

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

**Вейбер Н.Ю., Гагаркин В.Е.,
научный руководитель канд. техн. наук Дубова И.В
Сибирский Федеральный университет**

Красноярский край является одним из крупнейших промышленных центров России. В общероссийском масштабе, в Красноярском крае выпускается алюминия - 30%. В 6 промышленных городах края зарегистрирован высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха. Загрязнения атмосферного воздуха в городах, которые производят алюминий, обусловлено выбросами фтористых соединений, полиароматическими углеводородами, диоксидом углерода и т.д.

Технологический процесс алюминия включает 4 этапа:

1. Получение чистого глинозема;
2. Получение криолита и фторида алюминия;
3. Изготовление малозольных угольных электродов;
4. Электролиз криолито – глиноземных расплавов.

На первом этапе, при производстве глинозема, образуется, в зависимости от технологии, красный или нефелиновый шлам. В красный цвет его окрашивает главный компонент – оксид железа (III). Ориентировочный состав красного шлама — оксида железа (40–45%), переработанные остатки оксида алюминия (10–15%), кремнезем (10–15%), известь (6–10%), аморфный диоксид титана (4–5%), связанный диоксид натрия (5–6%). На каждую тонну полученного оксида алюминия приходится от 360 до 800 кг шлама.

Красные шламы для окружающей среды опасны содержащейся в них щелочью. Российские производители, чтобы предотвратить её попадание в окружающую среду, складировать красные шламы на изолированных территориях – шламохранилищах. Шламохранилища герметичны и не позволяют щелочам попасть в окружающую среду. Однако сама территория, на которой расположено хранилище, оказывается непригодной для использования. Теоретически красный шлам можно использовать для дальнейшей переработки, поскольку вещества, входящие в его состав, требуются для нужд черной металлургии. Одним из лидеров в области внедрения технологий переработки красных шламов является австралийская компания Rio Tinto. Они научились вырабатывать из вредного шлама полезные коагулянты и абсорбент для очистки сточных вод. Так же компания активно инвестирует технологии по нейтрализации щелочи в шламохранилищах, что дает возможность сократить сроки восстановления природной среды.

Существенных успехов в области работы с красными шламами добились и китайцы. В Chalco научились выделять в шламах железо и отправлять его на переработку черной металлургии, а также полностью удалять из них вредные щелочи, что дало им возможность использовать шламы в производстве цемента, строительстве дорог и производстве керамических изделий.

В России на глиноземных предприятиях РУСАЛа также ведется переработка красного шлама, ведутся исследования по получению сырья для производства чугуна при одностадийном процессе переработки шлама, технологии извлечения хлорида железа, извлечения редких цветных металлов и др. Однако пока это экономически невыгодно

Таблица 1-Экологическая характеристика выбросов при производстве алюминия

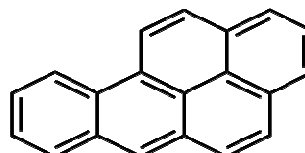
Химическое вещество	Формула	Класс опасности	ПДК _{СС} , мг/м ³	Дополнительная информация
Фтороводород	HF	2	0,1	Кровоизлияния, отек легких и др.
Фторид натрия	NaF	-	0,1	Токсичен, поражает нервную систему
Фторид алюминия	AlF ₃	1	0,03	Ухудшает состав крови
Фторид кальция	CaF ₂	1	0,03	Ухудшает состав крови, действует на центральную нервную систему
Фторид лития	LiF	2	1	Вызывает флюороз
Тетрафторид кремния	SiF ₄		0,02	Вызывает раздражение слизистых
Оксид углерода	CO	2, 3	20	Угарный газ, токсичен, изменяет состав крови
Диоксид углерода	CO ₂	-	9000	Повышает давление крови
Диоксид азота	NO ₂	-	2	ядовитый газ
Оксид азота (I)	N ₂ O			
Диоксид серы	SO ₂	3	0,05	Сернистый газ, ядовит
Пары ртути	Hg	-		токсичны
Метан	CH ₄			
Бензапирен	C ₂₀ H ₁₂	1	0,00015	Вызывает злокачественные образования
Бензтрацен	C ₁₈ H ₁₂	-	0,007	
Перфторуглерод, тетрафторметан (ПФУ)	CF ₄	2	10	
Гексафторэтан	C ₂ F ₆	2,3	20	
Пыль	Al ₂ O ₃		0,01	Хроническое поражение дыхательных путей
	Na ₃ AlF ₃		0,3	Ухудшает состав крови, вызывает заболевание костей, зубов

Одним из крупнейших направлений экологических усилий алюминиевых компаний – это снижение выбросов диоксида углерода. В настоящее время около 80% российского алюминия производится с помощью электролизеров Содерберга с самообжигающимися анодами, разработанная еще в 1920-х гг. Эта технология явно устарела. В настоящее время происходит внедрение на алюминиевых заводах технологии обожженных анодов, но на данный момент полный переход на данную технологию экономически невозможен. Альтернативный путь снижения выбросов – это доработка самой

технологии Содерберга до более приемлемых экологических стандартов (эко-Содерберг).

Следующее направление экологических инициатив алюминиевых компаний должен быть связан с полиароматическими углеводородами. Выбросы полициклических ароматических углеводородов происходят при изготовлении анода, в процессе электролиза эти выбросы незначительны для установок предварительного обжига, для установок Содерберга выбросы происходят из-за самоспекающегося анода. Полициклические ароматические углеводороды, в частности: бенз(а)пирен, бенз(о)атрацен, дибенз(о)антрацен – сильнейшие канцерогены.

Бензпирен – вещество первого класса опасности. В окружающей среде накапливается преимущественно в почве, меньше в воде. Из почвы поступает

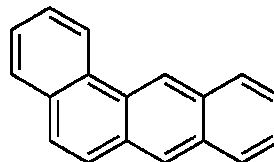


в ткани растений и продолжает свое движение дальше в трофической цепи, при этом на каждой её ступени содержание бензапирена в природных объектах возрастает на порядок. Бензпирен хорошо растворим в неполярных органических растворителях, бензоле, толуоле, ксилоле, ограниченно растворим в полярных, практически нерастворим в воде.

Бензапирен является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. И оказывает мутагенное действие.

Согласно российским нормативам предельно допустимая среднесуточная концентрация бензапирена в воздухе ПДК_{СС}=0,1 мкг/100 м³ = 10⁻⁹ г/м³, в почве = 0,02 мг/кг в сумме с фоновым уровнем.

Бензатрацен один из самых распространенных канцерогенов. Он плохо растворим в воде, хорошо в неполярных органических растворителях, слабо в спирте, эфире и ацетоне.



Горит сильно коптящим пламенем, при н.у. нередко образуется угарный газ.

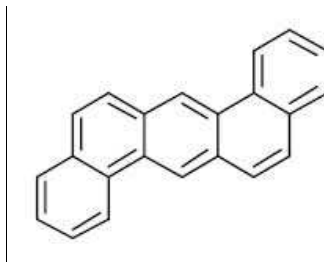
Бензатрацен токсичен, особенно при его вдыхании и при попадании на кожу т.к. легко впитывается, попав в кровоток разносится практически по всем органам, обезвреживается в печени, часто депонируется в ней, вызывая процессы канцерогенеза. Относится к канцерогенам слабой силы, однако его производные, находящиеся в мезоположении намного сильнее и вызывают злокачественные опухоли внутренних органов – легких, печени и желудка.

В организме человека бензатрацен подвергается гидроксилированию с участием микросомальной системы окисления; в качестве промежуточного продукта образуется эпоксид, который чрезвычайно канцерогенен. Эпоксид –алкилирует ДНК, вызывая необратимые процессы клеток: апоптоз, трансформацию и мутагенез. Также бензатрацен может присоединять пятичленные кольца (в позиции 7,8), с образованием холантрена и его производных, которые считаются одними из самых опасных канцерогенов.

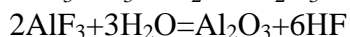
Бензатрацен и его производные сильно загрязняют воздух. Постоянно присутствует в воздухе на уровне до 360 нг/м³, с производными до 1050 – 1200 нг/м³. ПДК в рабочей зоне 0,005 мг/м³.

Дибензатрацен является изомером пентацена, входит в состав смога, выхлопных газов. Является канцероген.

Имеет такое же воздействие на окружающую среду и человека как бензапирена и бензатрацена. ПДК – 0,007 мг/м³.



Еще одним аспектом экологических инициатив алюминиевых компаний связан с различными технологиями газоочистки. В процессе получения фторида алюминия и криолита атмосфера загрязняется фтористыми соединениями. Основными фтористыми загрязнителями является газообразный фтористый водород, фторид алюминия и криолит. Фтористый водород составляет 50–80% от выбросов фторидов, который образуется в результате реакции фторида алюминия и криолита с водородом в процессе электролиза.



Поскольку избыток AlF_3 в процессе возрос с течением лет, эти выбросы стали более значимыми. Газообразный фтороводород (HF), который преобразуется в едкую плавиковую кислоту, сильно разъедает стенки дыхательных путей. Плавиковая кислота же относится ко второму классу опасности и вызывает острые и хронические отравления с изменением крови и кровеносных органов, органов пищеварительной системы, отек легких. В атмосферном воздухе в районе расположения алюминиевых предприятий концентрация NaF колеблется от 0,1 до 19,5 мг/м³, CaF_2 – от следов до 24,2 мг/м³. Стоит отметить, что фторид натрия классифицируется как токсичное вещество при ингаляции (например, через пыль) или при приеме пищи. При достаточно высоких дозах влияет на сердечнососудистую систему; смертельная доза для человека при весе 70 кг оценивается в 5–10 г. ПДК в воздухе рабочей зоны: 0,2 мг/м³.

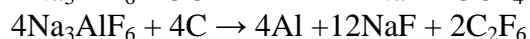
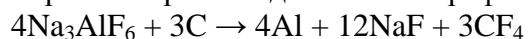
Диоксид серы SO_2 или сернистый карбонил (COS) образуется в результате взаимодействия серы, содержащей в сырье в виде сульфатов или сульфидов, с компонентами электролита.

Тетрафторид кремния образуется в результате взаимодействия кремния с расплавленным криолитом.

В виде пыли в атмосферу выбрасываются, соединения металлов, хлориды, хлористый водород (HCl) и продукты неполного сгорания, например, диоксины и другие органические соединения из плавильных печей и печей процесса очистки. Возможно образование диоксинов в зоне горения и в отделении охлаждения системы обработки отходящих газов. Выбросы могут произойти в этом процессе либо как выбросы дымовых газов, либо как неорганизованные выбросы в зависимости от возраста установки и применяемой технологии. Пыль выбрасывается во время электролиза в качестве оксида алюминия и криолита.

Примером современного подхода к очистке отходящих газов является крупнейший проект Alcoa (2007 г.) по установке системы десульфуризации дымовых газов т.е. очистки от примесей серы, Кроме того, в 2009 г. Alcoa запатентовала новую технологию улавливания газов, которая помимо всего прочего, позволяет очищать отходящие газы от ртути.

Причиной выбросов перфтоуглеродов (ПФУ) является прежде всего «анодный эффект», во время которого выделяются тетрафторметан (CF_4) и гексафторэтан (C_2F_6):



Тетрафторметан (CF_4) и гексафторэтан (C_2F_6) выделяются в соотношении 10:1 и не могут быть удалены из потока газа при помощи существующей технологии, когда они уже образованы. В среднем, согласно статистике, анодный эффект может длиться около двух минут. А общее количество таких «вспышек» может достигать до 20 штук в сутки. На данный момент все производители алюминия стараются уменьшить, как число анодных эффектов, так и их продолжительность. Например, Rio Tinto в последние несколько лет за счет установки систем автоматизации удалось добиться снижения частоты анодных эффектов до 0,02 шт./сутки. А Alcoa смогла сократить продолжительность анодных эффектов до 0,01 шт./сутки. Это, в свою очередь, дало компании возможность снизить количество выбросов до 75%. Большой проект по снижению выбросов ПФУ осуществлен на Новокузнецком металлургическом комбинате.

К числу важнейших мероприятий по снижению загрязнения окружающей среды относятся следующие шаги: автоматизация системы управления технологическими процессом, применение сухой анодной массы, стойких катодных материалов, совершенствование конструкций электролизеров и создание нового поколения электролизеров с использованием химически стойких материалов и низкотемпературных режимов.