

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ АНОДНЫХ ГАЗОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С АНОДОМ СОДЕРБЕРГА

Ю.И. Сторожев, П.В. Поляков, Ар.А. Дектерев, Я.В. Казанцев

**Сибирский федеральный университет, Политехнический институт, г. Красноярск,
Сибирский Федеральный Университет, Институт цветных металлов и материаловедения,
г. Красноярск**

Рассмотрены экологические проблемы электролизеров с анодом Содерберга, обусловленные неравномерностью разрежения в подкорпусной газоотводящей сети и отсутствием эффективного технологического устройства для высокотемпературного окисления анодных газов. Для повышения эффективности высокотемпературного окисления вредных компонентов анодного газа предложена компактная теплоизолированная горелка, устанавливаемая на продольной стороне анода, обеспечивающая сокращение выбросов CO в 1,5 раза. Ввиду недостаточной эффективности мокрой ступени очистки газа от оксида серы, рекомендована сухая адсорбционная очистка с использованием в качестве адсорбента нефелинового шлама, который обеспечивает поглощение оксида серы на 95–100 %.

Ключевые слова: регулирование разрежения, анодные газы, оксид углерода, оксид серы, теплоизолированная горелка, нефелиновый шлам, адсорбционная газоочистка

To the Question of Cleaning Anodic Gases of the Cell with the Soderberg`s Anode

Yu.I. Storozhev, P.V. Polyakov, Ar.A. Dekterev, Ya.V. Kazantsev

**Polytechnic Institute, Siberian Federal University, 660074 Krasnoyarsk, Russia
Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University, 660025 Krasnoyarsk,
Russia**

The emerging environmental problems of the cells with the Soderberg`s anode, associated with the lack of a vacuum alignment system in the subcaseous gas outlet network and an effective technological device for high-temperature oxidation of anode gases are considered. In order to increase the efficiency of high-temperature oxidation of harmful components of the anode gas, a compact burner with internal thermal insulation has been proposed, which is installed on the longitudinal side of the anode, which makes it possible to reduce CO emissions by 1.5 times. Considering the insufficient efficiency of the wet gas cleaning stage for sulfur dioxide, it is recommended to replace it with a dry adsorption gas cleaning using nepheline sludge as an adsorbent, which provides for sulfur dioxide trapping by 95–100 %.

Key words: vacuum alignment, anodic gases, carbon monoxide, sulfur dioxide, heat-insulated burner, nepheline sludge, adsorption gas cleaning

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-11-15-19

На Красноярском алюминиевом заводе экологичные электролизеры с самообжигающимися анодами Содерберга С-8БМ(Э) оснащены более совершенными газосборными колоколами в сравнении с используемыми электролизерами С-8БМ, разработана система газоудаления в виде куполов, поддерживающая разрежение в подколокольном пространстве, внедрена система сухой адсорбционной очистки, используемая в мировой практике производства алюминия [1–3]. Однако эти мероприятия,

на наш взгляд, не полностью препятствуют эмиссии в атмосферу монооксида углерода и оксида серы.

В работе [4], посвященной экологическим проблемам электролизного производства, связанным с повышением эффективности укрытия электролизеров с анодом Содерберга, основное внимание уделено определению разрежения и температуры в различных точках газотранспортной сети. При этом не приводятся данные по объемам и концентрациям загрязняющих веществ в

организованной сети газоотвода и в фонарных выбросах, по которым можно определить эффективность укрытия электролизеров и массовые выбросы вредных веществ.

Однако отмечено, что среднее разрежение под газосборным колоколом (ГСК) электролизера изменяется от 5 до 15 Па, а для электролизеров, расположенных в газоотводящей сети ближе к источнику разрежения (дымососу), оно может достигать 30 Па [4]. Это означает, что электролизеры работают под разным разреже-



Рис. 1. Экологичный электролизер Содерберга, оборудованный четырехкупольной системой газоудаления

Fig. 1. Eco-friendly Soderberg cell, equipped with four domed gas removal system

нием, отличающимся в 2–6 раз. Следовательно, в электролизерах, расположенных на разных участках газоотводящей сети, в подколокольное пространство подсасывается неодинаковое количество воздуха. Следствием этого являются разные температуры под газосборным колоколом и разная эффективность термического (окислительного) обезвреживания вредных компонентов анодного газа. Поэтому целесообразно выровнять разрежение после каждого электролизера, например с помощью поршневого регулятора расхода газа [5, 6], а затем определить эффективность термического

обезвреживания вредных компонентов анодных газов на ближнем и дальнем от источника разрежения электролизерах и на выходе из бригады электролизеров.

Обсуждение

Термический метод является основным способом обезвреживания анодных газов электролизеров. В настоящее время термическое обезвреживание анодных газов реализуют в различных конструкциях горелочных устройств и безгорелочных газосборных колоколах. Для отвода газов из ГСК в экологичном электролизере С-8БМ(Э) используют конический купол с двумя отверстиями диаметром 35 мм для подвода воздуха, вертикальную трубу с внешним диаметром около 100 мм и "гусак", обеспечивающий связь этих двух элементов с продольной газоотсасывающей сетью электролизера (рис. 1) [4]. Сочетание этих трех элементов представляет собой простую горелку без какого-либо закручивания и смещения потоков газа и воздуха. Температура в коническом куполе, по результатам инструментальных замеров, возле отверстий достигает 767 °С, а в основном объеме купола 478 °С, что недостаточно для полного термического обезвреживания СО и бенз(а)пирена [7].

В работе [4] показатели эффективности сжигания горю-

чих компонентов анодного газа в купольных горелках электролизеров С-8БМ(Э) сравниваются с аналогичными показателями щелевых горелок [8], обеспечивающих эффективность дожигания оксида углерода 86,7 %. Однако такое сравнение целесообразно провести с более эффективными и хорошо зарекомендовавшими себя в эксплуатации горелками с противоточным теплообменником, обеспечивающими эффективность дожигания монооксида углерода 95,6 % [6].

Теплоизолированные горелки

Для повышения эффективности термического обезвреживания вредных составляющих анодных газов алюминиевого электролизера предложены компактные теплоизолированные горелки, устанавливаемые на продольных сторонах анода (рис. 2) [9]. По данным [10], содержание бенз(а)пирена в продуктах дожигания анодного газа в теплоизолированных горелках в среднем уменьшается в 12–13 раз в сравнении с щелевыми не теплоизолированными горелками, а содержание СО — в 1,9–4,0 раза.

Горелка для дожигания анодных газов алюминиевого электролизера включает купол 1 с отверстиями 2 для подсоса воздуха на его противоположных сторонах, установленный нижним основанием на газосборном колоколе. На верхнем основании 3 купола 1 выполнено посадочное кольцо 4, с внешней стороны которого установлен свободной посадкой вертикальный стояк 5. В него вставлена с воздушным зазором теплоизолирующая вставка 6. Гусак 7 снабжен лючком для чистки 8 и соединен с системой газоходов 9 для отвода дымовых газов.

Теплоизолирующую вставку в виде цилиндра или эллипса можно изготовить литьем из чугуна или формовочным способом, например из муллитокремнезема. В рабочих условиях поверхность вставки, контактирующая с газовым пото-

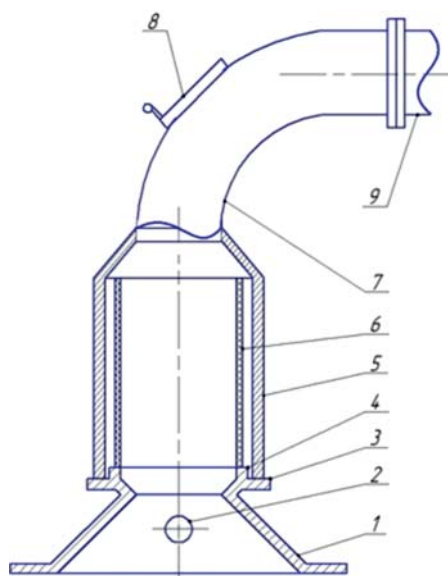


Рис. 2. Теплоизолированная горелка алюминиевого электролизера

Fig. 2. Thermally insulated burner of an aluminum electrolyzer

ком, будет покрыта гарнисажем из пыли и смолистых веществ, защищающим ее от разрушающего воздействия фторсодержащих компонентов анодного газа при высоких температурах. Поэтому теплоизолирующая способность вставки будет определяться в основном толщиной гарнисажа, его теплопроводностью, а также теплопроводностью и толщиной воздушного зазора между вставкой и стенкой вертикального стояка.

Согласно теории горения газообразного топлива [11] эффективность окисления вредных компонентов анодного газа зависит от ряда переменных параметров (качества смешения горючих компонентов и окислителя, температуры, времени процесса). В горелке использовано внезапное аэродинамическое расширение газозвушного потока при его истечении из купола в вертикальный стояк, поскольку площадь сечения теплоизолирующей вставки вертикального стояка больше площади выходного отверстия купола. В результате расширения газозвушного потока улучшаются условия перемешивания анодного газа и воздуха.

Эффективность окисления вредных компонентов анодного газа зависит от градиента температуры по высоте теплоизолированного вертикального стояка. Малая величина градиента температуры в горелке с теплоизолирующей вставкой обусловлена уменьшением теплопотерь с наружной поверхности горелки и более полным сгоранием хорошо перемешанного газозвушного потока.

Эффективность термического обезвреживания анодного газа определяется также временем пребывания вредных компонентов в зоне высоких температур. Площадь сечения теплоизолированного вертикального стояка, особенно овальной формы, значительно больше, чем в горелке электролизера С-8БМ(Э), что уменьшает скорость движе-

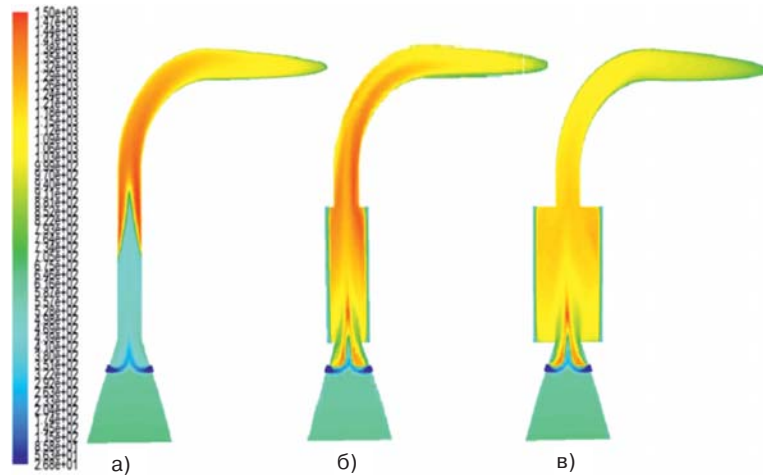


Рис. 3. Распределение температур газа внутри купольной горелки:
а - $r = 0,06$ м; б - $r = 0,084$ м; в - $r = 0,15$ м

Fig. 3. Temperature distribution inside the dome burner:
а - $r = 0,06$ м; б - $r = 0,084$ м; в - $r = 0,15$ м

ния газов по всей высоте горелки и увеличивает время воздействия высокой температуры на СО, смолистые вещества и бенз(а)пирен.

Однако площадь сечения теплоизолирующей вставки не может превышать площадь выходного сечения купола более чем в 2 раза, так как наружный диаметр вертикального стояка выйдет за пределы безопасной зоны обслуживания электролизера механизмами обслуживающей техники.

Для оценки эффективности работы рекомендуемой горелки рассмотрены три варианта ее наружных диаметров. На рис. 3 показано цветовое распределение температур анодного газа внутри горелочного устройства, имеющего радиус вертикального стояка без теплоизолирующей вставки $r = 0,06$ м (вариант "а"); радиус вертикального стояка с теплоизолирующей вставкой $r = 0,084$ м (вариант "б"); радиус вертикального стояка с теплоизолирующей вставкой $r = 0,15$ м (вариант "в").

Температурное поле в купольной горелке и эффективность термического обезвреживания монооксида углерода смоделировано в электронно-вычислительном комплексе ANSYS Fluent [12] при следующем составе исходного анодного газа, %: 0,1 CH_4 ; 35 СО; 59,9 CO_2 ; 5 H_2 . Температура га-

за на входе в купол принята равной 650 °С. В горелке без теплоизоляции (вариант "а") из-за отсутствия качественного смешения потоков газа и воздуха горящий факел затягивается в гусак. Стенки его сильнее прогреваются и прогорают. По данным [2] срок службы горелки составляет около 6 месяцев. Согласно результатам моделирования усредненная температура в горелке с теплоизолирующей вставкой (вариант "б") на 80–100 °С выше, чем у горелки без теплоизоляции, причем зона высоких температур ощутимо смещается из гусака вниз в сторону купола.

В таблице показан выход СО из горелок разных диаметров при наличии и без теплоизолирующей вставки при прочих равных условиях.

Из приведенных данных следует, что массовый выход СО из горелки радиусом $r = 0,084$ м с теплоизолирующей вставкой (вариант "б") в 1,5 раза меньше, чем из горелки без теплоизоляции радиусом $r = 0,06$ м (вариант "а"), что важно для экологической оценки горелочного устройства. Увеличение объемной доли и массового выхода СО из горелки большего диаметра (вариант "в"), по-видимому, связано с недостаточным количеством отверстий в куполе горелки для подвода воздуха, не обеспечиваю-

Объемная доля и выход CO из горелки на продольной стороне анода
Volume fraction and CO output from the burner on the longitudinal side of the anode

Показатель	Вертикальный стояк		
	Без изоляции, $r = 0,06$ м (вариант "а")	С изоляцией	
		$r = 0,084$ м (вариант "б")	$r = 0,15$ м (вариант "в")
Объемная доля CO на выходе из горелки, %	6,8	4,7	7,6
Массовый выход CO из горелки, г/с	2,4	1,6	2,7

щим полноту перемешивания газа и воздуха.

Интенсивное перемешивание газовоздушного потока при его внезапном расширении в результате истечения из купола в вертикальный стояк с теплоизолирующей вставкой, увеличение длительности пребывания в зоне более высоких температур обуславливают более высокую эффективность термического обезвреживания анодных газов, т.е. уменьшение содержания в продуктах их дожигания CO, смолистых веществ и бенз(а)пирена.

Недостатком системы очистки анодных газов электролизера С-8БМ(Э), как и других электролизеров, использующих системы сухой газоочистки, является низкая эффективность улавливания газообразных соединений серы. Оксид серы SO₂ и монооксид углерода CO не улавливаются металлургическим глиноземом в установках сухой газоочистки. Оксид серы только на 80–90 % [7] абсорбируется из газа содовым раствором в мокрой ступени газоочистки, а оставшиеся 10–20 % SO₂ и неокисленная монооксид углерода выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу.

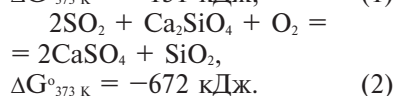
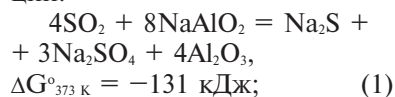
Эти данные согласуются с результатами расчетов годового баланса серы при сухой схеме газоочистки с мокрым хвостом по методике [6, с. 262–264] при усредненном содержании серы в коксе анодной массы 2,56 %. Расчеты показали, что 20,5 % серы выделяются в атмосферу через фонарь корпуса, 25,4 % серы выбрасываются через трубу и около 54 % серы в виде мирабилита (Na₂SO₄ · 10H₂O) направляются со шламом на

шламовые поля. В итоге до 45–46 % серы, содержащейся в анодной массе, выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу и фонарь корпуса.

Учитывая недостаточную эффективность мокрой газоочистки по оксиду серы, целесообразна ее замена на сухую газоочистку с использованием в качестве адсорбента нефелинового шлама глиноземного производства. Известно, что нефелиновый шлам положительно зарекомендовал себя при адсорбировании вредных компонентов анодного газа, в том числе SO₂ и CO с эффективностью 95–99 % [13].

Нефелиновый шлам является отходом глиноземного производства. Он образуется при выщелачивании алюмината натрия (NaAlO₂) из спека, полученного при спекании нефелиновой руды и известняка.

Всушенный нефелиновый шлам после дополнительного измельчения имеет высокоразвитую поверхность, его основу (80–85 %) составляет двухкальциевый силикат (Ca₂SiO₄). Нефелиновый шлам содержит до 3,5 % оксидов железа, что придает ему свойства катализатора, а также до 6 % алюмината натрия. Названные выше химические соединения вступают в реакции с оксидом серы с образованием сульфидов и сульфатов натрия и кальция, о чем свидетельствуют отрицательные изменения стандартной энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ}_{373\text{ К}}$) реакций:



При использовании нефелинового шлама в качестве адсорбента совместные процессы адсорбции и хемосорбции определяют его высокую емкость и возможную многократную рециркуляцию в рукавных фильтрах в процессе газоочистки.

Заключение

Практика обезвреживания анодных газов алюминиевых электролизеров вынудила производителей вернуться к термическому методу их очистки путем применения купольных горелок, позволяющих сохранить необходимое разрежение в газосборном колоколе. Рекомендуемая конструкция горелки с внутренней теплоизоляционной вставкой, согласно компьютерному моделированию, позволяет интенсифицировать процессы теплообмена и уменьшить содержание оксида углерода в газах в 1,5 раза.

Замена мокрой ступени газоочистки на сухую с использованием универсального адсорбента в виде нефелинового шлама сократит выбросы оксидов серы и углерода через дымовую трубу на 95–99 %. Замена мокрой газоочистки на сухую исключит необходимость обустройства новых площадей под шламовые поля. Сухая газоочистка с адсорбентом в виде нефелинового шлама может быть применена также и для обезвреживания дымовых газов печей обжига анодных блоков, дымовых газов печей прокаливания нефтяного кокса.

Предложенные технические решения позволят:

- повысить эффективность термического обезвреживания вредных компонентов газа в теплоизолированной горелке на продольной стороне анода;
- решить проблему очистки анодных газов благодаря замене мокрой ступени очистки газов на сухую с использованием в качестве адсорбента нефелинового шлама;
- уменьшить потребность в шламовых полях.

Литература

1. **Buzunov V., et al.** Vertical Stud Soderberg Technology Development by UC RUSAL in 2004–2010 (Part 2-Eco-Soderberg Technology). *Light Metals*. 2012. P. 749–753.
2. **Buzunov V., et al.** The first results of the industrial application of the ecosoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminum smelter. *Light Metals*. 2013. P. 573–576.
3. **Виноградов А.М., Дектерев А.А., Необъявляющий П.А. и др.** Оптимизация купольной системы удаления газов от электролизера С-8БМ(Э). Сб. науч. статей XIX Междунар. конф. "Алюминий Сибири". Красноярск, Версо. 2013. С. 835–845.
4. **Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В. и др.** Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. № 1. С. 19–30.
5. **Куликов Б.П., Сторожев Ю.И., Фризоргер В.К. и др.** Термическое обезвреживание анодных газов в горелочных устройствах алюминиевых электролизеров. *Цветные металлы*. 2008. № 4. С. 51–55.
6. **Куликов Б.П., Сторожев Ю.И.** Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. Красноярск. СФУ, 2012. 268 с.
7. **Куликов Б.П., Истомин С.П.** Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск, Изд-во "Классик Центр", 2004. 480 с.
8. **Патент № 2149224 РФ, МПК С25 С3/22, С25 С3/10.** Устройство для сжигания анодных газов алюминиевого электролизера. А.Г. Баранцев, В.Н. Тихомиров, С.Д. Цымбалов и др. Заявл. 28.01.1999. Оpubl. 05.20.2000. Бюл. № 14.
9. **Патент № 163047 РФ, МПК С25 С3/22.** Устройство для дожигаания анодных газов алюминиевого электролизера. Ю.И. Сторожев, С.С. Непомнящий, А.А. Дектерев, П.А. Необъявляющий. Заявл. 14.10.2015. Оpubl. 10.07.2016. Бюл. № 19.
10. **Сторожев Ю.И., Куликов Б.П., Поляков П.В. и др.** Цветные металлы и минералы 2014. Сб. докл. VI Междунар. конгр. Красноярск, 2014. С. 429–433.
11. **Глозштейн Я.С., Карпов Д.В., Муромский Д.Н. и др.** Использование газа в промышленных печах. Недра, 1967. 426 с.
12. **Dekterev A.A., Dekterev Ar.A., Minakov A.V.** Comparative study of different combustion models for turbulent gas flames. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 754. 062002. 6 p. doi:10.1088/1742-6596/754/6/062002.
13. **Погодаев А.М., Шиманский А.Ф., Сторожев Ю.И. и др.** Использование техногенных отходов для очистки дымовых газов тепловых устройств от вредных веществ. *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23. № 6. С. 4–7.

References

1. **Buzunov V., et al.** Vertical Stud Soderberg Technology Development by UC RUSAL in 2004–2010 (Part 2-Eco-Soderberg Technology). *Light Metals*. 2012. P. 749–753.
2. **Buzunov V., et al.** The first results of the industrial application of the ecosoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminum smelter. *Light Metals*. 2013. P. 573–576.
3. **Vinogradov A.M., Dekterev A.A., Neob"yavlyayushchii P.A. i dr.** Optimizatsiya kupol'noi sistemy udaleniya gazov ot elektrolizera S-8BM(E). Sb. nauch. statei KhIKh Mezhdunar. konf. "Alyuminiy Sibiri". Krasnoyarsk, Verso. 2013. S. 835–845.
4. **Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V. i dr.** Povyshenie effektivnosti ukrytiya elektrolizerov Soderberga. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2017. № 1. S. 19–30.
5. **Kulikov B.P., Storozhev Yu.I., Frizorger V.K. i dr.** Termicheskoe obezvrezhivanie anodnykh gazov v gorelochnykh ustroistvakh alyuminievykh elektrolizerov. *Tsvetnye metally*. 2008. № 4. S. 51–55.
6. **Kulikov B.P., Storozhev Yu.I.** Pylegazovye vybrosy alyuminievykh elektrolizerov s samoobzhigayushchimisya anodami. Krasnoyarsk. SFU, 2012. 268 s.
7. **Kulikov B.P., Istomin S.P.** Pererabotka otkhodov alyuminievogo proizvodstva. Krasnoyarsk, Izd-vo "Klassik Tsentr", 2004. 480 s.
8. **Patent № 2149224 RF, MPK S25 S3/22, S25 S3/10.** Ustroistvo dlya szhiganiya anodnykh gazov alyuminievogo elektrolizera. A.G. Barantsev, V.N. Tikhomirov, S.D. Tsymbalov i dr. Zayavl. 28.01.1999. Opubl. 05.20.2000. Byul. № 14.
9. **Patent № 163047 RF, MPK S25 S3/22.** Ustroistvo dlya dozhiganiya anodnykh gazov alyuminievogo elektrolizera. Yu.I. Storozhev, S.S. Nepomnyashchii, A.A. Dekterev, P.A. Neob"yavlyayushchii. Zayavl. 14.10.2015. Opubl. 10.07.2016. Byul. № 19.
10. **Storozhev Yu.I., Kulikov B.P., Polyakov P.V. i dr.** Tsvetnye metally i mineraly 2014. Sb. dokl. VI Mezhdunar. kongr. Krasnoyarsk, 2014. S. 429–433.
11. **Glozshstein Ya.S., Karpov D.V., Muromskii D.N. i dr.** Ispol'zovanie gaza v promyshlennykh pechakh. Nedra, 1967. 426 s.
12. **Dekterev A.A., Dekterev Ar.A., Minakov A.V.** Comparative study of different combustion models for turbulent gas flames. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 754. 062002. 6 p. doi:10.1088/1742-6596/754/6/062002.
13. **Pogodaev A.M., Shimanskii A.F., Storozhev Yu.I. i dr.** Ispol'zovanie tekhnogennykh otkhodov dlya ochistki dymovykh gazov teplovykh ustroistv ot vrednykh veshchestv. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2019. T. 23. № 6. S. 4–7.

Ю.И. Сторожев – канд. техн. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Политехнический институт, 660074 Россия, г. Красноярск, ул. Киренского 26а, e-mail: albin1941@mail.ru • П.В. Поляков – д-р. хим. наук, профессор, Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, 660025 Россия, г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий» 95, e-mail: LMLTD@krasmail.ru • Ар.А. Дектерев – мл. науч. сотрудник, Сибирский федеральный университет, Политехнический институт, 660074 Россия, г. Красноярск, ул. Киренского 26а, e-mail: dekterev@mail.ru • Я.В. Казанцев – аспирант, Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, 660025 Россия, г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий» 95, e-mail: yakazanchev@yandex.ru

Yu.I. Storozhev – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Polytechnic Institute, Siberian Federal University, 660074 Russia, Krasnoyarsk, Kirenskogo Str. 26a, e-mail: albin1941@mail.ru • P.V. Polyakov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University, 660025 Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarsky rabochy newspaper 95, e-mail: LMLTD@krasmail.ru • Ar.A. Dekterev – Junior Research Fellow, Polytechnic Institute, Siberian Federal University, 660074 Russia, Krasnoyarsk, Kirenskogo Str. 26a, e-mail: dekterev@mail.ru • Ya.V. Kazantsev – Post-graduate Student, Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University, 660025 Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarsky rabochy newspaper 95, e-mail: yakazanchev@yandex.ru