

Алысов Рустем Рафикович, магистрант

Кокшетауский университет имени Абая Мырзахметова

*Хамзина Салтанат Рашидовна, доктор PhD, и.о. доцента кафедры Экологии,
БЖ и ЗОС, Кокшетауский университет имени Абая Мырзахметова*

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Аннотация: В данной статье выполнен анализ возможности снижения концентрации монооксида углерода (далее - СО) методом каталитического сжигания в различных типах катализаторов. Произведен расчет энергозатрат требуемых для поддержания процесса катализа, а также рассмотрена возможность получения дополнительной тепловой энергии для нужд предприятия от этого процесса. Целью снижения СО в газообразных выбросах является улучшение экологической ситуации, так как СО является опасным загрязняющим веществом. Сделан вывод о целесообразности применения катализаторов для целей снижения СО, предложен альтернативный метод снижения выбросов СО. Выполнен обзор лучших мировых технологий производства алюминия относительно содержания СО в газообразных выбросах.

Ключевые слова: монооксид углерода, каталитические установки, электролиз алюминия, газообразные выбросы, экологическая ситуация.

Annotation: This article analyzes the possibility of reducing the concentration of carbon monoxide (hereinafter referred to as CO) by the method of catalytic combustion in various types of catalysts. The calculation of the energy consumption required to maintain the catalysis process was made, and the possibility of obtaining

additional thermal energy for the needs of the enterprise from this process was considered. The purpose of reducing CO in gaseous emissions is to improve the environmental situation, since CO is a dangerous pollutant. A conclusion is made about the expediency of using catalysts for the purpose of CO reduction, and an alternative method for reducing CO emissions is proposed. A review of the world's best aluminum production technologies in relation to the CO content in gaseous emissions has been made.

Key words: carbon monoxide, catalytic plants, aluminum electrolysis, gaseous emissions, ecological situation.

В новом экологическом кодексе Республики Казахстан, принятом в 2021 году приняты стимулирующие меры для предприятий, которые намерены вкладывать инвестиции в снижение выбросов загрязняющих веществ. Напротив, к тем предприятиям, которые не намерены совершенствовать методы производства и внедрять наилучшие доступные мировые технологии, улучшающие экологическую ситуацию, будут применяться повышенные ставки за выбросы, и могут быть приняты меры по прекращению деятельности таких промышленных производств.

Целью данной работы является анализ возможности снижения концентрации монооксида углерода при производстве первичного металлического алюминия с помощью дожигания CO в катализаторах. CO является опасным веществом 4-го класса опасности. Последствия вдыхания этого газа широко описаны в различных источниках, отравление CO значительно влияет на здоровье людей и требует при таком отравлении их госпитализации [1]. Увеличение концентрации CO на 1% влечет за собой возрастание случаев госпитализации пожилых пациентов из-за сердечных проблем. Необходимость удаления этого газа из выбросов для улучшения экологической ситуации не подлежит сомнению.

Основными газообразными загрязняющими веществами при производстве алюминия методом электролиза являются соединения фтора,

серы, монооксид и диоксид углерода. Удаление фтора на современных газоочистных установках электролизных заводах весьма эффективно, так производитель заинтересован в максимально большом возврате фтора в производства, что связано с высокой стоимостью фторсодержащих расходных материалов. Тем не менее, остаточное содержание фтора после газоочистных установок наблюдается в количествах, которые могут оказать влияние на работу некоторых типов катализаторов.

Оксиды углерода образуются при сгорании анодного блока, который выполнен из прессованной анодной массы, в состав которой в основном входит углерод. Данный процесс сгорания является одним из технологических процессов получения алюминия.

Методы исследования

Образование СО при производстве алюминия.

Алюминий в виде металла в природе не встречается. Это связано с высокой окислительной способностью этого металла. При этом алюминий является самым распространённым металлом в земной коре. Залежи оксида алюминия распространены на многих континентах, особенно в Африке и Австралии. Алюминиевая руда – боксит, перерабатывается на глиноземных заводах в чистый оксид алюминия, освобожденный от посторонних примесей. Такой оксид алюминия называется – глиноземом.

Восстановление оксида алюминия до металлического алюминия происходит при высокой температуре в расплаве криолизитового, фторсодержащего электролита. В специальных электролизных ваннах через расплавленный электролит, имеющий температуру 950 -970°C, пропускается постоянный электрический ток большой величины, до 600 кА. В электролит непрерывно добавляется глинозем, который растворяется в электролите. Концентрация глинозема поддерживается на уровне 4%. В ванне идет восстановительная реакция, в процессе которой оксид алюминия восстанавливается до алюминия и осаждается на одном из электродов ванны -

катоде (дно ванны), а кислород освобождается и вступает в реакцию с другим электродом, который называется анодом.

Анод, в отличие от катода является расходным материалом. В настоящее время единственным материалом, который может работать в условиях, при которых идет процесс электролиза алюминия, является углерод. Анод из углерода хорошо проводит ток, не загрязняет алюминий и имеет относительно не большую стоимость. Срок службы анода составляет в среднем 28-30 дней, в зависимости от качества сырья и размера анода. В институтах, разрабатывающих новые технологические решения в производстве алюминия идет поиск материалов, которые могут заменить углерод, ведь если будет найден инертный анод, то в процессе электролиза будет выделяться чистый кислород. Сегодня же, анод, сгорая, выделяет окись углерода.

Первичным газом, образующимся при окислении анода, является CO_2 . Но в результате вторичных реакций - взаимодействия растворенного в электролите металла с углекислым газом, часть CO_2 восстанавливается до CO . Затем, CO являясь горючим газом, частично сгорает в электролизере, но какая-то часть не успевает окислиться и выносится в атмосферу, так как применяемые газоочистные установки не предназначены для очистки выбросов от CO . Соотношение CO с CO_2 в уходящих газа составляет 14 к 86.

Для охлаждения электролизеров используется большое количество атмосферного воздуха, это необходимо для поддержания рабочих параметров электролизера [2]. Воздух, поступающий в электролизер для охлаждения, также участвует в процессе газоуноса, т.е. транспортирует загрязняющие вещества через систему трубопроводов на газоочистную установку. Большое количество воздуха способствует охлаждению газов до температуры, при которой синтетические фильтры газоочистной установки могут функционировать, и существенно снижают концентрацию CO и CO_2 . В итоге, на источнике выброса концентрация CO и CO_2 составляет менее 0,1% от атмосферного воздуха.

Снижение концентрации монооксида углерода с методом каталитического дожигания.

Эффективным способом обезвреживания загрязняющих веществ до уровня предельно допустимых концентраций являются каталитические реакции, также этот способ оказывается привлекательным и с экономической точки зрения. Область применения этих методов непрерывно расширяется. Но не стоит забывать, что в выбросах промышленных предприятий могут содержаться различные примеси, которые часто являются ядами для катализаторов [3], поэтому во многом совершенствование каталитических процессов происходит в направлении разработки новых эффективных каталитических систем и в направлении создания катализаторов, способных проводить процесс при низких температурах.

Каталитическое окисление, это технология очистки от газообразных органических соединений, которая обеспечивает горение при более низких температурах, чем сжигание, например, в естественных условиях, на открытом воздухе, в обычных печах. Это достигается благодаря применению катализатора в камере сгорания.

Экономичность процесса достигается возвратом части тепла, полученного в результате окисления в теплообменник, для подогрева входящих на очистку газов до температуры начала термической реакции. При достаточных концентрациях СО процесс становится автотермическим, а при превышении необходимой концентрации выделяется избыток тепла, который можно использовать для нужд предприятия. Например, для отопления производственных помещений или горячего водоснабжения.

СО в камере сгорания в присутствии катализатора окисляется до относительно безвредного СО₂ уже при температурах 250–350°С, значительно ниже тех, которые используются при обычном термическом окислении.

Катализатор имеет срок службы до 10 лет, и должен заменяться при достижении срока деактивации, что увеличивает эксплуатационные расходы. Несмотря на высокую стоимость катализатора из-за содержания металлов платиновой группы, именно каталитическое окисление (термокаталитический метод) признан наиболее энерго-, материало- и экономически выгодным в

сравнении с абсорбцией, адсорбцией, конденсацией [4].

Перспективы каталитической очистки газовых потоков от оксида углерода и углеводородов освещены в работах с учётом мировой практики, где представлены механизмы реакций окисления, влияние контактных ядов, синтеза промышленных и лабораторных катализаторов, экологические проблемы в разных отраслях промышленности и пути практического применения катализаторов [4; 5].

В настоящее время промышленностью выпускается три типа катализаторов глубокого окисления СО. Лучшими по эффективности и сроку службы принято считать цельнометаллические катализаторы [5]. Представляют собой металлы платиновой группы или их смеси с неблагородными металлами, нанесёнными на нержавеющую сталь. Другой тип – керамические катализаторы, имеющие срок службы от 2 до 3 лет, представляют собой керамические соты или решётки, промотированные металлами платиновой группы или оксидами неблагородных металлов (медь, хром, марганец, никель, кобальт, титан, ванадий). Наиболее распространёнными являются насыпные катализаторы, внешне представляющие собой шарики, гранулы неправильной формы, таблетки, червячки. В них металлы платиновой группы и оксиды неблагородных металлов нанесены на носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 .

Исходя, из вышеизложенной информации, можно сделать вывод что наиболее оптимальными методами очистки уходящих газов в настоящее время являются методы каталитической очистки газов, а при малом содержании СО в этих газах, катализаторы должны быть с нанесением металлов платиновой группы. Но содержащийся в выбросах электролизных заводов по производству алюминия остаточный фтор – газообразный и неорганический, губителен для катализаторов, содержащих платину, т.к. фтор вступает в реакцию с платиной при температуре выше 200 °С за очень короткое время. Срок службы дорогостоящего катализатора может уменьшиться с нескольких лет до нескольких суток.

Температура газов на выходе из газоочистной установки серии

электролиза находится в пределах 79–89 °С, в зависимости от времени года. Для начала процесса термического окисления СО в аппаратах, с использованием катализаторов платиновой группы требуется достичь минимальная температура процесса, которая на таких установках составляет 250 °С.

Расчеты баланса тепла показывают, что для подогрева всего объема выбросов с алюминиевого завода до температуры начала реакции, даже с учетом возврата части тепла от процесса окисления, потребуют существенных затрат энергии. Например, выбросы электролизного завода производительностью 250 000 т. алюминия в год составляют 2,3 млн. м³ в час. Для подогрева такого количества воздуха на 165°С, с учетом возврата части тепла потребуются затраты энергии равные **30,823** МВт·час, что в свою очередь увеличит выбросы СО₂ на электростанции в объеме, в 4 раза превышающим выбросы завода, которые удалось сократить.

Результаты и обсуждения

Требования экологического кодекса должны выполняться, и в свете этих требований была рассмотрена возможность внедрения технологий по снижению выбросов СО на предприятиях по производству алюминия. Но существуют значительные препятствия по использованию установок каталитического окисления для этих целей. Основные препятствия - остаточное содержание фтора, губительного для катализаторов, и низкая концентрация СО в выбросах, не позволяющая осуществлять процесс автотермического преобразования.

На современных электролизных заводах, в Европейских странах, установлена норма содержания СО в пределах 100-150 кг. на тонну произведенного алюминия [6]. В КНР, где на сегодня введены самые жесткие экологические требования в мире, алюминиевые заводы производят до 120 кг. СО на тонну алюминия. В США, Канаде, РФ и других странах нормы выбросов СО на тонну алюминия не установлены. Ни в Европейских странах, ни в другой

стране мира не описываются способы очистки газообразных выбросов электролизных заводов от СО.

Выводы

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод, что являющимся наиболее перспективным методом по удалению СО из отходящих газов электролизного производства алюминия, в настоящее время не может быть применен. При этом, на других промышленных предприятиях, в выбросах которых отсутствуют вещества губительные для катализаторов, этот метод широко используется. Также критическим оказывается низкая концентрация СО в выбросах. Особенность электролизных заводов состоит в том, что количество СО в выбросах достаточно велико, но при этом они разбавляются до низкой концентрации благодаря большому количеству воздуха, используемого для охлаждения электролизеров.

Тем не менее, отказавшись от попыток очистить отходящие газы от содержащего в них СО, можно попытаться уменьшить образование СО на самом источнике – уменьшить расход углеродного анода, или вовсе отказаться от него.

Например, в патентах США [7; 8], была раскрыта общая формула, описывающая составы возможных анодных материалов. Данная формула может охватить практически все сочетания оксидов, карбидов, нитридов, сульфидов и фторидов практически всех элементов Периодической таблицы. Примеры, приведенные в патентах, посвящены различным стехиометрическим и нестехиометрическим оксидам со структурой шпинели. Однако ни один из них не нашел практического применения, возможно, из-за ограниченной стабильности в отношении растворения и низкой электронной проводимости. В патенте США [9] описан материал, содержащий две оксидных фазы, из которых одна представляет собой соединение из двух оксидов, а вторая фаза является чистой фазой одного из компонентных оксидов.

Другим перспективным направлением является нанесение на анод покрытий, увеличивающий срок службы анода, а соответственно его расход, который прямо влияет на выбросы CO.

В настоящее время испытываются различные способы защитных покрытий анодов, в частности в КНР проходят промышленные испытания способ нанесения специальной эмульсии, в состав которой входит связующее вещество – водный раствор силиката, такого как силикат натрия или калия и дисперсный материал, который преимущественно содержит глинозем.

Точный состав эмульсии не разглашается, но предполагается, что в качестве альтернативы или в дополнение к глинозему может также использоваться дисперсный криолит.

Покрытие наносят на все боковые стороны, а также поверх анода. Совместным действием системы покрытий является хорошая защита анода от окисления и существенное уменьшение окисления воздухом с выгоранием. В результате сокращается уровень внеплановых замен, вызванных окислением воздухом с выгоранием.

В заключении, можно сделать вывод, что наиболее перспективным методом в настоящее время является покрытие анодов специальными покрытиями, внедрение которого можно ожидать в ближайшие годы. Методы очистки выбросов требуют больших затрат энергии и разработки катализаторов инертных к фтору, а разработка и промышленное испытание инертного анода еще не имеет подтвержденных успешных результатов и не ожидается в ближайшем будущем.

Библиографический список:

1. «Circulation, Journal of the American Heart Association» 01 сентября 2009 года).
2. Ибрагимов А. Т. Электрометаллургия алюминия. Казахстанский электролизный завод / А. Т. Ибрагимов, Р. В. Пак. – Павлодар: Эра, 2009. – 259 с.

3. Экологические проблемы металлургического производства: учеб. пособие / Л. Б. Павлович, О. О. Титова. – Новокузнецк: Изд. Центр СибГИУ, 2015. – 211 с.

4. Павлович Л. Б., Павлович С. И. Катализаторы и каталитические процессы глубокого окисления на основе металлургических шлаков / Л. Б. Павлович, С. И. Павлович. – Новокузнецк, 2014. – 235 с.

5. Павлович Л. Б., Дятлова К. А. Катализаторы очистки газов от углеводородов и оксида углерода (II). / Л. Б. Павлович, К. А. Дятлова. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2017. – № 2 (20). – С. 50–53.

6. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries (Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)) – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. – 1233 p. – URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/c0bc6046-651c-11e7-b2f2-01aa75ed71a1> (дата обращения: 29.11.2021).

7. United States Patent 3974046 Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable anodes C25C3/06 // Alder, Hanspeter (Flurlingen, CH). – Publication Date 08.10.1976. – URL: <https://www.freepatentsonline.com/3974046.html> (дата обращения: 13.12.2021).

8. United States Patent US 4478693 Inert electrode compositions C25C3/12 // Ray, Siba P. (Plum Boro, PA). – Publication Date 10.23.1984. – URL: <https://www.freepatentsonline.com/4478693.html> (дата обращения: 29.11.2021).

9. United States Patent US 4399008A Composition for inert electrodes C25C3/12 // Ray, Siba P. (Plum Boro, PA). – Publication Date 08.16.1983. – URL: <https://www.freepatentsonline.com/4399008.html> (дата обращения: 03.12.2021).