



*Thermodynamic probability of the processes of the formation of compounds of aluminum (which release in the environment by hydrolysis ammonia, acetylene, propane and hydrogen sulfide) is determined. In the article the economic loss from irrecoverable waste of aluminum and fines for emissions of air pollutants is estimated.*

А. С. ПАНАСЮГИН, Д. П. МИХАЛАП, С. А. ПАНАСЮГИН, БНТУ,  
Н. Д. ПАВЛОВСКИЙ, ГрГМУ, З. Н. ЧИПУРКО, БНТУ

УДК 541.183

## ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ПРИ ХРАНЕНИИ ШЛАКОВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЯ

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: упаковочной фольги, банок для напитков, тонкостенных профилей и т. д.

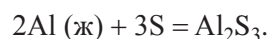
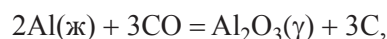
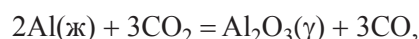
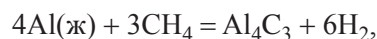
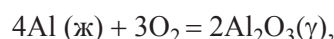
Вместе с тем, вторичная переработка алюминия осложнена образованием шлака, в зависимости от качества вторичного сырья шлаковая фаза может составлять 9–18% от массы расплавленного алюминия. Чем больше шлакообразование, тем больше потерь алюминия как в виде металлического алюминия, снятого вместе со шлаком,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

Значительное количество соединений алюминия, способных к гидролизу во влажной атмосфере воздуха, таких, как нитриды, сульфиды и карбиды, выявляется при рентгеноструктурном анализе отвальных шлаков. В среднем нитрид алюминия составляет около 1/3 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, что в совокупности и является причиной появления специфического запаха. Реакции, приведенные ниже, сопровождаются большим выделением тепла и нагревом шлака.

Рассматриваемая проблема очень актуальна, поскольку предприятия Республики Беларусь не занимаются производством алюминия из бокситов, а весь алюминиевый цикл построен на производстве изделий из готовой алюминиевой чушки или вторичной переработке алюминиевого лома.

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 составов газовых выбросов, образующихся при гидролизе; определение экономического ущерба от безвозвратных потерь алюминия и штрафов за выброс в атмосферу загрязняющих веществ.

По данным [2–4], в температурном интервале 400–800 °С расплавленный алюминий вступает во взаимодействие с компонентами воздуха и печной атмосферы. Например, при работе на природном газе данные процессы описываются следующими химическими реакциями:



Источниками  $\text{CH}_4$  является природный газ, в составе которого в зависимости от месторождения содержание метана составляет 86–95 об.%,  $\text{CO}$  образуется в результате частичного восстановления  $\text{CO}_2$  жидким алюминием, а присутствие серы обусловлено в основном применением серосодержащих рафинирующих препаратов и одорантов, добавляемых при подготовке природного газа к транспортировке потребителям. Наиболее часто для этих целей используют этилмеркаптан ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) при среднем его расходе 16 г на  $1000 \text{ м}^3$  природного газа.

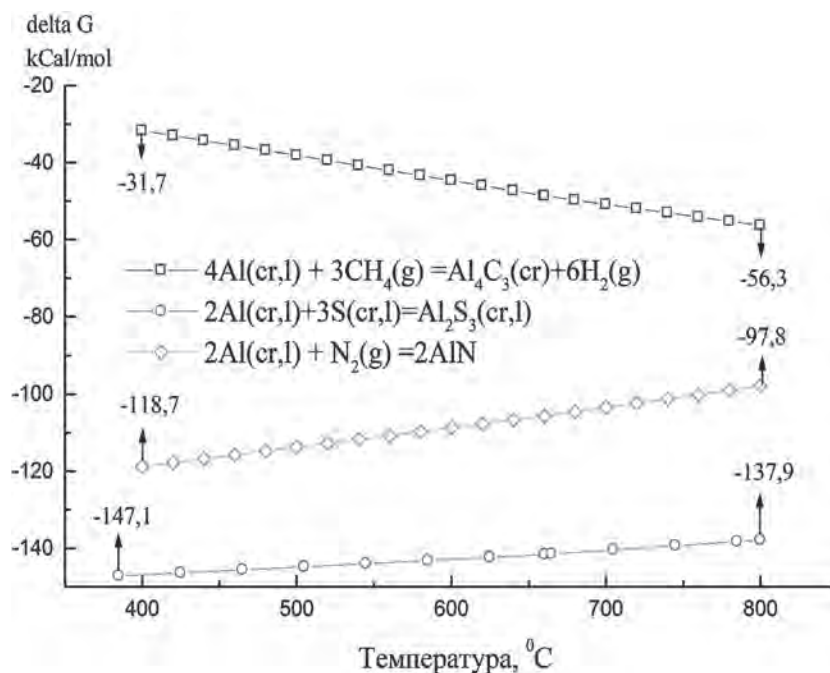


Рис. 1. Зависимость изменения  $\Delta G$  от температуры для реакций взаимодействия алюминия с компонентами воздуха и печной атмосферы

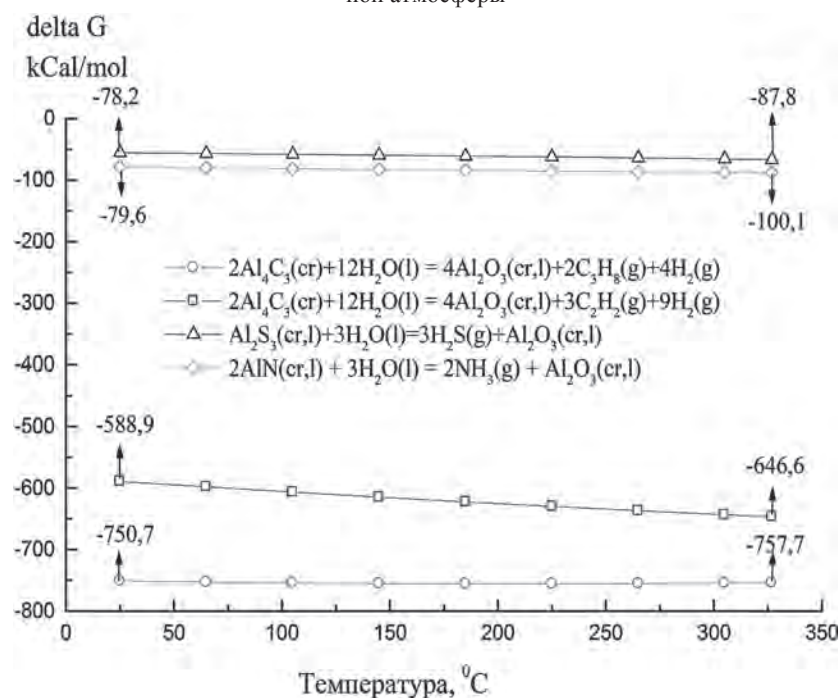


Рис. 2. Зависимость изменения  $\Delta G$  от температуры для реакций гидролиза продуктов взаимодействия алюминия с воздухом

Критерием оценки возможности протекания реакционных процессов были выбраны значения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). Динамика изменения значений  $\Delta G$  от температуры для реакций, наиболее интересных с точки зрения решения поставленной задачи в данной работе, представлена на рис. 1.

Из рисунка следует, что имеется большая термодинамическая вероятность образования химических соединений: AlN, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> в среде печной атмосферы при переплаве вторичного алюминия.

Далее в работе рассмотрена возможность протекания процесса гидролиза с образованием следующих веществ: NH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S.

Полученные значения  $\Delta G$  в зависимости от температуры алюминиевого шлага при гидролизе выделяющейся газовой фазы на воздухе приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, все процессы гидролиза выгодны с точки зрения термодинамики. Значения  $\Delta G$  находятся в интервале от  $-78,2$  до  $-757,7$  kcal/mol для рассмотренного диапазона температур.

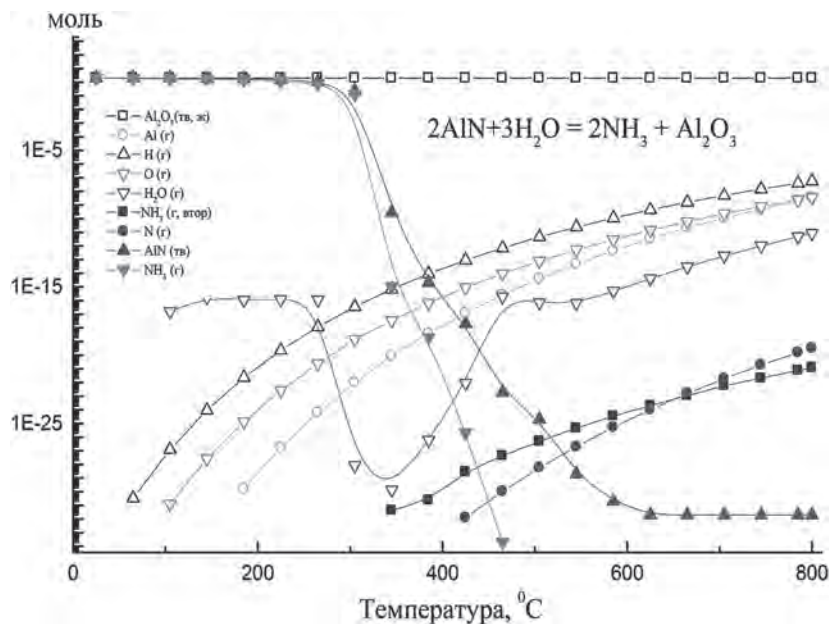


Рис. 3. Зависимость изменения количественного и качественного AlN составов газовой фазы от температуры для реакции гидролиза AlN

Вместе с тем, поскольку алюминиевый шлак способен к саморазогреву за счет протекающих термохимических реакций, существует большая вероятность возгорания продуктов гидролиза.

В таблице приведены данные температуры вспышки индивидуальных веществ, образующихся в процессе гидролиза, рассчитанные по формуле:

$$t_v = -73 + 0,409t_k + \sum_{j=2}^q a_j l_j,$$

где  $t_v$  – температура вспышки вещества;  $t_k$  – температура кипения жидкости при 101 кПа;  $a_j$  – эмпирические коэффициенты;  $l_j$  – число структурных групп  $j$ -го вида в молекуле.

**Температура вспышки, рассчитанная по методике, приведенной в [5]**

Вещество, формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Структурная группа	$a_j$	$l_j$	$T_{\text{всп.}}, ^\circ\text{C}$
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	-33,35	N – H	18,15	3	-32,19
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-84	C = C	-4,18	1	-110,84
		C – H	0,35	2	
Пропан (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	-42	C – ... C	6,482	1	-80,9
		C – H	0,35	8	
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	-60,28	S – H	10,75	2	-63,43

Как видно из таблицы, температурный интервал вспышки при контакте с открытым пламенем находится в пределах от -110,84 до -32,19 °C.

В то же время следует отметить, что в литературе нет однозначных значений температуры вспышки

даже для индивидуальных веществ, поскольку данные значения колеблются в зависимости от объемной доли исследуемых веществ в газовой смеси. Так, например, в работе [4] констатируется, что смесь аммиака с воздухом становится горючей при содержании в смеси 15–28 об.% аммиака (нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени). С увеличением температуры пределы распространения пламени расширяются и при 100 °C они лежат в интервале 14,5–29,5 об.% аммиака.

На рис. 3 приведены результаты теоретических расчетов количественного и качественного составов газообразных соединений, образующихся в процессе протекания гидролиза AlN. Если рассматривать суммарный процесс образования AlN, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> и основной вклад продуктов гидролиза данных соединений, загрязняющих атмосферу, то можно сделать вывод, что приоритетное место занимают продукты химических превращений AlN и Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub>. Данный факт обусловлен, с одной стороны, тем, что в воздухе содержится до 78% азота, а с другой – в природном газе или печном топливе углерод составляет основную массу.

Как видно из рис. 3, активное выделение аммиака прекращается при 300–350 °C, что, вероятно, как уже отмечалось выше, связано с его воспламенением.

На предприятии по переработке вторичного алюминия мощностью выпуска алюминия до 5 тыс. т в год затраты, связанные со штрафами за безлимитный выброс в атмосферу загрязняющих веществ и возмещением ущерба, наносимого окру-

жающей среде, обусловлены классом опасности загрязняющих веществ и их количеством.

Количество образующегося шлака (12%) и безвозвратные потери металлического алюминия за счет образования соединений алюминия, не поддающихся восстановлению, составляющих по отношению к его остаточному содержанию в шлаке (22%), были приняты как усредненные данные, полученные эмпирическим путем на основании наблюдений на различных предприятиях Республики Беларусь. На основании усредненных данных и проведенных расчетов можно констатировать, что при хранении алюминиевых шлаков возможно выделение до 79 т веществ 4-го класса опасности (аммиак и пропан), до 3 т веществ без класса (ацетилен) и до 7 т веществ 2-го класса (сероводород).

Ставки налогов изменяются не реже одного раза в квартал в сторону увеличения, в связи с этим

приводить конкретные цифры не представляется возможным. В качестве примера приведем ставки налогов, действующие на 1 апреля 2012 г. (1-й класс – 3,0 млн/т; 2-й класс – 1,766; 3-й класс – 0,583; 4-й класс – 0,290 и без класса – 1,461 млн/т).

Таким образом, изученные закономерности позволили сделать вывод о том, что процесс образования карбидов, сульфидов и нитридов алюминия возможен, на что указывают полученные значения  $\Delta G$ . Термодинамические параметры реакций гидролиза дают основание включить в перечень измеряемых факторов производственной среды такие соединения, как аммиак, сероводород, ацетилен и пропан, которые не используют в процессе переработки алюминия. Показано, что штрафы, предусмотренные законодательством РБ за безлимитный выброс в атмосферу для предприятий, занимающихся вторичной переработкой алюминия, могут достигать значительных сумм.

### Литература

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. Vol. 41. N 4. P. 280–285.
3. Добаткин В. И., Габидулин Р. М., Колачев Б. А., Макаров Г. С. *Газы и окислы в алюминиевых деформированных сплавах*. М.: *Металлургия*, 1976.
4. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. в 2-х ч. 2-е изд., перераб. и доп.* М.: *Асс. «Пожнаука»*, 2004. Ч. I.
5. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения*.