



*Estimation of ecological safety of melting processes and out-of-furnace processing of aluminium alloys is given.*

Б. М. НЕМЕНЕНОК, С. П. ЗАДРУЦКИЙ, А. П. БЕЖОК, Н. И. КУДРАВЕЦ, БНТУ

УДК 621.745.32

## ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Важное место в промышленности занимают отливки из алюминиевых сплавов, масштабы производства которых во всем мире постоянно увеличиваются. В настоящее время в Республике Беларусь имеется более 40 цветнолитейных цехов и участков. Цветнолитейные цеха относятся к категории производств с повышенной опасностью, которая включает в себя всю гамму факторов, вредно действующих на окружающую среду и здоровье работающих. Основными из них являются пыль дезинтеграции и конденсации, пары металлов, газы, избыточное выделение теплоты, повышенный уровень шума, вибрации, электромагнитных и ионизирующих излучений, опасность поражения электрическим током, пожаро- и взрывоопасность, воздействие движущихся машин и частей оборудования. Кроме того, многие реагенты и вещества уже в исходном состоянии обладают токсичными свойствами по отношению к человеку и окружающей среде.

Основными факторами, определяющими действие вредных веществ на организм человека, служат химические свойства вещества, их токсичность, дисперсность и концентрация во вдыхаемом воздухе, продолжительность действия вещества и его комбинированное воздействие. Наиболее опасны вещества, находящиеся в паро- и газообразном состоянии в виде дымов и туманов.

Параметры пылегазовых выбросов от плавильных печей для плавки цветных сплавов зависят от типа плавильного агрегата, его производительности, вида используемого топлива, марки выплаваемого сплава, качества переплавляемой шихты, покровных материалов, модификаторов, способов рафинирования и газоотбора.

При плавке алюминиевых сплавов из подготовленной шихты в электропечах сопротивления выбросы вредных веществ минимальны. Средняя

концентрация пыли из возгонов оксидов алюминия, магния, кремния, меди, цинка и других металлов не превышает  $0,02 \text{ г/м}^3$  при отборе газов зонтом [1].

По данным лаборатории ОНИЛОГАЗ БНТУ (табл. 1) [1, 2], при плавке в индукционных печах ИАТ-6 выделяется до 3 кг вредных выбросов на 1 т расплава силумина, в которых преобладают оксиды алюминия, гексахлорбензол и соли хлора и фтора. Выделение последних связано с необходимостью рафинирования и модифицирования расплавов. Следует также отметить, что в случае применения для обработки алюминиевых сплавов жидких универсальных флюсов из флюсоплавильной установки выделяются высокотоксичные газы – хлор и фтор. При таком варианте рафинирования и модифицирования объемы газовых выбросов в атмосферу цеха еще выше, чем при использовании сухих флюсов.

Порошковые флюсы также имеют ряд недостатков: повышенное пылевыведение при использовании, токсичность и нестабильная эффективность обработки. Чтобы устранить эти недостатки, разработаны гранулированные флюсы, исключаящие пылевыведение. При сравнении с порошкообразными гранулированные флюсы легче подавать и замешивать в расплав, так как они обладают большей плотностью и не содержат пыли, что позволяет значительно сократить расход флюса, они менее вредны экологически и в результате меньшее количество вредных выделений образуется при их хранении и применении [3].

При использовании шихты, загрязненной маслами и смазками, выбрасывается пыль, состоящая из возгонов алюминия,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сажи, а также масляный туман и аэрозоли смол. Вредные газы составляющие выбросов включают в себя

Таблица 1. Характеристика вредных выбросов пыли от плавильного оборудования при плавке алюминиевых сплавов [1]

Тип печи	Марка печи	Валовые и удельные выбросы пыли									
		общее количество		в том числе							
				оксид алюминия		диоксид кремния		гексахлорбензол <sup>1</sup>		соли хлора и фтора <sup>2</sup>	
г/с	кг/т	г/с	кг/т	г/с	кг/т	г/с	кг/т	г/с	кг/т		
Печи сопротивления тигельные	САТ-0,15	0,015	2,4	0,008	0,59	–	0,015	0,017	1,2	0,0086	0,26
	САТ-0,5	0,03	2,2	0,018	0,56	–	0,01	0,037	1,1	0,07	0,21
	САТ-2,5	0,07	1,8	0,088	0,53	–	0,01	0,166	1,0	0,033	0,2
Печи сопротивления наклоняющиеся	САН-0,3	0,02	1,6	0,017	0,5	–	0,01	0,041	1,2	0,0087	0,25
	САН-1,0	0,04	1,6	0,016	0,43	–	0,008	0,069	1,1	0,0123	0,2
	САН-2,5	0,07	1,5	0,061	0,4	–	0,008	0,153	1,0	0,027	0,18
Газовые тигельные	«Колеман»	0,06	2,8	0,004	0,2	0,002	0,09	0,026	1,2	0,004	0,17
	ТАТ-0,24	0,06	2,8	0,004	0,2	0,002	0,09	0,026	1,2	0,17	0,17
Индукционные тигельные печи промышленной частоты	ИАТ-0,4	0,1	1,5	0,027	0,35	0,003	0,04	0,093	1,2	0,012	0,15
	ИАТ-1,0	0,25	1,4	0,06	0,4	0,006	0,4	0,16	1,1	0,023	0,25
	ИАТ-2,5	0,47	1,1	0,065	0,15	0,006	0,015	0,387	0,9	0,047	0,11
	ИАТ-6,0	0,54	3,0	0,08	0,15	0,008	0,015	0,433	0,8	0,054	0,1

<sup>1</sup> Гексахлорбензол выбрасывается при рафинировании гексахлорэтаном.

<sup>2</sup> Соли фтора и хлора выбрасываются при применении солевых флюсов, причем хлоридов выбрасывается в 2 раза больше, чем фторидов.

CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S и др. Максимальная запыленность от одной печи составляет в период плавки ~1,2 г/м<sup>3</sup>, а средняя запыленность в общем газоходе – около 0,19 г/м<sup>3</sup>. Минимальные (~0,015 г/м<sup>3</sup>) по содержанию пыли пылегазовые выбросы от печей наблюдаются в период доводки сплавов до заданного состава. Содержание вредных газовых составляющих, запыленность, состав выбросов в период рафинирования сплава зависят от его способа.

В настоящее время известно большое количество методов рафинирования алюминиевых сплавов. Условно все способы рафинирования принято разделять на адсорбционные и неадсорбционные. Неадсорбционные способы позволяют достигать очень высокой степени очистки расплава, но их использование влечет за собой большие экономические затраты. Например, необходимость дополнительных установок и устройств при вакуумировании и обработке металла ультразвуком, плазмой и т. д. Поэтому большинство предприятий сегодня используют адсорбционные методы рафинирования, которые значительно дешевле неадсорбционных. Но адсорбционные способы тоже обладают рядом недостатков. Во-первых, неравномерное распределение рафинирующих реагентов во всем объеме расплава существенно снижает рафинирующую способность большинства флюсов и солей. Во-вторых, газы и соли, входящие в состав флюсов, экологически небезопасны. Поэтому в условиях современного литейного производства очень остро стоит вопрос разработки новых способов

рафинирования, которые отличались бы высокой рафинирующей способностью, низкой себестоимостью и экологической безопасностью.

Известно, что при рафинировании металлического расплава активно участвует не более 40% солевого флюса, применяемого по технологии серийной плавки. Остальная масса флюса, видоизменяя свое агрегатное состояние, испаряется, переходит в шлак и реагирует с футеровкой печи, в целом заметно ухудшая технологические и экологические условия плавки. Это обуславливает необходимость использования дорогостоящих очистных сооружений и применение специальных средств защиты для работающего персонала, так как у работников алюминиевой промышленности возникает профессиональное заболевание алюминоз, относящийся к пневмокониозам, вызываемое вдыханием алюминиевого дыма или алюминиевой пыли с высокой концентрацией частиц металла размером менее 1 мкм.

Наибольшие выбросы пыли образуются при рафинировании газообразующими препаратами. В процессе рафинирования гексахлорэтаном и другими хлорорганическими соединениями происходит выброс паров гексахлорбензола в количестве 1,2 кг на 1 т расплава, которые затем конденсируются на пыли. Пыль в выбросах негорючая, невзрывоопасная, так как содержание алюминия в ней не превышает 0,5%.

При рафинировании образуются:

- хлористый алюминий, который имеет в пересчете на алюминий общий безопасный уровень

выбросов (ОБУВ)  $10 \text{ мкг/м}^3$  и обладает рефлекторно-резорбтивным действием, т. е. наблюдается реакция со стороны рецепторов верхних дыхательных путей – раздражение слизистых оболочек, ощущение запаха, задержка дыхания и т. п., также существует возможность развития общетоксических, гонадотоксических, эмбриотоксических, мутагенных, канцерогенных и других эффектов, возникновение которых зависит не только от концентрации вещества в воздухе, но и от длительности его вдыхания;

- фтористый алюминий и натрий, среднесуточная предельно-допустимая концентрация (ПДК<sub>с.с.</sub>) которых составляет 120 и  $10 \text{ мкг/м}^3$  соответственно.

При использовании в качестве рафинирующего вещества хлористых солей образуется хлористый алюминий, который и является рафинирующим средством, действуя подобно пузырькам нейтрального газа. Вместе с тем, восстановленный из соли элемент либо загрязняет сплав, либо образует дополнительные центры кристаллизации, что благотворно сказывается на измельчении зерна

и повышении механических свойств отливок. Рафинирование хлористыми солями дает практически одинаковый результат. Следует отметить, что в большинстве случаев рафинирующая способность хлористой соли будет тем выше, чем больше атомов хлора связано в молекуле хлорида, при условии, что все атомы хлора реагируют с алюминием. Эффект рафинирования хлоридами оказывается достаточно высоким.

Рафинирующее действие флюса находится в прямой зависимости от его состава. Покровный флюс, обволакивая и адсорбируя неметаллические включения, может оказывать уже только небольшое рафинирующее действие. Добавка во флюс криолита увеличивает очищающую способность флюса. Эффект рафинирования флюсами улучшается вследствие частичного испарения хлоридов и некоторой диссоциации криолита с выделением фторида алюминия, который действует подобно пузырькам нейтрального газа.

Рафинирование сплава замешиванием универсального флюса позволяет в течение 5–8 мин уда-

Т а б л и ц а 2. Вредные выбросы при рафинировании силуминов различными способами

Рафинирующее вещество	Количество, % от массы расплава	Выбрасываемое вредное вещество				
		наименование	количество, кг/т	ПДК <sub>с.с.</sub> , ОБУВ, мкг/м <sup>3</sup>	класс опасности	коэффициент опасности, 10 <sup>-3</sup>
Хлорид цинка	0,05–0,1	Хлорид алюминия	0,33–0,66	10	2	20
Хлорид марганца	0,05–0,1	Хлорид алюминия	0,36–0,72	10	2	22
Хлорид алюминия	0,1–0,2	Хлорид алюминия	1,0–2,0	10	2	85
Хлорид никеля	0,07–0,2	Хлорид алюминия	0,48–1,36	10	2	45
Хлорид бора	0,1–0,2	Хлорид алюминия	1,34–2,28	10	2	108
Хлорид титана	0,1–0,2	Хлорид алюминия	0,94–1,88	10	2	78
Хлорид циркония	0,1–0,2	Хлорид алюминия	0,55–1,1	10	2	39
Хлорид кобальта	0,1–0,2	Хлорид алюминия	0,68–1,36	10	2	51
Хлорид молибдена	0,1–0,2	Хлорид алюминия	0,53–1,06	10	2	37
Гексахлорэтан	0,7–0,75	Хлорид алюминия	0,26–0,28	10	2	53
		Тетрахлорэтилен	0,49–0,53			
Хлорид фосфора	0,1–0,2	Хлорид алюминия	1,07–2,14	10	2	93
Хлорид олова	0,1–0,2	Хлорид алюминия	0,59–1,18	10	2	43
Хлорид кремния	0,1–0,2	Хлорид алюминия	1,05–2,1	10	2	90
Фтортитанат калия	0,1	Фторид алюминия	0,47	120	2	0,7
Фторцирконат калия	0,1	Фторид алюминия	0,84	120	2	1,58
		и магния				
Покровный флюс (43% NaCl, 50% KCl, 7% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	0,5–1	Фторид алюминия	0,14–0,28	120	2	143
		Хлорид алюминия	1,49–2,98	10	2	
Рафинирующий флюс (40% NaCl, 50% KCl, 7% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , 4% CaF <sub>2</sub> )	0,5–1	Фторид алюминия	0,12–0,24	120	2	148
		Хлорид алюминия	1,49–2,98	10		
Универсальный флюс (60% NaF, 25% NaCl, 15% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	0,5–1,5	Фторид алюминия	2,30–6,9	120	2	14
Универсальный флюс (40% NaF, 45% NaCl, 15% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	0,5–1,5	Фторид алюминия	1,63–4,9	120	2	9
Универсальный флюс (30% NaF, 50% NaCl, 10% KCl, 10% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	0,5–1,5	Фторид алюминия	1,2–3,6	120	2	31
		Хлорид алюминия	0,3–0,9	10	2	

лить основную массу шлаковых включений, снизить почти наполовину содержание водорода и получить модифицированную структуру отливок, так как универсальный флюс содержит в своем составе хлористые и фтористые соединения натрия и калия.

Для модифицирования  $\alpha$ -твердого раствора силуминов используют фторцирконат и фтортитанат калия.

При проведении исследований были рассчитаны вредные выбросы, образующиеся при рафинировании перечисленными выше способами алюминиевого сплава АК9. Как видно из табл. 2, наименьшие выбросы хлорида алюминия наблюдаются при обработке силуминов хлористыми солями цинка и марганца. По известным данным, эти же соли оказывают наилучшее рафинирующее действие. Наименьший коэффициент опасности у фтортитаната и фторцирконата калия, но эти добавки уступают по своему рафинирующему эффекту хлористым солям. Наибольший коэффициент опасности у покровного и рафинирующего флюса, хотя эффект рафинирования достаточно хороший.

При рафинировании универсальным флюсом выбрасывается пыль, состоящая из фтористых и хлористых солей, пыли алюминия и оксидов металлов. Пиковые концентрации вредных газов достигают  $1,1 \text{ г/м}^3$ , а пыли –  $2,0 \text{ г/м}^3$ . Средняя запыленность в общем газоходе от нескольких печей во время рафинирования составляет  $\sim 0,13\text{--}0,26 \text{ г/м}^3$ , а среднее содержание вредных газов  $\sim 0,2 \text{ г/м}^3$ .

Спектр выбросов при плавке алюминиевых сплавов весьма широк, что усложняет принятие решений по устройству пылегазоочистных сооружений и требует индивидуального подхода в каждом случае [2].

При отсутствии в выбросах вредных газов, паров масла и липких пылевых ингредиентов целесообразно применять сухие методы очистки, на-

пример, рукавные фильтры. В этом случае отбираемые от плавильной печи газы направляются в сухой аппарат – искрогаситель инерционного типа, который устанавливается перед рукавным фильтром для предотвращения прожигания фильтрующего материала. Можно использовать также для этих целей и аэродинамические аппараты пылегазоочистки (АПА), обеспечивающие степень очистки 90–95 % для частиц размером 1–1000 мкм.

Для очистки газов от хлора и хлористого водорода хорошо зарекомендовали себя каскадные абсорберы (КПА), где в качестве абсорбента используется известковое молоко [4].

С целью очистки воздуха от высокодисперсных аэрозолей, содержащих хлориды, рекомендуется устанавливать многослойные волокнистые фильтры из стеклоткани, которые хорошо зарекомендовали себя в химической промышленности.

Вопрос кардинально может быть решен при использовании комбинированных флюсов повышенной экологической чистоты, в которых используются новые компоненты, гарантирующие полное отсутствие или значительное уменьшение содержания фторидов (для алюминиевых сплавов в 10 раз) и хлоридов (в 4–6 раз). В этом случае содержание вредных веществ на рабочих местах и в атмосфере промышленной зоны остается на уровне, не превышающем ПДК [5].

Таким образом, экологическая ситуация при плавке и внепечной обработке алюминиевых сплавов может быть изменена в лучшую сторону только при комплексном подходе к данной проблеме. Во-первых, при использовании низкотемпературных рафинирующих и модифицирующих препаратов и, во-вторых, за счет применения эффективных очистных систем, которые позволяют эффективно улавливать мелкие фракции пыли и нейтрализовать вредные газовые выбросы.

## Литература

1. РД 0237631.043-88. Рекомендации по проектированию систем пылегазоочистки выбросов печей для плавки алюминия и бронз.
2. Решение проблем экологии в литейном производстве / О. А. Белый, В. В. Ходин, Н. И. Миланович и др. Мн.: БГПА, 1997.
3. Карейл П., Симон Р. Гранулированные и порошкообразные флюсы для алюминиевых сплавов. Эффективность очистки, экономические и экологические аспекты // Литейное производство. 2007. № 12. С. 5–8.
4. Очистка газов от хлора в интенсивном плавном режиме / Ю. М. Дмитриев, Н. В. Галицкий, С. Ф. Морозов, Н. И. Гонтарь // Цветные металлы. 1986. № 2. С. 60–62.
5. Колосков В. Ф., Щеглов С. В., Колосков С. В. Комбинированные флюсы для плавки вторичных цветных сплавов // Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением. М.: МГВМИ, 2007. С. 340–343.