

ПРИЧИНЫ ВТОРИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРИ ХРАНЕНИИ
АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВА.С. Панасюгин (БНТУ), С.А. Панасюгин (БНТУ), Н.Д. Павловский
(ГрГМУ)

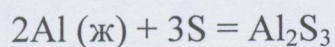
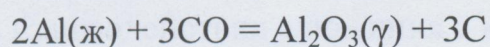
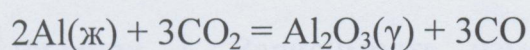
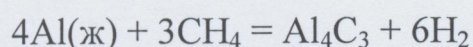
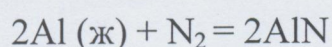
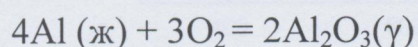
Одна из основных мировых тенденций в развитии алюминиевой индустрии – расширение из года в год объемов производства рециклированного алюминия, который все более активно заменяет в изделиях первичный алюминий и общая его доля в общем потреблении алюминия достигает 30% [1]. В том числе, увеличивается доля легковесного скрапа: упаковочная фольга, банка для напитков, тонкостенные профили и т.д., а доля алюминиевых деформируемых сплавов в ломах и отходах алюминия составляет примерно 70 %.

Вместе с тем, вторичная переработка алюминия осложнена образованием шлака, в зависимости от качества вторичного сырья шлаковая фаза может составлять 9-18% от массы расплавленного алюминия. Чем больше шлакообразование, тем больше потерь алюминия, как в виде металлического алюминия снятого вместе со шлаком, так и в виде оксида алюминия.

Значительное количество соединений алюминия, способных к гидролизу во влажной атмосфере воздуха, таких как нитриды, сульфиды и карбиды выявляются при рентгеноструктурном анализе отвальных шлаков. В среднем нитрид алюминия составляет около трети неметаллической и не солевой составляющей шлаков. На практике наличие нитридов, сульфидов и карбидов алюминия в дождливую погоду проявляется в виде выделений в атмосферу аммиака, ацетилена, пропана или сероводорода. Реакции, приведенные ниже, сопровождаются большим выделением тепла и нагревом шлака.

Целью данной работы являлось - определение термодинамической вероятности протекания процессов образования, соединений алюминия, способных во влажной атмосфере (при гидролизе) выделять в окружающую среду аммиак, ацетилен, пропан или сероводород. Изучение количественного и качественного состава газовых выбросов, образующихся при гидролизе. Экономический ущерб от безвозвратных потерь алюминия и штрафов за выброс в атмосферу загрязняющих веществ.

По данным работ [2-5] в температурном интервале 400-800 °С расплавленный алюминий вступает во взаимодействие с компонентами воздуха и печной атмосферы, которые описываются следующими химическими реакциями:



Результаты проведенных термодинамических расчетов для данных реакций представлены на рисунках 1-2.

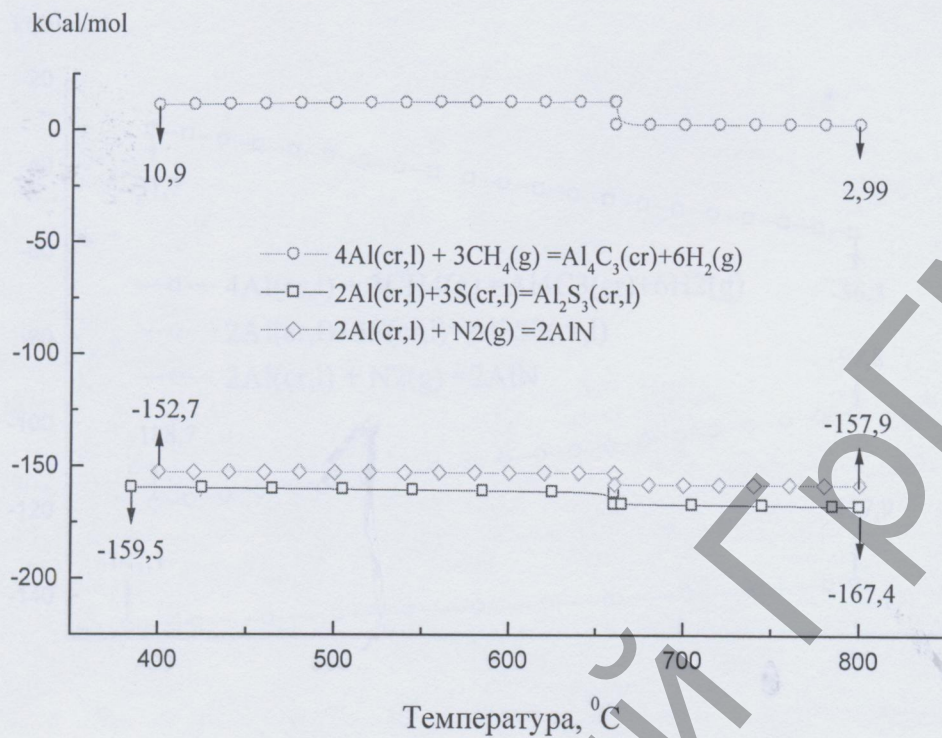


Рисунок 1. Зависимость изменения ΔH от температуры для реакций взаимодействия алюминия с компонентами воздуха и печной атмосферы.

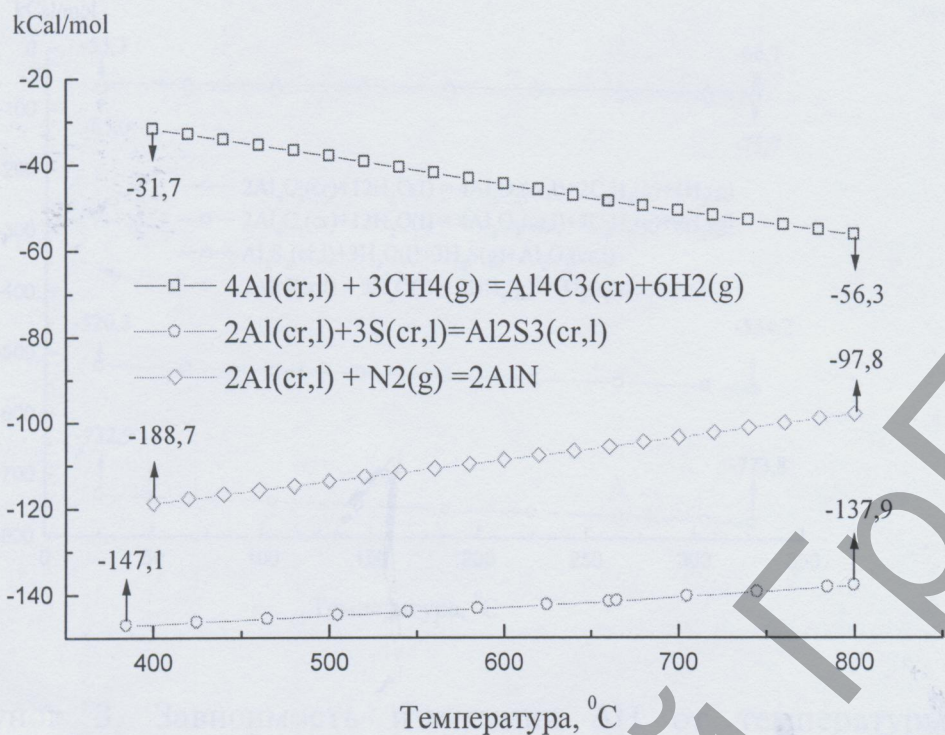
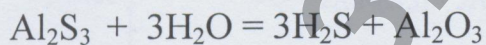
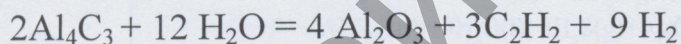
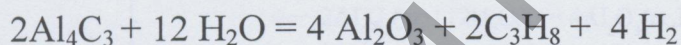
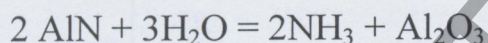


Рисунок 2. Зависимость изменения ΔG от температуры для реакций взаимодействия алюминия с компонентами воздуха и печной атмосферы.

Далее в результате гидролиза происходят следующие химические превращения:



Полученные значения термодинамических величин ΔH и ΔG в зависимости от температуры разогрева алюминиевого шлака при гидролизе представлены на рисунках 3-4.

На рисунках 5-8 представлены результаты количественных и качественных изменений состава газообразных соединений (AlN , Al_4C_3 и Al_2S_3) в процессе протекания гидролиза, сопровождающегося саморазогревом шлака.

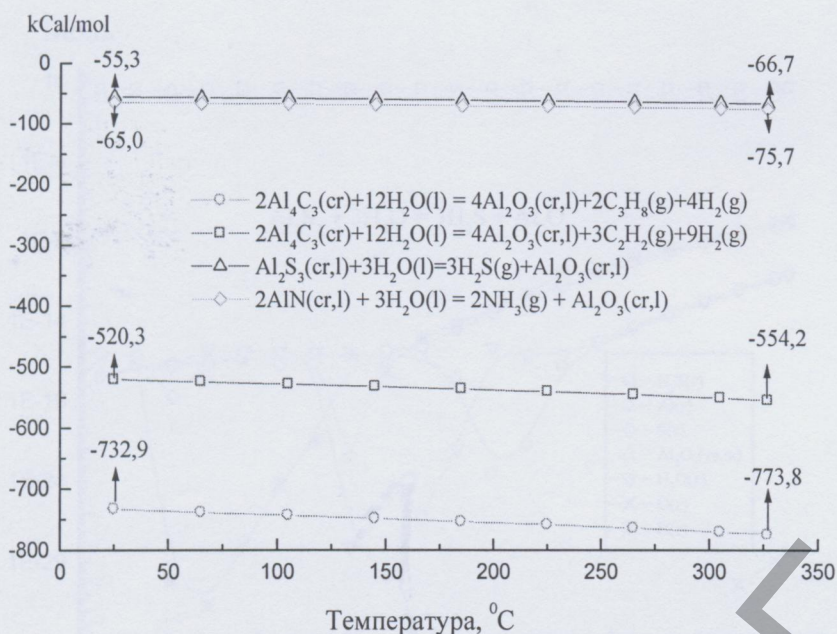


Рисунок 3. Зависимость изменения ΔH от температуры для реакций гидролиза продуктов взаимодействия алюминия с компонентами воздуха и печной атмосферы.

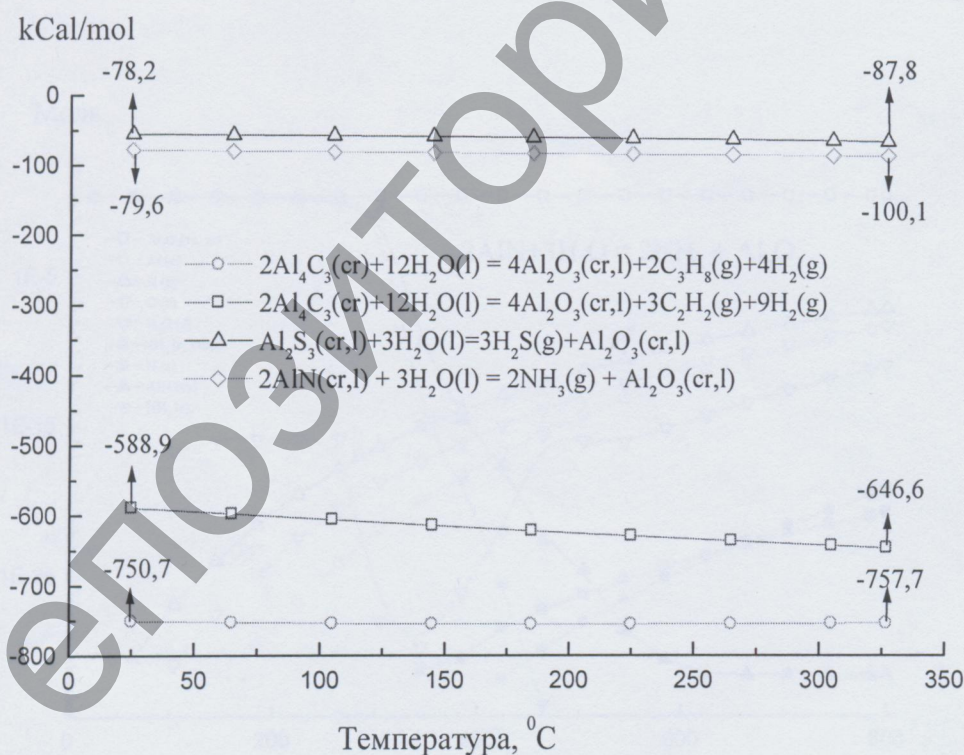


Рисунок 4. Зависимость изменения ΔG от температуры для реакций гидролиза продуктов взаимодействия алюминия с компонентами воздуха и печной атмосферы

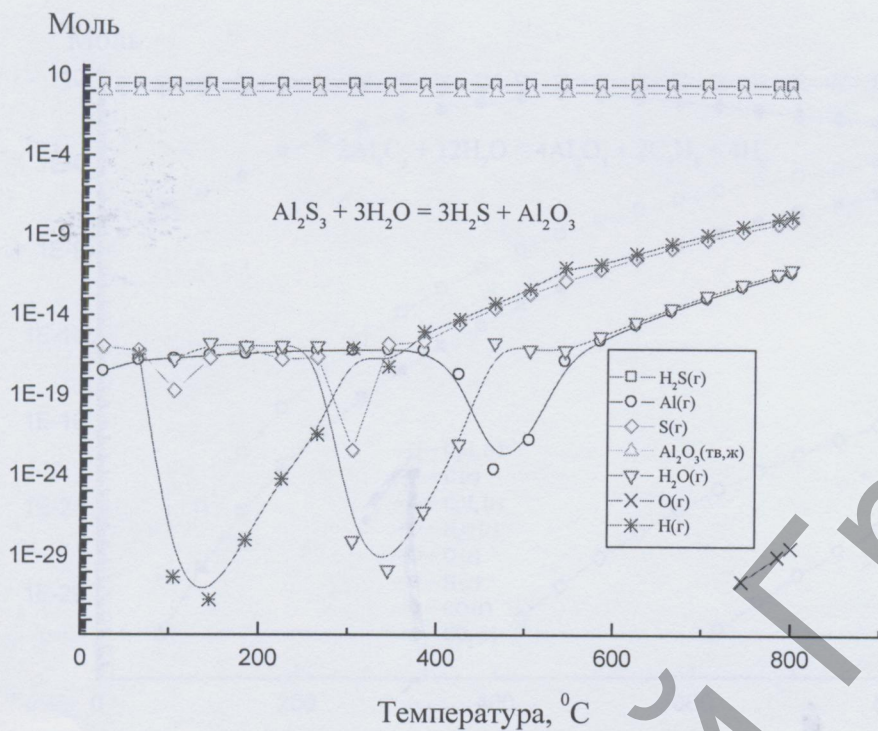


Рисунок 5. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции гидролиза Al_2S_3

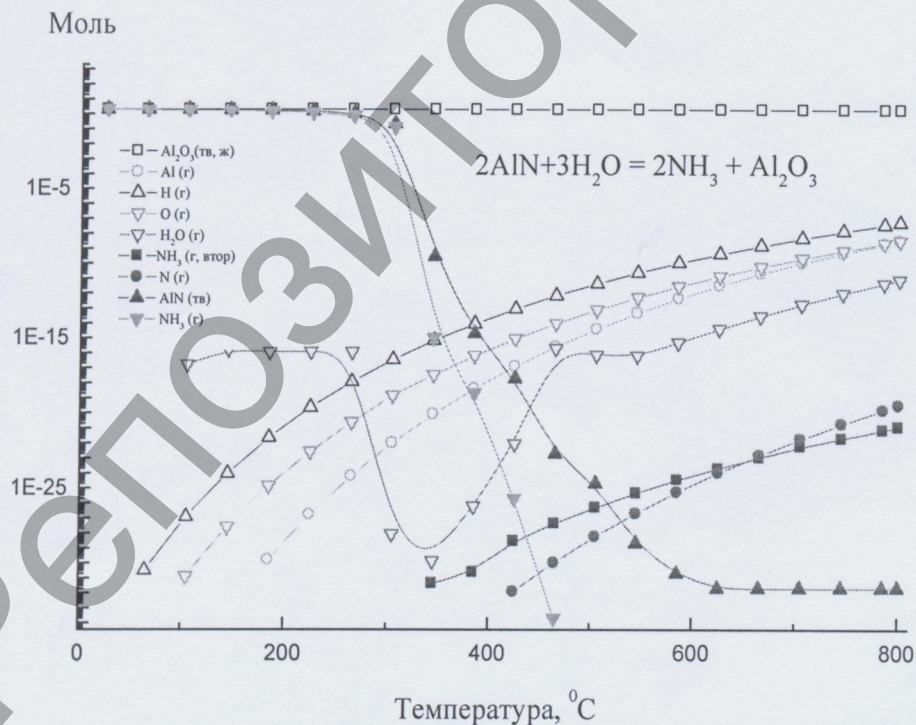


Рисунок 6. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции гидролиза AlN

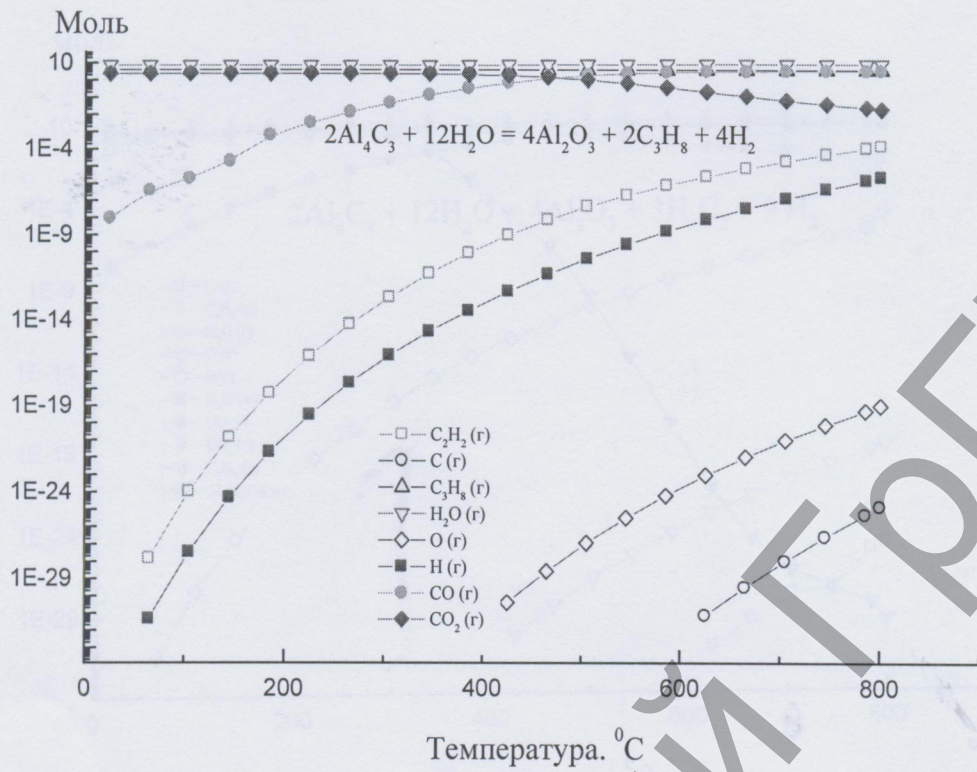


Рисунок 7. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции гидролиза Al_4C_3 по механизму с образованием C_3H_8

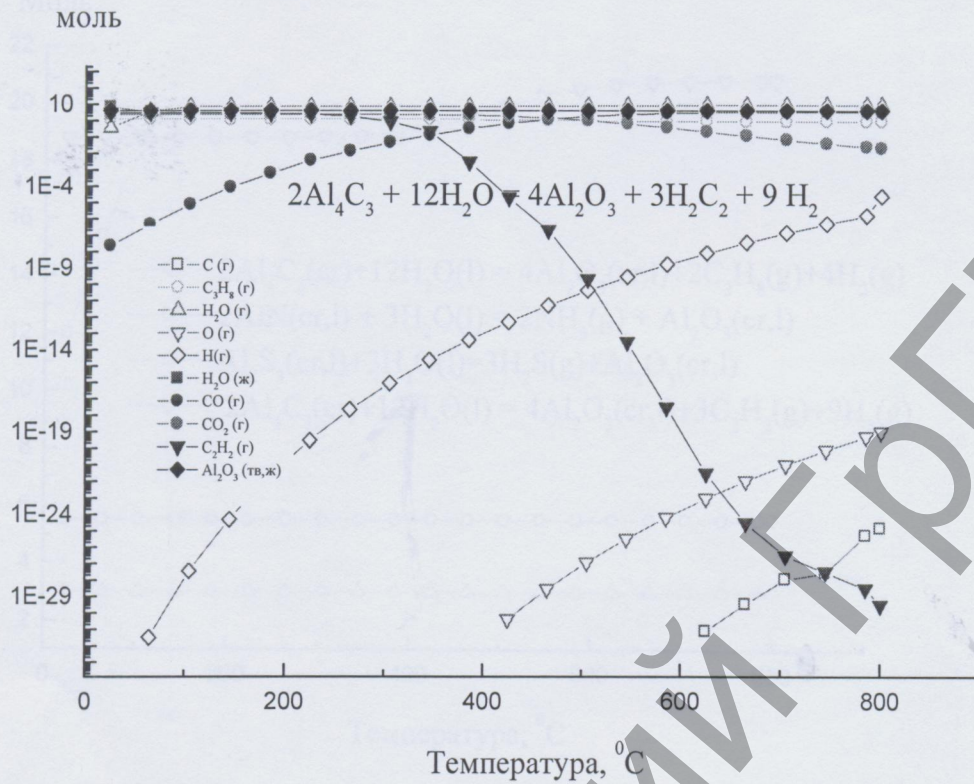


Рисунок 8. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции гидролиза Al_4C_3 по механизму с образованием C_2H_2

На рисунке 9 представлены результаты суммарных количественных и изменений состава газообразных соединений в процессе протекания гидролиза, сопровождающегося саморазогревом шлака.

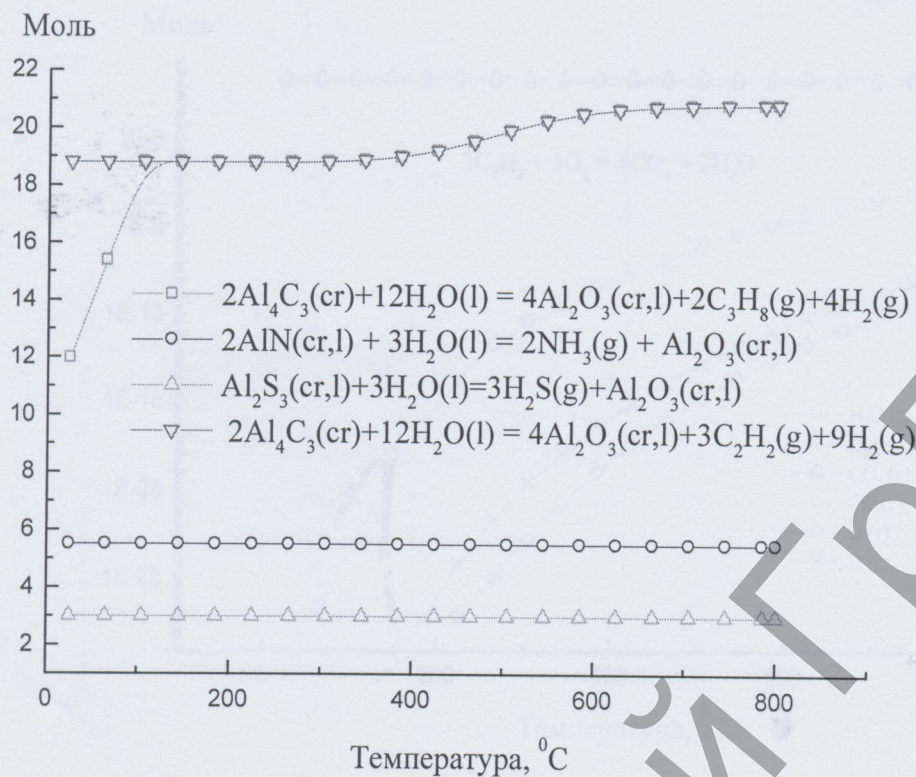


Рисунок 9. Зависимость изменения суммарного содержания газовой фазы от температуры для реакций продуктов взаимодействия алюминия с компонентами воздуха и печной атмосферы

На рисунках 10-13 представлены изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции последующего окисления C_2H_2 , C_3H_8 , NH_3 и H_2S .

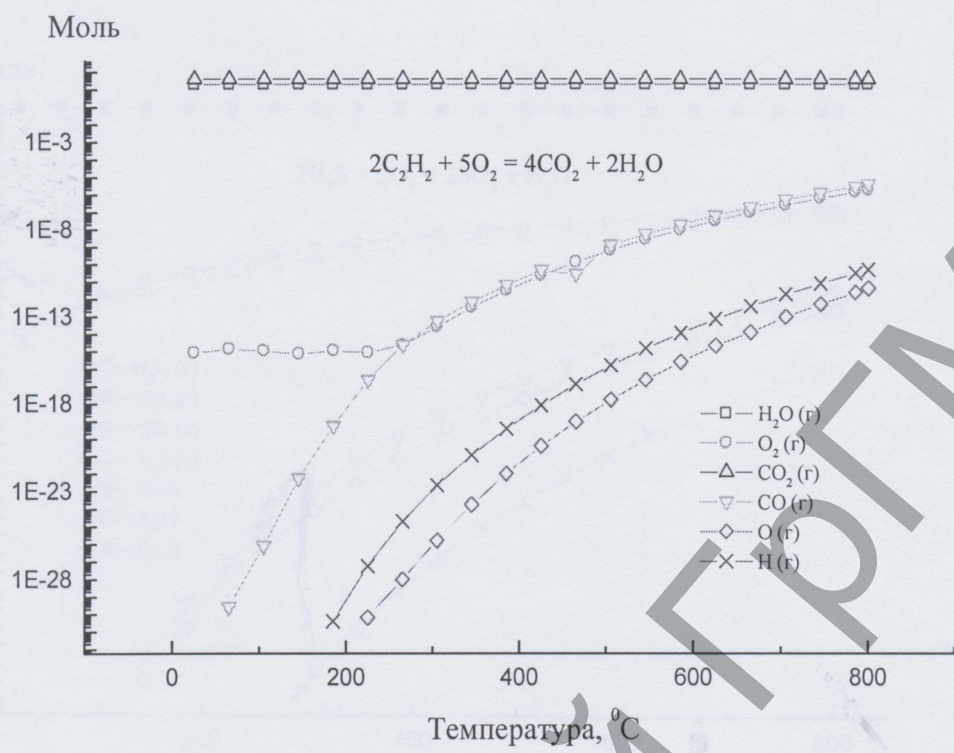


Рисунок 10. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции окисления C_2H_2 .

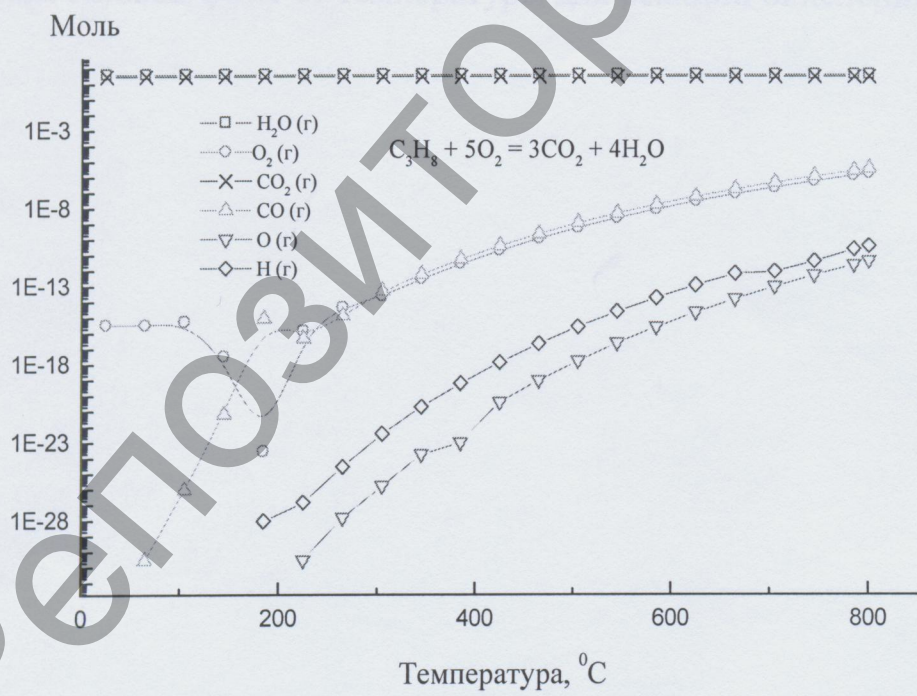


Рисунок 11. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции окисления C_3H_8 .

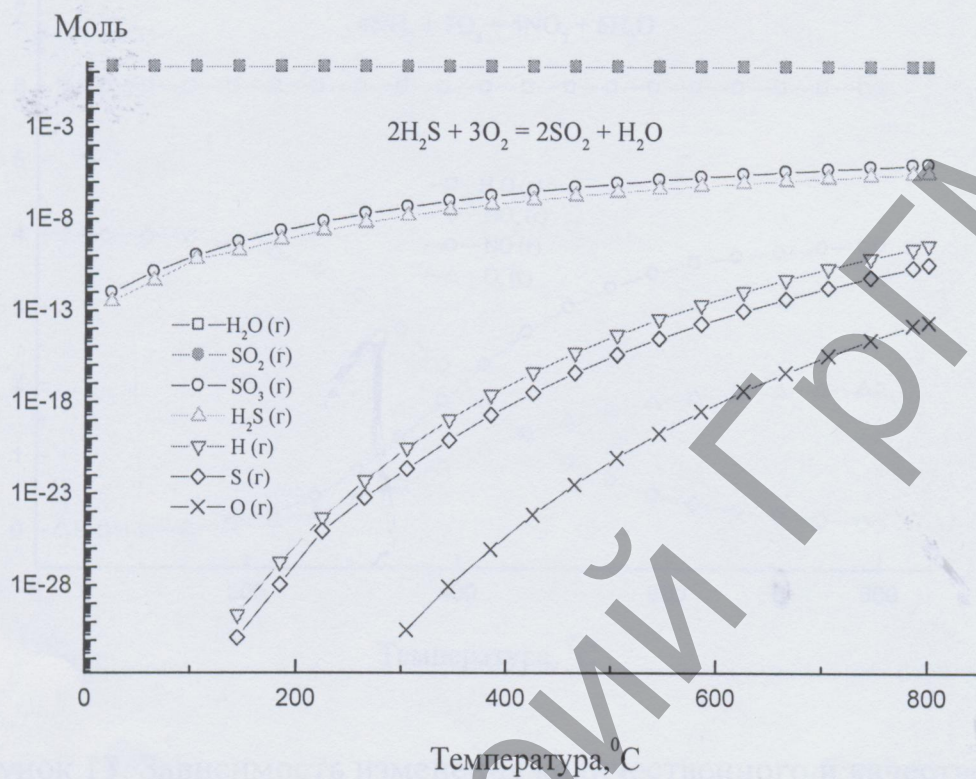


Рисунок 12. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции окисления H_2S .

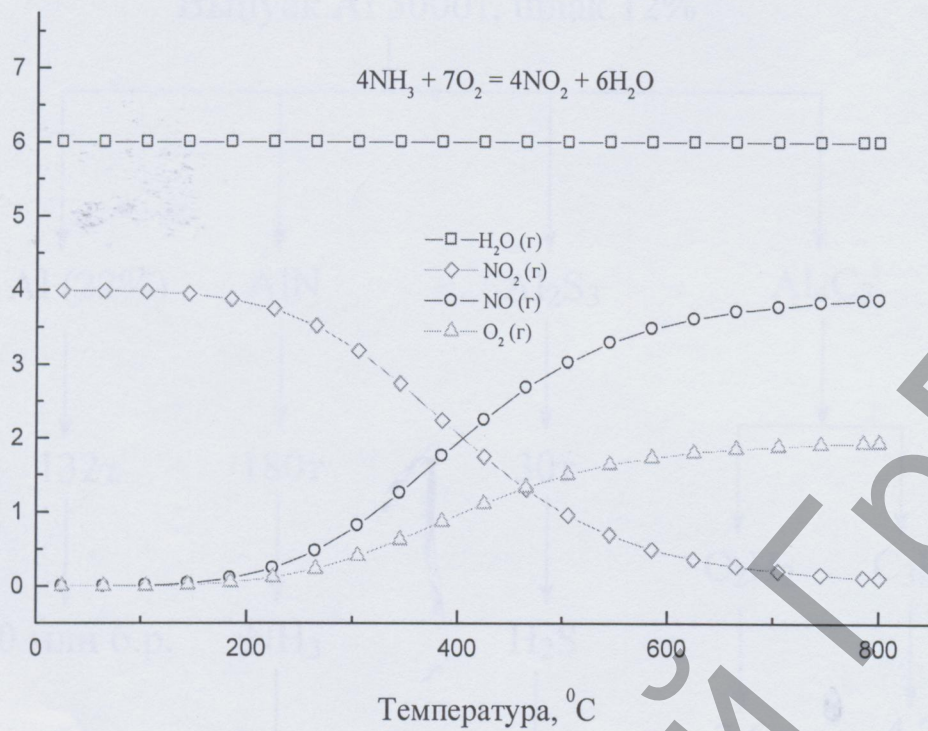
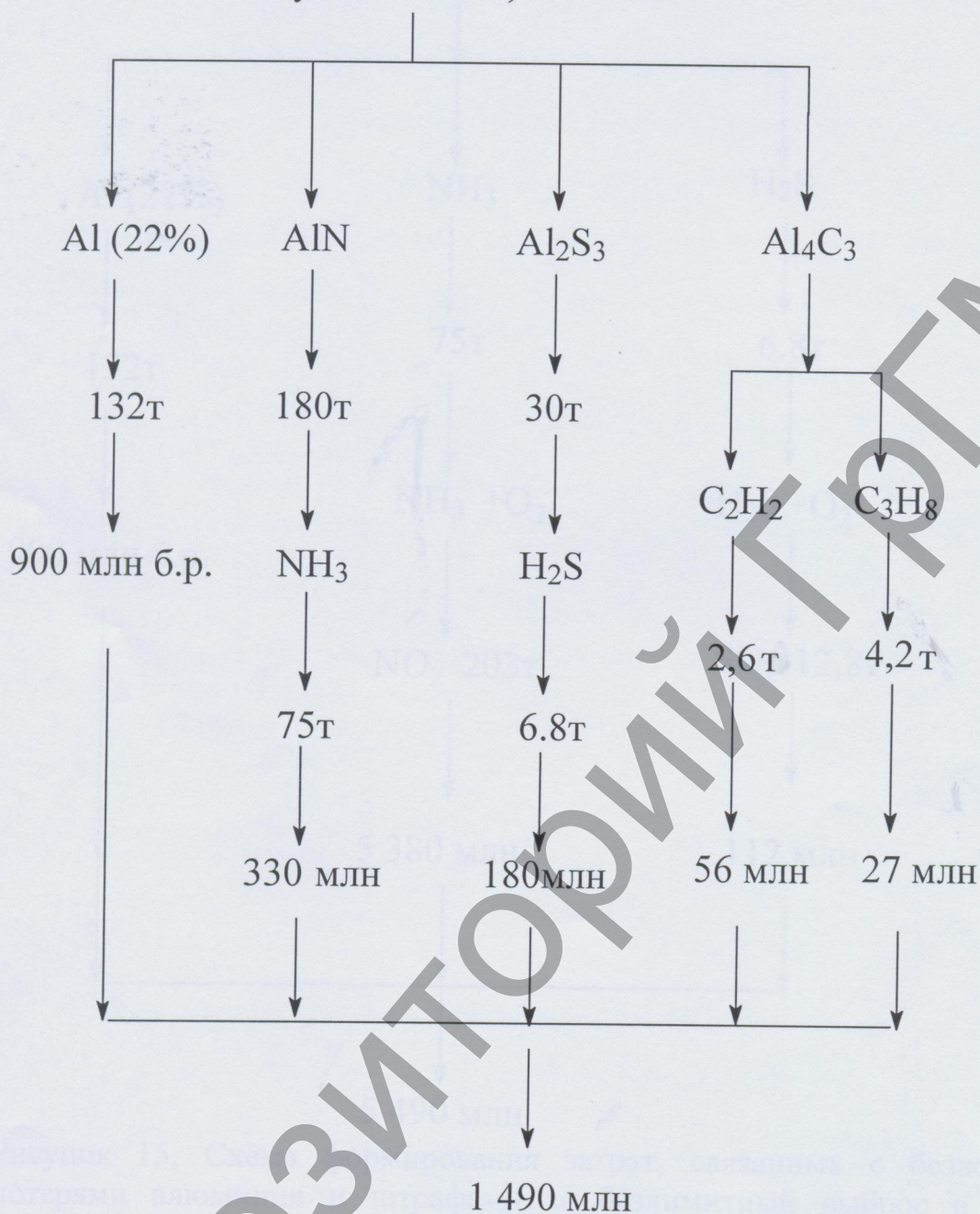


Рисунок 13. Зависимость изменения количественного и качественного состава газовой фазы от температуры для реакции окисления NH_3 .

Выпуск Al 5000т, шлак 12%



При расчетах были приняты следующие ставки налогов для разных классов опасности, выбрасываемых в атмосферу веществ:
 1 кл. -3 млн.; 2 кл.-1,766 млн.; 3 кл.-0,583 млн.; 4 кл.-0,290 млн.; б/Кл.- 1,461 млн.

Рисунок 14. Схема формирования затрат, связанных с безвозвратными потерями алюминия и штрафами за безлимитный выброс в атмосферу загрязняющих веществ

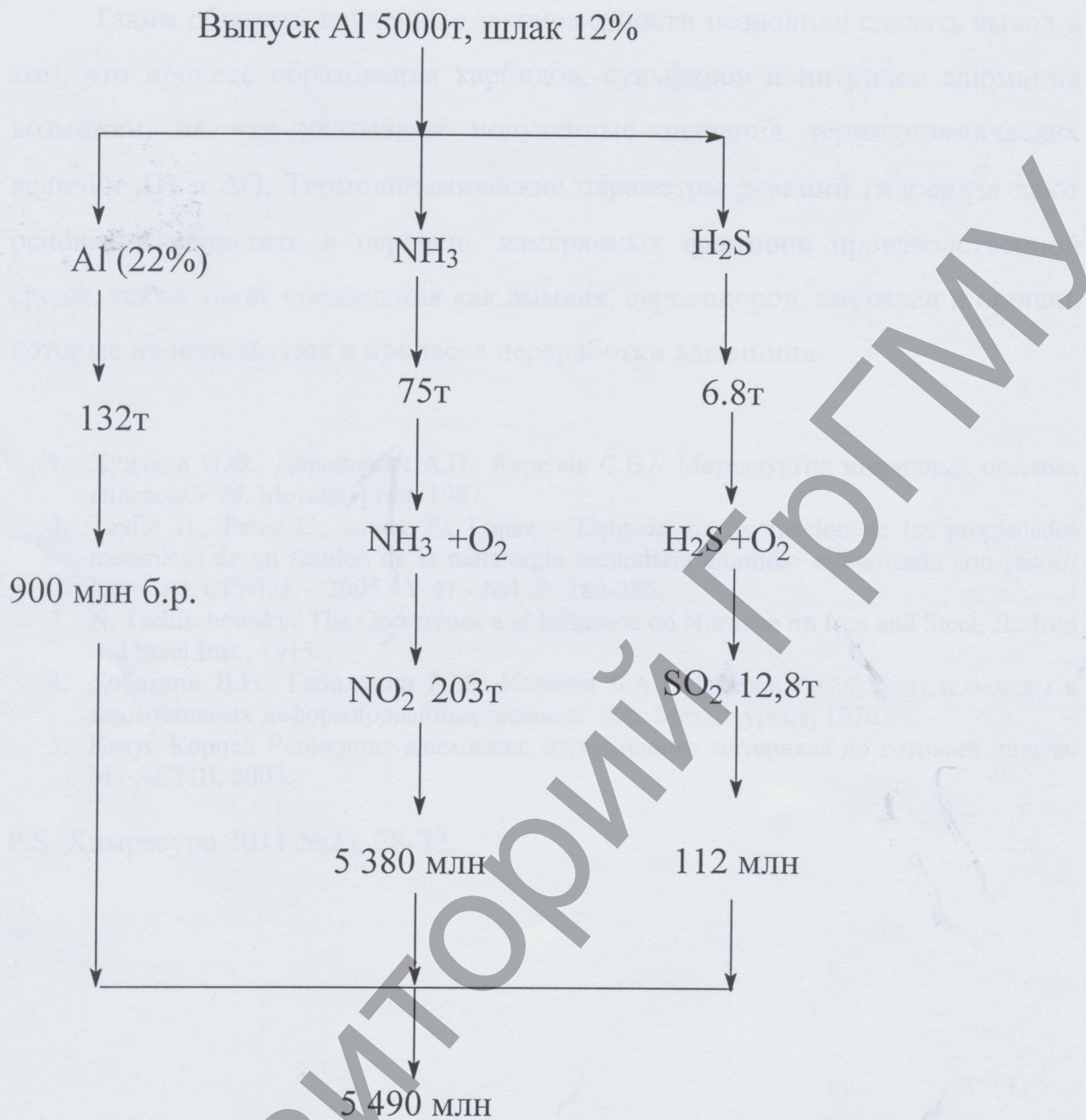


Рисунок 15. Схема формирования затрат, связанных с безвозвратными потерями алюминия и штрафами за безлимитный выброс в атмосферу загрязняющих веществ при полном окислении NH_3 и H_2S .

Таким образом, изученные закономерности позволили сделать вывод о том, что процесс образования карбидов, сульфидов и нитридов алюминия возможен, на что указывают полученные значения термодинамических величин ΔH и ΔG . Термодинамические параметры реакций гидролиза дают основание включить в перечень измеряемых факторов производственной среды, также такие соединения как аммиак, сероводород, ацетилен и пропан, которые не используют в процессе переработки алюминия.

1. Худяков И.Ф., Дорошевич А.П., Карелов С.В.// *Металлургия вторичных цветных сплавов*/ - М. *Металлургия*, 1987.
2. Tayibi H., Perez C., Lopez F., Lopez – Delgado A. Evolucion de las propiedades mecanicas de un residuo de la metalurgia secundaria aluminio estabilizado con yeso // *Rev. met. CENIM.* – 2005.- V.41.- №4.-P. 280-285.
3. N. Tschischewski// *The Occurrence and Influence on Nitrogen on Iron and Steel*, J.L. Iron and Steel Inst., 1915.
4. Добаткин В.И., Габидулин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С.// *Газы и окислы в алюминиевых деформированных сплавах*/ - М.: *Металлургия*, 1976.
5. Клаус Корне// *Рециклинг алюминия: от исходного материала до готового сплава*. М.: АСТШ, 2003.

P.S. Химресурс 2011 №2 с.28-33.