

Внедрение системы «сухой» газоочистки при производстве алюминия

© Д. В. Дрягин¹, Ю. В. Сокольникова^{1, 2}

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет,

г. Иркутск, Российская Федерация

² Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,

г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Производство первичного алюминия осуществляется электролизом криолит-глинозёмных расплавов, являющимся единственным промышленным способом. Российские алюминиевые предприятия оснащены электролизерами с самообжигающимися анодами и «мокрой» системой очистки образующихся технологических газов, которые содержат вредные соединения (фтористый водород, твёрдые фториды, смолистые вещества, в том числе канцерогенный бенз(а)пирен). С целью максимального улавливания вредных соединений на заводах, производящих первичный алюминий, стали устанавливать «сухую» систему очистки газов, основанную на адсорбции выделяющихся фторидов глинозёмом. В статье описаны физико-химические основы метода «сухой» очистки газов и дана характеристика электролизных газов, поступающих на очистку. Глинозём марок Г-00, Г-00К, используемый в качестве адсорбента, должен соответствовать ГОСТ 30558-2017. Приведено описание аппаратно-технологической схемы процесса и технологического процесса очистки газов по операциям. Для повышения эффективности работы сухих газоочистных установок предложены мероприятия, позволившие достигнуть 99 % эффективности очистки.

Ключевые слова: электролитическое получение алюминия, технологические газы, газоочистные установки, фторированный глинозём

Implementation of a Dry Gas Purification System in the Production of Aluminum

© Dmitry V. Dryagin¹, Julia V. Sokolnikova^{1, 2}

¹ Irkutsk National Research Technical University,

Irkutsk, Russian Federation

² Institute of Geochemistry named after A. P. Vinogradov SB RAS,

Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Primary aluminum production is carried out by electrolysis of cryolite-alumina melts, which is the only industrial method. Russian aluminum enterprises are equipped with electrolyzers with self-baking anodes and a wet purification system for cleaning the resulting process gases that contain harmful compounds (hydrogen fluoride, solid fluorides, and resinous substances, including carcinogenic benzpyrene). In order to maximize the capture of harmful compounds in factories producing primary aluminum, they began to install a dry gas purification system based on the adsorption of released fluorides by alumina. The article describes the physical and chemical foundations of the method of a dry purification of gases and gives the characteristic of electrolysis gases entering the purification. Alumina grades G - 00, G - 00K, used as an adsorbent, must comply with State Standard 30558-2017. The article describes the equipment and technological scheme of the process and the technological process of gas purification by operations. To improve the efficiency of dry gas purification systems, the article proposes measures to achieve 99% cleaning efficiency.

Keywords: electrolytic production of aluminum, process gases, gas purification systems, fluorinated alumina

Введение

Рост производства алюминия обусловлен его уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым этот металл нашёл широкое применение в электротехнике, авиа- и автостроении, транспорте, производстве бытовой техники, строительстве, упаковке пищевых продуктов и пр. [1].

Единственным промышленным способом производства алюминия является электролиз оксида алюминия Al_2O_3 (глинозёма) в расплаве криолита $3NaF \cdot AlF_3$ [2, 3]. Во время процесса электролиза происходит негативное влияние на состояние окружающей среды, вызванное выделениями и выбросами в атмосферу фторидов, диоксида серы, канцерогенных соединений, пыли и других

соединений. Количество выделяющихся веществ зависит от целого ряда факторов: типа, конструкции и мощности электролизеров, технологического режима электролиза, качества и состава сырья, мощности завода в целом.

В природоохранном законодательстве России появились новые нормы, которые предписывают крупным промышленным предприятиям получать комплексное экологическое разрешение (КЭР), то есть в одном документе фиксируются все обязанности производства в области охраны окружающей среды, в том числе снижение выбросов.

На металлургических предприятиях России, производящих первичный алюминий, в том числе и на предприятиях крупнейшей в России компании РУСАЛ, проводятся различные мероприятия по решению экологических проблем [4–8].

Одним из мероприятий, которое направлено на достижение целевого показателя по снижению выбросов и которое реализуется в филиале ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехове (Иркутском алюминиевом заводе), является переход с «мокрых» газоочистных установок (ГОУ) на «сухие» газоочистные установки (СГОУ) [9]. ГОУ – комплекс сооружений, оборудования и аппаратуры, предназначенный для отделения от поступающего из промышленного источника газа или превращения в безвредное состояние веществ, загрязняющих атмосферу.

Физико-химические основы метода «сухой» очистки газов

В основе процесса «сухой» очистки газов электролизного производства лежит адсорбция фтористого водорода глинозёмом, который является сырьём для получения алюминия-сырца. Основным продуктом процесса адсорбционной «сухой» очистки газов электролизного производства являются очищенные газы, выбрасываемые в атмосферу.

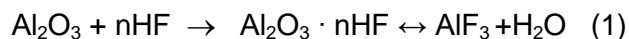
Качество глинозёма, применяемого на модулях «сухой» газоочистки, определяет основные показатели адсорбционного процесса по извлечению фтористого водорода из электролизных газов.

Глинозём, получаемый в промышленных условиях, содержит ряд модификаций оксида алюминия, среди которых наименьшей активностью по отношению к фтористому

водороду характеризуется модификация α - Al_2O_3 , наибольшей – γ - Al_2O_3 .

Содержание α - Al_2O_3 в глинозёме, как правило, не превышает 20–30 %, что обуславливает достаточную сорбционную активность глинозёма по отношению к фтористому водороду.

Процесс адсорбции можно выразить следующим уравнением химической реакции:



Количество первичного глинозёма, подаваемого на установку «сухой» очистки электролизных газов, зависит от количества газообразного фтора на входе и определяется по формуле (2):

$$A_{\text{гл.}}^{\text{сб.}} = F \cdot \eta_{\text{ул.}} \cdot \frac{100}{a}, \quad (2)$$

где F – количество фтористого водорода (в пересчёте на F), поступающего на СГОУ, кг/ч;

$\eta_{\text{ул.}}$ – степень улавливания HF , доли ед.;

a – величина адсорбционной ёмкости глинозёма, %.

Требования к сырью, основным и вспомогательным технологическим материалам, поступающим на СГОУ

В процессе одноступенчатой «сухой» очистки газов электролизного производства исходным сырьём являются электролизные газы, а также глинозём, используемый для адсорбции фтористого водорода. В качестве технологического материала применяется фильтровальный материал – 100 % полиэфир (полиэстер).

Характеристика электролизных газов, поступающих на очистку

Проектная характеристика электролизных газов, отходящих от укрытий электролизеров, приведена в таблице 1.

Общие требования к первичному глинозёму

В процессе адсорбционной очистки электролизных газов в качестве исходного сырья применяется глинозём. Типичные требования, предъявляемые к первичному глинозёму марки Г–00, Г–00К, соответствуют ГОСТ 30558–2017 (табл. 2).

Таблица 1. Характеристика электролизных газов, поступающих на очистку

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение
Объёмы газов, удаляемых от одного электролизера (температура 130 °С)	м ³ /ч	9500–10500
	нм ³ /ч	6500–7600
Температура отходящих газов	°С	до 130
Эффективность укрытия электролизеров по улавливанию фторидов	%	не менее 96,3
Разрежение газов на входе в СГОУ 1, 2	кПа	0,8–1,5
Содержание вредных веществ в газе на входе в СГОУ:		
– фтористый водород	мг/нм ³	200–300
– фториды плохорастворимые	мг/нм ³	100–200,0
– пыль неорганическая	мг/нм ³	до 2000,0

Таблица 2. Типичные требования к первичному глинозёму

Наименование показателя	Значение
Содержание α -Al ₂ O ₃ , %, не более	16,0
Потери массы при прокаливании, %	до 1,2
Массовая доля влаги, %	до 1,5
Удельная поверхность, м ² /г	60÷100
Угол естественного откоса, град.	29÷36
Плотность насыпная, г/см ³	0,8÷1,2
Содержание примесей, %:	
Na ₂ O	0,4
SiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,03
CaO	0,05
TiO ₂ +V ₂ O ₅ +Cr ₂ O ₃ +MnO	0,01
ZnO	0,01
P ₂ O ₅	0,002
Гранулометрический состав, %:	
– фракция, мкм +125	10
– фракция, мкм -45	до 25
Массовая доля оксида алюминия Al ₂ O ₃ , %, не менее	98,5
Внешний вид	по ГОСТ 30558–2017

Характеристика фильтровального материала рукавных фильтров

К фильтровальным материалам предъявляются требования по термостойкости,

плотности, прочности на разрыв [10].

Техническая характеристика фильтровального материала приведена в таблице 3.

Таблица 3. Техническая характеристика фильтровального материала

Физико-механические показатели	Значение параметра
Поверхностная плотность, г/м ²	≥520
Толщина, мм	1,8–2,4
Плотность, г/см ³	0,25
Воздухопроницаемость, л/дм ² мин (при 200 Па)	≥140
Термостойкость, °С:	
– рабочая	130
– пиковая	150
Прочность на разрыв (размер образца 200×50 мм), Н:	
– по основе	150
– по ширине	150
Удлинение при разрыве, %:	
– по основе	≥20
– по ширине	≥21

Аппаратурно-технологическая схема процесса

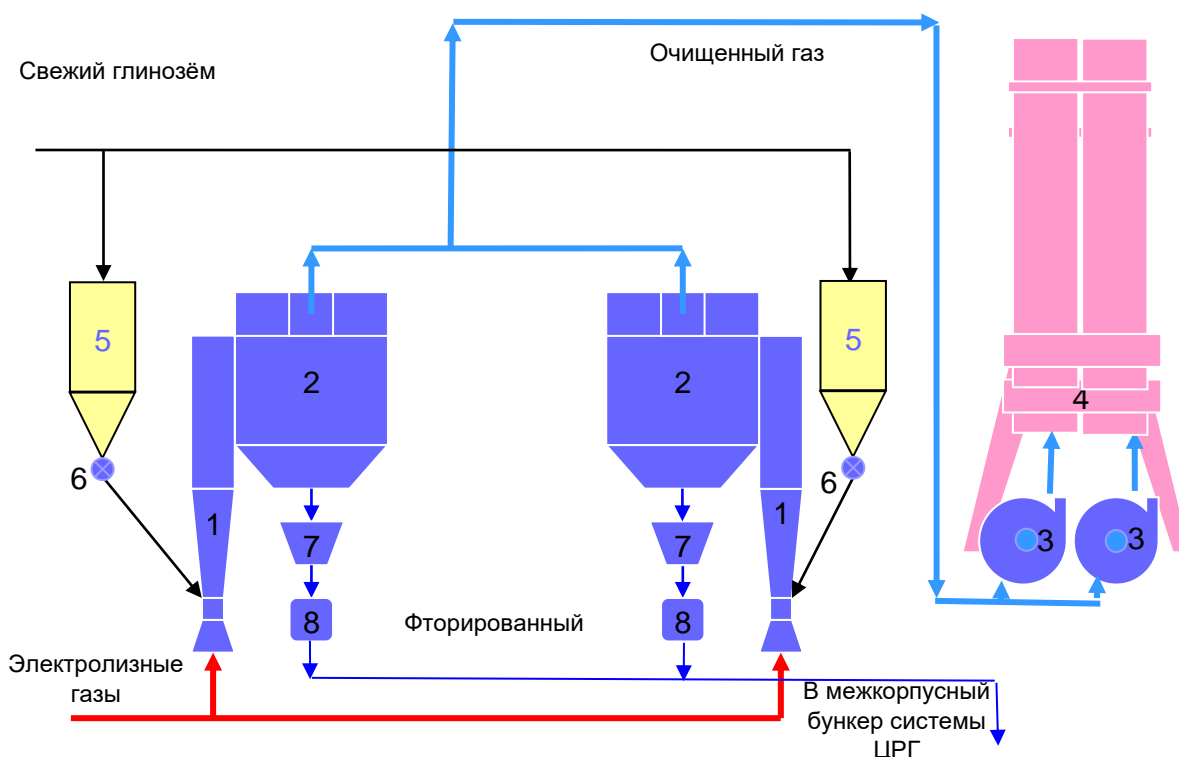
Состав основного технологического оборудования

При «сухой» очистке электролизных газов пылегазоочистные установки состоят из следующих узлов:

- газоходного тракта электролизных газов;
- модуль-фильтров, состоящих из реакторов типа «Вентури» и рукавных фильтров ФРИА-1250;
- системы транспорта глинозёма и запорной арматуры;

- коллектора газоходов очищенных газов;
- тягодутьевого устройства (группа дымососов ВВР 22);
- дымовой трубы.

Аппаратурно-технологическая схема адсорбционной очистки электролизных газов от электролизеров с ОА представлена на рисунке 1. Графическое изображение технологического процесса «сухой» очистки газов с подробной схемой материальных потоков (ЦРГ – центральная раздача глинозёма).



- 1. реактор-адсорбер;
- 2. рукавный фильтр;
- 3. дымосос;
- 4. дымовая труба;

- 5. бункер свежего глинозёма;
- 6. шлюзовый питатель;
- 7. накопительный бункер;
- 8. пневмокамерный насос.

Рис. 1. Принципиальная схема СГОУ

Описание технологического процесса очистки газа по операциям

Технологические операции:

- приёмка «свежего» глинозёма со склада и поддержание требуемого уровня в расходных бункерах СГОУ;
- равномерная подача необходимого объёма «свежего» глинозёма в реактор модуль-фильтра;
- напыление и поддержание уровня адсорбционного слоя глинозёма на поверхности фильтровальных рукавов;

- обеспечение импульсной регенерации сжатым воздухом для обновления адсорбционного слоя глинозёма на поверхности фильтровальных рукавов;
- поддержание заданного аэродинамического (гидравлического) сопротивления в системе для обеспечения бесперебойной работы комплекса газоочистного оборудования;
- транспортировка фторированного глинозёма до межкорпусных силосов или возврат полного (частичного) объёма фторированного глинозёма на рециркуляцию;

– транспортировка фторированного глинозёма в систему ЦРГ корпуса;

– создание и поддержание уровня разрежения в газоходном тракте для обеспечения регламентных объёмов газоудаления от электролизеров.

Удельная поверхность промышленных глинозёмов колеблется в пределах от 30 до 80 м²/г, соответственно, сорбционная ёмкость составляет от 9 до 23 мг/г или от 0,9 до 2,3 % масс. Для достижения такой сорбции необходимо обеспечить достаточный контакт между молекулами фтористого газа и находящимися в газе частицами глинозёма. Контакт между газом и глинозёмом осуществляется последовательно в два этапа:

– первый этап происходит в реакторе-адсорбере, где идёт перемешивание газа с глинозёмом в условиях высокой степени турбулентности пылегазовой смеси;

– второй этап происходит при фильтрации газов через слой глинозёма на поверхности фильтрующей ткани рукавов фильтра.

На установках «сухой» газоочистки с заданными геометрическими размерами реакторов-адсорберов степень адсорбции фтористого водорода регулируется изменением концентрации глинозёма в газе путём изменения расхода первичного (свежего) глинозёма, изменением циклов рециркуляции глинозёма или изменением периода регенерации тканевых рукавных фильтров.

Окончательная сорбция фтора на рукавах фильтров зависит от толщины формирующегося слоя глинозёма, величина которого находится в прямой зависимости от длительности паузы между циклами импульсной регенерации рукавов сжатым воздухом. Перед тем как попасть в бункер фильтра, глинозём несколько раз после импульсного встряхивания за счёт силы разрежения оседает на рукавах. При увеличении длительности паузы регенерации рукавных фильтров увеличивается толщина слоя глинозёма на рукавах и повышается степень очистки газов, но одновременно увеличивается перепад давления на модулях установки газоочистки.

Газы, содержащие вредные вещества (фтористый водород, твёрдые фториды, сернистый ангидрид, взвешенные вещества, угарный и углекислый газ), удаляются от укрытий электролизеров через газоотводящие патрубки. С помощью магистральных межкорпусных газоходов переменного сечения газы транспортируются до установок (блоков №№ 1–2) «сухой» газоочистки, каж-

дая из которых включает в себя 12 газоочистных модулей: реактор-адсорбер Вентури и рукавный фильтр типа ФРИА–1250.

Одновременно с входом электролизных газов в реакторы-адсорберы подаётся сорбент – первичный глинозём. Для создания максимальной эффективности контакта очищаемых газов с частицами глинозёма первичный глинозём вводится над горловиной реактора в зону наивысшей турбулентности газового потока.

После реакторов-адсорберов газы, содержащие глинозём и пыль, поступают в рукавные фильтры ФРИА–1250, где в образующемся на фильтровальных рукавах слое глинозёма завершается процесс адсорбции HF. Эффективность газоочистного модуля в целом зависит от времени пребывания очищаемых газов в адсорбере и от величины формируемого слоя сорбента (глинозёма) на рукавах фильтра.

Регенерация рукавов фильтра осуществляется импульсной продувкой сжатым воздухом с давлением и циклом регенерации согласно заданным параметрам, поступающим в ресивер через систему воздухопроводов от центральной компрессорной. Импульсная регенерация сжатым воздухом рукавов фильтров управляется контроллером системы автоматизации по заданной программе. На рисунке 2 приведена принципиальная схема работы рукавного фильтра и импульсной регенерации.

Уловленный на рукавах вторичный глинозём под действием импульсной продувки отряхивается и оседает в бункере фильтра, затем с помощью двух наклонных открытых аэрожелобов выводится из бункера фильтра и через течку поступает в сборный аэрожелоб вторичного глинозёма. Количество первичного глинозёма, подаваемого на установки «сухой» газоочистки, составляет до 100 % от общего количества глинозёма, поступающего в электролизное производство.

После газоочистных модулей очищенные газы вентиляторами ВВР-22 выбрасываются в атмосферу через дымовые трубы (диаметром 2,3 м и высотой 60 м).

Для постоянного автоматического контроля остаточного содержания в очищенных газах пыли и газообразного фтористого водорода в СГОУ № 1, 2 предусмотрена установка пылемеров и газоанализаторов на фтористый водород с выводом получаемой

информации на пульт оператора газоочистки.

С целью проведения периодического инструментального контроля нормативности выбросов от СГОУ № 1, 2 на магистральных газоходах имеются места отбора проб газов

до и после газоочистного блока, а также на специальных площадках оборудованы замерные станции на дымовых трубах и камере чистого газа (на выходе газа из рукавных фильтров).

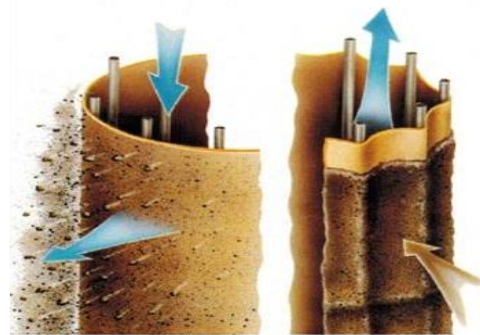
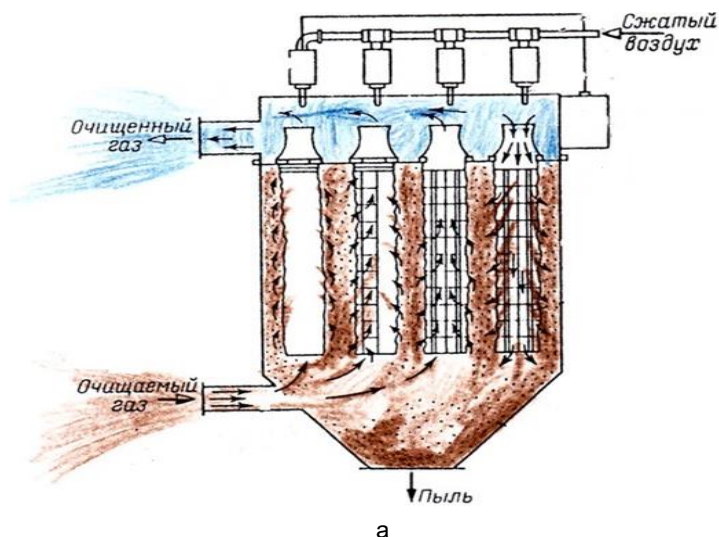


Рис. 2. Принципиальная схема работы рукавного фильтра (а) и схема импульсной регенерации (б)

Пути повышения эффективности работы СГОУ

На алюминиевых предприятиях, использующих СГОУ «сухого» типа, проводятся различные мероприятия по повышению эффективности её работы [11, 12].

Показатели эффективности СГОУ, построенных в 2000 г., достигали 98 %. Однако в результате ежегодной аналитической работы установленных СГОУ предложены и реализованы мероприятия, направленные на повышение эффективности газоочистки:

увеличение объёмов извлекаемых газов с 9,5 до 11 тыс. м³/ч за счёт установки гофрированных рукавов вместо цилиндрических (рис. 3), снижение вибрационных нагрузок на электродвигатели, переход компенсаторов с линзовых на резинотканевые, равномерное распределение глинозёма по модулям, замена распределительных коробок глинозёма (рис. 4). Внедрение данных мероприятий позволило увеличить эффективность работы СГОУ с 98 % до 99 %.



Рис. 3. Установка гофрированных (а) вместо цилиндрических (б) рукавных фильтров

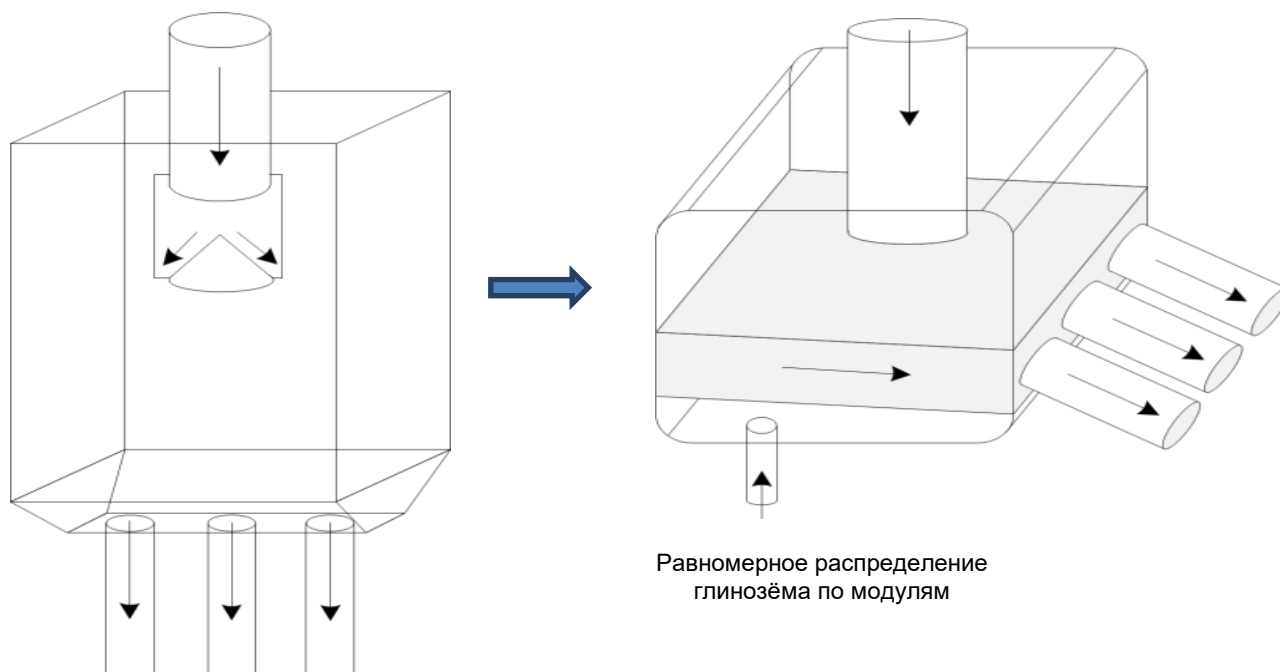


Рис. 4. Замена распределительных коробок глинозёма

Заключение

Производство алюминия электролизом криолит-глинозёмных расплавов является единственным промышленным способом. На российских алюминиевых предприятиях преобладают электролизеры с анодом Содерберга, они оснащены «мокрой» системой очистки технологических газов, которая сопровождается большим раствором оборотом, образованием мелкодисперсных техноген-

ных отходов и не максимальной эффективностью.

В последние годы предприятия стали оснащаться системой «сухой» газоочистки, основанной на поглощении отходящих газов глинозёмом, возвращаемым в процесс электролиза.

Предложенные мероприятия по увеличению эффективности данной системы газоочистки позволили увеличить её эффективность до 99 %.

Список источников

1. Минцис М. Я., Поляков П. В., Сиразутдинов Г. А. *Электрометаллургия алюминия: монография*. Новосибирск: Наука, 2001. 368 с.

2. Grjotheim K., Kvande H. *Introduction to aluminium electrolysis*. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1993. 260 p.

3. Alamdari H. *Aluminium Production Process: Challenges and Opportunities // Metals*. 2017. Vol. 7. № 4. P. 133. <https://doi.org/10.3390/met7040133>.

4. Protopopov E. V., Temlyantsev M. V., Galevsky G. V., Kozyrev N. A., Korotkov S. G., Fastyskovskii A. R. *Analysis of the status and development prospects of Siberian metallurgical cluster in Russia // Materials Science and Engineering: IOP Conference Series*. 2020. Vol. 866. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/866/1/012001>.

5. Виноградов А. М., Пинаев А. А., Виноградов Д. А., Пузин А. В., Шадрин В. Г., Зорько Н. В. [и др.]. *Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2017.

№ 1. С. 19–30. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30>.

6. Сторожев Ю. И., Поляков П. В., Дектерев А. А., Казанцев Я. В. *К вопросу очистки анодных газов электролизера с анодом Содерберга // Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23. № 11. С. 15–19.

<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-11-15-19>.

7. Buzunov V., Mann V., Chichuk E., Frizorgier V., Pinaev A., Nikitin E. *The First Results of the Industrial Application of the EcoSoderberg Technology at the Krasnoyarsk Aluminium Smelter // Light Metals*. 2013. P. 573–576. <https://doi.org/10.1002/9781118663189.ch98>.

8. Mann V., Buzunov V., Pingin V., Zherdev A., Grigoriev V. *Environmental Aspects of UC RUSAL's Aluminum Smelters Sustainable Development // Light Metals*. 2019. P. 553–563. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_70.

9. Белых Л. И., Максимова М. А. *Эколого-технологическая модернизация Иркутского алюминиевого завода и ее влияние на канцероген-*

ную опасность для города Шелехова // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 9. С. 8–13. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-9-8-13>.

10. Берняцкий А. Г., Сугак Е. В. Фильтровальные рукава с увеличенной площадью фильтрации и специфика их применения в газоочистном оборудовании алюминиевого производства // Решетневские чтения. 2017. Т. 2. С. 98–99.

11. Пятернева А. А. Повышение степени сухой газоочистки на алюминиевых предприятиях //

Фундаментальные исследования. 2013. № 10-9. С. 1942–1945.

12. Головных Н. В., Бычинский В. А., Филимонова Л. М., Чудненко К. В., Шепелев И. И. Повышение эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2017. № 3. С. 45–55. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-45-55>.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Дрягин Дмитрий Владимирович, магистрант, Институт высоких технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация, e-mail: ddryagin1978@mail.ru

Сокольникова Юлия Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов, Институт высоких технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация; начальник химико-аналитической производственной лаборатории, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Российская Федерация, e-mail: jsokol1@yandex.ru

Dmitry V. Dryagin, Postgraduate, Institute of High Technologies, Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation, e-mail: ddryagin1978@mail.ru

Julia V. Sokolnikova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of Metallurgy of Non-Ferrous Metals Department, Institute of High Technologies, Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation; Head of Chemical-Analytical Production Laboratory, Institute of Geochemistry named after A. P. Vinogradov SB RAS, 1A Favorsky St., Irkutsk, 664033, Russian Federation, e-mail: jsokol1@yandex.ru