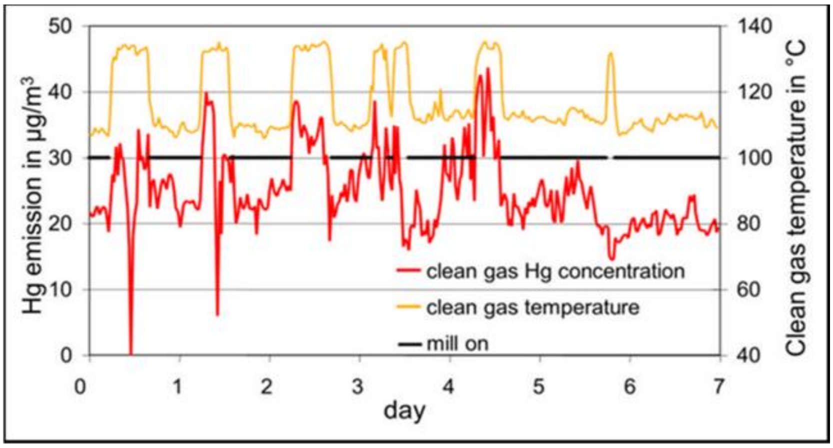


Рисунок 6.6. Выбросы ртути в сухой ротационной печи для производства клинкера без рециркуляции фильтрационной пыли в течение одной недели с указанием температуры отходящих газов после ЭСП (температуры чистого газа) и периодов времени работы сырьевой мельницы (с включенной мельницей), на основе Schäfer/Hoenig, 2001, также цитируется в VDZ Activity Report, 2002; Oerter, 2007; Renzoni et al., 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Hoenig, 2013; ECRA, 2013

Hg emissions in µg/m^3	Выбросы Hg в мкг/м^3
day	Сутки
Clean gas temperature in °C	Температура очищенного газа в °C
clean gas Hg concentration	Концентрация Hg в очищенном газе
clean gas temperature	Температура очищенного газа
mill on	Включенная мельница

На графике ясно показано, что температура отходящего газа и выбросов повышается при прямом режиме работы. Это также обусловлено обогащением ртути во внешнем цикле во время работы в составном режиме. На прямой режим работы пришлось примерно 26 процентов времени. Короткое время прямого режима работы часто ассоциируется с факторами повышенного обогащения. Пример 2001 года четко демонстрирует, что выбросы ртути во время работы в прямом режиме выше, однако зафиксирована разница меньше чем в два раза; при этом на других заводах сообщается о значительно большей (до 400 раз) разнице (Linero, 2011).

Причинами таких различий являются:

- содержание пыли в газе, выходящем из подогревателя: в новых или модернизированных циклонных подогревателях содержание пыли ниже, поэтому после осаждения при более низких температурах концентрация ртути в пыли повышается;
- соотношение составного и прямого режима работы: от 50:50 до 90:10. При более высоком соотношении ртуть может больше обогащаться во внешнем цикле, поэтому разница между выбросами ртути в составном и прямом режимах работы увеличивается;
- температура отходящих газов: чем ниже температура отходящих газов, тем меньше давление пара и тем выше осаждение различных видов ртути на частицы пыли;
- эффективность удаления пылевого фильтра: раньше концентрации выбросов в пыли составляли 50–100 мг/Nм^3. После применения специально разработанных рукавных фильтров концентрации пыли стали меньше 10 и в некоторых случаях даже меньше 1 мг/Nм^3 достигаются. В сочетании с низкой температурой отходящих газов это также способствует уменьшению выбросов ртути.

Еще одним важным фактором является удаление фильтрационной пыли с помощью клапана и степень удаления фильтрационной пыли. На рисунке 6.7 показана схема с использованием клапана для удаления фильтрационной пыли.

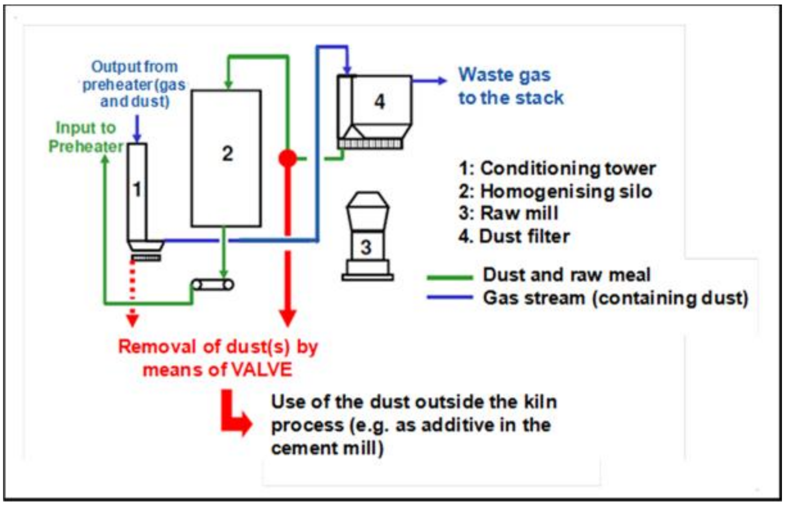


Рисунок 6.7. Схема установки клапана для удаления фильтрационной пыли (Waltisberg, 2013)

Output from preheater (gas and dust)	Вывод из подогревателя (газ и пыль)
Input to preheater	Ввод в подогреватель
Waste gas to the stack	Отработанный газ в трубу
1: Conditioning tower 2: Homogenising silo 3: Raw mill 4. Dust filter	1. Колонна увлажнения 2. Силос гомогенизации 3. Сырьевая мельница 4. Пылевой фильтр
Dust and raw meal	Пыль и сырьевая смесь
Gas stream (containing dust)	Поток газа (с пылью)
Removing of dust(s) by means of VALVE	Удаление пыли с помощью КЛАПАНА
Use of the dust outside the kiln process (e.g. as additive in the cement mill)	Использование пыли за пределами печи (например, в качестве добавки в цементную мельницу)

Поэтому выбросы ртути носят более постоянный характер, как указано на рисунке 6.8. Однако указанный период времени был относительно кратким (пять суток): в то время (2001 год) соотношение составного и прямого режимов работы было довольно высоким (88:12).

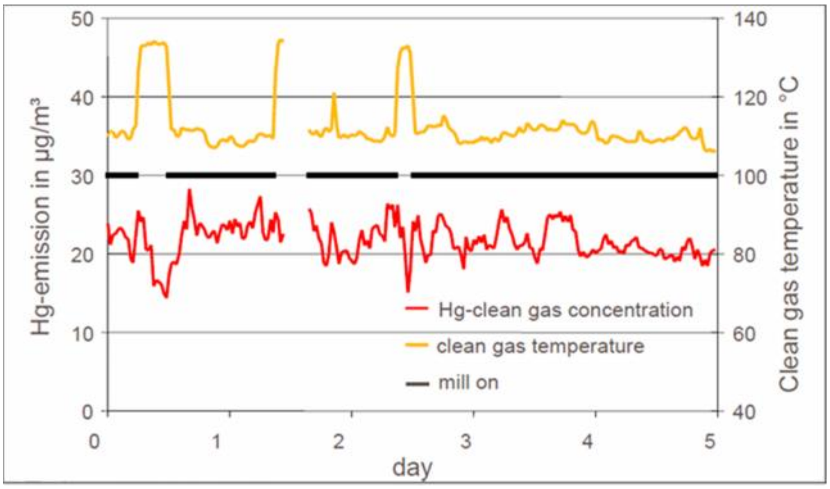


Рисунок 6.8. Выбросы ртути в сухой ротационной печи для производства клинкера с рециркуляцией фильтрационной пыли в течение пяти суток с указанием температуры отходящих газов после ЭСП (температуры чистого газа) и периодов времени работы сырьевой мельницы (с включенной мельницей), на основе Schäfer/Hoenig, 2001, также цитируется в VDZ Activity Report, 2002; Oerter, 2007; Renzoni et al., 2010; Senior et al., 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Hoenig, 2013; ECRA, 2013

Hg emissions in µg/m^3	Выбросы Hg в мкг/м^3
day	Сутки
Clean gas temperature in °C	Температура очищенного газа в °C
clean gas Hg concentration	Концентрация Hg в очищенном газе
clean gas temperature	Температура очищенного газа
mill on	Включенная мельница

Эффект удаления пыли является самоочевидным.

На рисунке 6.9 показаны расчеты влияния соотношения прямого режима работы без удаления пыли и с удалением 100 процентов пыли во время прямого режима работы на выбросы ртути. Отличия в составном режиме очень невелики, хотя они значительны для прямого режима работы. Если пыль не удаляется, то выбросы ртути в атмосферу значительно увеличиваются (при условии неизменной эффективности пылевого фильтра). В результате удаления пыли выбросы ртути могут быть уменьшены на 35–40 процентов в зависимости от индивидуальных условий. Тем не менее, на рисунке 6.9 показан пример с определенными допущениями. В других случаях сокращение может быть больше или меньше; например, в других источниках указывался уровень 78 процентов (Renzoni et al., 2010, p X). Случаи из практики демонстрируют сокращение в диапазоне от 10 до 35 процентов.

Концентрация ртути в фильтрационной пыли также зависит от индивидуальных обстоятельств. Если эффективность удаления ртути пылевым фильтром превышает 90 процентов, температура отходящих газов составляет примерно 100 °C, соотношение составного и прямого режима работы составляет примерно 90:10, а уровень поступающей ртути не является низким, то концентрация ртути в фильтрационной пыли может достигать 40 мг/кг (Renzoni et al., 2010, p XI).

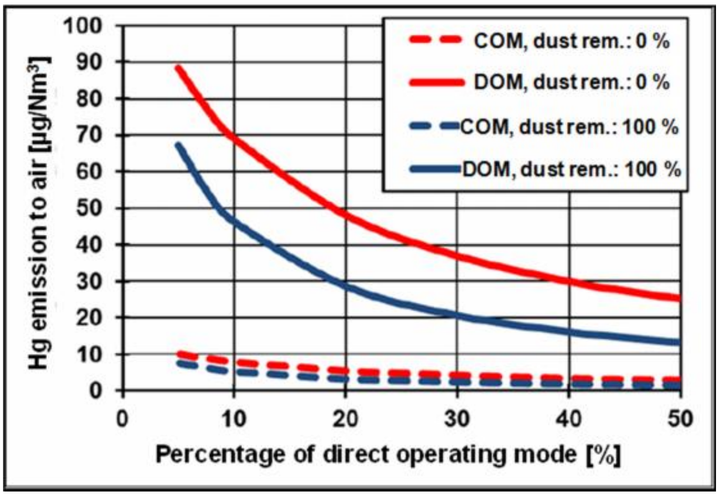


Рисунок 6.9. Влияние соотношения прямого режим работы без удаления пыли и с удалением 100 процентов пыли во время прямого режима работы.

Условные обозначения: COM – составной режим эксплуатации; DOM – прямой режим эксплуатации.

Hg emission to air [µg/Nm^3]	Выбросы Hg в воздух (мкг/Nм^3)
Percentage of direct operation mode [%]	Доля прямого режима эксплуатации (%)
COM, dust rem.: 0%	COM, удаление пыли: 0%
DOM, dust rem.: 0%	DOM, удаление пыли: 0%
COM, dust rem.: 100%	COM, удаление пыли: 100%
DOM, dust rem.: 100%	DOM, удаление пыли: 100%

6.2 Химические формы выбрасываемой ртути

Перенос и осаждение ртути во многом зависят от того, какую форму она имеет: элементарную или окисленную (UNEP Hg Assessment, 2013, p. 19). Элементарная ртуть остается в атмосфере достаточно долго для ее переноса по всему миру (в настоящее время предполагаемый срок ее пребывания в атмосфере составляет от 0,5 до 1,5 лет), тогда как окисленная и связанная с твердыми частицами ртуть имеют намного более короткую продолжительность пребывания (от нескольких часов до суток) и поэтому быстро удаляется путем мокрого или сухого осаждения (UNEP Hg, 2008, p. 65). Следовательно, газообразная элементарная ртуть является глобальным загрязнителем, тогда как окисленные соединения ртути и ее соединения, связанные с частицами осаждаются на в региональном масштабе (UNEP Hg, 2008, p. 65). Поскольку связывание имеет большое значение для улавливания ртути, важно знать, какие химические формы образуются на цементных заводах.

На рисунке 6.10 обобщены соответствующие данные из различных источников. Есть заводы с преобладанием элементарной ртути, а есть предприятия, где доминирует окисленная ртуть. Соотношение выбрасываемой элементарной и окисленной ртути зависит от индивидуальных условий; это означает, что стандартное соотношение установить невозможно.

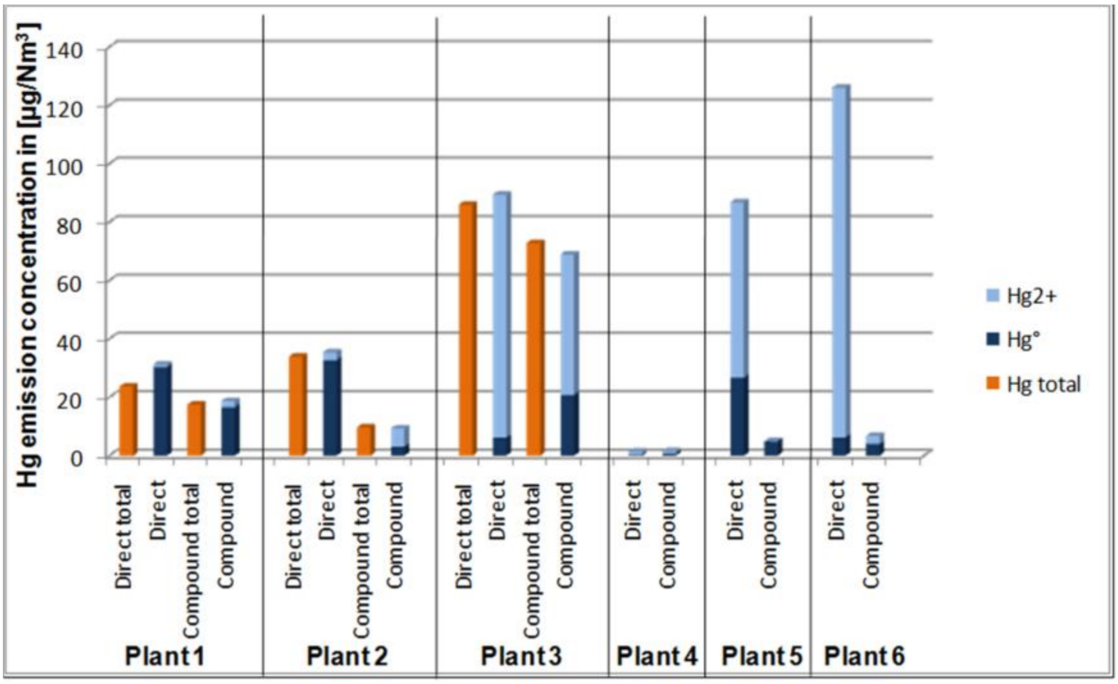


Рисунок 6.10. Выбросы в атмосферу элементарной и окисленной ртути по данным из разных источников

Hg emission concentration in [µg/Nm^3]	Концентрация Hg в выбросах (µg/Nm^3)
Plant 1	Завод 1
Plant 2	Завод 2
Plant 3	Завод 3
Plant 4	Завод 4
Plant 5	Завод 5
Plant 6	Завод 6
Direct total	Прямой, всего
Direct	Прямой
Compound total	Составной, всего
Compound	Составной
Hg total	Hg, всего

Источники данных:
Завод 1 и завод 2: Oerter/Zunzer, 2011
Завод 3: VDZ Activity Report, 2002
Завод 4: Mlakar et al., 2010
Завод 5 и завод 6: Linero, 2011

7 Литература

AiF, 2008: Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungvereinigungen (AiF), AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 14547 N: Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehrohranlagen der Zementindustrie (2008)

Barnett, 2013: Barnett, K. (official of the US-EPA), Final Portland Cement Rule 2013, http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/RoundTableMercury_6_24-13-final.pdf

BREF CLM, 2013: Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, (2013), online: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf

CEMBUREAU, 1997: BAT for the cement industry, November 1997 / Information for cement and lime BREF 2001

CRC Handbook, 1976: CRC Handbook of Chemistry and Physics 1976-1977, CRC Press, Inc., 57rd edition (1976), D-185, D-191

CRC Handbook, 1995: CRC Handbook of Chemistry and Physics 1995–1996, CRC Press, Inc., 76rd edition (1995), 6–77, 6–110

CRC Handbook, 2012: CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013, CRC Press, Taylor&Francis Group Boca Raton, United States, 93rd edition (2012), 6–88, 9–92

ECRA, 2013: Hoenig, V., Harrass, R., Zunzer, U., Guidance Document on BAT-BEP for Mercury in the Cement Industry, Technical report of the European Cement Research Academy (ecra) on behalf of WBCSD Cement Sustainability Initiative (2013)

Erhard/Scheuer, 1993: Erhard, H.S., Scheuer, A., Brenntechnik und Wärmewirtschaft, Zement-Kalk-Gips 46 (1993) No. 12, pp. 743–754

Eriksen et al., 2007: Eriksen, D.Ø., Tokheim, L.-A., Eriksen, T.A., Meyer, J., Qvenild, C., Assessment of mercury emissions at Norcem's cement kiln by use of 203Hg-tracer, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 273 (2007) No. 3, pp. 739–745

Hoenig, 2013: Hoenig, V., Sources of mercury, behavior in cement process and abatement options, Presentation at the event "Cement Industry Sector Partnership on Mercury, Partnership Launch Meeting" of European Cement Research Academy on 19 June 2013, http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/ECRA_WBCSD-CSI%20Mercury_20130618_upload.pdf

Holleman-Wiberg, 1985: Holleman, A.F., Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/New York (1985), pp. 1042–1049

Kirchartz, 1994: Kirchartz, B., Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers, VDZ-Schriftenreihe der Zementindustrie, (1994) Heft 56, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, Germany

Krabbe, 2010: Krabbe, H.-J., Grundlagen zur Chemie des Quecksilbers am Beispiel von Rauchgasreinigungsanlagen, Manuscript of the presentation at the 'VDI Wissensforum – Messung und Minderung von Quecksilberemissionen' on 28 April 2010 in Düsseldorf, Germany (2010)

Lafarge Wössingen, 2015: Lafarge Zement Wössingen GmBH. Wlazbachtal/Germany, personal communication (2015)

Linero, 2011: Linero, A.A., Synopsis of Mercury Controls at Florida Cement Plants, Manuscript for presentation at the 104th Annual Conference and Exhibition of the Air and Waste Management Association in Orlando, Florida, United States, on 22 June 2011

Locher, 2000: Locher, F.W., Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik (2000)

Martel, 2000: Martel, C., Brennstoff- und lastspezifische Untersuchungen zum Verhalten von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen, VDI Fortschritts-Berichte, Reihe 15, Nr. 225 (2000)

Mlakar et al., 2010: Mlakar, L.T., Horvat, M., Vuk, T., Stergaršek, A., Kotnik, J., Tratnik, J., Fajon, V., Mercury species, mass flows and processes in a cement plant, Fuel 89 (2010) pp. 1936–1945

Netherlands, 1997: Dutch notes on BAT for the production of cement clinker: Information for cement and lime BREF 2001

Oerter, 2007: Oerter, M., Influence of raw materials on the emissions of mercury, presentation at the seminar of the European Cement Research Academy (ecra) on 26 April 2007

Oerter/Zunzer, 2011: Oerter, M., Zunzer, U., Messung und Minderung von Quecksilber in der Zementindustrie, manuscript and presentation at the VDI Fachkonferenz „Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen“ on 13 April 2011

Paone, 2008: Paone, P., Heavy metals in the cement industry: A look at volatile cycles and simple mitigation techniques, http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/01-04-2008. pdf

Paone, 2009: Paone, P., Mercury reduction technologies for cement production, 7th Colloquium of Managers and Technicians of Cement Plants – “Development, innovation and sustainability: the three cornerstones of cement industry” in Malaga, Spain, in November 2009

Permit Cementa AB, 2007: Permit from Stockholms Tingsrätt, M 26737-05, issued to Cementa AB, Slite, in 2007

Renzoni et al., 2010: Renzoni, R., Ullrich, C., Belboom, S., Germain, A., Mercury in the Cement Industry, Report of the University of Liège independently commissioned by CEMBUREAU (2010), online: www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/A_Inventories/CEMENT%20Industry%20-%20Hg%20report%20CEMBUREAU%20April%202010.pdf

SC BAT Cement, 2008: Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Guidelines on Best Available Techniques and provisional Guidance on Best Environmental Practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Section V.B. – Part II Source category (b): Cement kilns firing hazardous waste (2008)

Schoenberger, 2009: Schoenberger, H., Integrated pollution prevention and control in large industrial installations on the basis of best available techniques – The Sevilla Process, Journal of Cleaner Production 17 (2009) pp. 1526–1529

Schoenberger, 2015: Schoenberger H.,Personal communication, 2015

Schreiber et al., 2005: Schreiber, R.J., Kellet, C.D., Joshi, N., Inherent Mercury Controls Within the Portland Cement Kiln System, Research & Development Information, Skokie, Illinois, United States, Portland Cement Association, Serial No. 2841 (2005)

Schäfer/Hoenig, 2001: Schäfer, S., Hoenig, V., Operational factors affecting the mercury emissions from rotary kilns in the cement industry, Zement Kalk Gips 54 (2001) No. 11, pp. 591–601

Schäfer/Hoenig, 2002: Schäfer, S., Hoenig, V., Effects of process technology on the behaviour of mercury in the clinker burning process: Technical Field 6: Sustainability and cement production; Presentation slides and documentation in: Process Technology of Cement Manufacturing: VDZ Congress 23-27 September 2002 in Düsseldorf, Germany, Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) (Hrsg.), Verlag Bau+Technik (2003) pp. 484–488

Sikkema et al., 2011: Sikkema, J.K., Alleman, J.E., Ong, S.K., Wheelock, T.D., Mercury regulation, fate, transport, transformation, and abatement within cement manufacturing facilities: Review, Science of the Total Environment 409 (2011) pp. 4167–4178

Sprung, 1988: Sprung, S., Spurenelemente, Zement-Kalk-Gips 41 (1988) No. 5, pp. 251–257

Ullmann’s, 1986: Locher, F.W.; Kropp, J., Cement and Concrete, in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A 5 (1986) pp. 489–537

UNEP Hg, 2008: UNEP, Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment (2008),

UNEP Hg Assessment, 2013: UNEP, Global Mercury Assessment: Sources, emissions, releases, and environmental transport (2013), http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf

US Cement, 2007: USEPA, Letter from F.L Steitman, Vice President, Environmental Affairs, Ash Grove Cement Company to Keith Barnett, SSPD/USEPA. October 1, 2007 accessed at www.regulations.gov, [EPA-HQ-OAR-202-0051-3371]

US Cement, 2010: USEPA, Summary of Environmental and Cost Impacts for Final Portland Cement NESHAP and NSPS, 6 August 2010 available online at http://www.epa.gov/ttn/atw/pcem/summary_impacts.pdf

VDZ Activity Report, 2002: Verein deutscher Zementwerke e.V. (VDZ), Activity Report 1999-2001 (2002)

Waltisberg, 2013: Waltisberg, J., personal communications (2013)

Weisweiler/Keller, 1992: Weisweiler, W.; Keller, A., Zur Problematik gasförmiger Quecksilber-Emissionen aus Zementwerken, Zement-Kalk-Gips (45 (1992) No. 10, pp. 529–532

Zheng, 2011: Zheng Y., Mercury Removal from Cement Plants by Sorbent Injection upstream of a Pulse Jet Fabric Filter, PhD Thesis at the Technical University of Denmark (2011), http://wwwx.dtu.dk/upload/ktchec/phd%20thesis,%20yuanjing%20zheng,%20endelig%20version,%20klar%20til%20print.pdf (accessed 23 January 2014)

Zheng et al., 2012: Zheng, Y.; Jensen, A.D.; Windelin, C.; Jensen, F., Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes, Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) pp. 599–629

Дополнение A

Новые методы

Технические эксперты, занимающиеся разработкой руководящих принципов в отношении НИМ и НПД, выявили ряд методов, которые уже продемонстрировали свою перспективность в деле эффективного контроля применительно к ртути, хотя они еще находятся на стадии экспериментальной или опытной эксплуатации. К числу новых методов относятся как специальные методы ограничения выбросов ртути, так и методы ограничения выбросов нескольких загрязнителей. Ниже представлена информация о некоторых из них. Признается, что эти методы пока еще не являются широко доступными и что некоторым Сторонам потребуется создать соответствующий потенциал и обеспечивать подготовку кадров, что позволит им на постоянной основе проводить обзор таких методов и оценивать их пригодность.

Новые методы сжигания угля

Имеется множество новых методов ограничения выбросов ртути на угольных электростанциях. Некоторые из них, хотя они еще находятся на стадии экспериментальной или опытной эксплуатации, уже продемонстрировали свою перспективность в деле эффективного ограничения ртути при низких затратах. Новыми методами являются как специальные методы ограничения выбросов ртути, так и методы ограничения выбросов нескольких загрязнителей. Ниже представлена информация о некоторых из этих методов.

Неуглеродные сорбенты

К числу неуглеродных сорбентов для улавливания ртути из дымовых газов относятся оксиды металлов, такие как TiO_2. Лабораторные и опытные исследования в США (Suriyawong et al., 2009) продемонстрировали высокий уровень улавливания ртути с использованием TiO_2 и ультрафиолетовым облучением, достигающий 94 процентов. Сорбенты на основе меди используются также для контроля выбросов ртути в дымовых газах угольных установок. Было установлено, что нанесение CuO_X на нейтральные сорбенты Al_2O_3 (CuO_X-Al_2O_3) позволяет активизировать каталитическое окисление элементарной ртути в присутствии HCl, и при этом адсорбция ртути на раннем этапе процесса ее удаления превысила 75 процентов (Du et al., 2015). Для повышения степени улавливания допускается также смешивание неуглеродных сорбентов с активированным углем. Применение смеси CuO_X-Al_2O_3 и активированного угля позволяет удалять более 90 процентов элементарной ртути, при этом снизив расходы во многих сферах промышленного применения (Du et al., 2015).

Нетепловая плазма

Использование нетепловой плазмы (НТП) представляет собой перспективную технологию окисления элементарной ртути. Широко признан потенциал НТП в качестве метода одновременного удаления NO_2, SO_2 и элементарной ртути. Химически активные соединения типа O, OH, HO_2 и O_3, образующиеся в результате импульсного коронного разряда, индуцируют окисление Hg^0. HCl может способствовать окислению ртути за счет атомов хлора, формирующихся в плазме (Ko et al., 2008). В системе на основе диэлектрического барьерного разряда степень окисления элементарной ртути составляет в среднем примерно 59 процентов (Jia et al., 2013). Другое исследование продемонстрировало, что степень окисления NO, SO_2 и элементарной ртути в системе на основе импульсного коронного разряда достигает 40, 98 и 55 процентов, соответственно (Xu et al., 2009).

Активированный кокс, обработанный церием

Активированный кокс – это регенеративный сорбент для фильтрации нескольких загрязнителей (NO, SO_2 и элементарной ртути). Первичный активированный кокс позволяет удалить 30–40 процентов элементарной ртути, тогда как при добавлении 5 процентов CeO_2 его эффективность повышается и уровень удаления стабильной элементарной ртути достигает более чем 60 процентов (Hua et al., 2010).

Модуль из сорбент-полимерного композиционного материала

Этот метод предполагает использование сорбент-полимерного композита (СПК), который монтируется в виде модулей и размещается после имеющихся СКЗВ. СПК могут адсорбировать элементарную и окисленную ртуть. Эти модули допускают наращивание, и каждый модуль обладает определенной способностью к улавливанию ртути. Таким образом, величина удаления ртути зависит от количества используемых модулей.

Метод СПК может применяться в сочетании с другими СКЗВ. Оптимальная температура адсорбции ртути при использовании СПК составляет 85°C, а если температура дымового газа выше этой отметки, то перед модулями СПК может быть установлен испарительный охладитель.

Установка целой серии модулей СПК может обеспечить сокращение выбросов ртути на 90 и более процентов. Одной из особенностей метода СПК является то, что собираемая ртуть отделяется от остатков сгорания угля, таких как скрубберная вода, гипс и летучая зола.

В настоящее время метод СПК внедрен на угольных электростанциях общей мощностью приблизительно 1000 МВт (ZMWG, 2015).

Новые и другие методы для плавильных и прокаливающих процессов, применяемых при производстве цветных металлов (свинца, меди и производимого промышленным способом золота, как указано в приложении D к Конвенции)

В этом разделе рассматриваются новые процессы удаления ртути или процессы, которые пока не получили широкого распространения.

Селеновый скруббер

Селеновый скруббер (Sundström, 1975; Reimers et al., 1976; Coleman, 1978; Habashi, 1978) представляет собой мокрый скруббер, работающий на основе реакции между ртутью и аморфным красным селеном в серной кислоте. В основном он используется для удаления высоких концентраций паров ртути. В процессе поддерживается концентрация кислоты от 20 до 40 процентов. Концентрация кислоты не должна выходить за эти пределы, так как сложные и легкорастворимые соединения селена и серы образуются лишь при низкой концентрации кислоты, а в газе реакция с ртутью будет неэффективной. При повышении концентрации кислоты ее окислительная способность приведет к образованию диоксида селена или селенита. ADDIN EN.CITE

Если обрабатываемый газ содержит достаточное количество селена, то необходимость добавлять селен в раствор в скруббере может отпасть. Эффективность сокращения выбросов ртути у селенового скруббера составляет примерно 90-95 процентов, а итоговая концентрация ртути - примерно 0,2 мг/м^3. Тем не менее, при низкой входной концентрации ртути эффективность удаления может быть меньше 90 процентов.

Удаление с помощью реакции с серной кислотой

Описание

Был разработан ряд методов контроля выбросов ртути вследствие плавки и прокаливания на основе реакции с серной кислотой. Процесс «Болкем» осуществляется на кислотной установке, а удаление производится с использованием 99-процентной серной кислоты. Эта кислота, поступающая с абсорбционного агрегата кислотной установки, окисляет ртуть при комнатной температуре. Полученную кислоту, которая содержит ртуть, разбавляют до 80 процентов, после чего ртуть осаждается в виде сульфида с тиосульфатом. После отделения сульфида ртути кислота возвращается на стадию абсорбции. Таким образом, кислота в процессе не потребляется.

Ртуть также может удаляться до этапа промывки на кислотной установке[51]. Газ температурой около 350 °C промывается встречным потоком 90-процентной серной кислоты при температуре около 190 °C в скрубберной башне с уплотненным слоем. Кислота образуется in situ из SO3, содержащейся в газе. Процесс основан на преобразовании содержащейся в газе элементарной ртути в сульфат. Кислоту подвергают рециркуляции, пока раствор не будет насыщен HgSO4 и не начнется осаждение. Затем кристаллы HgSO4 отделяются в концентраторе. Помимо ртути такой скруббер будет удалять другие загрязняющие вещества из газа. Возможно извлечение ртути путем смешивания твердых частиц с оксидом кальция и последующего нагревания до выделения ртути, которая затем может быть обработана в соответствии с Конвенцией.

Кроме того, ртуть может осаждаться, а ртутный шлам удаляться из охлажденной кислоты с последующей фильтрацией и промывкой. Затем часть кислоты возвращается на стадию обработки в скруббере. В одном из вариантов этого процесса ртуть удаляют из газов путем промывки раствором ионов селена, а вместе с селенидом ртути (II) получают металлический селен.

В работе Schulze (2009) описан также тиосульфатный процесс. В этом процессе эффективность поглощения ртути зависит от крепости кислоты и ее температуры. Чем ниже температура кислоты и чем выше ее концентрация, тем выше эффективность абсорбции. Во избежание накопления ртути в получаемой кислоте необходимо абсорбировать пары ртути в двухступенчатой сушильной колонне, где кислота присутствует в различных концентрациях, причем концентрация кислоты во втором отсеке сушильной колонны выше, чем в следующих за ним абсорбционных устройствах.

Ртутьсодержащая кислота сушильных колонн перед сбросом в абсорбционный контур должна проходить очистку. Поэтому потоки кислоты собираются и обрабатываются в реакционных резервуарах с тиосульфатом натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).

Весь объем кислоты из обеих сушильных колонн направляется вместе с воздухом в разделительную колонну, в которой производится удаление растворенного диоксида серы. Полученная кислота выпускается в

---

[51] http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm (доступ 16 апреля 2015 года).

реакционный резервуар, куда добавляется 40-процентный раствор тиосульфата натрия и фильтрующее вещество. Сера образуется путем следующей реакции:

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \Rightarrow S + SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Сера вступает в реакцию с ртутью, содержащейся в кислоте, с образованием осаждающегося сульфида ртути (II). Температура на этой стадии составляет примерно 50°C, а концентрация кислоты составляет приблизительно 80 процентов по массе. Обработанная кислота перетекает в емкость для выдержки, где реакция завершается.

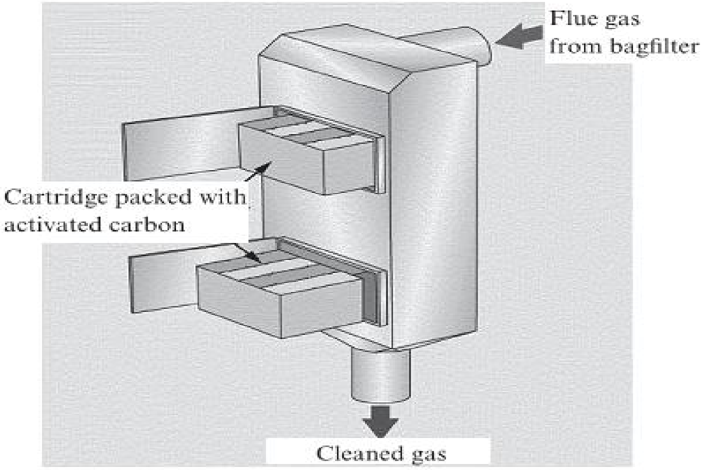
Выше приведено описание этих процессов. Тем не менее, отсутствует информация о том, насколько широко используются эти процессы на заводах по плавке и прокаливанию в настоящее время.

Новые методы для установок для сжигания отходов

1.1 Высокоэффективный адсорбер с активированным углем

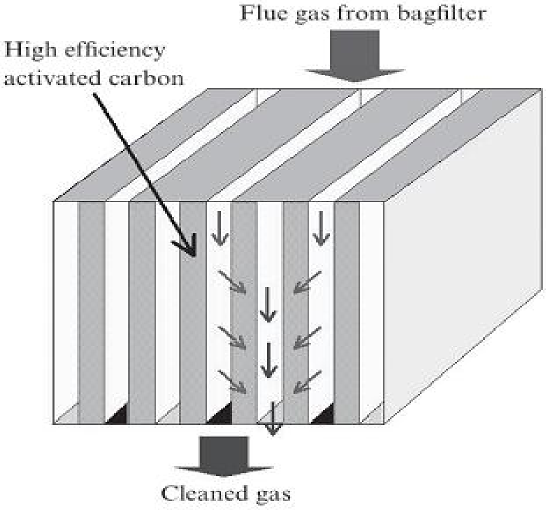
Был разработан высокоэффективный адсорбер с активированным углем, известный под торговым наименованием «JFE-Gas-Clean-DX», в котором активированным углем плотно заполняется угольный картридж с неподвижным слоем и конструкцией, обеспечивающей продольный поток газа, благодаря чему достигается эффективное взаимодействие между дымовым газом и активированным углем.

На рисунке 1 схематически изображен внешний вид устройства, а на рисунке 2 – картриджа с активированным углем. Устройство состоит из картриджа с активированным углем компактного размера с возможностью легкого извлечения и установки в корпусе устройства. Высокая эффективность взаимодействия между дымовым газом и активированным углем достигается за счет неподвижного слоя и конструкции, обеспечивающей продольное прохождение газа.



Flue gas from bagfilter	Дымовой газ из рукавного фильтра
Cartridge packed with activated carbon	Картридж, заполненный активированным углем
Cleaned gas	Очищенный газ

Рисунок 1. Адсорбер с активированным углем



Flue gas from bagfilter	Дымовой газ из рукавного фильтра
High efficiency activated carbon	Высокоэффективный активированный уголь
Cleaned gas	Очищенный газ

Рисунок 2. Картридж, заполненный активированным углем

Как показано на рисунке 2, при прохождении через несколько тонких слоев уплотненного активированного угля, находящегося в угольном картридже, дымовые газы равномерно рассеиваются. Это позволяет добиться высокой эффективности взаимодействия между активированным углем и следовыми количествами вредных веществ в дымовых газах и значительно сократить объем расхода активированного угля. Еще одно преимущество заключается в использовании тонких слоев активированного угля, что позволяет сократить потери давления по сравнению с обычными адсорберами с подвижным слоем активированного угля, где потеря давления составляет примерно 2–3 кПа. Потеря давления при прохождении через картридж с активированным углем составляет не более 0,5 кПа, и это позволяет сохранять низкое потребление электроэнергии. Во избежание засорения уплотненного слоя активированного угля пылью основным методом применения этого устройства является установка после рукавного фильтра. По этой причине необходимо использовать активированный уголь с высокой огнеупорностью, что позволит проводить обработку при максимальной рабочей температуре 200°C, которая является обычной температурой в рукавных фильтрах.

Испытания на установке по сжиганию отходов продемонстрировали концентрацию ртути ниже предела обнаружения (5 мкг/м3) в очищенном газе при входной концентрации 65 мкг/м3. По прошествии шести месяцев на установке по сжиганию отходов поддерживалась концентрация ртути ниже минимального предела обнаружения.

Сопутствующие выгоды

К сопутствующим выгодам относится сокращение других вредных веществ, таких как диоксины и другие тяжелые металлы.

1.2 Кокосовый уголь как альтернатива активированному углю на основе каменного угля

В качестве альтернативы активированному углю был разработан уголь из кокосового волокна и сердцевины кокоса. Кокосовая шелуха — это отходы обработки кокоса, в которых нет недостатка в тропических районах.

Испытания показали, что в экспериментальных условиях элементарная ртуть адсорбируется на кокосовую сердцевину лучше, чем на кокосовое волокно. В этих испытаниях адсорбционная емкость сердцевины кокоса по элементарной ртути (3 142 мкг/г) была намного выше, чем у активированного угля на основе каменного угля (119 мкг/г). Это может означать, что активированный уголь из сердцевины кокоса в дальнейшем может стать потенциальным источником адсорбентов, которые заменят существующие адсорбенты, например, обычный активированный уголь (Khairiraihanna et al. 2015).

Сопутствующие выгоды

Использование таких отходов как кокосовые волокна позволит не только сократить масштабы проблемы удаления отходов и сокращения количества добавок, но и обеспечить экономические выгоды. Тем не менее, загрязненный ртутью кокосовый уголь будет необходимо удалять соответствующим образом.

Литература

Уголь

Du W, Yin L B, Zhuo Y Q, Xu Q S, Zhang L, Chen C H (2015) Performance of CuOx–neutral Al2O3 sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas. Fuel Processing Technology, 131: 403–408

Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, Luo Z Y, Cen K F (2010) Gas-Phase Elemental Mercury Removal by CeO2 Impregnated Activated Coke. Energy Fuels, 24 (10): 5426–5431

Jia B J, Chen Y, Feng Q Z, Liu L Y (2013) Research progress of plasma technology in treating NO, SO2 and Hg0 from flue gas. Applied Mechanics and Materials, 295-298: 1293–1298

Ko K B, Byun Y, Cho M, Hamilton I P, Shin D N, Koh D J, and Kim K T (2008) Pulsed Corona Discharge for Oxidation of Gaseous Elemental Mercury. Chemistry Faculty Publications. Paper 2. http://scholars.wlu.ca/chem_faculty/2.

Suriawong A, Smallwood M, Li Y, Zhuang Y, Biswas P (2009) Mercury capture by nano-structured titanium dioxide sorbent during coal combustion: lab-scale to pilot scale studies. Aerosol and Air Quality Research, 9:394–403

Xu F, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K (2009) Simultaneous oxidation of NO, SO2 and Hg0 from flue gas by pulsed corona discharge, Journal of Environmental Sciences, 21: 328~332.

ZMWG (2015) ZMWG Comments on Guidance on BAT/BEP for Coal- fired power plants and Coal- fired industrial boilers 1 August 2015; http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG_3.pdf

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

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

Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. Environmental Science & Technology 12, pp. 1372–1376.

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

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

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

Приложение III

Руководящие принципы оказания Сторонам поддержки в деле осуществления изложенных в пункте 5 статьи 8 мер, в частности, установления целевых показателей и предельных значений выбросов

Конкретная информация, касающаяся пункта 5 статьи 8

Для осуществления мер, изложенных в пункте 5 статьи 8, Сторонам, вероятно, потребуется информация, которая непосредственно касается контроля и окончательного сокращения выбросов ртути. Эта информация, являющаяся частью оказываемой Сторонам технической поддержки, приводится ниже.

A. Установление количественных целевых показателей для контроля и, там, где это практически возможно, сокращения выбросов из соответствующих источников

Установление количественных целевых показателей – это мера, которая может применяться для сокращения со временем выбросов ртути. Для достижения этих целевых показателей могут устанавливаться непродолжительные или более длительные (многолетние) периоды времени. Такие количественные целевые показатели могут устанавливаться в различной форме, в том числе в виде максимальных предельных значений выбросов в год. Целевые показатели могут также устанавливаться в виде процентного сокращения. В этом случае необходимо установить четкий исходный показатель для количественной оценки прогресса в деле достижения данной цели. Эти целевые показатели могут также устанавливаться в виде среднего уровня выбросов, подлежащего достижению, с учетом конкретных данных о концентрации или же других факторов, характеризующих выбросы. Целевой показатель может применяться к отдельно взятому источнику или группе источников в рамках одной из категорий источников согласно приложению D или даже в рамках группы источников, относящихся к нескольким категориям источников согласно приложению D.

Целевой показатель может также устанавливаться в иной форме, а именно - количественное поэтапное применение определенных мер контроля в отношении нескольких источников в конкретный промежуток времени.

Тот или иной целевой показатель может устанавливаться на основе заданных итоговых параметров, касающихся экологии и здравоохранения, или на основе предполагаемых мер контроля или сокращения выбросов, что, как ожидается, будет обеспечено в результате достижения этого целевого показателя. Количественный целевой показатель может также устанавливаться на основе подхода «снизу вверх», включающего ожидаемые уровни эффективности, обеспечиваемые благодаря применению наилучших имеющихся методов (НИМ).

Следует подчеркнуть, что установление того или иного целевого показателя не снимает вопрос о необходимости контроля выбросов из всех соответствующих источников.

Хотя могут быть рекомендованы стратегические меры, возможна определенная гибкость с точки зрения мер контроля, применяемых для достижения целевых показателей. Практически возможно последовательное осуществление мер контроля, начиная с наименее затратных, и до обеспечения достаточного сокращения, позволяющего выйти на требуемые целевые показатели. Необходимо, чтобы установление того или иного целевого показателя предусматривало готовый механизм отчетности о ходе осуществления и полученных результатах с точки зрения достижения целевого показателя. Хотя необходимо, чтобы количественный целевой показатель был увязан с мерами контроля и, там, где это практически возможно, с сокращением выбросов из соответствующих источников, при установлении целевого показателя могут учитываться другие факторы, включая предпочтительные итоговые параметры, касающиеся экологии и здравоохранения.

B. Предельные значения выбросов для контроля и, там, где это практически возможно, сокращения выбросов из соответствующих источников

Как определено в пункте 2 е) статьи 8, «предельное значение выбросов» означает предел в отношении концентрации, массы или интенсивности выбросов ртути или ртутных соединений из точечного источника выбросов, обычно обозначаемых как «суммарный объем ртути».

Предельные значения выбросов могут устанавливаться Стороной на национальном уровне, в масштабе штата или провинций, или же в отношении отдельного предприятия в рамках проверки и согласования его дальнейшего функционирования. Хотя значения, устанавливаемые на национальном уровне, позволяют добиться высокого уровня единообразия, значения, устанавливаемые на региональном уровне и для отдельных предприятий, обеспечивают бóльшую степень гибкости для учета особых условий, характерных для этого региона или предприятия.

Предельные значения выбросов могут определяться различным образом, в том числе в виде процентной доли от вводимого ресурса, процентной доли от стоимости продукции предприятия или в виде концентрации загрязняющего вещества в атмосферных выбросах. Фактические цифровые показатели предельных значений выбросов могут варьировать в зависимости от условий на национальном уровне или в случае отдельных предприятий.

В странах, применяющих предельные значения выбросов, как правило, устанавливаются значения, которые согласуются с наилучшими имеющимися методами (НИМ), предусмотренными в их нормативно-правовой базе. Предельные значения выбросов должны затем регулярно пересматриваться для учета достигнутых результатов в сфере контроля выбросов с использованием имеющихся методов. Следует отметить, что применение предельных значений выбросов не предполагает обязательного применения каких-либо конкретных методов. Применение предельных значений выбросов представляет собой ориентированный на достижение конкретных результатов подход, при котором устанавливается определенный уровень контроля за выбросами, что может быть достигнуто благодаря применению целого ряда методов или стратегий.

Поскольку предельное значение выбросов устанавливается на основе НИМ, не представляется практически возможным рекомендовать применение фактических уровней для этих значений на глобальном уровне. Выбор соответствующего варианта определяется на основе уровней выбросов, достигнутых благодаря применению НИМ в случае Стороны или предприятия, которые упомянуты в руководящем документе о НИМ/НПД, разработанном в соответствии с пунктом 8 а) статьи 8, [принятом Конференцией Сторон на ее первом совещании].

При установлении предельного значения выбросов следует создать соответствующий механизм для обеспечения мониторинга и отчетности в отношении выбросов и их сопоставления с предельным значением выбросов.

C. Использование наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для контроля выбросов из соответствующих источников

Техническая информация, касающаяся пункта 5 с) статьи 8 об использовании наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для контроля выбросов из соответствующих источников, приводится в руководящем документе о НИМ/НПД. Так, рекомендации, касающиеся разработки НИМ, изложены в вводном разделе этого руководящего документа, а описание методов содержится как в главе, посвященной общим методам, так и в главах, касающихся конкретных секторов.

D. Стратегия контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей, которая обеспечит сопутствующие выгоды для контроля выбросов ртути

Методы контроля одновременного воздействия нескольких загрязнителей, обеспечивающие сопутствующие выгоды при выбросах ртути, изложены в руководящем документе о НИМ/НПД. Сторонам, предпочитающим воспользоваться этой мерой для контроля и сокращения выбросов ртути, было бы полезно получить информацию об уровнях содержания ртути, достигнутых благодаря применению этих стратегий контроля, с тем чтобы продемонстрировать эффективность таких стратегий. Такую информацию можно получить в руководящем документе о НИМ/НПД.

E. Альтернативные меры по сокращению выбросов из соответствующих источников

Сторона может выбрать любую другую альтернативную меру по сокращению выбросов из соответствующих источников в соответствии с пунктом 6 статьи 8, с тем чтобы продемонстрировать, что эти меры, применяемые Стороной, позволяют достичь разумного прогресса в сокращении со временем выбросов. Например, меры могут включать закрытие небольших предприятий (имеющих устаревшее оборудование или низкокачественные технологии контроля) и замену их более крупными или современными и эффективными производствами, оснащенными более передовыми технологиями контроля выбросов, в результате чего происходит общее сокращение выбросов ртути на национальном уровне. Сторона может также пойти по пути решения проблемы выбросов из соответствующих источников, закрыв предприятия и обеспечив их долю в электроснабжении за счет освоения альтернативных источников энергии или применения практических методов регулирования отходов, которые не основаны на сжигании мусора.