

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

А.Г. Аншиц, П.В. Поляков, А.В. Кучеренко
В.А. Крюковский, Л.А. Сафарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Аналитический обзор

Новосибирск
1991

ББК
К 343.144

Аншиц А.Г., Поляков П.В., Кучеренко А.В., Крюковский В.А., Сафарова Л.А. Экологические аспекты производства алюминия электролизом: Аналит. обзор / Объедин. Ин-т химии и хим. технологии СО АН. Всесоюз. НИИПИ алюминиевой, магниевой и электродной пром-сти. Краснояр. ин-т цв. металлов. ГПНТБ СО АН СССР. — Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1991. — 92 с.

Обзор содержит анализ данных мировой литературы за последние 10 лет. Рассмотрены экологические аспекты производства алюминия во взаимосвязи с технологией на основе самообжигающихся и обожженных анодов. Показаны пути уменьшения экологической опасности за счет применения сухой анодной массы, стойких катодных материалов, совершенствования конструкций электролизеров и технологии их обслуживания. Обсуждается механизм перехода фтора в газовую фазу и негативное воздействие полициклических ароматических углеводородов на биосферу. Приведены схемы очистки сточных вод, данные о новых способах утилизации твердых отходов. Показано, что создание нового поколения электролизеров с использованием химически стойких материалов и низкотемпературных режимов — радикальный путь решения экологической проблемы. В тексте 23 таблицы, 15 рисунков и схем.

Обзор предназначен для специалистов цветной металлургии, химической промышленности, занимающихся вопросами экологии, и будет полезен как пособие для студентов по специальности металлургия цветных металлов.

Ответственный редактор д-р техн. наук
А.В. Финкельштейн

Обзор подготовлен к печати к.п.н.
А.Н. Лебедевой,
О.Л. Лаврик

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Академии наук СССР
(ГПНТБ СО АН СССР), 1991

ISBN 5-7623-0116-8

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий, наиболее распространенный металл (7%), представлен в земной коре, в основном, алюмосиликатами и бокситами. Широкий диапазон применения связан прежде всего с его низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, высокой электропроводностью, превосходными механическими свойствами, проявляющимися при низких температурах, и потенциальной способностью к рециркуляции, исключаяющей большие энергозатраты. Алюминий широко используется в строительстве, транспорте, энергетике, в пищевой промышленности, в качестве упаковочного материала.

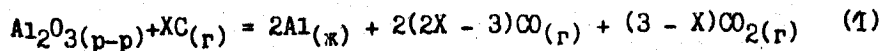
Для производства первичного алюминия используется глинозем, получаемый сейчас из бокситов или нефелинов, и требуются значительные затраты тепла и электроэнергии. Эти энергозатраты сопоставимы с затратами, необходимыми для производства других металлов. При повторном же использовании алюминия нужна лишь незначительная часть (менее 5%) от величины энергии, затрачиваемой при получении первичного алюминия.

Обострение энергетического и экологического кризисов способствовало росту производства вторичного алюминия практически во всех ведущих капиталистических странах. Общий объем производства вторичного алюминия в капиталистических странах в 1987 г. достиг 4,6 млн. т, что составляет 27% общего объема производства алюминия за рубежом, причем около 95% его производства приходится на развитые страны. Доля производства вторичного алюминия в общем объеме его производства в 1987 г. достигла в Японии - 96%, ФРГ - 47, США - 35, Австралии - 6, Бразилии - 5, Канаде - 4, СССР - 19%. Тенденции к росту выпуска металла из вторичного сырья сохраняется и в 90-е годы. Предполагается увеличение объемов производства вторичного алюминия в развивающихся странах втрое, в развитых странах - вдвое.

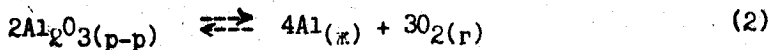
В настоящее время первичный алюминий производится электролитическим разложением глинозема. Однако быстро растущие цены на энергию и бокситы, а также экологические проблемы, связанные с процессом Холла-Эру, определяют необходимость поиска альтернативных способов производства алюминия.

Способ производства алюминия электролизом его оксида, растворенного в криолито-глиноземных расплавах, является единственным промышленным способом получения первичного алюминия, используемым в мировой практике с 1886 г.

Электролиз ведут в электрохимических агрегатах при 930 - 965°C. Суммарный процесс электролитического получения алюминия может быть описан химической реакцией



для процесса, протекающего с участием угольного анода, и



для процесса, протекающего с использованием инертного анода. Выделение жидкого алюминия (в соответствии с уравнениями (1), (2) происходит на катоде, а газообразных CO, CO₂ и O₂ - на аноде.

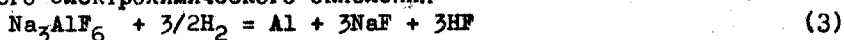
Находящийся сверху над расплавленным алюминием электролит в зависимости от его состава (избытка или недостатка легколетучего фторида алюминия), температуры процесса, герметичности укрытия расплавленной ванны, обеспечиваемой криолит-глиноземной коркой и устройствами сбора газа, испаряется в окружающую среду. Для промышленных электролитов упругость пара фторсолей над расплавами зависит от состава электролита и температуры и составляет при t = 950°C около 350 Па. Соли испаряются в пузырьки анодных газов и непосредственно с поверхности, когда разрушена корка.

Оцениваемые за счет этого потери фтора на электролизере зависят от молярного отношения AlF_3/NaF в электролизере и для промышленных составов составляют 8 - 9 кг/т Al. Вследствие пропитывания футеровки и испарений суммарные потери фторсолей составляют 25 - 60 кг/т Al, что является основным источником загрязнения окружающей среды фторсодержащими компонентами.

В процессе электролиза участвуют и другие химические соединения, такие как CaF₂ и MgF₂, применяемые в качестве добавок, понижающих температуру ликвидуса электролита; SF₄, выделяющийся на аноде в случае недостатка в расплаве кислородсодержащих анионов (явление анодного эффекта).

Фториды кальция и магния заметно не влияют на величину выде-

ления вредных веществ в атмосферу и в балансе фтора могут не учитываться. Фторид водорода составляет около половины фторидов, покидающих ванну. Водород, необходимый для его образования, содержится в аноде, будучи адсорбирован в угольной матрице анода. Реакция его электрохимического окисления



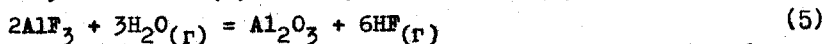
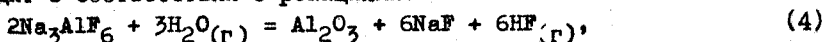
требует несколько меньшего напряжения разложения (1,53 В), чем электрохимическая составляющая напряжения на ванне (1,6 В). В этом случае, если угольная масса содержит 1% водорода, а количество ее на 1 т алюминия будет составлять 380 кг, потери фтора с фторидом водорода составят 72 кг на тонну алюминия. Этот источник потерь фтора весьма существенен как это видно из данных Гротгейма и Велча /1/.

Таблица 1

Влияние содержания водорода в аноде на количество фтора в отходящих газах

Содержание водорода в аноде, мас. %	Температура, °С	Выделение фтора, г/м ³			Рассчитано по реакц. гФ/кг	Определено эксперим. гА/кг
		Газ	Тв. частицы	Общее кол-во		
0,06 - 0,08	976	3,9	15,1	19,0	4,3 - 5,7	3,4
0,06 - 0,08	975	4,4	14,1	18,5	4,3 - 5,7	3,8
0,01	971	2,0	10,4	12,4	0,72	1,7

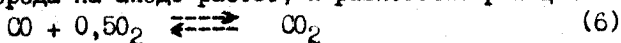
Другим важным источником выделения фторида водорода является взаимодействие криолита и фторида алюминия с влагой, которое происходит в соответствии с реакциями:



Константа равновесия реакции (4) при 977°С составляет $2 \cdot 10^{-8}$, а реакции (5) - 43 /1/. Реакция (4) несмотря на малую величину константы равновесия играет существенную роль, т.к. в расплавах активность NaF и глинозема много меньше единицы и образующийся фторид водорода непрерывно удаляется.

По данным /2/ состав равновесной газовой смеси следующий: 10,2% (объемн.) HF, 89,2% (объемн.) H₂O. Это означает, что 1 кг H₂O разрушает 0,17 кг AlF₃ (в криолите) и дает 0,12 кг HF. Содержание воды в глиноземе 0,1 мас.% обеспечивает выделение 4 кг фтора в расчете на тонну алюминия. Зачастую содержание влаги в глиноземе может достигать 1%.

Выделение CO₂ в анодном процессе происходит в несколько стадий с образованием промежуточного соединения C_xO, характеризующего замедленностью его распада на CO и CO₂. В результате парциальное давление кислорода на аноде растет, и равновесие реакции

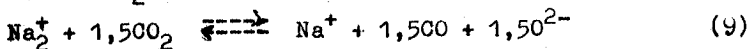
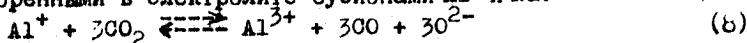


сильно сдвигается в сторону образования CO₂. Термодинамические расчеты и строгие экспериментальные данные показывают, что первичным газом является CO₂. В то же время газы, удаляемые из электролизера, содержат от 30 до 50% CO.

Такое изменение состава газа может происходить в результате взаимодействия CO₂ с углеродом анода (окисление в токе CO₂)



и с растворенными в электролите субионами Al и Na:



Реакции (8) и (9) отражают общепризнанный механизм снижения выхода алюминия по току вследствие обратного окисления. Это необходимо иметь в виду, поскольку удельные выбросы вредностей прямо зависят от производительности ванны.

Реакция (7) происходит с углеродом частиц угольной пены боковых граней над электролитом (поверхность которых меньше поверхности поляризованной части анода) и в порах внутри анода. Кроме того, в образование CO значительный вклад вносят реакции (8) и (9). Так известно, что с повышением температуры электролита в анодных газах растет содержание CO, что связано с интенсификацией реакций обратного окисления.

Выше было сказано о связи состава анодных газов с расходом углерода. Из уравнения (7), с учетом атомных масс углерода и алюминия, удельный расход углерода равен:

$$m_{\text{C}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{1 + N_{\text{CO}_2}} \quad (10)$$

где N_{CO_2} - содержание CO_2 в анодных газах, мольные доли. При выделении на аноде чистого CO_2 ($N_{CO_2} = 1$) расход углерода равняется минимальной величине $m_0 = 0,333$ кг на I кг алюминия.

При снижении доли CO_2 вследствие образования CO по любому из вышеописанных механизмов расход углерода возрастает.

Реакции (8) и (9), определяющие производство основного количества оксида углерода, протекают в сложных гидродинамических условиях. Взаимодействуют растворенные в расплавленном электролите вещества, одно из которых (CO_2) поступает за счет абсорбции из пузырьков, другие (растворы натрия и алюминия) - через диффузионные слои вблизи жидкого металла. Величина этих потоков зависит от условий перемешивания (гидродинамического режима), а последний создается движением пузырьков, наличием градиентов плотностей (температурных и концентрационных полей), большими электромагнитными силами, существованием градиентов поверхностного натяжения (эффект Марангони) и т.д.

Столь сложная картина не позволяет аналитически рассчитать скорость взаимодействия по реакциям (8) и (9) и, следовательно, потери металла и количество произведенного оксида углерода. Для качественной оценки выхода по току η пользуются в частности уравнением

$$\eta = 163,7 - 0,1388 t(^{\circ}C) + 0,59(b + 58,9 \sin(3h)) - 0,032a, \quad (II)$$

где b - избыток (% по массе) фторида алюминия сверх состава расплава, отвечающего криолиту (Na_3AlF_6);

h - высота металла, см;

a - срок службы ванны (месяцы).

Несмотря на то, что электролит и металл являются многофазными системами из-за наличия твердых взвесей угольной пены, нерастворившегося глинозема и пузырей газа, расплав можно рассматривать как двухфазную систему (газ) - (электролит), а металл как однофазную.

Из уравнений (I) и (2) видно, что непрерывность электролиза поддерживается наличием необходимого количества глинозема в электролите (источника кислород- и алюминийсодержащих ионов, обеспечивающих непрерывность анодного и катодного процессов). Поэтому питание ванны глиноземом является основной технологической операцией по обслуживанию электролизера. С уменьшением содержания гли-

нозема в расплаве тесно связано возникновение явления анодного эффекта, обусловленного изменением анодного процесса и разрядом на аноде ионов фтора. Как известно, обеднение прианодного слоя по ионам кислорода и сдвиг потенциала анода в положительную сторону приводит к образованию электроизолирующей пленки C_xF_y и возрастанию напряжения на электролизере. Кроме отрицательного (дополнительные потери электроэнергии и фторосодержащих соединений в виде CF_4) анодный эффект имеет положительное значение для очистки электролита от цинка, контроля дозировки поступления глинозема в электролит и т.д.

1.1. Особенности конструкций электролизеров с самообжигающимися анодами и верхним токоподводом (ВТ)

Основные элементы электролизера с верхним подводом тока к аноду представлены на рис. 1. Типичной является конструкция Сб-ВМ, успешно эксплуатируемая на Красноярском и Братском алюминиевых заводах. Катодное устройство состоит из стального кожуха, футерованного внутри угольными подовыми блоками и боковыми плитами (4), огнеупорными и теплоизоляционными материалами (2, 3). В нижнюю часть подовых блоков перед их установкой в электролизер заливают чугуном стальные стрежни - блумсы (16), служащие для отвода тока от подины. Швы между подовыми блоками и периферийный шов набивают подовой массой.

Анодное устройство электролизера с верхним токоподводом состоит из собственно угольного анода (8), помещенного в стальной кожух (9), анодной рамы (12) и анодных штырей (10), служащих для подвески анода и подвода тока. В современных конструкциях электролизеров применяются штыри двух типов: цилиндрические с медной рубашкой и составные сталеалюминиевые.

В нижней части анодного кожуха по его периметру на специальном поясе подвешен газосборный колокол (16), собранный из чугунных литых секций. Колокол подвешивается на уголок анодного кожуха и служит газосборником, собирающим из-под анода смесь газов. Смесь газов отсасывается (при разряжении около 6 мм водяного столба) в газовую горелку, где дожигается часть оксида углерода, углеводородов и смолистых погонцов.

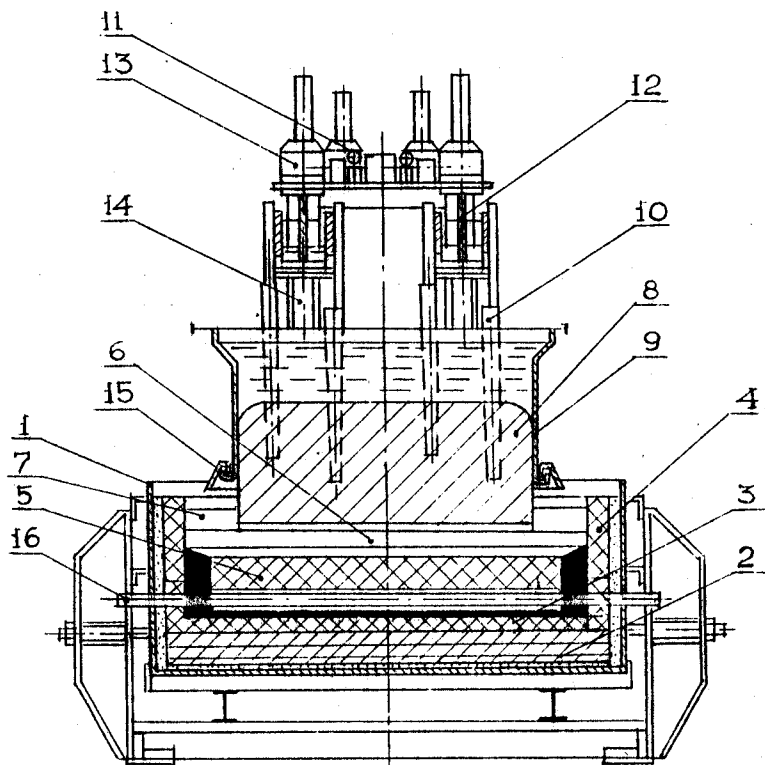


Рис. 1. Электролизер с самообгибающимся анодом и верхним подводом тока:

1 - катодный кожух; 2 - футеровка теплоизоляционная; 3 - футеровка огнеупорная; 4 - бортовые угольные плиты; 5 - угольная подина; 6 - расплавленный алюминий; 7 - электролит; 8 - анод; 9 - анодный кожух; 10 - штырь токоподводящий; 11 - механизм подъема анодов; 12 - анодная рама; 13 - механизм подъема анода; 14 - строительная опора; 15 - газосборник; 16 - стальные блюмсы.

Для достижения проектных показателей на электролизерах с верхним токоподводом поддерживаются следующие основные технологические параметры процесса:

криолитовое соотношение ($\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$) : 2,6 - 2,85 (молярное)

содержание фторида магния - 2,5 - 4,5; содержание фторида кальция - 2 - 4%; содержание глинозема - 2 - 4%.

Суммарное содержание добавок не должно превышать 8,0%.

Таблица 2

Характеристики электролизеров с верхним токоподводом (С-8 БМ), с обожженными анодами (С 175 М-2) и фирмы Пешине

Наименование	Ед. измерения	Тип электролизера		
		С-8 БМ	С 175М-2	Пешине
1. Сила тока	кА	156	175	180
2. Расход глинозема	кг/т	1925	1925	1930
3. Расход криолита свежего*	кг/т	15	<u>19,3</u> 18,5	4,0
4. Расход криолита флотационного	кг/т	22	-	-
5. Расход фтористого алюминия*	кг/т	25	<u>11,2</u> 22,1	10-15
6. Расход электроэнергии в постоянном токе	кВт-ч/т	15600	13540	12700
7. Производительность ванны	кг/сут.	1043	1260	1360
8. Срок службы ванны	мес.	42	42	72

*Числитель - Саянский алюминиевый завод, знаменатель - Таджикский алюминиевый завод.

Приведенные в таблице данные показывают, что энергозатраты на отечественных электролизерах выше энергозатрат на зарубежных аналогах. Срок службы электролизных ванн существенно меньше, что приводит к увеличению количества твердых отходов.

1.2. Особенности конструкции электролизеров с боковым токоподводом (БТ)

Конструкция катодного устройства на современных ваннах с боковым подводом тока к аноду как на Западе, так и в СССР не отличается от описанной выше для ванн с верхним токопроводом.

Анодное устройство электролизера БТ состоит из стальной анодной рубашки, охватывающей боковую поверхность анода и усиленной ребрами жесткости и опирающейся (через электроизоляцию) на катодный кожух. По мере сгорания анода и опускания его вниз для поддержания установленного межэлектродного расстояния, одновременно с ним опускается анодная рама. Токоведущими являются два нижних ряда штырей. Они подключаются к анодной ошиновке с помощью медных или чаще алюминиевых спусков.

На ряде заводов с электролизерами БТ имеются стационарные установки для автоматизированного питания ванн глиноземом (АПГ). Установки АПГ состоят из пробивного устройства и дозатора. Электролит на ваннах с боковым токоподводом имеет тот же состав, что и на электролизерах с верхним токоподводом.

Температура верхней части уровня жидкой анодной массы не должна превышать 140°C , в то время как в электролизерах БТ она может достигать 165°C . При этом с поверхности анода на ваннах БТ и БТ происходит непрерывное испарение и унос полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), включая бенз(а)пирен.

Электролизеры с боковым токоподводом снабжены укрытием для сбора вредных веществ, выделяющихся при электролизе. Укрытие монтируется на каркасе и имеет сверху газосборный колпак и шторы (навивные, створчатые и др.), закрывающие боковые стороны электролизера.

1.3. Конструкция электролизеров с обожженными анодами (ОА)

Ведущими в области конструирования электролизеров с обожженными анодами являются зарубежные фирмы: Пешине (Франция), Алкоа (США), Ферейнингте алюминию верке (ФРГ), Алкан (Канада), по лицензиям которых строятся заводы в большинстве других стран.

Электролизеры ОА отличаются от рассмотренных выше электроли-

зеров ВТ и БТ конструкцией анодного устройства (рис. 2). Обычно электролизеры ОА имеют многоблочный анодный массив. Число анодных блоков зависит от силы тока и достигает 36 шт. в электролизерах на силу тока 260 кА.

Анодами служат формованные и прессованные угольные блоки (8), обожженные в камерных печах при конечной температуре 1400°C. После обжига анодов в них монтируются анододержатели, в комплекте с которыми они поставляются в корпус. Аноды подсоединяются к анодным шинам с помощью анододержателей (11), алюминиевая штанга которых прижимается специальным зажимом к шине (12), а стальная (ниппели) закрепляется в ниппельных гнездах блока с помощью чугунной заливки. Для перемещения анодного массива на электролизере имеется подъемный механизм (14).

Укрытие электролизера (6) (см. рис. 2) предназначено для сбора и удаления вредных веществ от электролизера с целью защиты обслуживающего персонала от пыли, газа и тепловыделений, улучшения санитарно-гигиенических условий на окружающей завод территории. Газы направляются на улавливание ценных компонентов и регенерацию фторсолей.

Конструкция анодного устройства электролизеров ОА позволяет широко использовать установки АПГ. В мировой практике применяются устройства АПГ балочного и чаще точечного типов. Применение последнего дает больше преимуществ по сравнению с применением АПГ балочного типа и тем более по сравнению с поточной обработкой электролизеров ВТ самоходными механизмами. Главным из преимуществ является значительное снижение выделения вредных веществ в окружающую среду вследствие многократного уменьшения одновременно вскрываемой криолит-глиноземной корки. Кроме того, применение АПГ точечного типа позволяет поддерживать концентрацию глинозема в расплаве в узких пределах (1,5 + 3 вес.%), обеспечивающих наиболее высокий выход алюминия по току и тем самым снижение удельных потерь фторсолей.

С целью снижения потерь глинозема за счет уменьшения его выбросов в окружающую среду были разработаны и довольно широко используются системы централизованной раздачи глинозема (ЦРГ), при которой силосные емкости соединены пневмотранспортом с бункерами на электролизерах. Глинозем перекачивается камерными насосами.

Технологические параметры процесса на электролизерах с ОА

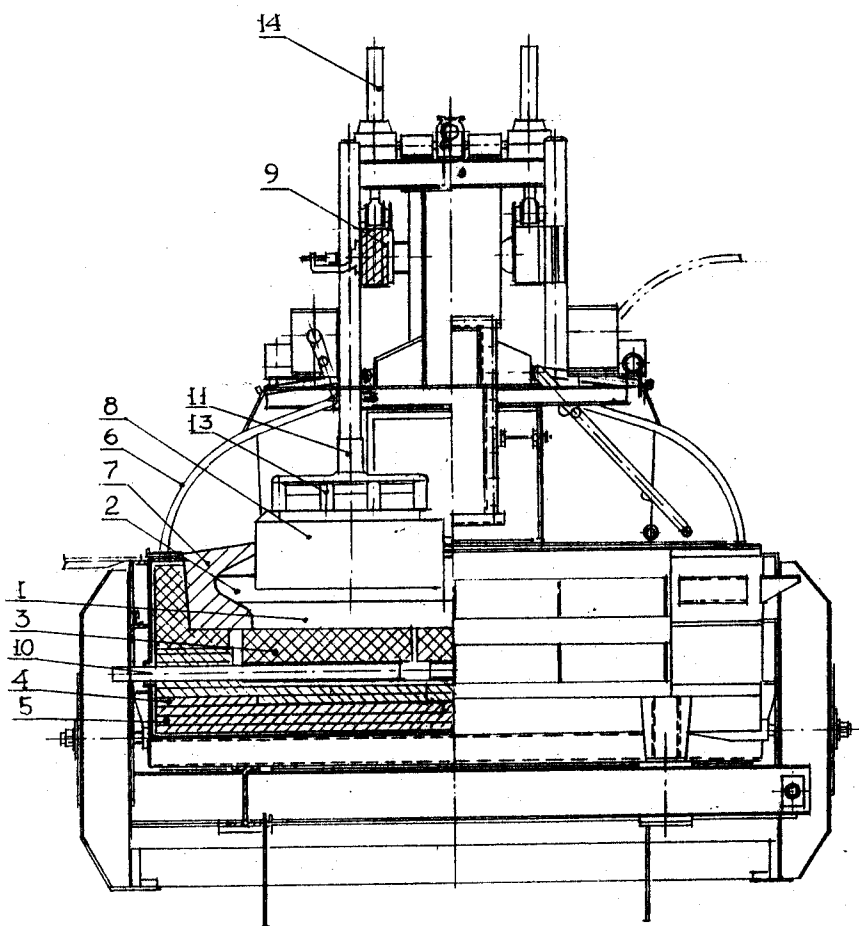


Рис. 2. Схема электролизера с обожженным анодом:

1 - расплавленный алюминий; 2 - электролит; 3 - угольная часть подины; 4 - огнеупорная часть подины; 5 - теплоизоляционная часть подины; 6 - укрытие; 7 - корка электролита и гарниссаж; 8 - анод; 9 - анодные шины; 10 - блумс для подвода тока к катоду; 11 - анододержатели; 12 - зажим к шине; 13 - ниппели анододержателя; 14 - подъемный механизм.

отличаются от параметров электролизеров с ВТ и БТ. Это касается прежде всего состава электролита. На отечественных предприятиях состав электролита на заводах с ОА поддерживается близким к составу электролита на заводах с ВТ и БТ: криолитовое отношение 2,55 - 2,75; содержание фторида кальция 4,5 + 6,0%; содержание фторида магния 2,0 + 3,5%.

На передовых зарубежных заводах с использованием легко растворимого глинозема "песчаного типа", устройств АПП точечного типа и современных автоматизированных систем управления технологическим процессом, обеспечивающих поддержание параметров в узком диапазоне оптимальных значений, применяются электролиты с криолитовым отношением 2,2 - 2,4 и содержанием фторида кальция до 7%. Другие добавки, содержащие Li, Mg и др., как правило, по экономическим соображениям не используются.

Характерными признаками новых поколений электролизеров являются: низкая напряженность магнитного поля, система автоматического (точечного) питания глиноземом; увеличение срока службы катодного устройства до 5 - 6 лет, что резко уменьшает количество твердых отходов, применение высокоэффективного укрытия рабочего пространства (улавливание газов свыше 97%); достижение высокой эффективности очистки технологических газов (свыше 99%). Например, фирма Пешине /3/ для своих электролизеров на 160 кА приводит следующие удельные технологические показатели:

расход электроэнергии - 13200 квт.-ч/т Al
расход глинозема - 1930 кг/т Al
расход анодов (нетто) - 415 ± 10 кг/т Al
срок службы ванны - 6 лет.

Укрытие из легкоъемных панелей обеспечивает степень улавливания газов 98,5%. Эффективность сухой газоочистки составляет 99,7%. Выбросы фтора - 0,6 кг/т Al.

Фирмой Алкоа разработаны электролизеры с силой тока 155 и 225 кА. Они обеспечивают выход по току 90 - 93% с удельным расходом электроэнергии от 15000 до 13500 квт.-ч/т Al. Электролизеры отличаются высокой герметичностью укрытия, централизованной раздачей и автоматическим питанием глиноземом.

1.4. Технологические схемы производства алюминия

Технологическая линия производства алюминия состоит из сле-

дующих основных переделов (рис. 3):

1. Подготовительного - приемка, выгрузка, складирование и транспортировка глинозема, фторсолей, кокса, пека и др.;
2. Передела производства анодной массы (обоженных анодов);
3. Передела электролитического производства алюминия;
4. Передела обработки, рафинирования и литья алюминия и его сплавов;
5. Передела сбора и очистки технологических газов и других вредных примесей.

Подготовительный передел на приемнике и транспортировке основных видов сырья представляет собой систему приемных складов, трасс и магистралей, связанных с производственными участками железными и автомобильными дорогами. Основные выбросы вредных примесей в окружающую среду происходят при выгрузке глинозема и фтористых солей из вагонов, при перегрузке в технологические машины и при загрузке в электролизер.

Сущность процесса производства анодной массы заключается в смешении в смесителях непрерывного действия коксовой шихты, состоящей из прокаленного кокса заданного гранулометрического состава, и обезвоженного, рафинированного пека при температуре $130 + 150^{\circ}\text{C}$.

При производстве анодных блоков к перечисленным выше переделам добавляется формовка, вибропрессование анодов, обжиг в камерных печах, монтаж анододержателей. Производство анодной массы и обоженных анодов является вредным в санитарно-экологическом отношении. Нормальные условия труда обеспечиваются надлежащей герметизацией технологического оборудования и устойчивой работой вентиляционных и аспирационных систем.

Цех электролитического получения алюминия состоит из отдельных корпусов электролиза, связанных транспортными галереями друг с другом и с литейным отделением. Здание корпуса электролиза, как правило, является двухэтажным. Первый и второй этажи разделены решетчатым перекрытием, которое обеспечивает многократный воздухообмен в корпусе электролиза. Для регулирования интенсивности воздухообмена в зависимости от температуры окружающей среды в фанаре здания установлены поворотные фрамуги.

ПРОИЗВОДСТВО АНОДОВ
нефтекокс

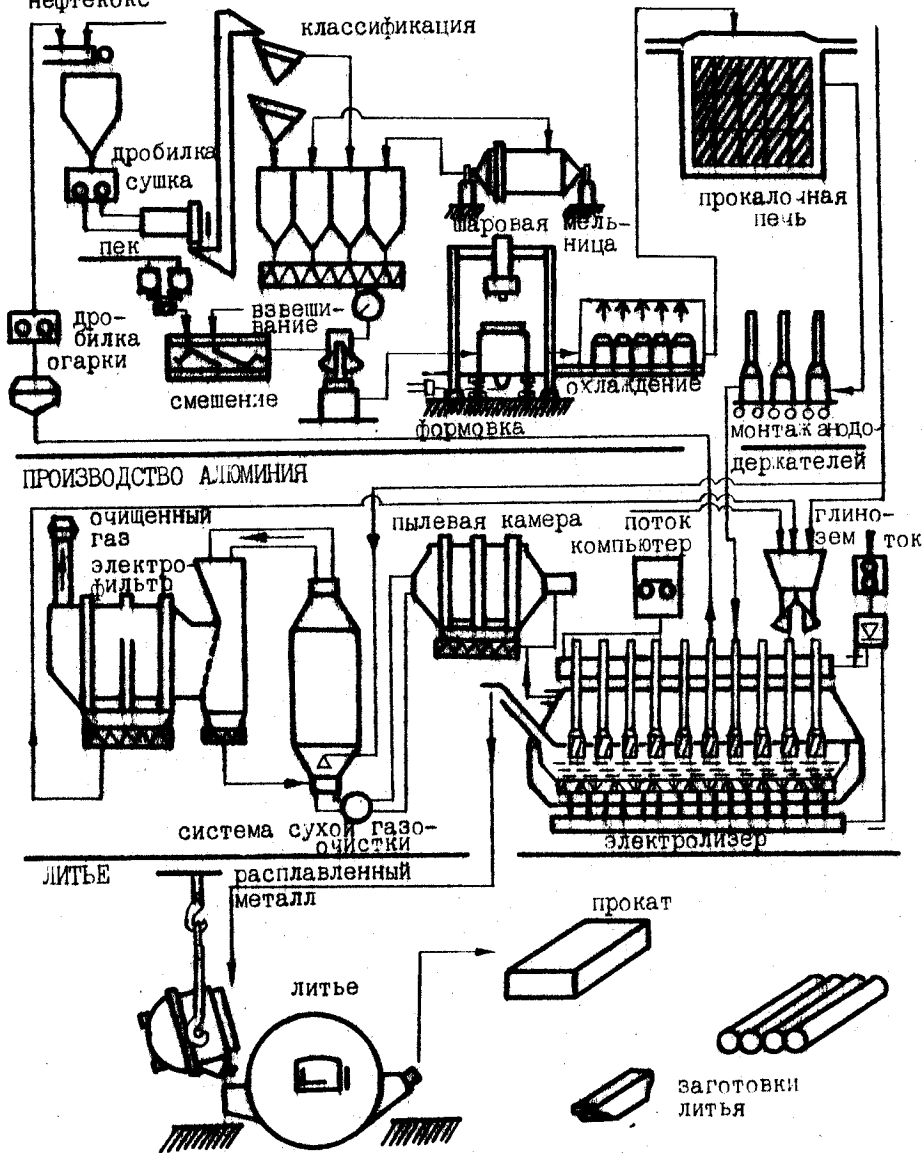


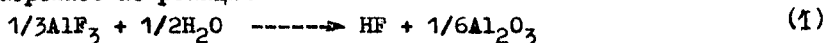
Рис. 3. Технологическая схема производства алюминия

1.5. Факторы, влияющие на выделение фтора из алюминиевых электролизеров

В течение последних десяти лет было проведено много исследований, направленных на понимание механизмов, влияющих на переход фтора в газовую фазу в виде пыли фторсоединений, а также фторида водорода, тетрафторидов кремния и углерода. Изучая способы перехода фтора в газовую фазу, трудно выделить доли, покидающие ванну с газообразными продуктами и пылью: имеет место адсорбция пылью фтористого водорода, разложение фторида алюминия парами воды с образованием HF и т.д. На практике обычно оперируют величиной суммарных потерь фтора, отнесенных к тонне алюминия.

Однако борьба с потерями требует оценки механизма потерь. Анализу его посвящены основополагающие, на наш взгляд, работы Хаупина и его коллег^{*}, обзор которых лег в основу излагаемых ниже материалов /4, 5/.

Вода, взаимодействующая с фторидом алюминия, содержащимся в электролите по реакции



может содержаться: 1 - в глиноземе; 2 - в анодных газах, образуясь при анодном окислении углеводородов; 3 - в анодных газах за счет испарения влаги из анода; 4 - в загружаемых фторидах; 5 - в воздухе, контактирующем с расплавом.

Парциальное давление HF для реакции (1) в случае равновесия определяется уравнением:

$$P_{HF} = \exp\left(-\frac{G_T^0}{6RT}\right) \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot a_{AlF_3}^{1/3} \cdot a_{Al_2O_3}^{1/6}, \quad (2)$$

где P_{HF} - парциальное давление HF, атм;

G_T^0 - изменение энергии Гиббса для реакции (1);

P_{H_2O} - парциальное давление, атм;

a_{AlF_3} - активность фторида алюминия в электролите,

$a_{Al_2O_3}$ - активность глинозема.

Протеканием реакций взаимодействия H_2O с Na_3AlF_6 и NaF можно вполне пренебречь /4/.

^{*}Выражаем искреннюю признательность доктору Элтону Тэбро ("Рейнольдс металз компани") за представленные материалы.

По /4/ уравнение для G_T^0 , имеет вид:

$$\frac{G_T^0}{6RT} = \frac{8444}{T} - 7,533. \quad (3)$$

Активность a_{AlF_3} определяется выражением:

$$\ln a_{AlF_3} = 1,32597 - 9,5199K_0 + 2,3481K_0^2, \quad (4)$$

где K_0 - весовое отношение $\frac{NaF}{AlF_3}$ в электролизере.

Активность глинозема в расплаве можно найти из уравнения

$$a_{Al_2O_3} = \left(\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{Al_2O_3}} \right) \cdot 2,77, \quad (5)$$

где $C_{Al_2O_3}$ - весовой процент Al_2O_3 в электролите; $C^*_{Al_2O_3}$ - весовой процент в электролите, насыщенном глиноземом.

Если подставить уравнения (4) и (5) в (2) и рассчитать количество фтора, теряемого в виде HF с анодными газами, пользуясь информацией об их количестве, то оно окажется намного большим, чем полученное экспериментально. Разумное согласие с экспериментом может быть достигнуто либо в предположении, что парциальное давление HF составляет 26,8 - 28,8% от равновесного, или что в реакции гидролиза принимает участие только около 8% от всей влаги, поступающей в электролизер. Хаупином /4/ на основании приведенных рассуждений получено уравнение для расчета потерь фтора с HF (кг фтора на тонну алюминия)

$$F = \frac{2,31 \cdot 10^6 - 0,955 \cdot 10^6 K_0}{h \cdot P} \left[\exp(7,533 - \frac{8444}{T}) \right] \cdot \left[\frac{C_{H_2O}}{37,44} + \frac{C_H}{21,5} \right]^{1/2} \left[\exp(0,44199 - 3,1733K_0 + 0,78127K_0^2) \right] / \left[\frac{C_{Al_2O_3}}{C^*_{Al_2O_3}} \right]^{0,462} \quad (6)$$

где C_{H_2O} - содержание воды в глиноземе, вес.%;

C_H - содержание водорода в аноде, вес.%; h - выход по току, %; P - барометрическое давление (кПа).

На рис. 4 представлена зависимость потерь HF, рассчитанных по (6), и приведены величины потерь (штриховая линия), полученных по данным фирмы Алкоа.

Известно, что главной составляющей пара над расплавом является тетрафтороалюминат натрия и частично димер $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_8$. Константа димеризации K_D определяется уравнением

$$K_D = \frac{P_d}{P_m^2} = \exp(-21414/T + 15,6), \quad (7)$$

где P_d - парциальное давление димера; P_m - парциальное давление мономера.

Обобщив данные ряда авторов, Хаупин получил уравнение для суммарной упругости пара P_c , (кПа), пригодное для ее расчета в широком диапазоне составов и температур

$$P_c = \exp(B - \frac{A}{T}), \quad (8)$$

где $A = 7101,6 + 3069,7 \cdot K_0 - 635,77 \cdot K_0^2 + 51,22 \cdot C_{\text{LiF}} - 24,638 \cdot K_0 \cdot C_{\text{LiF}} + 764,5 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3} / [1 + 1,0817 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3}] + 13,2 C_{\text{CaF}_2}$;
 $B = 7,0184 + 0,6844 \cdot K_0 - 0,08464 \cdot K_0^2 + 0,01085 C_{\text{LiF}} - 0,005169 \cdot K_0 \cdot C_{\text{LiF}} + 1,1385 C_{\text{Al}_2\text{O}_3} / [1 + 3,2029 C_{\text{Al}_2\text{O}_3}] + 0,0068 C_{\text{CaF}_2}$

Здесь значения C выражены в мас. %.

Из уравнения (8) следует, что сильнее всего уменьшает P_c увеличение содержания глинозема. Определив P_c по (8), из (7) можно найти P_d и P_m , имея в виду, что $P_c = P_m + P_d$. Если считать, что пузырьки анодных газов насыщены тетрафторалюминатом и его димером и что при протекании 1000 А·ч выделяется 9,3277 моль газа, то количество кг фтора в расчете на тонну алюминия (F_v) можно определить из уравнения

$$F_v = \frac{204 \cdot 10^3}{h} \cdot \frac{P_m + 2P_d}{P} \quad (9)$$

Цифра 2 при P_d связана с тем, что димер содержит в 2 раза больше фтора.

На рис. 5 представлены расчетные зависимости потерь фтора и упругости пара от криолитового отношения и температуры перегрева.

Американскими исследователями проведена обстоятельная экспериментальная работа [5] по выяснению влияния технологических факторов на потери фтора с целью определения наиболее перспективных

кг ф

т ал

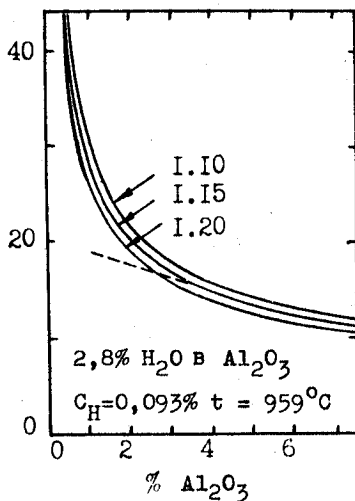


Рис. 4. Выделение фторида водорода (в пересчете на F) для различных K₀ /5/

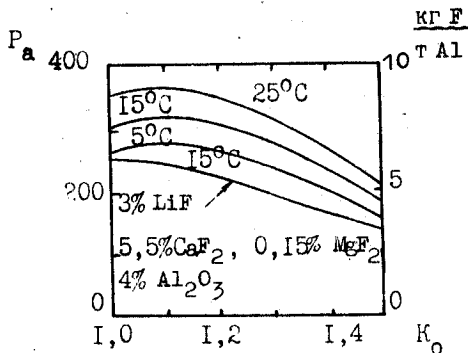


Рис. 5. Зависимость упругости пара и потерь фтора от криолитового отношения и перегрева выше температуры ликвидуса (цифры над кривыми)

путей их снижения. Как обычно, они вводят представление об эффективности укрытия, которое определяется отношением количества выделившихся фторидов к количеству, ушедшему в систему организованного газоотсоса.

Взятие образцов газа, измерение температуры и анализ на содержание фтора проводились на выходе из укрытия. Фторид водорода анализировался газоанализатором Алкоа. Образцы пыли, содержащей фториды, отбирались специальным автоматическим прибором, отбор пробы длился 30 мин и количество фтора определялось анализатором Алкоа.

Электролит анализировался каждые 2 ч на криолитовое отношение, содержание глинозема, фторидов кальция и магния. Относительная влажность воздуха определялась непрерывно с использованием пробы хлорида лития. Как оказалось, температура окружающего воздуха не влияла на потери фтора. Образцы на содержание водорода отбирались из каждого обожженного анода. Объем газа приводился к нормальному (25°C , $103,3 \text{ кПа}$).

Количество фтора коррелировалось с абсолютной влажностью окружающего воздуха (h , кПа), содержанием влаги в глиноземе, мас. % ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$), определяемой как потери при прокаливании при нагреве до 1200°C , весовым криолитовым отношением, содержанием водорода в аноде (C_{H}), температурой электролиза ($t_{\text{э}}$, $^{\circ}\text{C}$), концентрацией глинозема в ванне. Вводилась также зависимость от чисто технологических факторов, отсутствия или наличия анодного эффекта ($P_{\text{АЭ}}$), от того, использовалась ли автоматическая система питания или нет ($P_{\text{АП}}$), добавлялись ли вручную фторсоли, P_{F} .

Для обработки результатов измерений, в которых были неизбежны очень сильные отклонения, использовалась или обычная или робастная регрессия, в которой сильно отклоняющимся результатам приписывался меньший удельный вес. Чтобы устранить "автокорреляцию" между величинами K_0 и $t_{\text{э}}$ использовался метод "жесткой" регрессии.

Уравнение, связывающее общие потери фтора P (г/мин) для ванн с силой тока $I = 170 \text{ кА}$ с упомянутыми свойствами и операциями, имеет вид:

$$P = -132,7 - 50,2K_0 + 0,209t_{\text{э}} + 3,35h + 2,97C_{\text{H}_2\text{O}} - 1,19a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,6a_{\text{CaF}_2} + 7,10a_{\text{H}} + 11,5 \cdot P_{\text{АЭ}} - 2,04 \cdot P_{\text{АП}} + 3,27P_{\text{F}} \quad (10)$$

Коэффициенты* $P_{\text{АЭ}}$, $P_{\text{АПГ}}$ и P_{F} в (10) имеют следующий смысл. Если анодный эффект имел место, работала система АПГ и вручную загружались фториды, то эти коэффициенты равны единице, в обратном случае они равны нулю.

Эти же потери в расчете на тонну алюминия (P^* , кг/т) определяются уравнением

$$P^* = -158,5 - 54 \cdot K_0 + 0,244 \cdot t_{\text{э}} + 3,77 \cdot h + 3,62 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} - 1,29 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + 0,35 \cdot a_{\text{CaF}_2} + 9,64 \cdot a_{\text{H}} + 13,5 P_{\text{АЭ}} - 2,6 P_{\text{АПГ}} + 3,79 P_{\text{F}}. \quad (11)$$

На рис. 6 и 7 представлена зависимость суммарных потерь фтора от криолитового отношения и содержания глинозема, определенных по уравнению (11) при фиксированных средних значениях других переменных и при среднем перегреве электролита над температурой ликвидуса, равной 15°C.

Хаупин с сотрудниками выделяет следующие механизмы потерь фтора с HF и фторсодержащими солями:

- 1) испарение (в пузырьки анодных газов или воздух);
- 2) увлечение капелек расплава анодными газами или воздухом;
- 3) гидролиз расплава за счет взаимодействия с водой и углеводородами (с образованием HF);
- 4) прямое фторирование углерода (главным образом при анодном эффекте);
- 5) увлечение газами пыли фторидов, загружаемых в ванну.

Вклад отдельных составляющих механизма можно приблизительно рассчитать, пользуясь приводимой ниже таблицей коэффициентов для уравнения (11).

Вклад механизма 2) не может быть прямо рассчитан из табл. 3, но определение содержания CaF_2 в твердых частицах открывает путь к нахождению количества твердых фторидов, увлекаемых с электролитом, т.к. упругость пара CaF_2 весьма мала и попасть в пыль CaF_2 может только с капельками расплава. Механизм 4), как выяснено, да-

*Период, в течение которого должно учитываться действие единичных событий с коэффициентами $P_{\text{АЭ}}$, $P_{\text{АПГ}}$ и P_{F} составляет (за счет усреднения) 60 мин, 3,6 ч и 45 мин. соответственно. Т.о. по Хаупину потери фтора в расчете, например на один анодный эффект, составляют из (10) 690 г.

кг F
т Al

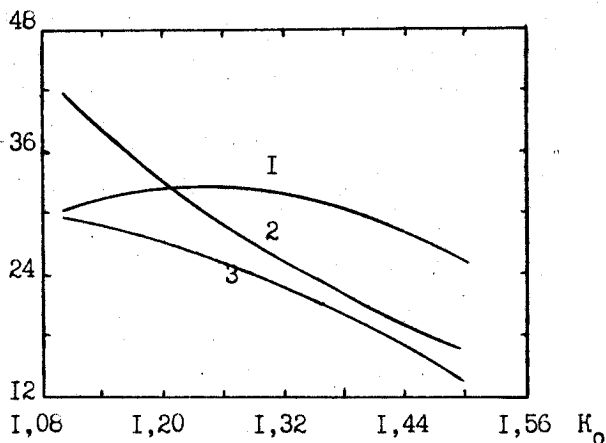


Рис. 6. Зависимость потерь фтора для перегрева 15°C по данным различных авторов:
1 - по /6/, 2 - по /7/, 3 - по уравнению (10)

кг F
т Al

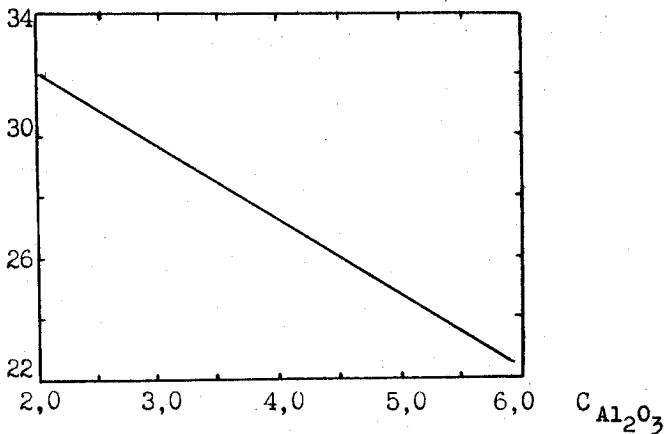


Рис. 7. Зависимость потерь фтора для перегрева 15°C от концентрации глинозема

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (II) для расчета потерь фтора

Постоянные уравнения (II)	F	Для HF	Для твердых фторидов
A	-158,46	-95,49	-63,0
K_0	-54,02	-32,73	-21,30
$t_{\text{э}}$	0,2436	0,1517	0,9020
h	3,767	3,303	0,4636
C_{H_2O}	3,619	2,887	0,7326
$a_{Al_2O_3}$	-1,292	-0,6676	-0,6245
a_{CaF_2}	0,3529	0,0280	0,380
a_H	9,64	-13,16	22,79
$P_{AЭ}$	13,539	9,010	4,524
$P_{АПГ}$	-2,2	-3,114	0,5163
P_F	3,794	4,376	-0,5674

ет очень малый вклад в величину потерь, а механизмом 5) можно пренебречь. Тогда доля механизма 1) может быть определена по разности. В табл. 4 приведены необходимые данные, касающиеся характеристик электролизера для расчета потерь фтора по механизму 3). Водород, поступающий в ванну с анодом, пересчитан на эквивалентное ему содержание воды, а количество фтора рассчитано исходя из протекания реакции (1).

Таблица 4

Характеристики электролизера и исходных материалов

Ток	170 кА
Глинозем	1,64 кг/мин
Объем воздуха	85 м ³ /мин (30°C) или 98,8 кг/мин
Влага в глиноземе	2,8% (эквивалент по фтору 97 г/мин)
Содержание водорода в аноде	0,093%
Водород в аноде в пересчете на воду	3,6 г/мин (эквивалент по фтору 7,6 г/мин)
Вес воды в воздухе	871 г/мин (эквивалент по фтору 163,9 г/мин)
Объем производимых анодных газов	2,47 м ³ /мин (950°C), 0,6 м ³ /мин (25°C)

Общее количество воды, поступающей в ванну, достаточно, чтобы произвести, как видно из табл. 4, 1944 г/мин фтора, тогда как в действительности его выделяется лишь 24,3 г/мин. Методом введения избыточного водорода удалось установить, что взаимодействуют с образованием HF только 8,6% водорода, содержащегося в воде глинозема, 8,7% водорода, содержащегося в аноде, и 0,26% поступающего с воздухом. Количество фтора, выделяющегося с HF, составляет 13,69 г/мин.

Расчет, основанный на определении CaF_2 в пылях, показал, что увлечение капелек электролита в отходящие газы обуславливает потери фтора 0,61 г/мин и, таким образом, механизм 1) ответствен за потери 10,0 г/мин фтора. Окончательная оценка приведена в табл. 5.

Таблица 5

Потери фтора по различным механизмам

Механизм потерь		Скорость удаления фтора, г/мин	%
1)	Испарение	10,0	4,1
2)	Увлечение капель электролита	0,6	2,5
3а)	Гидролиз влагой глинозема	8,3	34
3б)	Гидролиз углеводорода анода	0,7	2,9
3в)	Гидролиз влагой воздуха	4,7	19
4)	Фторирование анода	-	-
5)	Увлечение пыли при питании	-	-

Цифра, определяющая потери по механизму 1), по порядку величины совпадает с подсчитанной исходя из упругости пара NaAlF_4 (0,299 кРа) и расхода газа (2,5 м³/мин). Количество испаряющегося с ним фтора составляет 5,58 г/мин. Разница связана с взаимодействием влаги воздуха с электролитом. Так как только 0,26% от общего водорода, содержащегося в воздухе, превращаются в HF, можно предположить, что около 0,6% от общего объема воздуха контактируют с электролитом. Надо учитывать, что достигается около 40% от равновесного содержания HF для реакции (1), по-видимому, из-за замед-

ленности самой реакции гидролиза. Расчет дает недостающее количество фтора, теряемое за счет просасывания воздуха.

Можно, впрочем, предположить, что влагой насыщается глинозем, т.к. по Хаупину связь содержания влаги в глиноземе с абсолютной влажностью воздуха описывается уравнением

$$a_{H_2O} = 2,1 + 0,49a \quad (12)$$

Нетрудно подсчитать, что увеличение содержания влаги на 1% вызывает потери фтора 3,8 кг/т.

Что касается потерь фтора, связанных с анодным эффектом и технологическими операциями, то проведенная работа характеризует порядок этих величин.

Потери фтора решающим образом зависят от эффективности укрытия как при обычной работе электролизера, так и при смене обожженных анодов.

Исследования эффективности укрытий проводились компанией Кайзер Алюминум /8/ с помощью подачи под укрытие и в газовый коллектор инертного газа-индикатора (гелия) с последующим определением его концентрации хроматографически. Зависимость эффективности укрытия от количества отсасываемого воздуха приведена на рис. 8.

Величины потерь фтора в зависимости от величины K_0 при скорости газоотсоса 7200 м³/ч и перегреве 15°C приведены в табл. 6.

Таблица 6

Выделение фтора и его потери

K_0	<u>кг F</u>	Максимальные безвозвратные потери фтора, <u>кг F</u>
	т Al	
1,10	29	0,89
1,20	27	0,83
1,30	23	0,71
1,40	18	0,55

Особым источником выделения фтора являются огарки анодов, которые могут быть оставлены для охлаждения либо под укрытием ванны, либо непосредственно в цехе. Опыты, в которых анод подвергался охлаждению в специальной камере с улавливанием газов, при количест-

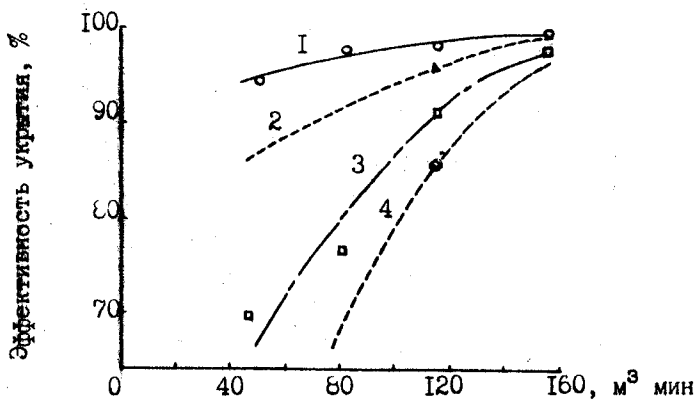


Рис. 6. Зависимость эффективности укрытия от расхода воздуха:

- 1 - ванна укрыта полностью;
- 2 - открыт торец, имитируется выливка металла;
- 3 - открыты 2 крышки, имитируется смена анода;
- 4 - убраны 2 крышки и удален анод.

ве воздуха, поступающего в камеру ($108 \text{ м}^3/\text{ч}$), показали, что суммарные потери фтора здесь достаточно существенны.

Данные отдельных опытов для разного веса анодного огарка приведены в табл. 7.

Таблица 7

Общие потери фтора при охлаждении огарка (4 ч)

Вес огарка, кг	Общие потери фтора при охлаждении, кг/анод	Потери фтора, $\frac{\text{кг F}}{\text{т Al}}$
179	0,074	0,049
245	0,093	0,062
263	0,074	0,049
212	0,105	0,070
303	0,124	0,075
34	0,011	0,073
34	0,010	0,063

Безвозвратные потери фтора, усредненные по трем источникам потерь (непосредственно из электролизера; при улетучивании из огарков и на стадии сухой газоочистки), составляют 0,83; 0,06 и 0,15 кг F соответственно.

т Al

Проблема улавливания вредных веществ при работе электролизера с самообжигающимся анодом представляется весьма сложной. Интересным техническим решением является панельный газоотсос, предложенный и сконструированный фирмой Пешине. Принципиальная схема представлена на рис. 9 /9/.

Разработанная конструкция предусматривает отсос из колокольного газоотсоса $720 \text{ м}^3/\text{ч}$ анодных газов и $3600 \text{ м}^3/\text{ч}$ - из-под панельного газоотсоса.

В предложенном фирмой варианте колокол и горелки оставались внутри панельного газоотсоса, что повысило концентрацию газа в горелках и стабилизировало процесс горения. Укрепленная на шарнирах в верхней части анодной рубашки конструкция привела к известному смещению вверх конуса спекания, но не настолько, чтобы в какой-либо мере осложнить работу анода, извлечение штырей и т.д.

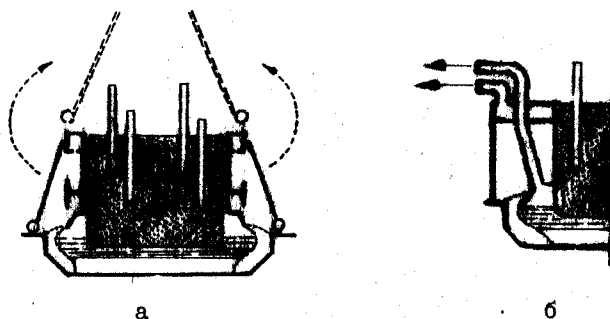


Рис. 9. Схемы разреза ванны с панельным и колокольным отсосом:

- а - поперечный разрез;
- б - продольный разрез:

Коллектор для сбора газов панельного газоотсоса размещался также в верхней части анодной рубашки, а колонны, на которые опиралась анодная рама, служили газоходами для "первичных" и "вторичных" газов отдельно. Общий вид панельного газоотсоса дан на рис. 10.

Показателем эффективности укрытия явились пробы, взятые между рядами электролизеров на высоте 1,5 м от пола (табл. 8). Эти результаты соответствуют нормальным рабочим условиям.

В капельный газоотсос по оценочным данным попадает 21% всего фтора. Газы "первичного" отсоса проходят через электрофильтер и мокрый скруббер, а "вторичного" - только через скруббер.

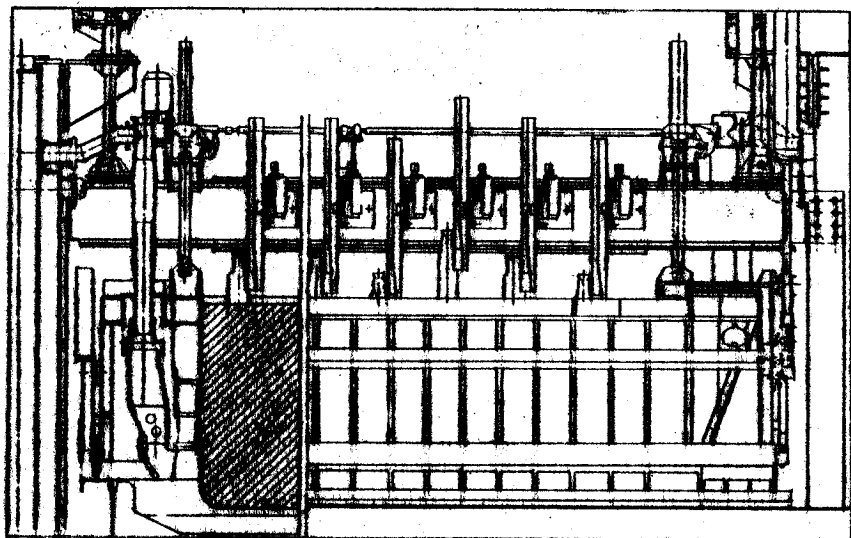


Рис. 10. Общий вид ванны электролизера с самообжигающимся анодом и панельным газоотсосом

Таблица 8

Содержание вредных компонентов в воздухе центрального
прохода цеха электролиза

Наименование	Содержание вредных веществ
Пыль	$< 3 \text{ мг/м}^3$
Общий фтор	$< 1 \text{ мг/м}^3$
Фтор в твердых частицах	$< 0,7 \text{ мг/м}^3$
Фтор в газовой фазе	$< 0,3 \text{ мг/м}^3$
SO_2	$< 1 \text{ мг/м}^3$
CO	$< 10 \text{ ppm}$

Приведенные данные показывают, что для ванн с обожженными анодами достижимой цифрой общих потерь фтора, по-видимому, является величина порядка 0,2 кг/т Al. Что касается электролизеров с самообжигающимися анодами, то использование двухступенчатых укрытий и анодной массы с малым содержанием связующего существенно уменьшает выбросы в атмосферу фтора и полициклических ароматических углеводородов и, кроме того, может быть эффективным техническим решением в случае отсутствия надлежащих инвестиций для реконструкции заводов с целью использования обожженных анодов.

Анализ современного состояния и путей развития производства алюминия показывает, что современные предприятия базируются на технологии с использованием обожженных анодов, позволяющей не только снизить энергозатраты и расход материалов, но и существенно сократить выбросы вредных веществ, в первую очередь ПАУ и фторидов. Наряду с этим наметилось по меньшей мере две тенденции в развитии электролитического способа производства алюминия с существенным улучшением технико-экономических и экологических показателей:

1. Применение новых материалов для подины электролизера. Ряд американских фирм (Мартин-Мариетта, Алкоа) используют слой композитов на основе диборида титана, нанося его на поверхность угольных блоков. При этом подина смачивается алюминием, исключается попадание солей в огнеупоры, резко увеличивается срок службы ван-

ны. Ряд фирм запатентовали конструкции подины с использованием штырьков, поплавков и т.д., укрепленных в подине или плавающих на границе металл - электролит. Это уменьшает межфазную конвекцию, образование волн и позволяет сократить межполюсное расстояние и тем самым увеличивает мощность электролизера и уменьшает величину удельных выбросов.

Значительное внимание уделяется использованию карбида кремния и нитрида алюминия в качестве футеровочного материала для блоков бортовой футеровки, из-за разрушения которой выходит из строя около 20% электролизеров.

2. Применение низкотемпературных ($700 + 850^{\circ}\text{C}$) электролитов и использование глинозема в качестве сырья, растворяющегося в таком электролите.

Снижение температуры электролиза резко увеличивает долговечность работы ванны, уменьшает тепловыделение в цех, улучшает условия труда, увеличивает герметизацию и делает производство экологически более чистым.

Новые технологические процессы получения алюминия должны иметь существенно более низкие энергозатраты, уровни воздействия на окружающую среду и более дешевое сырье. Разрабатываемые способы можно грубо разделить на электролитические и неэлектролитические. Основные энергетические характеристики этих способов приведены в табл. 9 /10/. Приведенные данные показывают, что из электролитических методов только получение алюминия на глиноземно-углеродистых анодах и электролиз сернистого алюминия имеют более низкие энергозатраты и температуру электролиза. Представляет также интерес более детальный анализ способа электролиза хлористого алюминия, который реализован в пилотном масштабе.

2.1. Электролиз хлорида алюминия

Процесс состоит в электролитическом разложении хлорида алюминия, растворенного в смеси хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов /11/. Наиболее детально процесс изучен фирмой Алкоа /12/. Техническая схема процесса включает стадии хлорирования глинозема, электролиза расплава хлорида алюминия и конденсации его паров.

Глинозем хлорируется образующимся при электролизе хлором в реакторе при температуре 700 - 900°C, для чего необходим нефтекокс в качестве восстановителя. Уравнение этой реакции выглядит следующим образом:



Смесь хлорида алюминия и CO/CO₂ охлаждается до 70°C. Образующийся при этом твердый хлорид отделяется и подается в реактор для электролиза. Для проведения электролиза хлорида алюминия фирма использовала биполярный электролизер (рис. 11). Алюминий собирается на дне электролизера, в то время как хлор поднимается и подается в реактор для хлорирования.

Использование биполярных электролизеров имеет следующие преимущества: высокая производительность на единицу площади оборудования, высокий энергетический КПД и меньшие капитальные затраты. Преимущества электролиза хлорида алюминия заключаются также в небольшом межполюсном расстоянии, низкой рабочей температуре, сла-

Таблица 9

Характеристика различных способов производства первичного алюминия

№ пп	Название способа	Расход электроэнергии			Уровень реализации	Литература	Примечание
		МДж/кг тепловой	Ал- элек- трической	всего			
<u>Электролитические методы</u>							
1.	Процесс Холла-ЭРУ	55,5	46,8	102,3			
2.	Электролиз хлористого алюминия	61,3	48,6	109,9	Пилотный	[11-13]	Низкая температура электролиза
3.	Нерасходуемые аноды	40,0	50,4	90,4	Лабораторный	[13-16]	
4.	Глиноземно-углеродистые аноды		30,2	30,2	Лабораторный	[16-18]	Низкая температура электролиза
5.	Электролиз сернистого алюминия		25,2	25,2	Лабораторный	[19, 20]	Низкая температура электролиза
<u>Неэлектролитические методы</u>							
1.	Карботермическое восстановление		теоретич.		Лабораторный	[11, 21-23]	Использование глин
2.	Производство алюми- но-кремниевых сплавов	86,4	49,3	24,3 135,7	Промышленный	[24]	Использование глин
3.	Плазменное восстановление			34,2	Лабораторный	[11, 25, 26]	Использование Al- содержащих руд
4.	Марганцевотермическое восстановление глинозема	162,0	27,0	139,0	Лабораторный	[11, 27]	Использование глин
5.	Субхлоридный процесс			50,4	Пилотный	[11, 28]	
6.	Диспропорционирование субсульфида алюминия	58,0	20,8	78,8	Лабораторный	[29]	Использование глин

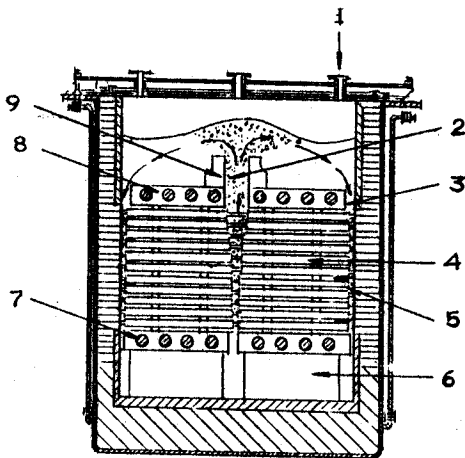


Рис. 11. Промышленный биполярный электролизер:

1 - питание хлоридом алюминия; 2 - восходящий поток; 3 - нисходящий поток; 4 - биполярный электрод; 5 - анодно-катодное пространство; 6 - сборник алюминия; 7 - концевой катод; 8 - концевой анод; 9 - концевой анодный гребень.

бой зависимости от колебаний тока. Это обеспечивает снижение расхода энергии ~ на 30%.

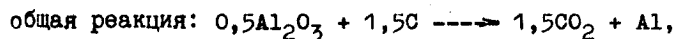
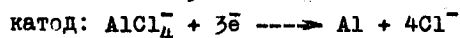
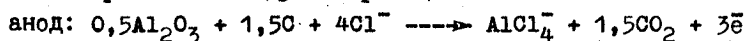
Недостатком по сравнению с традиционным процессом Холла-Эру является необходимость транспортировать хлор и хлорид алюминия в больших объемах. Хлор при температуре 700°C очень агрессивен, а хлорид алюминия отличается сильной гигроскопичностью, причем он под действием влаги воздуха гидролитически разлагается на гидроксид и хлористый водород. Поэтому для работы с хлоридом алюминия и хлором требуется коррозионноустойчивая аппаратура и процесс должен протекать в рабочих емкостях, исключающих попадание воздуха.

Ванна с вертикальным расположением биполей (14 биполей), испытанная фирмой "Алкоа" в течение 233 суток, имела производительность 13,6 (до 16) т/сутки при удельном расходе энергии 9,3 кВт·ч/кг и выходе по току равном 83%. Ванна имела электролит состава: (мас.%) NaCl - 60; LiCl - 37; AlCl₃ - 3 при температуре 720°C. Возможно использование электролитов, содержащих хлориды кальция, калия и др.

Фирма "Алкоа", как, видимо, и другие компании, приостановила работу в этом направлении в связи с трудностями эксплуатации материалов в сложных условиях усиленной коррозии и в связи с отсутствием надежной технологии селективного хлорирования бокситов.

2.2. Глиноземно-углеродистые аноды

При электролизе с использованием глиноземно-углеродного анода в расплаве щелочных или щелочно-земельных металлов при 700 - 800°C протекают следующие реакции:



т.е. в целом образуются алюминий и двуокись углерода.

Ввиду того, что в этом случае речь идет об электролите аналогичного состава, что и при электролизе хлорида алюминия, преимущества по сравнению с процессом Холла-Эру сводятся к низкой рабочей температуре электролиза, а также к непрерывной подаче глинозема, причем исключаются анодные эффекты и не образуется газообразный хлор. Процесс характеризуется низким расходом электроэнергии и дешевыми анодными материалами /18/. В лабораторных опытах фирмы "Пора Инкорпорейтед" /17/ в процессе электролиза при 750°C с межполюсным расстоянием 1,25 см и плотности тока 2,33 А/см² достигнут выход по току, равный 92%. Расход электроэнергии только на электролиз составил 30,2 МДж/кг Al. Если бы удалось улучшить электропроводность и решить проблемы по изготовлению анодов, то, по мнению автора /16/, этот способ получения алюминия мог бы оказаться экономичным.

2.3. Электролиз сернистого алюминия

Процесс электролиза сернистого алюминия развивается в основном в Аргонн Нейшл Лаборатори /19, 20/. Метод сводится к электролизу сернистого алюминия в расплаве хлоридов или фторидов щелочных (щелочно-земельных) металлов. На катоде осаждается алюминий, а на аноде образуется элементарная сера. В хлоридном электролите, состоящем из хлоридов магния, натрия и калия, достигаются показатели выхода по току примерно 90% /30/. В отличие от этого в предварительных экспериментах с электролитом, состоящим из эвтектического расплава фторидов натрия, выход по току составляет лишь 35% /20/. К преимуществам процесса относится низкая температура электролиза, низкие энергозатраты. Наряду с этим практически полностью снимается проблема защиты окружающей среды.

2.4. Электролизеры с неокисляемыми электродами

Большой расход углеродных материалов в традиционных способах электролиза и связанное с этим существенное загрязнение окружающей среды ПАУ стимулирует поиск новых высокостойких материалов для их использования в качестве анодов и катодов. Описанию такого типа материалов посвящено большое количество патентов, анализ которых в какой-то мере сделан в обзоре /31/.

В электролизе глинозема с химически инертными анодами кислород образуется по реакции: $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3/2O_2$.

В качестве материалов исследовались оксиды циркония, олова, титана, иттрия, железа, хрома, тантала, никеля и других, к которым для повышения проводимости, улучшения антикоррозийных свойств добавлялись оксиды сурьмы, меди, марганца, рутения, вольфрама, родия, палладия, свинца, индия, кобальта, лантана и других материалов.

Обычными процессами получения материалов для нерасходуемых анодов являются спекание и плазменное напыление.

Ряд фирм сообщает о существенных успехах, достигнутых при создании новых материалов. Фирма "Сумитомо Кемикал" описывает сложные оксидные аноды с основой из шпинели, перовскита, пироклора, рутиловых оксидных структур с электронной проводимостью. Ут-

верждается, что эти электроды нерасходуемы и могут использоваться без замены от 0,5 до 1 года.

Большое перенапряжение на нерасходуемых анодах, производящих кислород, может быть скомпенсировано только уменьшением омического падения напряжения в электролите (в основном за счет уменьшения межэлектродного расстояния); а также за счет уменьшения падения напряжения в электродах.

Основными преимуществами использования нерасходуемых анодов по данным зарубежных авторов /31/ являются:

- 1) экономия угольных материалов и возможность установления постоянных межполюсных расстояний;
- 2) возможность создания компактных, малогабаритных электролизеров большей мощности;
- 3) возможность промышленной утилизации кислорода;
- 4) уменьшение количества отходящих газов и возгонов.

Очень перспективна идея создания биполярных электролизеров из нерасходуемых анодов в комбинации с катодным материалом, смазываемым алюминием, например диборидом титана.

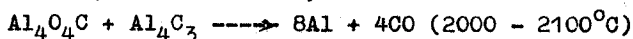
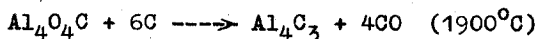
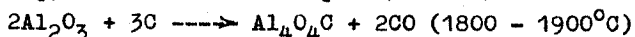
К нерасходуемым анодам должны предъявляться следующие требования:

- 1) нерастворимость во фторидном расплаве, содержащем растворенный алюминий, и достаточная стойкость к случайному контакту с расплавленным алюминием;
- 2) стойкость по отношению к анодному кислороду;
- 3) низкое удельное сопротивление и низкое контактное сопротивление. Удельное сопротивление должно быть равным или меньше, чем у угольного анода;
- 4) термическая стабильность;
- 5) низкое электродное перенапряжение;
- 6) отсутствие нежелательных загрязнений.

Многочисленные опыты, проведенные до настоящего времени, показали, что стойкими могут быть только керамические оксидные материалы. В данный момент нет сведений о пилотном или промышленном испытании оксидных анодов. Однако тот факт, что фирмы защищают свои изобретения патентами в нескольких странах, указывает на значительный интерес к разработке инертных анодов.

2.5. Карботермическое восстановление

Кроме электролитических методов получения алюминия, требующих низких энергозатрат, известны также некоторые неэлектролитические методы, из которых наиболее распространен метод карботермического восстановления в доменной или электродуговой печи. С помощью этого метода можно перерабатывать глинозем или глиноземсодержащие руды /11/. Основными реакциями здесь являются:



В настоящее время проблемами прямого восстановления занимаются фирмы "Алкоа", "Алкан", "Мицуи Алюминий" и "Рейнольдс Металз".

По сравнению с традиционным методом электролиза преимущества заключаются в использовании глиноземсодержащих минералов. Это означает, что отпадает необходимость в глиноземном заводе. Дорогостоящая электроэнергия большей частью заменяется более дешевыми энергоносителями, такими как кокс и/или графитовые электроды. Благодаря возможности строить реакторы компактной формы требуется меньше места для их размещения, снижаются капитальные затраты и капиталовложения. Кроме того технологический процесс, базирующийся на этом методе, требует меньше обслуживающего персонала.

К недостаткам процесса относятся: высокая температура реакций ($\sim 2000^\circ\text{C}$), потери в результате образования карбидов и оксикарбидов, алюминиевого пара, субсоединений алюминия, зависание шихты в загрузочном отверстии печи, проблемы с материалами, образование очень большого количества монооксида углерода и особенно образование алюминия лишь технической чистоты, что вызывает необходимость в последующей очистке, проводящейся путем дистилляции, фракционной кристаллизации или электролиза.

Из публикаций /21, 32/ известно, что фирма "Алкоа" провела испытания своего метода в масштабах опытного завода, прежде чем отказаться от проекта. По сведениям автора /16/, фирма "Мицуи Алюминий" отказалась от дальнейших работ над запланированным в крупном масштабе методом и ограничилась лабораторными исследованиями, что подтверждается, в частности /21/. "Алкан" и "Рейнольдс

Металл" опробовали свои методы, по-видимому, лишь в лабораторном масштабе.

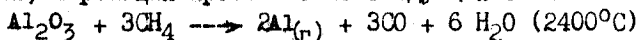
Согласно данным /11/, теоретический расход энергии составляет 24,3 МДж/кг Al, однако на практике расход энергии составляет в зависимости от конкретного метода от 61 до 207 МДж/кг Al.

2.6. Плазменное восстановление

Проблемой восстановления глинозема в плазме занимаются фирмы "Тетроникс Рисёч энд Девелопмент Компани Лимитед" и "Бела Карловиц". Если по методу фирмы "Тетроникс Рисёч" в качестве восстановителя используется углерод и процесс идет по реакции



то по методу фирмы "Бела Карловиц" в качестве восстановителя применяется метан, и реакция протекает по следующей схеме:



Преимущества плазменного получения алюминия заключаются в использовании глинозема и/или алюминийсодержащих руд, а также замене дорогой электрической энергии более дешевой тепловой энергией. Для осуществления метода требуется высокотемпературный реактор, выдерживающий температуры, превышающие 2000°C, что может привести к проблемам выбора материалов. Кроме того образуется алюминий с примесями карбида алюминия, что вызывает необходимость последующей очистки. Следует ожидать потерь алюминия за счет испарения, а также необходим непрерывный подвод энергии /25/. Возможность проведения плазменного восстановления была проверена в лабораторном масштабе. При этом на получение 1 кг Al было израсходовано 34,2 МДж энергии /11/.

2.7. Субхлоридный процесс по методу фирмы "Алкан"

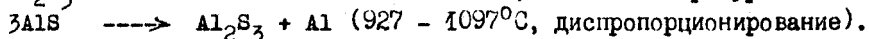
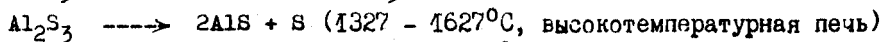
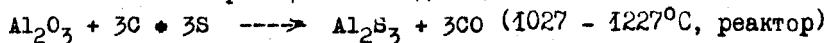
В 60-е годы фирма "Алкан" разработала метод получения алюминия, заключающийся в том, что моноклорид алюминия резко охлаждается с 1300 до 700°C и при этом образуются, с одной стороны, жидкий алюминий, а с другой - хлорид алюминия /11/. По данным фирмы, преимущества метода заключаются в том, что капитальные затраты здесь ниже на 50% и на проведение всего технологического процесса требу-

ется меньше времени. Общий расход энергии на получение 1 кг Al составил 40,4 МДж.

Недостатками являются сложный неконтролируемый реактор, агрессивная среда, высокие температуры реакции, работа с хлоридом алюминия, а также проблемы, связанные с материалами. В связи с этим в конце 60-х годов фирма прекратила работы на пилотной установке /33/.

2.8. Диспропорционирование субсульфида алюминия

Как уже упоминалось ранее, "Аргонн Нейшл Лаборатори" разработала не только метод электролиза сернистого алюминия, но и вела поиски термического метода, состоявшего в диспропорционировании субсульфида алюминия, при котором образуются, с одной стороны, алюминий, а с другой - сера, которая снова возвращается в процесс. Глиноземсодержащая руда преобразуется в реакторе с углеродом и серой при 1027 - 1227°C в сульфид алюминия. В высокотемпературной печи сульфид алюминия расщепляется при 1327 - 1627°C на субсульфид алюминия и пары серы. Серосодержащий газ подается в реактор для сульфидирования, субсульфид алюминия направляется в аппарат диспропорционирования, где последний при 927 - 1097°C разделяется на сульфид алюминия и алюминий. Образующийся при диспропорционировании сульфид алюминия снова направляется в высокотемпературную печь. Основными реакциями метода являются:



Преимущества по сравнению с традиционным методом электролиза заключаются в том, что сера является дешевым материалом, отделение примесей - сравнительно простой операцией, а также возможна замена дорогой электрической на более дешевую тепловую энергию и не требуется глиноземного завода, так как вместо глинозема могут использоваться глины. Наряду с этими преимуществами имеется и ряд проблем. К ним относятся транспортировка жидкой и газообразной серы, конструирование высокотемпературного реактора, герметизация системы, а также стойкость материалов.

Различные ступени технологического процесса были спробованы до сих пор лишь в лабораторном масштабе.

Согласно информации, представленной "Аргонн Нейшнл Лаборатори", для получения 1 кг алюминия данным методом требуется 58,0 МДж тепловой энергии и 20,8 МДж электрической, т.е. в сумме 78,8 МДж /29'.

Проведенный анализ показывает, что способы производства алюминия, альтернативные методу Холла-Эру, реализованы в лабораторном и пилотном масштабах. Однако несмотря на некоторые явные преимущества все они наталкивались на серьезные технические проблемы, не позволяющие им пока соперничать с методом Холла-Эру. Вместе с тем следует отметить, что производство алюминия электролизом криолито-глиноземного расплава нерационально со многих точек зрения. Оно сопровождается выделением значительного количества газообразных и твердых отходов, содержащих фтористые и смолистые соединения, окись углерода, сернистый ангидрид и другие вещества. Практика показывает, что в 1 м³ отсасываемого газа содержится около 40 мг фтора в виде фторида водорода, до 100 мг смолистых веществ и до 90 г пыли.

Поскольку реакция восстановления йона алюминия происходит на одной поверхности, весь объем реакционной смеси (электролита) используется крайне неэффективно. Производительность электролизера Холла-Эру составляет 0,0014 объема металла в час на единицу объема электролизера, тогда как в шахтной печи - 0,014, а в биполярном электролизере Алкоа - 0,004 /34/. Ясно, что малая производительность аппарата затрудняет решение экологических задач, и в этом смысле биполярные или иные другие электролизеры с большей поверхностью электродов являются естественным путем эволюции технологии. Если учесть, что сделано много перспективных работ по подбору низкотемпературных фторидных расплавов, растворяющих глинозем, где применение нерасходуемых анодов весьма заманчиво, и опыт фирмы "Алкоа" по электролитическому разложению хлорида алюминия или его смеси с углеродом то можно сделать вывод, что резервы электрохимических методов достаточно велики.

Электрохимический способ, используя самый экологически чистый восстановитель - электроны, открывает возможности разложения не только оксида или хлорида алюминия, но и других его соединений, используя высокотемпературные галогенидные растворители.

Электрохимические способы имеют тот принципиальный недостаток, что они дороги. По данным /34/ цены на металлы, получаемые электролизом, в 4 - 23 раза выше, чем при термическом восстановлении. Кроме упомянутой малой удельной производительности и большой дороговизны электроэнергии, существенный их недостаток заключается в очень малом энергетическом КПД, составляющем даже для лучших электролизеров Холла-Эру около 40%.

Недостатком всех электролитических способов производства является большие инвестиционные затраты. По Кокрану они возрастают в отношении 1 : 4 : 16 при использовании в качестве восстановителей соответственно углерода, других веществ или электричества.

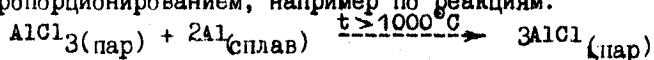
Признание важности экономии электрической энергии привело к снижению ее расхода до 13 кВт·ч/кг в современных ваннах Холла-Эру, и думается, что эта величина близка к пределу.

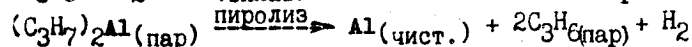
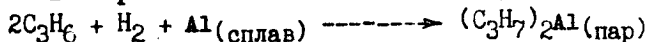
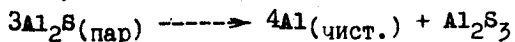
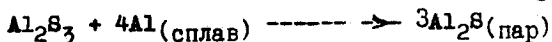
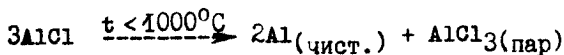
Различными фирмами проводится много исследований, направленных на промышленное освоение термических способов восстановления или различных сочетаний электролитических и термических стадий. К числу их можно отнести прямое восстановление руд с последующим электролитическим рафинированием. В опытных ваннах, рафинирующих алюминий от примесей тяжелых металлов путем использования керамической или графитовой диаграммы, смоченной солями, в качестве разделителя, достигнуты плотности тока около 5 А/см² при малом расходе энергии.

Карботермическое восстановление обещает наиболее существенный выигрыш по двум статьям: энергозатраты и инвестиции. Об уменьшении инвестиций говорилось ранее. Что касается термического КПД, то в печах черной металлургии он составляет 80%, что, конечно, много больше, чем 40 + 45% в современных электролизерах. Тепловая энергия при карботермическом восстановлении в 4 раза превосходит расход тепловой энергии при электролизе с нерасходуемым анодом.

Известно много разновидностей термических способов восстановления руд с последующим разделением сплавов или их расшихтовкой. Разделение может быть осуществлено несколькими способами:

- образованием субгалогенидов и субсульфидов с последующим диспропорционированием, например по реакциям:





- растворением алюминия и входящих в него примесей в других металлах (магний, цинк) с отделением при кристаллизации эвтектики, содержащей примеси, и последующей отгонкой магния или цинка, обладающих высокой упругостью пара;

- использованием свинца для экстракции алюминия из сплавов при высокой температуре с последующим разложением сплава на две фракции, богатую свинцом и алюминием (способ Кувахара).

По-видимому эволюция производства алюминия будет идти в направлении совершенствования электролитического способа производства, как это описано ранее, с одновременным развитием термических процессов. Нет сомнения, что любые варианты будут экологически более предпочтительны, чем существующая технология.

Глава 3. СОСТОЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ В РАЙОНЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ И ВОЗДЕЙСТВИЕ ВРЕДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА БИОСФЕРУ

При производстве алюминия электролизом происходит хроническое загрязнение окружающей среды фтористыми соединениями, оксидами углерода и серы, а также веществами первого класса опасности - соединениями ванадия, хрома, никеля, полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), часть из которых обладает мутагенной и канцерогенной активностью.

Из перечисленных компонентов наиболее детально исследованы пути загрязнения окружающей среды фторидами. Поскольку выделение фторидов в атмосферу определяется, в основном, упругостью пара наиболее летучих фторидов, то для оценки потерь могут быть использованы эмпирические уравнения, предложенные Гротгеймом и Велчем /1/, а также упомянутые ранее уравнения (6), (10) и (11). Сравнительные оценки эффективности работы предприятий разных стран показывают, что общие потери фтора для электролизеров с обожженными и самообжигающимися анодами составляют 30 и 35 кгF/тAl соответственно /31/. От 60 до 97% фтора улавливается в системах газоочистки и возвращается в процесс. Наряду с этим часть фтора возвращается с генерационным криолитом и извлекается из углеродных блоков футеровки.

Приземные концентрации вредных веществ зависят не только от объема выбросов, но и от конфигурации источника. В отличие от типичных промышленных источников точечной конфигурации для алюминиевых заводов характерны так называемые линейные дымовые источники. Прогнозирование приземных концентраций газообразных фторидов, выбрасываемых такими источниками, было выполнено в работе /35/. В табл. 10 приведены измеренные значения приземных концентраций вдоль средних линий, проведенных на различных расстояниях с подветренной стороны от дымового источника, представляющего собой 30 вытянутых в одну линию вытяжных отверстий с концентрацией выбрасываемого газа $1,1 \text{ млн}^{-1}$.

Приведенные данные показывают, что особенно неблагоприятной обстановкой характеризуются пункты, расположенные на расстоянии 500 м от источника, при поперечном направлении ветра и скорости 3 м/с. В этих условиях степень разбавления не превышает 30, в то время как на расстоянии 1 и 1,5 км она составляет 44 и 50 соответ-

ственно. Кроме того видно, что значение приземных концентраций при малых скоростях ветра гораздо выше в случае поперечного по отношению к зданию направления ветра, чем при продольном.

Таблица 10

Прогнозирование концентраций газообразных фторидов в окружающей среде посредством аэродинамических испытаний (млн^{-1})

Ско- рость ветра, м/с	Р а с с т о я н и е					
	0,5 км		1,0 км		1,5 км	
	Н а п р а в л е н и е в е т р а					
	продоль- ное	попереч- ное	продоль- ное	попереч- ное	продоль- ное	попереч- ное
1	0,0110	0,0305	0,0033	0,022	0,0030	0,0183
3	0,0132	0,0372	0,0073	0,0260	0,0044	0,0205
5	0,0131	0,0253	0,0108	0,0175	0,0060	0,0117
7	0,0152	0,0202	0,0135	0,0130	0,0112	0,0108
9	0,0160	0,0153	0,0129	0,0080	0,0105	0,0076

Приведенные данные показывают, что особенно неблагоприятной обстановкой характеризуются пункты, расположенные на расстоянии 500 м от источника, при поперечном направлении ветра и скорости 3 м/с. В этих условиях степень разбавления не превышает 30, в то время как на расстоянии 1 и 1,5 км она составляет 44 и 50 соответственно. Кроме того видно, что значение приземных концентраций при малых скоростях ветра гораздо выше в случае поперечного по отношению к зданию направления ветра, чем при продольном.

Газообразные фтористые соединения обнаруживают на расстоянии 30 км от алюминиевых заводов, а твердые частицы, содержащие фтор, на расстоянии 5 км /36/.

Загрязнение территории микроэлементами определяется рассеивающей способностью атмосферы в отношении твердых частиц и зависит от объема выбросов, конфигурации источника, гранулометрического и химического состава пыли.

Сравнение грансостава пыли, осевшей в корпусе электролиза, и пыли в пробах воздуха, взятых во время пробивки корки и загрузки глинозема, показывает (рис. 12), что он совпадает. Это подтверждает вывод о том, что пылевыделение происходит в основном при

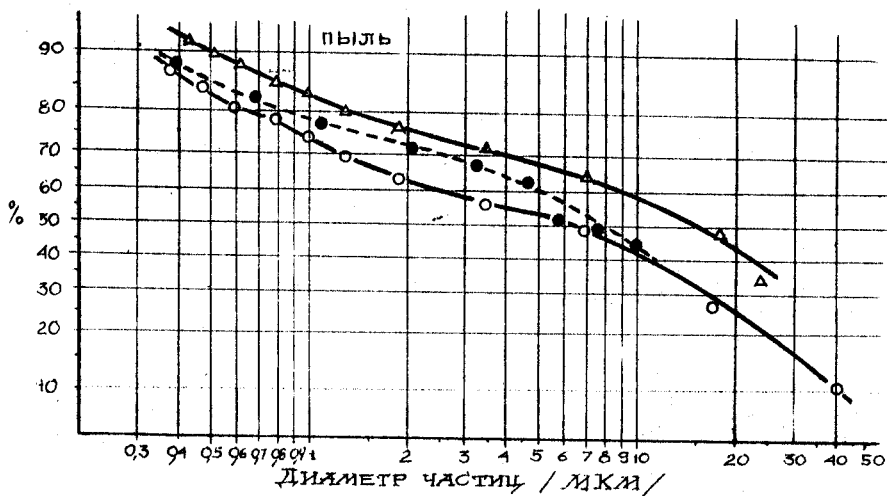


Рис. 12. Грансостав частиц в воздухе цеха с укрытыми электролизерами:

- Δ - состав пыли во время загрузки первого электролизера;
- - состав пыли во время загрузки второго электролизера;
- - состав пыли, осевшей в корпусе электролиза.

обслуживании электролизеров /37/. Установлено, что среди частиц, обнаруженных в атмосфере, имеются волокна со средним диаметром 0,05 мкм и длиной ~10 мкм, концентрация которых особенно повышается при обработке ванны. Полагают, что они имеют состав MgAlF_4 . Показано также, что концентрация Fe распределяется достаточно равномерно во всем диапазоне частиц, в то время как Cd и Pb концентрируются на мелких фракциях /38, 39/. Поэтому загрязнению кадмием и свинцом подвергаются территории на достаточно больших расстояниях от источника. Это подтверждается также контурами загрязнения снежного покрова и почвы в районе алюминиевых заводов соединениями алюминия, фтора, галлия, ванадия, хрома, никеля и ряда других элементов.

3.1. Влияние фторидов на растительность и здоровье людей и животных

Трудно проследить суммарное влияние многокомпонентных выбросов алюминиевых заводов на биосферу. Из приведенной сложной гаммы веществ детально изучены последствия длительного воздействия фтористых соединений и ПАУ. В частности, в докладах /40, 41/ проведен детальный анализ влияния фторидов на растения и животных и показано, что аккумуляция ими фторидов делает опасным содержание домашнего скота в районах, прилегающих к алюминиевым заводам.

В настоящее время признано, что по влиянию на растения соединения фтора являются одними из самых токсичных. В частности, если сернистый газ влияет на наиболее чувствительные к нему растения при концентрации 1 ppm (одна миллионная), то влияние фтора сказывается уже при содержании 0,001 ppm. Токсичность фтора и его соединений зависит от вида растений, возраста, характера почв, погодных условий и других факторов. На рис. 13 представлена диаграмма, выражающая зависимость между концентрацией фторидов в атмосфере и продолжительностью воздействия этой концентрации на различные растения, достаточной для проявления отчетливых признаков поражения /35/.

Для таких чувствительных растений, как сосна (почки) и гладиолусы, опасный уровень концентрации фторидов при продолжительности воздействия лишь 24 ч лежит в пределах 3 - 5 мкг/м^3 F, а

Расчетная относительная продолжительность воздействия
(% в год).

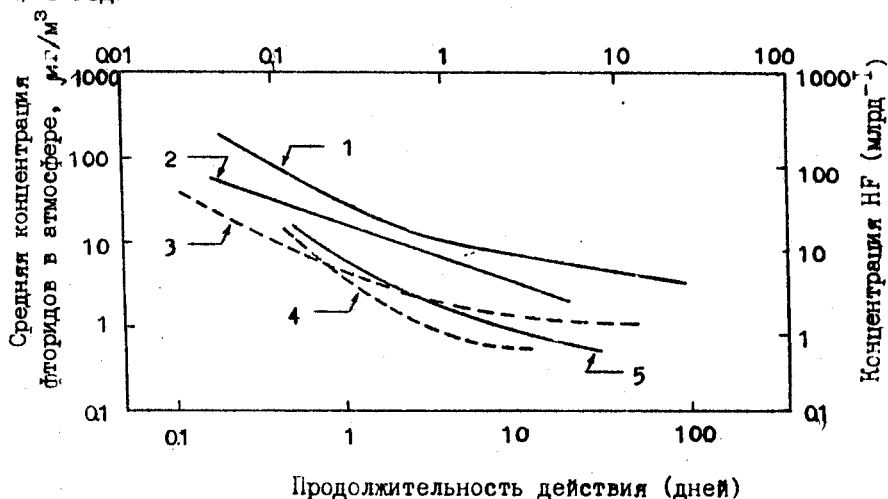


Рис. 13. Оценка вредного воздействия фтора на растительность:

1 - помидоры; 2 - кукуруза; 3 - плодовые культуры; 4 - сосна;
5 - гладиолусы.

при продолжительности воздействия 10 дней - 0,5 - 0,7 $\text{мкг}/\text{м}^3$ ф. Эти цифры определяют также возможные размеры материального ущерба.

Фтор (в виде растворимых фторидов) усваивается растениями через листья или через кутикулу, попадая в почву. При этом листьями он усваивается быстрее, чем попадая через почву. Фторид поступает в лист прежде всего через устьица, чувствительные к таким факторам, как свет, температура и относительная влажность. Осадки могут уменьшить впитывание фторидов или увеличить в зависимости от того, будут или нет закрыты устьица, сохранится ли долго смоченным лист и т.д. Например, повышение влажности с 60 до 90% ускоряет в 3 - 4 раза накопление фтора иглами хвои /36/. Кроме того установлено, что накопление фторидов в древесной ткани при обработке HF происходит в 30 - 40 раз быстрее, чем под действием твер-

дых фторидов размером менее 2 мкм.

Воздействие фторидов на растения проявляется в повреждении листы /40/ и также в виде хлороза листы (потери хлорофилла), некроза тканей и деформации роста листа. Очень часто влияние фторидов маскируется (или усиливается) присутствием других веществ. Например соли кальция, взаимодействуя с фторид-ионом, образуют фторид кальция, уменьшающий пагубное воздействие фторида водорода. Однако зачастую это вызывает в организме растений заболевания, связанные с дефицитом кальция.

Фториды влияют на развитие болезней у растений, вызванных грибами, бактериями или вирусами. Замечено, что фториды провоцируют размножение насекомых и уменьшают защитные силы растений от атак насекомых. Большое воздействие на отдельные растения может оказывать влияние на всю систему в связи с изменениями в составе растительных сообществ, а удаление отдельного вида способно сильно изменить природные функции экосистем.

Перечисленные причины приводят к снижению скорости роста и урожайности растений. Однако для кормовых культур повреждение листы и замедление роста являются менее важными последствиями, чем аккумуляция фторида в листьях из-за его потенциальной токсичности для домашнего скота. Неясны однако многие взаимосвязи между воздействием и поглощением, потерей и аккумуляцией фторидов в кормовых культурах.

Фирмой "Алкан" (Канада) создана математическая модель /42/, описывающая распределение фторидов в воздухе и траве в зависимости от скорости ветра, высоты труб, топографии местности. Расчеты по этой модели, прокалиброванные с помощью SO_2 и SF_6 позволяют определить границы санитарной зоны, где содержание фтора превышает 40 мг на 1 г сухого сена (узаконенный стандарт в провинции Квебек, Канада). Выпас животных внутри этой зоны запрещен.

Токсичность большинства фторидов для животных и людей обусловлена присутствием иона фтора. При этом, чем больше растворимость фторида, тем он токсичнее. Ион фтора является универсальным клеточным ядом и влияет на все клетки человеческого тела. Нормальное содержание фтор-иона в мягких тканях 10^{-5} (10^{-3} %) и 10^{-3} (0,1%) в скелете. Когда неорганические фториды поступают в пищеварительный тракт, они попадают в кровеносную систему и оттуда большая часть откладывается в костях в виде минерала апатита. Благодаря

большому средству иона фтора к кальцию, он накапливается в костях, зубах, волосах, ногтях. Более 99% всего попавшего фтора будет оставаться в костях.

При длительном воздействии фторидов у людей и животных развивается зубной и скелетный флюороз /41/. Зубной флюороз проявляется в виде бело-известковых пятен на зубной эмали и больше характерен для детей до 12 лет. У животных разрушение эмали - наиболее верный признак "поглощения" большого количества фторидов. В частности, исследованиями на животных установлено /43/, что при 5 часах пребывания в атмосфере с концентрацией фторида лития $0,3 \text{ мг/м}^3$ и более изменяется эмаль зубов и имеет место выраженное накопление фтор-иона в высокоминерализированной ткани.

Скелетный флюороз - основной признак постоянного воздействия фторсолей. Диагноз такого флюороза обычно устанавливается рентгенографическими исследованиями. Симптомы могут включать боль в спине, ограничения в движении суставов. При дальнейшем развитии болезни симптомы включают невралгические эффекты с распространяющейся болью. На алюминиевых заводах Запада такой прогрессирующий флюороз встречается весьма редко /41/.

В настоящее время контроль того, получил ли рабочий избыточное количество фтора в организм, осуществляется с помощью анализа мочи. Средняя концентрация ионов фтора ниже 5 мг/л соответствует вдыханию 5 мг фторсоединений. Некоторые наблюдения за состоянием и самочувствием персонала алюминиевых заводов приведены в табл. 11 /2/.

Приведенные данные показывают, что пребывание в атмосфере с концентрацией фторидов выше 3 мг/м^3 приводит к изменениям в костных тканях у 25% рабочих. Однако при этом не наблюдается случаев преждевременной инвалидности. Установлено также, что бронхит является одним из наиболее частых профессиональных заболеваний. Например, на заводе фирмы "Алюсуисс" 10% из 207 трудящихся жаловались на одышку и кашель со свистом, а у 5% рабочих был хронический бронхит. Возможными веществами, провоцирующими эти заболевания, являются фториды и сернистый газ /44/.

Влиянию на здоровье населения загрязняющих веществ в окрестностях алюминиевого предприятия посвящена также работа венгерских ученых /45/. Ими обследованы дети в возрасте до 12 лет. У всего детского населения г. Айки заболевания дыхательных путей встречались достоверно чаще, чем у детей контрольного района г. Папы.

Эффекты влияния фторидов на персонал алюминиевых
заводов

Концентрация фтора в атмосфере, мкг/м ³	Содержание фторидов в моче, мг/сутки	Примечание
Менее 2		У новичков часто развивается головная боль, тошнота, раздражение конъюнктивы, проходящие через несколько дней. В течение 5-летнего периода 13,5% рабочих испытывали повторение симптомов.
4		Рентген установил (из 10 рабочих со стажем 7 + 30 лет) общий остеохондроз у двух и локальный у трех
33 - 48	0,84 (мужчины и женщины)	4% ненормальностей (рентген, среди 75 человек)
140 - 150 (внутри завода)	1,83 (мужчины) 1,56 (женщины)	8,3% ненормальностей, фиксируемых рентгеном (среди 60 рабочих), 6,9% случаев кашля
140 - 3430	9,023 (полная смена, мужчины) 5,49 (часть смены, мужчины) 3,64 (часть смены, женщины)	25,4% случаев заметных ненормальностей, установленных рентгеном (среди 189 рабочих), 12,8% случаев кашля

Наибольшие различия наблюдались в случае катаров верхних дыхательных путей, тонзиллита, ларингита и бронхиальной астмы. При обследовании взрослого населения г. Айки выяснилось, что заболеваемость бронхиальной астмой, смертность от хронического бронхита, эмфиземы и бронхиальной астмы у мужчин в возрасте 40 - 59 лет была повышена. Аналогичные тенденции выявлены у женщин.

3.2. Биологическое действие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)

Эксплуатация электролизеров с самообжигающимися анодами

(электролизеров Содерберга) приводит к загрязнению среды полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ). Их выделение происходит на стадии монтажа подины электролизера и при формировании анода из массы, в состав которой входит до 30% каменноугольного среднетемпературного пека, содержащего 60 - 65% смолистых веществ, в том числе до 2,5% бенз(а)пирена (или 3,4-бензпирена). Этот углеводород является одним из наиболее легко определяемых сильных канцерогенных соединений /46/.

Диапазон изменений концентраций ПАУ в воздухе корпуса электролиза приведен в работе /38/ и частично представлен в табл. 12.

Таблица 12

Содержание ПАУ в воздухе корпуса электролиза, оборудованного электролизерами Содерберга

Наименование	Диапазон концентрации, мкг/м ³
Нафталич	8 - 12
Бифенил	0,6 - 1,0
Флуорен	4 - 9
Фенантрен	25 - 40
Флуорантен	15 - 25
Пирен	7 - 15
1,2-Бензантрацен	2 - 5
Хризен и трифенилен	4 - 10
1,2-Бензпирен	1 - 4
3,4-Бензпирен	0,6 - 2

Известно также /38/, что концентрация ПАУ в атмосфере рабочей зоны сильно меняется в зависимости от типа используемых электролизеров (табл. 13). Приведенные данные показывают, что на электролизерах с обожженными анодами выделяется гораздо меньше вредных веществ, чем на электролизерах с самооблигающимися анодами. Установлено также, что концентрация ПАУ зависит от рода выполняемых работ. Например при замене штырей суммарная концентрация ПАУ колеблется от 100 до 1000 мкг/м³, при обработке ванны и питании глиноземом от 10 до 100 мкг/м³, тогда как при обработке ванны с обожженными анодами концентрация ПАУ составляет только 0,3 - 10 мкг/м³.

Концентрация ПАУ в атмосфере корпусов, оборудованных электролизерами разных типов

Содержание вредных веществ	Ванна Со-дерберга (старого типа)	Ванна Со-дерберга (нового типа)	Ванна обожженных анодов
Концентрация твердых частиц, мг/м ³	5	1,5	1,5
ПАУ в твердых частицах, %	0,7	2,0	0,04
Содержание ПАУ в воздухе, мкг/м ³	3 - 3000	20 - 1500	0,6 - 2,0

Вопросы канцерогенного действия ПАУ, взаимосвязи химического состава и структуры с их биологической активностью рассмотрены в работах /47 - 49/.


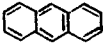

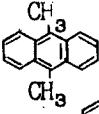
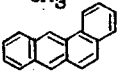
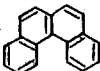
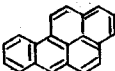
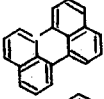
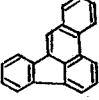
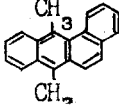
Детальное исследование инициирования мутагенеза и опухолевой кожи маслами угольного и сланцевого происхождения и их дистиллятными фракциями показало, что частота мутаций находится в прямой зависимости от соотношения С/Н в исследуемых фракциях /49/. Установлено /47, 48/ также, что метильные заместители в определенном положении часто могут увеличивать канцерогенную активность. Так, фенантрен сам по себе не активен, однако 1,2,3,4-тетраметильное производное слабо активно. Замещение двух метильных групп в этом соединении на бензольное кольцо приводит к более активному 1,2-диметилхризену или к 9,10-диметил-1,2-бензантрацену, который уже очень активен (табл. 14). Введение метильных заместителей иногда и уменьшает канцерогенную активность по сравнению с исходным соединением. Так, метильная группа в положении 5 (7 или 10) уменьшает активность очень сильных канцерогенов 3,4-8,9- и 3,4-9,10-дибензпиренов, а введение двух метильных групп снимает канцерогенность полностью. Например, 5,10-диметил-3,4-8,9-дибензпирен и 5,8-диметил-3,4-9,10-дибензпирен совершенно не активны.

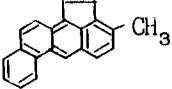
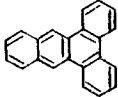
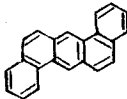
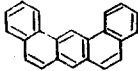
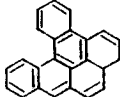
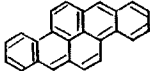
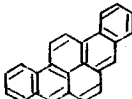
Канцерогенная активность ПАУ тесно связана со свойством этих соединений вызывать мутации на генетическом уровне /50/. При этом может повышаться уровень мутаций в соматических и половых клетках и наблюдается соответствующее увеличение частоты развития новообразований /51/. Кроме того, накопление мутагенов в среде создает

Таблица 14

Молекулярные структуры некоторых ПАУ антропогенного происхождения и степень их канцерогенной активности

/56/

Соединение	Молекулярная формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
Нафталин	$C_{10}H_8$		+
Антрацен	$C_{14}H_{10}$		±
Пирен	$C_{16}H_{10}$		-
9,10-Диметилантрацен	$C_{16}H_{14}$		+
Бенз(а)антрацен	$C_{18}H_{12}$		+
Бенз(с)фенантрен	$C_{18}H_{12}$		+
Бенз(а)пирен	$C_{20}H_{12}$		+++
Перилен	$C_{20}H_{12}$		-
Бенз(б)флуорантен	$C_{20}H_{12}$		++
9,10-Диметилбенз(а)антрацен	$C_{20}H_{16}$		++++

Соединение	Молекулярная формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
3-Метилхолантрен	$C_{21}H_{16}$		++++
Дибенз(ас)антрацен	$C_{22}H_{14}$		+
Дибенз(ah)антрацен	$C_{22}H_{14}$		+++
Дибенз(aj)антрацен	$C_{22}H_{14}$		+
Дибенз(def, p)хризен	$C_{24}H_{14}$		+
Дибенз(b, def)хризен	$C_{24}H_{14}$		+++
Бенз(ghi)пентафен	$C_{24}H_{14}$		++++

опасность увеличения темпа мутаций у других организмов, что может вызвать ускорение их эволюции, наиболее опасное в случае патогенных организмов /52/.

Установлено также, что активность генотоксических канцерогенов, к которым относится 3,4-БП, описывается беспороговыми, прямолинейными зависимостями, пропорциональными дозе этого вещества /53, 54/. Канцерогенной активностью обладают и многие другие ПАУ, входящие в состав каменноугольного пека /38, 55 - 57/ (см. табл. 14). Отличительной особенностью этих ПАУ являются очень малые эффективные дозы, способные индуцировать новообразования почти во всех тканях.

Сопутствующие углеводородам соединения могут являться канцерогенами или коканцерогенами (соединения, усиливающие канцерогенное действие). К коканцерогенам 3,4-БП относится диоксид серы и ряд неканцерогенных ПАУ /56/.

По данным норвежских исследователей /59/, у 7410 мужчин, занятых в алюминиевой промышленности, число случаев заболевания раком легкого составило 59, а ожидаемое среди местного населения - 35,9. Однако эти цифры несколько ниже, чем в среднем по стране.

Наряду с этим при обследовании 22 тысяч рабочих 14 заводов, проработавших более 5 лет за период 1946 - 1977 гг, не обнаружено свидетельств, что в алюминиевой промышленности существует постоянная повышенная опасность заболевания раком легкого. Однако случаи рака поджелудочной железы, лимфатической системы и желез, а также почек были значительно выше, чем среди рабочих некоторых других профессий.

Изучение причин смертности среди рабочих алюминиевых заводов провинции Квебек (Канада) показало, что среди рабочих, подвергшихся воздействию смолистых веществ, смертность в 1,6 раза выше, чем в среднем по району /60/.

Таким образом, анализ последствий загрязнения атмосферы при производстве алюминия электролизом показывает, что воздействие вредных веществ носит локальный характер и основной ущерб наносится биосфере региона расположенными предприятиями. Наиболее опасными веществами являются фториды, соединения микроэлементов, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), относящиеся к первому и второму классам опасности. К сожалению не изученными

остаются последствия долговременного совместного воздействия перечисленных компонентов на биосферу. Поэтому полагают, что максимальное количество фтора (в соединениях), выбрасываемых одним заводом, не должно превышать 600 – 800 кг/сутки. По ПАУ эти требования еще жестче. В частности, количество бенз(а)пирена не должно превышать 0,15 кг/сутки. Согласно этим требованиям на зарубежных заводах алюминий производится с использованием обожженных анодов и технологии сухой очистки отходящих газов, что позволяет достичь удельных выбросов (в пересчете на фтор) 0,6 – 1,0 кг/т Al и менее. При этом мощность заводов не превышает 200 – 300 тысяч тонн алюминия в год.

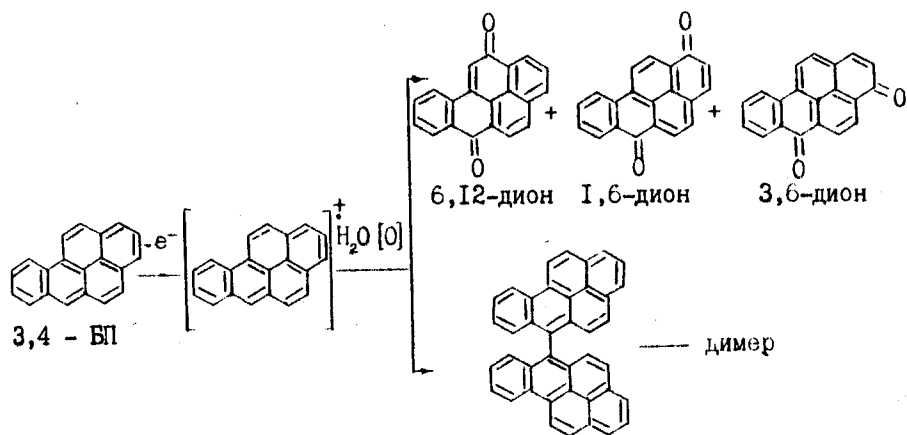
3.3. Распространение ПАУ в природе и их реакционная способность

Полициклические ароматические углеводороды и их алкилсодержащие гомологи широко распространены в атмосферных осадках. Качественный состав ПАУ отличается крайним постоянством во всех изученных районах, а их количественное содержание возрастает по мере приближения к крупным городам. Эти данные согласуются с тем фактором, что глобальное загрязнение ПАУ происходит, в основном, за счет антропогенных источников, и в первую очередь за счет горения /61/.

Общий механизм образования ПАУ в процессах горения изучен достаточно детально и считается, что идентичные по качественному составу смеси ПАУ образуются почти вне зависимости от типа топлива и от условий горения /55/. Однако количественное распределение гомологов может сильно различаться в зависимости от условий горения. При низких температурах (порядка 830°C) образуется смесь с весьма значительным содержанием алкилзамещенных ПАУ. При очень высоких температурах (~1930°C, как в сажевой печи) алкилпроизводные ПАУ практически не образуются /62/. Установлено также, что при сжигании бурого угля наблюдается образование ощутимых количеств пирена и его производных (метилпирена), которые не обнаружены в продуктах сгорания газа, нефти и выхлопных газах дизельных двигателей и двигателей внутреннего сгорания /63/. Следовательно, по относительному содержанию гомологов в смеси ПАУ можно предположительно установить их происхождение.

Во всех природных средах ПАУ могут подвергаться химической и биологической деградации. Процессы превращения ПАУ в атмосфере, водной среде и почвах достаточно детально рассмотрены в докладе /64/ и монографиях /46,56/. Рядом исследователей показано, что биологические методы очистки оказались низкоэффективными для устранения ПАУ из водной фазы /65,66/. Для эффективного очищения среды важна не только формальная элиминация ПАУ, но и устранение канцерогенной активности внесенного в среду загрязнения. С этой точки зрения целесообразно детально рассмотреть пути окислительного превращения ПАУ в присутствии кислорода и озона, т.к. часть кислородсодержащих производных ПАУ обладает высокой мутагенной и канцерогенной активностью.

В работе /65/ детально исследована реакционная способность различных типов ПАУ и механизм их фотоокисления. Установлено, что для углеводородов оценовой структуры (антрацены, тетрацены) характерно фотоокисление при взаимодействии с активированным - синглетным - кислородом. Для ПАУ пиреновой структуры предпочтительным является процесс одноэлектронного окисления арена в активированном, триплетном состоянии. В общем случае необходимо учитывать оба параллельных процесса, приведенных в схеме I:



Приведенная схема подтверждается также данными /66/, где при фотохимическом превращении 3,4-БП, наряду с образованием незначи-

тельных количеств гидро- и гидроксипроизводных, происходит накопление хинонов, которые затем образуют более крупные молекулы, не обладающие бластомогенными свойствами.

Под действием озона /64/ ПАУ легко окисляются с образованием хинонов или дикарбоновых кислот, чему предшествует разрыв двойной связи фенантренового типа. Возможно также окисление в боковых цепях и более сложное внутримолекулярное окисление. Одним из основных продуктов взаимодействия 3,4-БП с озоном является 3,4-БП-4,5-оксид, который относится к сильным мутагенам /67/. Помимо этого могут образоваться другие кислородсодержащие продукты, обладающие более высокой канцерогенной активностью, чем 3,4-БП, в частности 3,4-БП-7,8-оксид, 2-гидрокси-3,4-БП и другие /68, 69/. Столь сложный состав кислородсодержащих продуктов определяется радикальным механизмом взаимодействия озона и продуктов его разложения с ПАУ.

На основании детального анализа литературных данных в работе /70/ обсуждается радикально-цепной механизм разложения озона в воде (табл. 15). Показано, что кинетическое уравнение брутто-процесса зависит от pH среды и наличия в водном растворе акцепторов ОН-радикалов.

Таблица 15
Элементарные стадии разложения озона в воде при $3 < \text{pH} < 12$

Р е а к ц и я	Константа скорости ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	Константа равновесия (моль \cdot дм^3)
Инициирование цепи		
1. $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_2^{\cdot -}$	48; 70	
2. $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}_2^{\cdot}$		
Продолжение цепи		
3. $\text{HO}_2^{\cdot} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot -}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$
4. $\text{O}_2^{\cdot} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^{\cdot -}$	$1,5 \cdot 10^9$	
5. $\text{O}_3^{\cdot -} \rightarrow \text{O}^{\cdot} + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^3$	
6. $\text{OH}^{\cdot} \rightleftharpoons \text{O}^{\cdot} + \text{H}^+$		$1,6 \cdot 10^{-12}$
7. $\text{OH}^{\cdot} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^9$	
Обрыв цепи		
8. $\text{HO}_2^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$0,76 \cdot 10^6$	
9. $\text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_2^{\cdot} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$8,7 \cdot 10^7$	
10. $\text{O}_3^{\cdot -} + \text{O}_2^{\cdot} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{OH}^- + 2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^2 < K < 1 \cdot 10^4$	

Сложный характер озонлиза ПАУ требует всестороннего детального анализа возможности использования этого процесса в целях очистки отходящих газов и сточных вод алюминиевых заводов.

3.4. ПДК и ПДВ вредных веществ в атмосфере

Нормируемые величины выбросов и предельно допустимых концентраций (ПДК) в разных странах отличаются. В частности, в Норвегии концентрации, превышение которых не допускается внутри корпуса электролиза, составляют для фторидов 2,5; HF - 2,0; SO₂ - 5,0; пыль 5,0; Пау - 0,04 мг/м³.

Зачастую устанавливается норма выбросов для данного предприятия. Например, во Франции для завода с обожженными анодами производительностью 40 тысяч тонн в год с силой тока на отдельной ванне 90 кА суточная норма выброса фтора составляет 330 кг. Считается также, что в зависимости от географического расположения завода максимальный порог выделения фтора может составлять 600 - 80 кг в сутки.

Введенные в 1986 г. в ФРГ нормы газоочистки предусматривают максимальную концентрацию фтора на выходе из дымовой трубы 1 мг/м³, а общей пыли 30 мг/м³.

Предложения фирмы "Комалко" для строительства электролизеров с силой тока 280 кА включают жесткие требования по удельным выбросам фторидов в атмосферу (табл. 16).

Таблица 16

Удельные выбросы вредных веществ в атмосферу (кг/т Al)

Источники вредных веществ	Газообразный фтор	Фтор в тв. частицах	Общий фтор	Общая пыль
Фонарь корпуса электролиза	0,27	0,15	0,42	0,6
Труба сухой газоочистки	0,05	0,05	0,10	0,5
Печи для прокалики	0,07	0	0,07	0,01
И т о г о	0,33	0,20	0,53	1,11

Максимальные удельные выделения от электролизера с обожженными анодами по тому же проекту при силе тока 280 кА составляют (кг/т Al).

газообразные фториды - 18 (в расчете на фтор)
 твердые фториды - 10
 пыли (включая твердые
 фториды) - 40

Предельно допустимые значения по количеству фтора в воздухе для разных стран тоже различаются. Оценка этих пределов, в частности, исходит из расчетов, что человек при интенсивной работе вдыхает 8 - 10 м³ воздуха за 8 ч. При концентрации фтора 2,5 мг/м³ он вдыхает 20 - 25 мг фтора за смену. Если в организме остается 1/4 фтора, то ежедневная доза будет составлять 5 - 6 мг. Предполагается, что такая концентрация не вызывает видимых изменений в организме человека. В табл. 17 и 18 приведены допустимые концентрации фтора в рабочей зоне и в окружающей среде, установленные в разных странах.

Приведенные данные показывают, что нормативные концентрации фторидов в окружающей среде много жестче, чем в рабочей зоне. Наряду с этим в промышленно развитых странах контроль за состоянием окружающей среды включает анализ воздуха на фтор в радиусе 20 км от заводов, разведение пчел в качестве биологических датчиков, сбор поверхностных вод с территории завода, сбор и обезвреживание газов, поступающих в аэрационные фонари. В Советском Союзе аналогичные меры, к сожалению, не практикуются.

Таблица 17

Предельно допустимые концентрации фтора в рабочем помещении в различных странах

Страна	Фтористый водород (мг HF/м ³)	Общая концентрация (мг/м ³)
Великобритания	-	2,2
Ф Р Г	2	-
Голландия	2	-
С Ш А	2	2,5
СССР	0,5	1
Норвегия	2	2,5

Таблица 18

Среднесуточная концентрация фтора в окружающем
воздухе

Вредные соединения	Территория	Среднесуточная концентрация, мкг/м ³
Фториды (как HF)	Монтана, США	7
Фториды (как HF)	Нью-Йорк, США сельские районы	7
Фториды (как HF)	Нью-Йорк, город	1,3
Фториды (как HF)	Нью-Йорк, промзона	2,8
Фториды (как HF)	Онтарио, Канада	2,6
Фториды (как HF)	Пенсильвания	5
Фториды (неорганич. газы)	Чехословакия	10
Фтористый водород	СССР	5
Фториды (как F)	СССР	10
Фториды (нерастворимые)	СССР	30
Фтор (общий)	Великобритания	1
Фтористый водород	Нидерланды	10

3.5. Загрязнение воды

Технологическое производство алюминия с применением различных способов газоочистки требует разных схем водоснабжения, водооборота и утилизации стоков. Нормы, установленные управлением по охране окружающей среды (США), определяют источники загрязнения вод как прямые и косвенные. Прямые источники вредностей сбрасывают стоки непосредственно в водоемы (ручьи, реки, озера), косвенные - сбрасывают в канализацию, по которой они поступают на очистные сооружения. С 1983 г. в США введены новые улучшенные технологии водоочистки для следующих стадий производства алюминия: мокрая газоочистка цеха анодной массы, мокрая газоочистка цеха по производству обожженных анодов, производство катодных блоков, переработка катодных блоков, контактное охлаждение анодов, мокрая газоочистка

цеха электролиза, нейтрализация газов при рафинировании, литье /71/. Объем удельного расхода воды, основанный на лучших из имеющихся технологий, представлен в табл. 19.

Таблица 19

Нормы расхода воды, существовавшие в США до 1983 г.
и введенные в 1983 г.

С т о к и	Приведенный сброс, л/т Al		Продукция
	до 1983 г.	с 1983 г.	
Газоочистка ЦАМ	1028	103	Анодная масса
Газоочистка ЦОА	617	49,4	Обожженные аноды
Производство катодов	77,4	77,4	Катоды
Переработка катодов	952	952	Первичный алюминий
Охлаждение анодов	1490	621	Залитые аноды
Газоочистка корпуса электролиза	1305	1305	Первичный алюминий
Нейтрализация газов при рафинировании	2616	0	Первичный алюминий
Полунепрерывное литье	1999	1999	Алюминиевые слитки
Непрерывное литье катанки	1042	104	Алюминиевая катанка

Приведенные данные показывают, что в США в 1983 г. произошло снижение удельного расхода воды на 90% за счет сокращения водопотребления на охлаждение слитков при литье, растворов газоочистки ЦАМ, ЦОА, серий и корпусов электролиза. Нулевой сброс стоков предложен для газоочистки систем рафинирования (за счет замены хлора инертным газом). Дополнительное снижение расходов устанавливается за счет ввода сухой газоочистки цеха обжига анодов.

Нормы на содержание вредных веществ в сточных водах в расчете на тонну алюминия для разных технологических переделов приведены в табл. 20 /71/.

Таблица 20

Допустимые количества вредных веществ (мг) в расчете на тонну алюминия

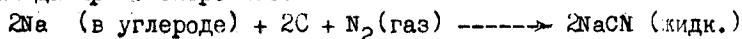
Стоки	Бенз(а)пирен (I)	Сурьма	Цианиды	Никель	Алюминий	Фтор
Газоочистка ЦАМ	1,03*	196,70	20,60	56,85	312,90	4089,0
	-	68,58	8,24	36,11	127,72	1812,60
Газоочистка ЦОА	0,49	95,34	9,88	27,17	149,68	1961,18
	-	42,48	3,95	18,28	61,26	869,44
Производство катодных блоков	-	149,38	15,48	42,57	234,52	3072,78
	-	66,56	6,19	26,64	95,96	1382,24
Переработка катодных блоков	9,52	1637,36	190,40	523,60	2884,56	37794,40
	-	818,72	76,16	352,24	1160,48	16755,20
Контактное охлаждение анодов	-	1196,72	124,22	341,61	1881,93	24657,67
	-	534,15	49,69	229,81	770,16	10755,20
Мокрая газоочистка серии электролиза	8,3б	1617,34	187,60	460,90	2539,14	33268,60
	-	720,68	67,04	310,06	1939,12	14748,0
Мокрая газоочистка корпуса электролиза	13,05	2518,65	261,0	717,75	3954,15	51808,50
	-	1122,30	104,40	482,85	1618,30	22968,0
Полунепрерывное литье	-	3858,07	399,80	1099,45	6056,97	79360,30
	-	1719,14	159,92	739,63	2476,76	35182,40
Непрерывное литье катанки	-	201,30	20,86	57,37	316,03	4140,71
	-	89,30	8,34	38,59	129,33	1835,68

*В Верхняя цифра относится к суточной максимальной норме, нижняя - к среднемесячной.

3.6. Твердые отходы

Еще одним источником загрязнения окружающей среды являются твердые отходы производства. До настоящего времени переработка отходов глиноземных и алюминиевых заводов в стране и за рубежом должным образом не налажена /72/. В результате отходы в громадных количествах, исчисляемых тысячами тонн, отправляются в отвалы. В частности, срок службы катодного устройства составляет от 40 до 200 месяцев, после чего как угольная, так и огнеупорная часть футеровки заменяется. При демонтаже одного электролизера с глиноземной теплоизоляцией подины образуется 54,2 т различных твердых отходов. Следовательно, на заводе, производящем 100 тысяч тонн алюминия в год, где ежегодно демонтируется примерно 55 электролизеров, за это время накапливается около 2900 тонн отходов.

В результате взаимопревращений отдельных компонентов отходов, химических реакций с атмосферным воздухом, осадками и грунтовыми водами образуются соединения, которые представляют реальную опасность для окружающей среды. Так, например, в 1976 г. было обнаружено загрязнение водоносного горизонта цианидами алюминиевого завода "Кайзер Алюминум" /73/. Источником загрязнения явилась отработанная угольная футеровка электролизера (отвал 126 тысяч тонн, дополнительное поступление 4,5 тысячи тонн ежегодно). Содержание цианида в отвале составляло 0,2%. Вода на территории завода содержала 0,03%, а на выходе водоносного горизонта 0,00015%. Специальные исследования показали, что цианид натрия (NaCN) образуется глубоко в футеровке и проступает наружу с насыщенным раствором при действии атмосферных осадков. Предложена реакция образования цианида при электролизе:



Эта реакция ускоряется в присутствии соединений железа, поэтому цианид натрия в разрушенных электролизерах находится вблизи блюмсов.

Происходит также сильное загрязнение окружающей среды фторидами и другими соединениями, поскольку твердые отходы (угольная пена, пыль электрофильтров, отработанная футеровка электролизеров и др.) содержит фтористые соединения, углерод, алюминий. Например, хвосты флотации угольной пены, пыль электрофильтров, шламы растворов газоочистки по данным, приводимым в СССР, содержат

(мас.%): фтора 8 - 12, потери при прокаливании (углерод) 60 - 65, Al_2O_3 8 - 10, Na_2O 10 - 13. Огнеупорная часть футеровки (силикатные кирпичи, пропитанные фторосолями) имеет состав (мас.%): F 1,5 - 2,5; Al 12 - 14; SiO_2 55 - 70.

Угольная часть отработанной футеровки, количество которой составляет 30 - 40 кг/т алюминия, содержит (мас.%): углерода 30; глинозема 26, криолита 13, фторида натрия 8, фторида кальция 3, кварца 3, бикарбоната натрия 6, прочих 11 (среди них 0,2% цианидов).

В настоящее время в США твердые отходы складываются на асфальтовых площадках, предотвращающих фильтрацию в грунт, а ливневые воды направляются на очистку от фтора на муниципальные очистные сооружения. Фтор, содержащийся в этих водах, входит составной частью в норму (общее количество сбросов по заводу), превышение которой заводу запрещено.

Снижение количества твердых отходов может осуществляться как за счет увеличения срока службы электролизной ванны, так и за счет переработки отходов вместо их захоронения. Как уже отмечалось, для увеличения срока службы ванны широко изучаются свойства новых материалов. Долговечность электролизеров может быть повышена также за счет склеивания блоков (а не набивки швов), их графитизации, повышения температуры обжига подины и достижения высокой равномерности температурного поля и стабильности технологического режима.

Глава 4. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Анализ состояния загрязнения районов расположения алюминиевых заводов и взаимодействия вредных компонентов на биосферу указывает на необходимость совершенствования как процесса электролиза за алюминия, так и систем очистки отходящих газов от наиболее опасных компонентов.

Большая часть производителей алюминия перешла на его производство с использованием обожженных анодов, с последующей сухой очисткой отходящих газов. Это позволило снизить в 1,5 раза энергозатраты и резко сократить выбросы ПАУ и фторидов. Однако при этом в отходящих газах возрастает доля SO_x . Около 80% зарубежных заводов работают по этой технологии.

В Советском Союзе только на двух (СаАЗ и ТадАЗ) заводах алюминий производят с использованием обожженных анодов. Перевод производства алюминия на существующих заводах на эту технологию требует значительных капитальных вложений. В частности, только перевод Красноярского алюминиевого завода оценивается в 1,2 млрд. рублей. Поэтому необходим детальный анализ путей снижения выбросов ПАУ, фторидов и SO_x за счет совершенствования действующих электролизеров и использования новых, эффективных систем очистки отходящих газов.

4.1. Сведения о способах и описание технологических схем очистки анодных газов производства алюминия

Уровень развития современных процессов производства алюминия определяет достаточно низкие концентрации вредных компонентов и высокие скорости потоков. Для утилизации наиболее опасных веществ (ПАУ, фториды), выделяющихся при производстве алюминия, чаще используются адсорбционно-абсорбционные процессы. В технологических схемах очистки отходящих газов с высоким содержанием ПАУ, например производства обожженных анодов, в качестве адсорбентов могут использоваться углеродные материалы шихты. В частности показано /74/, что коксовая пыль является эффективной фильтрующей средой для улавливания летучих соединений каменно-угольного пека. Степень утилизации ПАУ зависит от условий проведения процесса и колеблется

от 90 до 99,9%. В то же время для 3,4-БП эта величина меняется в интервале 96 - 99,9%. Степень улавливания коксовой пыли, возвращаемой в процесс, на рукавных фильтрах составляет 99%.

Для улавливания фтористых соединений в качестве адсорбента используется порошкообразный Al_2O_3 /75/. Введение в него фтора приводит к существенному увеличению числа поверхностных электронно-акцепторных и брэнстедовских кислотных центров /76, 77/. Превращение ПАУ на такой поверхности приводит к отложению кокса. При этом, чем меньше потенциал ионизации углеводорода, тем легче он будет реагировать на электронно-акцепторных центрах по радикальному механизму /78/. Кроме того, чем меньше потенциал ионизации углеводорода, тем легче он протонируется и тем выше скорость их превращения на брэнстедовских центрах /79/. Линейная корреляция скорости образования кокса от значения вертикального потенциала ионизации и логарифма константы основности ПАУ, определенной по константе равновесия протонирования углеводородов и безводной фтористоводородной кислоте, прослежена в работе /80/. На основе этих корреляций и значений потенциалов ионизации ПАУ /81/ можно оценить эффективность превращения различных ПАУ на поверхности фторированного оксида алюминия. Наиболее опасные ПАУ имеют большие значения потенциалов ионизации, что определяет их высокую степень улавливания. Следовательно, Al_2O_3 может быть использован в адсорбционной очистке отходящих газов, поступающих с электролизеров Содерберга и содержащих одновременно фториды и ПАУ.

Отличие разных способов очистки с использованием глинозема сводится к аппаратурному оформлению процесса и условиям его проведения. Например, система газоочистки ФАВ/Лурги /82/ производительностью 300 тыс. $m^3/ч$ состоит из двух электрофильтров и реактора Вентури с "кипящим" слоем глинозема в качестве адсорбента газообразных фторидов. После этой ступени очищенный газ содержит менее $1 \text{ мг}/m^3$ фтористых соединений. В установленном за реактором втором электрофилтре осаждается отработанный глинозем, который делится на три потока. Первый, содержащий наиболее крупные частицы и обогащенный соединениями углерода, подвергается термообработке для удаления углерода и серы, после чего направляется в электролизер. Второй поток, содержащий основное количество глинозема, возвращают в реактор на рециркуляцию. Третий поток, содержащий наи-

более мелкие фракции и обогащенный примесями вредных для электролиза элементов, составляет 2,5 - 3,5% от всего глинозема, используемого для электролиза, подвергаются пирогидролу. Выделяющийся при этом фтористый водород поглощают свежим глиноземом в отдельном реакторе.

Эксплуатационные расходы газоочистки Лурги составляют ~ 66%, а расходы на ремонт - ~ 50% от расходов при существующих схемах сухой газоочистки с рукавными фильтрами. При этом экономия электроэнергии составляет 30 тысяч кВт·ч/год для алюминиевого завода производительностью 100 тысяч т./год алюминия.

Промышленный метод "сухой" очистки газов от фтористых соединений, разработанный шведской фирмой "АВ Флектфабрикен" /63/, предусматривает улавливание фтористого водорода порошкообразным глиноземом в газовом потоке с последующим отделением отработанного глинозема, твердых фторидов и других твердых частиц в рукавных фильтрах. Фильтр может работать при 150°C с удельной нагрузкой до 180 м³/ч на квадратный метр фильтра при перепаде давления до 1500 Па. Эффективность этой системы очистки по фтористому водороду составляет 98%, а по твердым фторидам - 95%. Остаточное содержание вредных веществ в газах после очистки составляет HF - 1, фториды - до 3, пыль - 5 мг/м³.

Рукавные фильтры фирмы "Флект" с импульсноструйной регенерацией фильтровальной поверхности позволяют уменьшить выбросы вредных веществ по сравнению с электрофильтром в 3,3 раза, расход металла сокращается в 3 раза и капиталовложения - в 1,7 раза. Эксплуатационные затраты у рукавного фильтра выше, чем у электрофильтра на 25%. Расход энергии на 1 т алюминия составляет 300 кВт·ч.

В настоящее время система очистки на основе рукавных фильтров широко используется при очистке отходящих газов от электролизеров с обожженными анодами, что определяется необходимостью улавливания частиц с диаметром менее 2 мкм. По данным /64/, в отходящих газах этих электролизеров доля твердых фтористых соединений достигает 50%, в то время как на электролизерах с самообжигающимися анодами (Содерберга) она составляет только 10% от суммарного количества фторидов. Кроме того сильно отличается и фракционный состав твердых фторидов /65/. Если для электролизеров с обожженными анодами на долю частиц с диаметром менее 2 мкм приходится 30% твердых фторидов, то для электролизеров Содерберга эта фракция сос-

тавляет лишь 10%. Имеются также сведения /86/, что фториды, присутствующие в форме дыма, характеризуются размером частиц 0,05 - 0,75 мкм (в среднем 0,25 мкм).

Фирмой "Алкан" (Канада) разработан способ, при котором глинозем подается в газовый тракт, по которому идет поток отходящих от электролизера газов (рис. 14) /87/.

Система Алкан используется в различных странах для очистки газов от электролизеров с самообжигающимися и обожженными анодами. Для электролизеров ОА с силой тока 220 кА объем отсасываемых газов с электролизера составляет 6500 м³/ч. Для электролизеров Содерберга с силой тока 150 кА объем газов составляет 400 м³/ч.

Затраты при использовании этой схемы составляют (долл./т. Al) для завода производительностью 100 тысяч тонн металла:

	Капитальные затраты	
Вентиляторы		3 - 4
Транспортно-загрузочные операции с глиноземом		3 - 4
Газоочистное оборудование		29 - 37
	Эксплуатационные затраты	
Затраты на обслуживание, материалы и энергию		3 - 4
Амортизация		4 - 6
Прибыль за счет возврата фторсолей		7 - 10
Чистые затраты		до 3

Установки обеспечивают содержание фтора в отходящих газах от 0,7 до 3 мг/м³ в зависимости от того, весь потребляемый глинозем или только его треть используют на стадии газоочистки. Средняя концентрация фтора в газах, поступающих на очистку - 50 мг/м³. Удельная поверхность глинозема 8 м²/г.

На заводе фирмы "Алкан" в Китимате детально изучено влияние проектных и эксплуатационных изменений на эффективность систем сухой очистки отходящих газов электролизеров Содерберга /88/. Принцип действия системы сводится к вдуванию реагирующего глинозема в поток отходящих газов с последующим отделением прореагировавшего глинозема стандартным пылеулавливающим оборудованием. Мельчайшие частицы, не отделенные циклоном, направляются в систему рукавных фильтров, где обеспечивается дополнительная возможность взаимодействия отходящих газов и глинозема. Были изучены три типа различных конструкций газоочистных систем и три типа ус-

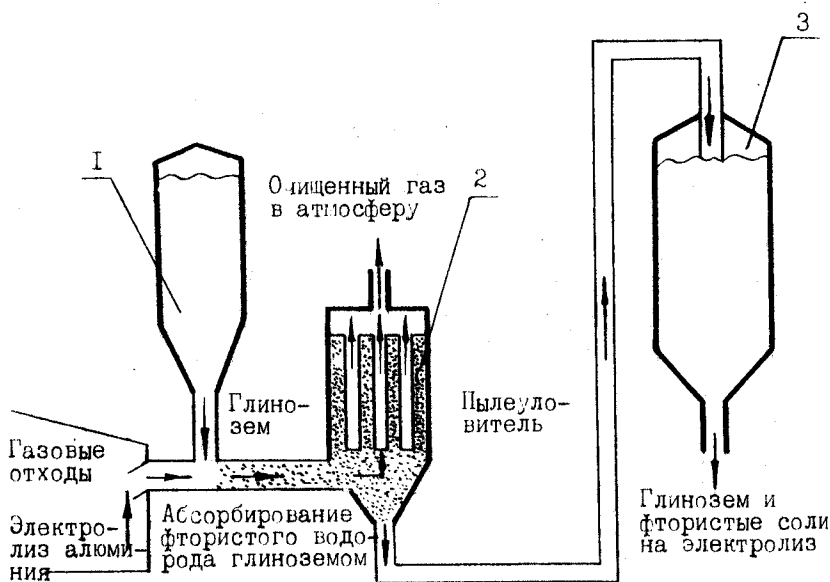


Рис. 14. Схема сухой очистки газов по способу фирмы "Алкан":

1 - силос для глинозема; 2 - пылеуловитель; 3 - питательный силос глинозема.

ловий их эксплуатации. Показано, что относительная эффективность трех систем уменьшалась в ряду "циркулирование" > "ввод новых порций" > "без циркуляции". По сравнению с газоходами и циклонами рукавный фильтр наиболее эффективен, и поэтому эффективность очистки определяется, в основном, количеством глинозема, достигающим рукавного фильтра. При 100% загрузке глинозема с "циркулированием" с адекватным количеством глинозема в рукавных фильтрах технология позволяет во всех трех скрубберах обеспечить не только существующий, но и планируемый более низкий уровень выбросов фторидов.

Этой же фирмой разработан новый вихревой реактор "газ - твердое" для очистки отходящих газов электролизеров с обожженными анодами или типа Содерберга /39/. Этот реактор позволяет:

- отделять мелкие частицы, содержащие примеси металлов и смолистые вещества, и тем самым контролировать чистоту металла за счет использования глинозема после очистки в отдельных электролизерах;

- в совокупности с рукавными фильтрами такой реактор позволяет обеспечить степень извлечения газообразных фторидов 99,5% и достичь их содержания 0,2 - 0,3 мг/м³ в очищенном газе.

Аналогичные системы "сухой" очистки с использованием различных устройств на основе "газ - твердое" в дополнение к рукавным фильтрам разработаны также фирмами "Алкоа", "Аэр индастриз", "Пешине". Так, установки фирмы "Аэр индастриз" /87, 89/ при исходном содержании фторида водорода 800 мг/м³ и пыли 300 мг/м³ обеспечивают в очищенном газе: фторида водорода 0,4 мг/м³ и пыли - около 1 мг/м³.

Фирма "Алкоа" разработала метод очистки газа в кипящем слое (система Алкоа - 398) /87, 90/. В нижнюю часть реактора на решетку (подину) дозаторами подается глинозем (рис. 15). Под решетку подается газ, удаляемый из электролизеров. В верхней части реактора расположен рукавный фильтр. Он предназначен для очистки газов от пыли и глинозема, унесенного из кипящего слоя. В принципе эта схема может быть применена и для ванн с верхним токоподводом.

В табл. 21 приведены затраты на очистку газов по схеме Алкоа. Данные приводятся в ценах на 1981 год. Цена на алюминий составляла 1319 долл/т. Стоимость глинозема в 1981 г. составляла 13% от стоимости первичного алюминия.

Для обеспечения эффективной очистки газов по способу Алкоа

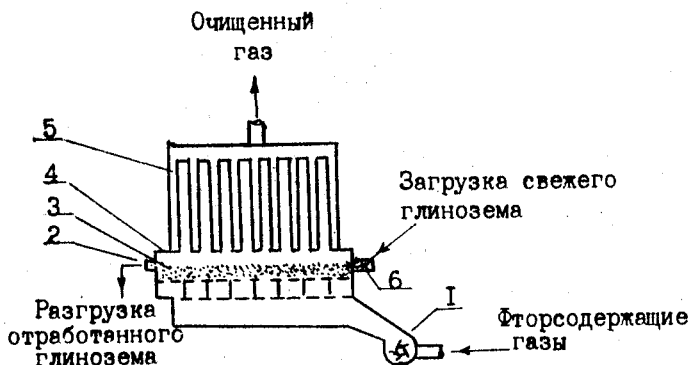


Рис. 15. Схема реактора для сухой очистки газов по методу фирмы "Алкоа":

1 - дымосос; 2 - разгрузка; 3 - кипящий слой; 4 - корпус; 5 - рукав; 6 - питатель.

к глинозему предъявляются следующие требования: потери при прокаливании (от 300 до 1200°C) - 0,5 - 0,9%, сорбция влаги при 44% относительной влажности - 2,75 - 3,75%, содержание частиц размером $40 \text{ мкм} \leq 8\%$, показатель истирания $\leq 10\%$, удельная поверхность $> 45 \text{ м}^2/\text{г}$.

В установках фирмы "Пешине" (Франция) газ подается в реактор (вертикально установленную низконапорную трубку Вентури) с последующим улавливанием пыли в рукавных фильтрах. Концентрация глинозема в трубе 100 - 500 г/м³, время контакта твердой и газовой фаз 1 - 3 с. Эффективность очистки от фтористого водорода и твердых фторидов составляет 98 - 99%, удельный расход энергии - 2,2 кВт·ч на 1000 м³ газа. Для очистки используется песочный глинозем с удельной поверхностью 40 - 60 м²/г с содержанием фракции менее 40 мкм не более 20% по массе. Возможно использование глиноземов с меньшей

Таблица 21

Затраты (долл/т Al) на очистку газов по схеме Алкоа

Статьи	Электролизеры	
	с обожженными анодами	с верхним подводом тока
<u>Капитальные вложения</u>		
Реактор	20,96	4,40
Загрузка и выгрузка глинозема	3,26	1,01
Хранение глинозема	1,48	1,21
Электричество и контроль	5,05	1,06
Фундаменты	2,23	0,38
Строительство	1,45	1,45
Разное	0,96	0,64
Итого:	35,96	10,15
Подстанция	0,30	0,05
Наземные сооружения	1,22	0,26
Подготовка участка	0,19	0,03
Всего	37,10	10,49
<u>Эксплуатационные расходы</u>		
Расход на рабочую силу и материалы	1,10	0,55
Электроэнергия	1,67	0,24
Ремонт	1,10	0,28
Арендные расходы (5% кап. затрат)	1,86	0,52
Налоги и страховка (2% кап. затрат)	0,74	0,21
Амортизация (8% кап. затрат)	2,97	0,83
Проценты (8% кап. затрат)	2,97	0,83
Всего	13,05	4,10

удельной поверхностью. Такие системы установлены на 32 алюминиевых заводах мира /87/.

Проведенный анализ показывает, что проблема очистки отходящих газов алюминиевых заводов сводится к решению двух задач. Одна заключается в организации системы сбора выделяющихся из электролизеров газов и отвода их на технологические системы очистки. Вторая

связана с разработкой эффективных способов очистки газов от примесей PAU , HF , SO_x , твердых фторидов, оксида углерода.

Согласно сообщениям /35, 91, 92/, на алюминиевых заводах целого ряда стран количество отсасываемых газов для электролизеров Содерберга с верхним токоподводом достигает 60 - 80%, для тех же электролизеров с боковым токоподводом - 70 - 85%, а для электролизеров с обожженными анодами закрытого типа - 40 - 95% от суммарного объема выбросов (табл. 22). В Японии на нескольких предприятиях путем установки на электролизерах Содерберга с верхним токопроводом "двойной защитной юбки" по периметру анодов удалось достичь самой высокой в мире эффективности поглощения выделяющихся газов, составляющей 90% от суммарного объема выбросов. Вне всякого сомнения, опыт японских предприятий представляет интерес для действующих отечественных заводов.

Сопоставление различных способов очистки от HF и твердых фторидов можно сделать на основе результатов, приведенных в табл. 22. Очевидно, что наименьшей эффективностью обладают пенные способы очистки отходящих газов от фтористых соединений. Кроме того видно, что при переходе от одного типа очистки к комбинированным способам, основанным на различных принципах действия, можно повысить степень утилизации вредных примесей до 97 - 98% для электролизеров всех типов. Причем для электролизеров с обожженными анодами суммарная эффективность очистки газов от фтористых соединений всегда несколько ниже.

Основным недостатком перечисленных способов является низкая степень утилизации оксидов серы. Для очистки отходящих газов с низким содержанием SO_x , образующихся при производстве первичного алюминия, используются как "сухие", так и мокрые способы /93 - 96/.

При очистке сложных газовых смесей, содержащих SO_x , HF , CO_2 в водных средах, часто образуются очень сложные кристаллогидратные соединения. В основном они осаждаются на металлических поверхностях и способны заблокировать всю систему. В качестве отходов остаются содесодержащие шламы и сточные воды, которые ведут к загрязнению грунтовых и поверхностных вод. Кроме того резкое охлаждение отходящих газов и насыщение их водой затрудняет рассеивание последних в атмосфере. Поэтому в большинстве случаев требуется повторный нагрев отходящих газов ценой дополнительных энергозатрат.

Таблица 22

Эффективность удаления фторидов с помощью новейшей аппаратуры /35/

Тип электролизеров	Виды очистных устройств	Эффективность удаления фторидов из организованных выбросов, %			Доля отсасываемых газов, %
		фториды	HF	твердые фториды	
Содерберга (с верхним токоподводом)	Сухие электрофильтры + распыливающие скрубберы	99	99	99	60-90
	Скрубберы Вентури	97	98	92	
	Колонны с Al_2O_3 + рукавные фильтры	98	98	97	
Содерберга (с боковым токоподводом)	Мокрые электрофильтры + распыляющие скрубберы	98	98	98	70-85
	Пенные пылеуловители	92	95	65	
Закрытого типа с обожженными анодами	Сухие электрофильтры + распыляющие скрубберы	-	96	85-93	40-95
	Пенные пылеуловители	80	96	64	
	Колонны с Al_2O_3 + рукавные фильтры	97	97	96	

Наряду с перечисленными факторами установки "мокрой" очистки обладают более низким сопротивлением, но требуют более совершенных систем управления и изготавливаются из более дорогих конструктивных материалов. При очень благоприятной стехиометрии легко можно спроектировать мокрую систему очистки от SO_2 с эффективностью 99%.

Установки "сухой" очистки надежнее и дешевле с точки зрения материала, поскольку их изготавливают из мягкой стали. При управлении ею не используют сложные системы регулирования pH. Продукты, образующиеся на сухом конце, легче удалить, особенно в холодном и влажном климате.

На выбор процесса очистки от SO_2 в конкретных местах размещения алюминиевых заводов влияет много сложных взаимодействующих факторов /96/, наиболее важными из которых являются: 1) цена щелочи и возможность ее получения; 2) возможные варианты конечного, удаляемого продукта; 3) требования к эксплуатационным свойствам; 4) соображения, касающиеся места расположения завода.

В случае очистки от SO_2 отходящих газов алюминиевых заводов, расположенных в Сибири, более предпочтительным является "сухая" доочистка с использованием природных цеолитов /93/ или гидроксидом кальция /95, 96/. В обоих случаях степень извлечения SO_x на этой стадии может достигать 70 - 90%.

Таким образом, проведенный анализ путей снижения выбросов наиболее опасных (ПАУ, HF , твердые фториды, соединения микроэлементов) веществ показывает, что с экологической точки зрения производство алюминия с использованием электролизеров Содерберга с верхним токоподводом может быть существенно улучшено за счет осуществления ряда известных технических решений. К ним относятся: установка на электролизерах "двойной защитной юбки" по периметру анодов, переход на использование "сухой" анодной массы и высокотемпературного пека, использование стадий "сухой" очистки отходящих газов от фторидов и оксидов серы. Реализация перечисленных предложений позволяет более чем в 10 раз снизить выбросы ПАУ и повысить степень извлечения фторидов из отходящих газов до 88%.

4.2. Способы утилизации твердых отходов

В начале 80-х было известно, что за рубежом твердые отходы в промышленных масштабах перерабатывались, в основном, гидрохимическим способом с целью извлечения криолита. Этот способ позволяет извлечь около 80% фторидов и примерно 30% алюминия. В настоящее время на Западе этот способ становится экономически невыгодным в связи с широким использованием сухих способов очистки отходящих газов и снижением спроса на криолит. Поэтому получили развитие новые направления утилизации твердых отходов /97/.

1. Использование их в качестве добавок в разных технологических процессах. Например, на заводе фирмы "Альзар" (Италия) огарки обожженных анодов подвергают дроблению, измельчению и добавляют в количестве 40% к шихте. При испытании анодов, изготовленных с

добавкой огарков, какие-либо отклонения в работе электролизеров не обнаружены /98/.

Фирма "Алкоа" (США) предлагает использование отработанной футеровки в качестве заменителя CaF_2 - флюсующей добавки при производстве стали.

Фирмой "Алюмакс" (США) /87/ предлагается способ использования отработанной футеровки (размолотой вместе с углем в количестве 2,4% от общего расхода угля) в качестве топлива в цементной промышленности. При этом достигается снижение энергозатрат.

2. Пирогидролизная переработка предложена фирмами "Кайзер Алюм ниум", "Дурги" и "Фэрайпигте Алюминиумверке" /99/. По этому способу углерод футеровки сжигается, а тепло используется для пирогидролиза. Пирогидролиз осуществляется водяным паром с образованием (при 1200°C) алюмината натрия и фтористого водорода. Фторид водорода поглощается водой в многосекционной графитовой колонне с образованием 25% плавиковой кислоты. Последняя при взаимодействии с гидроксидом алюминия в реакторе образует фторид алюминия. Опытная установка переработала за 7 месяцев 250 т футеровки. Эффективность технологии достаточно высока, как это видно из табл. 23.

Таблица 23

Химический состав отработанной футеровки, поступающей на пирогидролиз, и продукта, выгружаемого из реактора (мас.%)

Компоненты	Отработанная футеровка	Продукт, выгружаемый из реактора
C	30,6	0,02
F	14,7	0,3
Na	12,6	19,8
Al	15,8	23,5
Si	2,7	5,7
Cl	0,02	0,03
CN	0,2	
S	0,15	0,01
Криолит. отнош.	0,93	0,81

3. Пиросульфоллиз футеровки (компания Мартин-Мариетта Алюминум) да в /87/. По этому способу фториды извлекаются во время сжигания

отработанной футеровки путем введения сернистого газа, воздуха и паров воды. Главная идея состоит в образовании сульфата натрия при температуре менее 900°C . При этом фтор можно получить в виде фторида алюминия, зола имеет рН около 7, что позволяет их складировать без дополнительной обработки (в отличие от пирогирирования, где рН составляет около 10).

4. Извлечение ценных компонентов с применением расплавленных солей (Бател Нордвест лабораториз). По этой технологии углерод перерабатывается в горючий газ, а фтор – во фторид алюминия.

В литературе нет достаточной информации о переработке огнеупорных материалов, пропитанных фторосолями. Можно предположить, что некоторые фирмы (Великобритания, СССР), где на ряде заводов в качестве футеровки используется порошок глинозема, решают эту задачу либо используя эту смесь (загружая в электролизер), либо повторно используя ее как футеровочный материал, либо перерабатывая на глиноземных заводах с получением криолита и глинозема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экологических аспектов производства алюминия электролизом показывает, что воздействие вредных веществ носит локальный характер и основной ущерб наносится биосфере региона расположения предприятий. Наиболее опасными веществами являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), соединения микроэлементов, фториды, большая часть которых обладает канцерогенной и мутагенной активностью и относится к первому и второму классам опасности. К сожалению, очень мало известно о последствиях длительного воздействия перечисленных компонентов на биосферу. Поэтому французские исследователи полагают, что максимальное количество фтора (в соединениях), выбрасываемое одним заводом, не должно превышать 600 - 800 кг/сутки. По ПАУ эти требования еще жестче. Так, количество бенз(а)пирена, выбрасываемое в атмосферу, должно быть примерно в 5000 раз меньше, чем фтора.

Согласно этим требованиям мощность зарубежных заводов не превышает 200 - 300 тыс. т Al/год, а более чем 80% из них производит алюминий с использованием обожженных анодов и технологий "сухой" очистки отходящих газов. Достигнутые мировой практикой удельные выбросы (в пересчете на фтор) составляют 0,6 - 1,0 кг/т Al и менее при высокой культуре производства и использовании "сухой" газоочистки и тщательной герметизации ванн.

Наряду со строительством новых заводов в начале 70-х годов рядом зарубежных (в первую очередь, японских) фирм началась реконструкция старых заводов, включающая:

- освоение технологии электролиза с использованием "сухой" анодной массы и высокотемпературных фракций пека, позволяющей снизить выбросы ПАУ в 10 раз;
- установку высокоэффективных систем улавливания выделяющихся из электролизеров газов. (Например, использование наземной и потолочной систем очистки или системы "двойной защитной юбки" по периметру анодов, позволяющих повысить степень улавливания газов до 90%);
- использование высокоэффективных (не ниже 97 - 98%) сухих и комбинированных способов очистки от пыли, содержащей соединения микроэлементов I класса опасности и фторидов;
- освоение систем автоматического питания ванн глиноземом;

- применение низкотемпературных (700 - 800°C) электролитов, содержащих фториды лития и позволяющих резко снизить выбросы фторидов, увеличить герметизацию и срок службы электролизных ванн;

- применение новых материалов (диборида титана, карбида кремния) для подины электролизеров, позволяющее значительно увеличить срок службы ванны и сократить количество твердых отходов. Использование различных технологий вторичной переработки твердых отходов вместо их захоронения.

Следует отметить, что вследствие конструктивного несоответствия и трудностей размещения новых типов очистных установок на существующих площадках средние затраты на эксплуатацию этого оборудования могут колебаться в пределах 20 - 40 долл./т Al.

В промышленно развитых странах увеличение выпуска алюминия ориентировано на использование амортизационного лома, поступающего через муниципальную сеть. Все возрастающий интерес к рециркуляции алюминиевого лома объясняется следующими причинами:

- качественными и количественными характеристиками сырьевых ресурсов;
- ужесточением требований по захоронению твердых промышленных отходов;
- ужесточением норм защиты атмосферы и водных источников от загрязнения;
- увеличением материальных и энергетических затрат на производство первичного алюминия.

В отличие от зарубежных заводов для отечественных характерна высокая концентрация производства и низкий уровень утилизации вредных веществ. В основном (за исключением СаАЗа и ТадАЗа) внедрена технология с использованием самообжигающихся анодов, которая имеет высокие удельные выбросы ПАУ, фторидов, пыли. При этом база технологического контроля сильно уступает зарубежной по точности, быстрдействию и т.д., отсутствует постоянный контроль выбросов даже наиболее опасных компонентов. Для количественных характеристик используют балансовые оценки, которые не вызывают большого доверия, а в случае аварий вообще не могут быть использованы. Кроме того такие оценки не дают реальной информации в случае нарушения технологического регламента и использования некачественного сырья. Причем чаще всего возникают трудности в оценке содержания

ПАУ и, в частности бенз(а)пирена, при замене марок каменноугольного пека.

Наряду с этим на низком уровне находится анализ последствий воздействия вредных веществ на окружающую среду. А воздействие целого ряда веществ в настоящее время просто не принимается во внимание. Например, воздействие многокомпонентного микроэлементного загрязнения или цианидов, содержащихся в углеродной футеровке и попадающих в атмосферу при демонтаже ванн, а в почву и воду — при воздействии на футеровку атмосферных осадков.

В промышленно развитых странах действует более жесткий контроль за состоянием окружающей среды (предусматривается анализ воздуха на фтор в радиусе 20 км и более от заводов, разведение пчел с целью контроля за состоянием окружающего воздуха и т.п.), который отечественными предприятиями и контролирующими органами не практикуется.

1. Grjotheim K., Welch B.J. Aluminium Smelter Technology. - Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1980.
2. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M. et al. Aluminium Electrolysis. - Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1977.
3. Лебедев В.И., Щеголев В.И., Скуратович А.Ф. Технические показатели и особенность конструкции мощных электролизеров на зарубежных алюминиевых заводах. - М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1988. - 50 с.
4. Haupin W.E. Mathematical modell of fluoride evolution from Hall-Heroultcells // Light Metals. Trans. AIME. - 1988. - P. 1429 - 1439.
5. Wahnsiedler W.E., Danchik R.S., Haupin W.E. et al. Factors affecting Fluoride Evolution from Hall-Heroult Smelter Cells // Light Metals. Trans. AIME. - 1978. - Vol. 2. - P. 407 - 425.
6. Henry J.C. Extractive Metallurgy of Aluminium / Ed. Gerard G. - N.Y.: Interscience, 1963. - Vol. 2. - P. 67 - 81.
7. Солнцев С.С. Расчетный метод определения баланса фтора при электролизе алюминия // Цв. металлы. - 1967. - № 2. - С. 59.
8. Johnson A.R., Lowe T.A., Hanneman W.W. et al. A study of reduction cell fluoride emissions // Light Metals. Trans. AIME. - 1980. - P. 749 - 757.
9. Le Cardinal Ph. Hooding of Boderberg ports in the St. Jean de Maurienne plant // Light Metals. Trans. AIME. - 1976. - Vol. 2. - P. 527 - 541.
10. Palvlek R. Alternative Aluminium Herstellung Verfahren: Пер. с нем. - Л.:ВАМИ, 1985.
11. Sastri P., Rohatgi P.K., Iyengar G.N.K. // Trans. Indian Inst. Metals. - 1982. - Vol. 35, N 6. - P. 558 - 563.
12. Das S.K., Coffman R.L. US Patent 4.259.161 (26.11.1979).
13. Blazevic Z. // Trav. Com. Etude Bauxites, Alumine Alum. - 1981. - Vol. 16. - P. 219 - 225.
14. Horinouchi K., Tachikawa M., Yamada K. // Proc. 1-st Int. Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology. Apr. 20 - 22, 1983, Kyoto. - P. 65 - 68.
15. Bay S.P. DE 31.44.634 (10.11.1980).

16. Jarrett M. // J. of Metals. - 1984. - Vol. 36, N 4. - P. 71 - 74.
17. Withers J.C., Upperman G.V. DE 30.12.694 (27.06.1979).
18. Withers J.C., Upperman G.V. US Patent 4.342.687 (06.02.1980).
19. Minh N.Q., Loutfy R.A., Yao N.P. // J. Appl. Electrochemistry. - 1982. - Vol. 12. - P. 653 - 658.
20. Minh N.Q., Yao N.P. The electrolysis of aluminum sulfide in molten fluorides // Light Metals. 1983. Proc. Techn. Sess. 112 AIME Annu. Meet., Atlanta, Ga, 6 - 10 March, 1983. - Warrendale, 1983 - Pa, s.a. - P. 643 - 650.
20. Minh N.Q., Yao N.P. // Light Metals. - 1983. - P. 643 - 650.
21. Bruno M.J. US Department of Energy, Feb. 1983. - 433 p.
22. Kuwahara K. US Patent 4.394.167 (22.04.1980).
23. Kibby R.M. US Patent 4.388.107 (07.04.1977), 4.419.126 (20.06.1980).
24. Stankovich I.D. Metal Bulletin (Ltd). 1978.
25. Tylko J.K. DE 27.37.720 (23.08.1976).
26. Karlovitz B. US Patent 4.146.389 (18.10.1977).
27. Toth G., Lippman A. // Mechanical Engineering. - 1973. - Vol. 9. - P. 24 - 28.
28. Peacey J.G., Davenport W.G. // J. of Metals. - 1974. - Vol. 7. - P. 25 - 28.
29. Loutfy R.A., Keller R., Yao N.P. US Patent 4.265.716 (14.06.1979).
30. Minh N.Q., Loutfy R.A., Yao N.P. Report ANL/OEP-M-83-3. - 1983. - 75 p.
31. Billehaug K., Oye H.A. // Aluminium. - 1981. - Vol. 2. - P. 146 - 150; Vol. 3. - P. 228 - 231.
32. Bruno M.J. Overview of Alcoa direct reduction process technology // Light Met., 1984. Proc. Techn. Sess. 113th Annu. Meet., Los Angeles, Calif., Febr. 27 - March 1, 1984. - Warrendale, Pa, 1984. - P. 1571 - 1590.
33. Herrmann E. // Aluminium. - 1970. - Vol. 46, N 10. - P. 700 - 707; N 11. - P. 764 - 771.

34. Cochran C.N. // Light Metals. 1987. Proc. Techn. Les. 116 AIME Annu. Meet., - Warrendale, 1987, Pa, s.e. - P. 429 - 443.
35. Цунода Ф. // Кораи то тайсаку. - 1973. - Т. 9, № 4. - С. 376 - 381. - Пер. № 1/87/A-12570 / Отд. НИИ ВАМИ. - Л., 1987.
36. Garrec J.P., Passera N. // Fluoride. - 1980. - Vol. 13, N 3. - P. 95 - 117.
37. Bjorseth O. Some Hygienic Aspects Related to Use of Reacted (Dry Scrubbing) Alumina in Primary Aluminium Production: Ph. Dissertation / The Norwegian Institute of Technology. - 1983.
38. Крон К., Бьёрсет О. Сокращенный перевод доклада на 2-м Международном конкурсе по технологии получения алюминия. - Тронхейм, Норвегия, 30 мая - 3 июня 1983 г. - 1984.
39. Lamb W.D., Reeve M.R., Dethloff F., Lainum M. // Light Metals. Proc. Techn. Les. 111 AIME Annu. Meet. - Warrendale, 1982. - P. 1105 - 1119.
40. Weinstein L.H. UNEP Aluminium Seminar, Paris, 6 - 8 October, 1975.
41. Suttie J.W. UNEP Aluminium Seminar, Paris, 6 - 8 October, 1975.
42. Coupal B., Ferguson K.M., Friar S. et al. // Light Metals. Proc. Techn. Les. 115 AIME Meet. - Warrendale, 1986. - P. 949 - 953.
43. Юшкова Н.Н., Шарипова Н.П., Ленченко В.Г. Вопросы гигиены и профессиональной патологии в цветной и черной металлургии. - М.: Изд-во Медицина, 1982. - С. 69 - 72.
44. Saric M. et al. Int. Arch. Occup. // Environ. Health. - 1979. - Vol. 42. - P. 217.
45. Peter P., Endre S., Zolfan V. et al. // Egészsegügyomány. - 1987. - Vol. 31, N 2. - P. 189 - 208.
46. Шабад Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. - М.: Медицина, 1973. - 368 с.
47. Клар Э. Полициклические углеводороды. - М.: Химия, 1974. - Т. 1. - С. 138 - 163.
48. Zander M. // Naturwissenschaften. - 1982. - Bd 69, N 9. - S. 436 - 442.

49. Calkins W.H., Deye J.F., Hartgrove R.W. et al. // Fuel. - 1983. - Vol. 62, N 7. - P. 857 - 864.
50. Lijinsky W. // Dyn. Exposure and Hazards Assessment Toxic Chem. - Ann Arbor, Mich., 1980. - P. 437 - 449.
51. Hoffmann G.R. // Environ. Sci. Technol. - 1982. - Vol. 16, N 10. - P. 560 - 574.
52. Захаров И.А. // Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды. - Л.: Наука, 1981. - С. 194 - 200.
53. Albert R.E. // Health Impacts Differ Sources Energy. Proc. Int. Symp., Nashville, 22 - 26 June, 1981. - Vienna, 1982. - P. 379 - 38.
54. Claxton L.D., Cupitt L., Kamens R. et al. // Shortterm Bioassays Anal. Complex Environ. Mixture. IV Proc. Symp., Chapel Hill, N.C., March 27 - 29, 1984. - New York, London, 1985. - P. 205 - 210.
55. Chemistry of Coal Utilization / Ed. Elliot M.A. - New York, Chichester, Brisbane, Toronto: Wiley - Interscience Publication, 1981. - Vol. 2. - 2374 p.
56. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. - Л.: Гидрометеоздат, 1988. - 224 с.
57. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Лазарева Н.В. - М.-Л.: Химия, 1976. - Т. 1. - С. 140 - 157.
58. Particulate polycyclic organic matter. Biologic effects of atmospheric pollutants. - NAS, Washington, D.C., 1972. 38 p.
59. Andersen A. et al. // Int. J. Cancer. - 1982. - Vol. 29. - P. 295.
60. Light Metal Age. - 1980. - Vol. 38, N 7-8. - P. 29.
61. Laflamme R., Hites R. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1978. - Vol. 42. - P. 289 - 303.
62. Lee M.L., Hites R.A. // Anal. Chem. - 1976. - Vol. 48. - P. 1890 - 1893.
63. Grimmer G., Jacob J., Naujack K.-W. et al. // Anal. Chem. - 1983. - Vol. 55, N 6. - P. 892 - 900.
64. Reichart J. et al. // Arch. Hyg. Bakteriol. - 1971. - Vol. 155(1). - P. 18 - 40.

65. Шевчук И. // Изв. АН ЭССР. Сер. Химия. - 1966. - Т. 35, № 2. - С. 128 - 133.
66. Губергриц М.Я., Паальше Л.П., Краснощекова Р.Я. и др. // Канцерогенные вещества в окружающей среде. - М.: Гидрометеоздат, 1979. - С. 53 - 56.
67. Nikolau K., Masket P., Mouvier G. // Sci. Tot. Environ. - 1984. - Vol. 32, N 2. - P. 103 - 132.
68. Takahashi G., Kinoshita K., Hashimoto K. et al. Mass Spectrometer // Cancer Res. - 1979. - Vol. 39. - P. 1814 - 1818.
69. Wislocki P.G. et al. // Cancer. Res. - 1977. - Vol. 37. - P. 2608 - 2611.
70. Nadezhdin A.D. // Ind. and Eng. Chem. Res. - 1988. - Vol. 27, N 4. - P. 548 - 550.
71. Goldman J.H. // Light Metals. - Proc. Techn. Ses. 113 Annu. Meet. - Warrendale, 1984. - P. 1475 - 1505.
72. Чернова Р.Г., Садыков Ж.С., Никитина Л.И., Белоусова В.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. - 1988. - № 1. - С. 67 - 72.
73. Burkhalter A., Mix T.J., McCall M.F. et al. // Environ. Sampl. Harardous Waster. Workshop, Lasvegas, Nev., Febr. 1 - 3, 1984. - Washington, D.C., 1984. - P. 15 - 26.
74. Robare T.J., Wei M.W. // Light Metals. - Proc. Techn. Ses. 113. Annu. Meet. - Werrendale, 1984. - P. 1521 - 1529.
75. Денисенко А.И., Маркин А.З., Куима З.В. и др.: Обзор информ. / ЦНИИТЭИ по хим. нефт. машиностроению. - М., 1982. - 61 с. - (Сер. Пром. и сан. очистка газов).
76. Boorman P.M., Kydd R.A., Sarbak Z. et al. // J. Catal. - 1985. - Vol. 96, N 1. - P. 115 - 121.
77. Ando T., Clark J.H., Cork D.G. et al. // Tetrahedron Lett. - 1987. - Vol. 28, N 13. - P. 1421 - 1424.
78. Локтев М.И., Слинкин А.А. // Успехи химии. - 1976. - Т. 45, вып. 9, - С. 1594 - 1620.
79. Плеш П. Катионная полимеризация. - М.: Мир, 1966. - 584 с.
80. Буюнов Р.А. Закоксовывание катализаторов. - Новосибирск: Наука, 1983. - 207 с.
81. Boschi R., Clar E., Schmidt W. // J. Chem. Phys. - 1974. - Vol. 60, N 11. - P. 4406 - 4418.
82. Erzmetall. - 1982. - Vol. 35, N 12. - P. 605 - 609.

83. Проспект "Тип оборудования 1979 - 1980 гг." промышленной группы "Флект".
84. Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants; Fluoride, 1971, NRC-NAS, Washington D.C. - P. 100.
85. Less L.N., Waddington J. 100th AIME Annual Meeting. - N.Y., 1971.
86. Kielback A.W. Pollution and Environmental Health, 51 - 54. Am. Institute of Chemical Engineers. - Washington, D.C., 1960.
87. Буркат В.С., Смола В.И., Никифоров В.И. - М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации. - 1982. - 32 с.
88. Reid A.S., Gurnon G.J., Lamb W.D., Denning K.F. // Light Metals. Proc. Techn. Ses. 109 AIME Meet. - Warrendale, 1980. - P. 759 - 781.
89. Muhlrad W. Chauvineau (Pechiney)Prat Daniel. Dry Process for Control of Fluorine Compounds Released by Aluminium Reduction Pots: Paper presented at TMS-AIME Spring Meeting. - Chicago, Ill., 1973.
90. Cochran C.N., Sleppy W.C., Frank W.B. // J. of Metals. - 1970. - Vol. 9. - P. 54 - 57.
91. OECD; Aluminium Report (NR/ENV/72*7), 1 44, 1972.
92. Нестерова Т.Е. // Изв. вузов. Сер. Цв. металлургия. - 1983. - № 9. - С. 35 - 36.
93. Смола В.И., Кельцев Н.П. Защита атмосферы от двуокиси серы. - М.: Металлургия, 1976. - 255 с.
94. Makansi J. // Power. - 1982. - N 10. - P. S1 - S24; Bains G.S. // Chem. Eng. Prog. - 1980. - N 5. - P. 63 - 68.
95. Hünlich H.-W. // Chemie - Verfahrenstechnik. - 1978. - Bd 7, N 7. - S. 291 - 297.
96. Keul E., Tokerud A. // Light Metals. Proc. Techn. Ses. 112 AIME Annu. Meet. - Warrendale, 1983. - P. 1035 - 1048.
97. Юкова А.И. Экспресс-информация ЦНИИЦветмет. - М., 1985. Вып. 5.
98. Light Metals. Proc. Techn. Ses. 107 AIME Annu. Meet. - Warrendale, Pa. - 1978. - Vol. 1. - P. 326 - 339.
99. Bings N.H. // Erzmetall. - 1984. - Vol. 37, N 9. - P. 435 - 441.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Крюковский Василий Андреевич - к.т.н., директор Всесоюз. н.-и. и проектн. ин-та алюминиевой, магниевой и электродной пром-сти (Ленинград)
- Кучеренко Анатолий Васильевич - вед. инж. Объедин. ин-та химии и хим. технологии СО АН СССР
- Поляков Петр Васильевич - д.т.н., проф. Краснояр. ин-та цв. металлов им. М.И. Калинина
- Саварова Людмила Евгеньевна - к.т.н., Всесоюз. н.-и. и проект. ин-т алюминиевой, магниевой и электродной пром-сти (Ленинград).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ПРОЦЕСС ХОЛМА-ЭРУ.....	4
1.1. Особенности конструкций электролизеров с само- обжигающимися анодами и верхним токоподводом (ВТ).....	8
1.2. Особенности конструкции электролизеров с боко- вым токоподводом (ВТ).....	11
1.3. Конструкция электролизеров с обожженными ано- дами (ОА).....	11
1.4. Технологические схемы производства алюминия...	14
1.5. Факторы, влияющие на выделение фтора из алюми- ниевых электролизеров.....	17
Глава 2. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ.....	33
2.1. Электролиз хлорида алюминия.....	33
2.2. Глиноземно-углеродистые аноды.....	36
2.3. Электролиз сернистого алюминия.....	37
2.4. Электролизеры с неокисляемыми электродами.....	37
2.5. Карботермическое восстановление.....	39
2.6. Плазменное восстановление.....	40
2.7. Субхлоридный процесс по методу фирмы "Алкан"....	40
2.8. Диспропорционирование субсульфида алюминия....	41
Глава 3. СОСТОЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ В РАЙОНЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗА- БОДОВ И ВОЗДЕЙСТВИЕ ВРЕДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА БИО- СФЕРУ.....	45
3.1. Влияние фторидов на растительность и здоровье людей и животных.....	48
3.2. Биологическое действие полициклических арома- тических углеводородов (ПАУ).....	52
3.3. Распространение ПАУ в природе и их реакционная способность.....	58
3.4. ПДК и ПДВ вредных веществ в атмосфере.....	61
3.5. Загрязнение воды.....	63
3.6. Твердые отходы.....	66

Глава 4. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ.....	68
4.1. Сведения о способах и описание технологических схем очистки анодных газов производства алюминия.....	68
4.2. Способы утилизации твердых отходов.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	81
ЛИТЕРАТУРА.....	84
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	90

А.Г. Аншиц, П.В. Поляков, А.В. Кучеренко, В.А. Крюковский,
Л.А. Софарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Подписано в печать 6.03.91.

Формат 60x84/16. Бумага писчая.

Ротапринт. Усл. печ. л. 5,7. Уч. изд. л. 5,0.

Тираж 300 экз. Цена 3 руб. 50 коп. Заказ № 225.

ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, ул. Восход, 15. Типография

ГПНТБ СО АН СССР, Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.