

Aluminijska industrija in zaščita okolja

UDK: 669.71:628.512:331.82
ASM/SLA: Al, W16c, W13j

Ivo Ercegović

Znano je, da se pri elektrolizi aluminijske sproščajo velike količine plinov CO, CO₂, SO₂, H₂S, CS₂ ter prašnati delci glinice, katrana, ogljika itd. Aluminijska industrija kot oneznaževalec okolja je svojo »popularnost« dobila zaradi neznatnih količin fluorjevih komponent. Značilno je, da noben element, ki se nahaja v človekovem okolju, in seveda tudi v njegovem tkivu, ni zbudil toliko pozornosti kot fluor. Misterij fluorja je privlačil številne raziskovalce, ki so ugotavljali vpliv fluorja na človeka, živali in rastlinstvo.

Rezultati posameznih raziskav so med seboj precej nasprotni, kar je vplivalo tudi na zakonodajalce, da so določali nemogoče normative o količinah in koncentracijah fluorja v ozračju. Pri nas je nepravilno, da pri določanju normativov (tudi pri najnovejših predpisih iz varstva zraka v SRS) ni sodelovala tudi industrija, ampak se je težišče preneslo na same raziskovalne institucije.

V tem poročilu bom skušal pojasniti osnovne probleme, ki nastajajo pri zbiranju in čiščenju plinov pri obstoječem sistemu v TGA Kidričevo.

Opisal bom tudi prizadevanja TGA, da v okviru srednjeročnega programa razvoja rekonstrukcije naprav za proizvodnjo aluminijske upošteva najnovejša tehnična spoznanja s področja varstva okolja.

2. SISTEM ZBIRANJA IN ČIŠČENJA PLINOV V TGA

Pri normalnem obratovanju elektrolitske celice (Söderberg tip) sta glavni sestavini izločenega plina CO₂ (40—70 %) in CO (10—30 %). Ti plini se običajno ne štejejo za škodljive, ker v gorilniku CO zgore v CO₂. Izločen plin vedno vsebuje določeno količino žvepljenih komponent in katrana, ki izhajajo iz koks in smole (koks in smola se uporabljata za izdelavo anodnega dela elektrolitske celice). Glinica in fluorjeve komponente izhajajo iz materialov, ki sestavljajo elektrolitsko kopel.

V proizvodnji aluminijske uporabljamo za tvorbo elektrolita kriolit (Na₃AlF₆), ki povzroča predčasno topljenje in razkrajanje glinice. Tališče glinice se v elektrolitni talini zniža od 2050 °C na 900 °C.

Elektrolit (ali topilo) sestoji v glavnem iz kriolita, menjajoče se množine glinice in manjše količine aluminijskega fluorida (AlF₃). Pri obratovanju celice moramo dodajati določeno količino AlF₃ zaradi zadrževanja molarne razmerja med NaF in AlF₃. Zaradi hlapnosti omenjenih dodatkov, posebej pri povišani temperaturi, se sproščajo fluorjeve komponente (v nadaljnjem besedilu kot F), kar predstavlja ne samo surovinsko izgubo, ampak tudi nevarnost za okolje.

Na vsako tono proizvedenega aluminijske porabimo 30—40 kg AlF₃ in 40—50 kg Na₃AlF₆, kar preračunano na F znaša cca 40 kg F/t Al. Del te količine ostane pri celici (kriolitne pene, katodna podloga itd.), drugi del 18—20 kg F v plinski obliki in v obliki delcev se emitira v okolje. Sestava tega plina pri Söderberg celici je 80—90 % HF, delci so v glavnem iz kriolita.

K tem podatkom lahko dodamo še ogljik in povečano količino katrana, ki nastajata zaradi nepopolnega zgorevanja (v praksi je to pogost pojav). Za odvek plinov so montirani štirje ventilatorji (344 el. celic) s kapaciteto 4 × 25.000 m³/h pri temperaturi 40° C, razlika pritiska 500 mm VS.

Najbolj realne podatke o količinah in koncentracijah različnih komponent v plinu bomo dobili iz podatkov porabljenih surovin.

a) Količina emitiranega F

Pri dnevni proizvodnji 123 ton aluminijske se sprošča okrog 2300 kg Fg+s/dan. Dnevna količina regeneriranega kriolita znaša okrog 850 kg ali 500 kg F/dan. Z ozirom, da se velika količina F odstrani s prahom pri zbiranju in s blatom pri pranju plinov, lahko rečemo, da s postopkom čiščenja plinov zmanjšamo emisijo fluorja za 900—1000 kg Fg+s/dan. Ostala količina, ki nam uhaja zaradi posluževanja celic in izgub pri zbiranju, znaša cca 1200—1300 kg Fg+s/dan.

Na osnovi svetovnih normativov znaša dovoljena dnevna količina emitiranega F do 750 kg Fg+s/dan, brez kakršnihkoli škodljivih posledic za srednje občutljivo področje. Obsežne meritve koncentracij F na delovnih mestih (Zavod za tehnično in zdravstveno varstvo SRS Ljubljana) in imisijskih koncentracij (Zavod za zdravstveno varstvo Maribor) kažejo, da v TGA glede F niso presežene niti MDK niti dovoljene imisijske vrednosti (priložene tabele).

Najboljši indikator prisotnosti F komponent v ozračju so iglavci (bori). Znano je, da so v za-

inž. Ivo Ercegović, tehnolog v elektrolizi
TOZD tovarna aluminijske
TGA Kidričevo

Tabela 1: Koncentracija fluoridov v atmosferi obrata »El. B« Kidričevo

1964	Številka celice	T °C	Rel. vlaga	Štev. vzorcev	Koncentracija fluoridov v zraku, izražena kot F	
					minim.-max. (mg/m ³)	arit. sredina (mg/m ³)
VIII	539	34—39	35	12	0,18 — 0,86	0,4
	628				0,2 — 0,62	0,32
	707				0,29 — 0,68	0,45
IX	539	23—27	35	6	0,45 — 0,56	0,54
	707				0,82 — 1,7	1,19
X	539	23—27	40—55	6	0,22 — 0,98	0,49
	707				0,29 — 0,84	0,47
XI	539	21—26	42	6	0,29 — 0,46	0,39
	707				0,16 — 0,32	0,27
Konc. fluorja zunaj obrata (med halo A in B)					x = 0,45 mgF ⁻ /m ₃	
avgust in sept. 1964					0,3	
					0,06	
					0,07	
					0,16	
					x = 0,147 mgF ⁻ /m ₃	

Tabela 2: Pregled povprečnih imisijskih koncentracij HF

POSTAJE	POVPREČNE KONCENTRACIJE µg/m ³				
	TERMINI				
	23. 5.—1. 6. 71	21. 8.—30. 8. 71	13. 11.—22. 11. 71	20. 2.—29. 2. 72	X obdobja
T	2,8	1,9	1,9	1,1	1,9
S	15,8	2,4	1,6	1,2	5,2
U	2,4	0,9	1,4	1,9	1,6
M	1,1	1,1	1,5	0,7	0,9
R	1,9	2,6	3,5	0,7	2,1
X T—R	4,8	1,6	1,9	1,1	2,3

četnem obdobju obratovanja elektroliz (ko še ni bil vključen sistem za čiščenje plinov) bili močno poškodovani iglavci v okolici tovarne. Po vključitvi čistilnih naprav se je stanje vidno popravilo, tako da danes zunaj tovarniškega kroga (cca 800 m od elektrolize) ni opaziti nobenih poškodb na iglavcih ali drugem rastlinstvu.

Iz tega se da zaključiti, da s čiščenjem plinov delno nevtraliziramo najbolj nevarno komponento — HF, ki je znana po tem da ima nekaj 100-krat večjo topnost od kriolita ali CaF₂, AlF₃ je inerten.

b) Koncentracija emitiranega F

Iz prej navedenih podatkov je razvidno, da emisijska vrednost, podana kot koncentracija F/m³, ni čne pove, ker ima vsaka tovarna količino odsesanih plinov prilagojeno velikosti el. celice, oziroma kapaciteti proizvedenega aluminija.

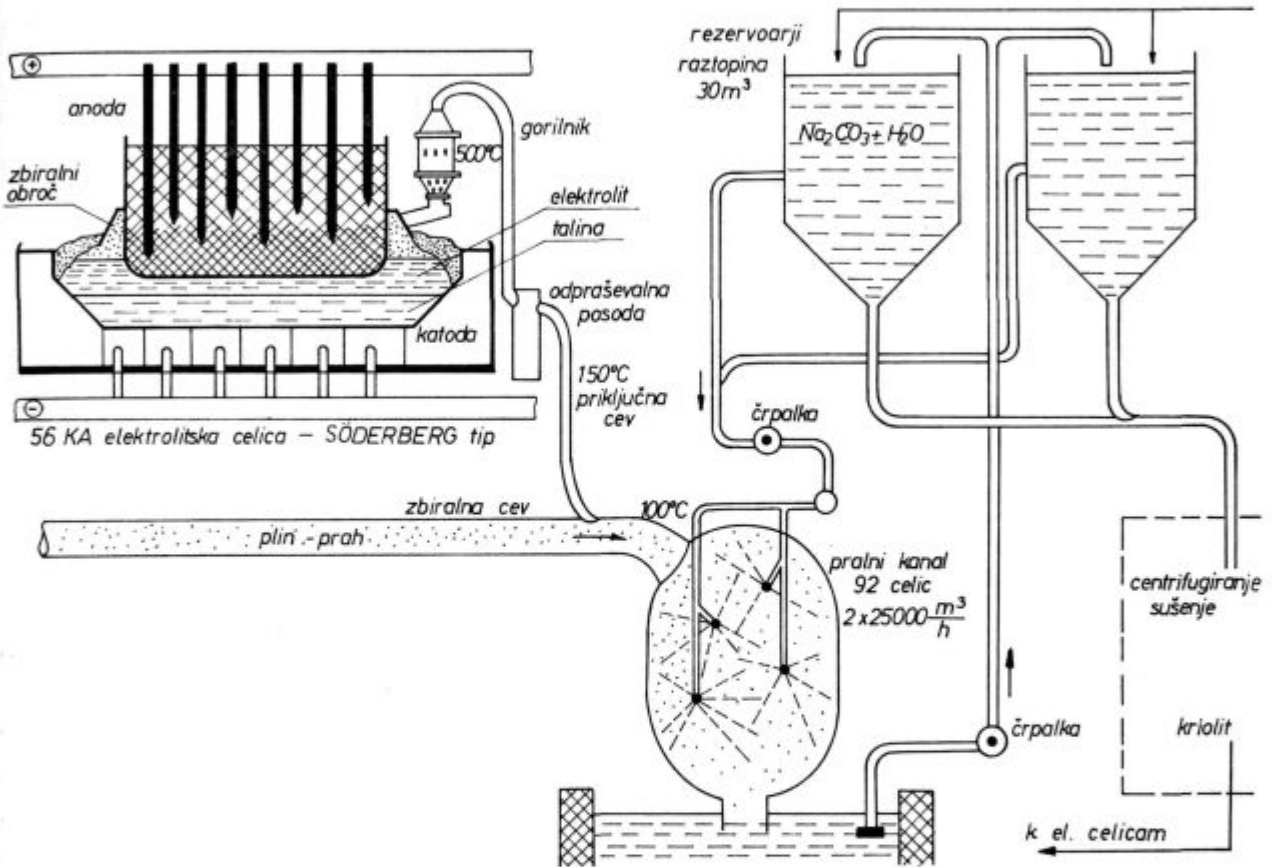
V TGA smo izmerili 12 mg F/m³, ki se emitira v okolje skozi dimnik po čiščenju (kapaciteta ventilatorjev je cca 80.000 m³/h), toda to ni niti polovica celotne količine, ker se večji del emitira po celi dolžini elektroliz. Podoben način smo skušali sugerirati republiškem sekretariatu za urbanizem pri določanju emisijskih vrednosti za F. Naše pripombe so samo delno upoštevane, tako da končni, korigirani zakon o varstvu zraka nima zgornje meje pri dovoljeni emitirani količini F komponent.

c) Ostale škodljive snovi

Na vsako tono proizvedenega aluminija porabimo 0,5 t anodne mase, kar pomeni več kot 60 ton anodne mase na dan. Anodna masa sestoji iz smole (33 %) in petrol koksa ter majhne količine žvepla. Pri povišani temperaturi masa odgoreva, razvijajo se plini CO, CO₂ ter razne žveplene kom-

ponente, katranske pare in čisti ogljik. Pri slabem zgorevanju močno narašča gostota plinov zaradi katrana in ogljika, kar ustvarja nepremagljive ovire pri vzdrževanju gorilnikov in plinovodov. Iz tega razloga je težko oceniti delež prašnatih in plinskih komponent (del prahu ostaja v celici). V praksi imamo opravka z nekajtsonskimi količinami prahu na dan. Tipična sestava zbrane prahu po dobrem zgorevanju je: 10 % katrana, 25 % glinice, 30 % kriolita, 30 % ogljika, Fe_2O_3 itd.

V pralnem kanalu je nameščenih 200 razpršilcev, ki pršijo pralno tekočino (raztopina Na_2CO_3 v vodi). Pralna tekočina cirkulira toliko časa (cca 3 dni), dokler koncentracija NaF ne doseže 22–25 g NaF/l. Takrat se v proces vključi drugi rezervoar s svežo raztopino, a tekočina, bogata s NaF, se obori z dodatkom $NaHCO_3$ in aluminatnega luga. Tako dobljeni kriolit se centrifugira, suši in vrača v proces. Tekočino po centrifugiranju ponovno uporabljamo v procesu pranja — blato odstranimo.



Slika 1
Zbiranje in pranje plinov v TGA
Fig. 1
Collecting and washing gases in TGA

2.1. ZBIRANJE IN ČIŠČENJE PLINOV

Proces je prikazan na sliki 1. Ob anodnem plašču je postavljen zbiralni obroč, da zbere čimveč nastalih plinov in jih usmeri do gorilnika. Gorilniki so preko priključne cevi spojeni na zbiralno cev, ki zbira pline iz 12 el. celic v eni vrsti. Osem zbiralnih cevi (92 celic) je vključenih na pralni kanal, tako da imamo v obeh elektrolizah štiri ločene obrate pralcev plinov. Na koncu pralnega kanala sta dva ventilatorja ($2 \times 25.000 \text{ m}^3/\text{h}$, eden je rezerva), ki iz celotnega sistema zbirajo plin.

2.2. IZBOLJŠAVE SISTEMA

S celotno problematiko zbiranja in čiščenja plinov smo se začeli sistematično ukvarjati leta 1972. Najprej smo zamenjali način zajemanja plinov nad gorilnikom v obeh elektrolizah, kar je bistveno vplivalo na celoten sistem. Po tej predelavi se je povečala količina regeneriranega kriolita od 11 ton/mesec na 23 ton/mesec. S tem so se tudi povečale težave zaradi zbiranja večje količine prahu, ki je prebogosto zamaševal plinovod. Da bi še povečali efekt zbiranja in istočasno zmanjšali postopek vzdrževanja sistema, smo se

odločili za večjo rekonstrukcijo gorilnikov in priključnih cevi v elektrolizi B. Stroški za to rekonstrukcijo so znašali okrog 1.600.000 din in je bila končana leta 1976. Vpeljali smo tudi nove organizacijske ukrepe za vzdrževanje sistema, toda kljub temu željenih rezultatov nismo dosegli. Takšen sistem zbiranja plinov še vedno zahteva pogoste in redne intervencije človeka in je s tem spoznanjem treba še naprej raziskovati.

V letu 1977 planiramo še izboljšati gorilnike in predelati zbiralni plinovod, tako da cevi montiramo bližje katodnemu delu celice. Tako bi še skrajšali dolžino cevovoda, in kar je najbolj pomembno, cevi bi se dodatno grele (od katode, kar naj bi odpravilo kondenzacijo katranskih hlapov.

Pri čistilnem sistemu smo zamenjali razpršilce, s čimer smo dosegli boljše pranje plinov in olajšali vzdrževanje.

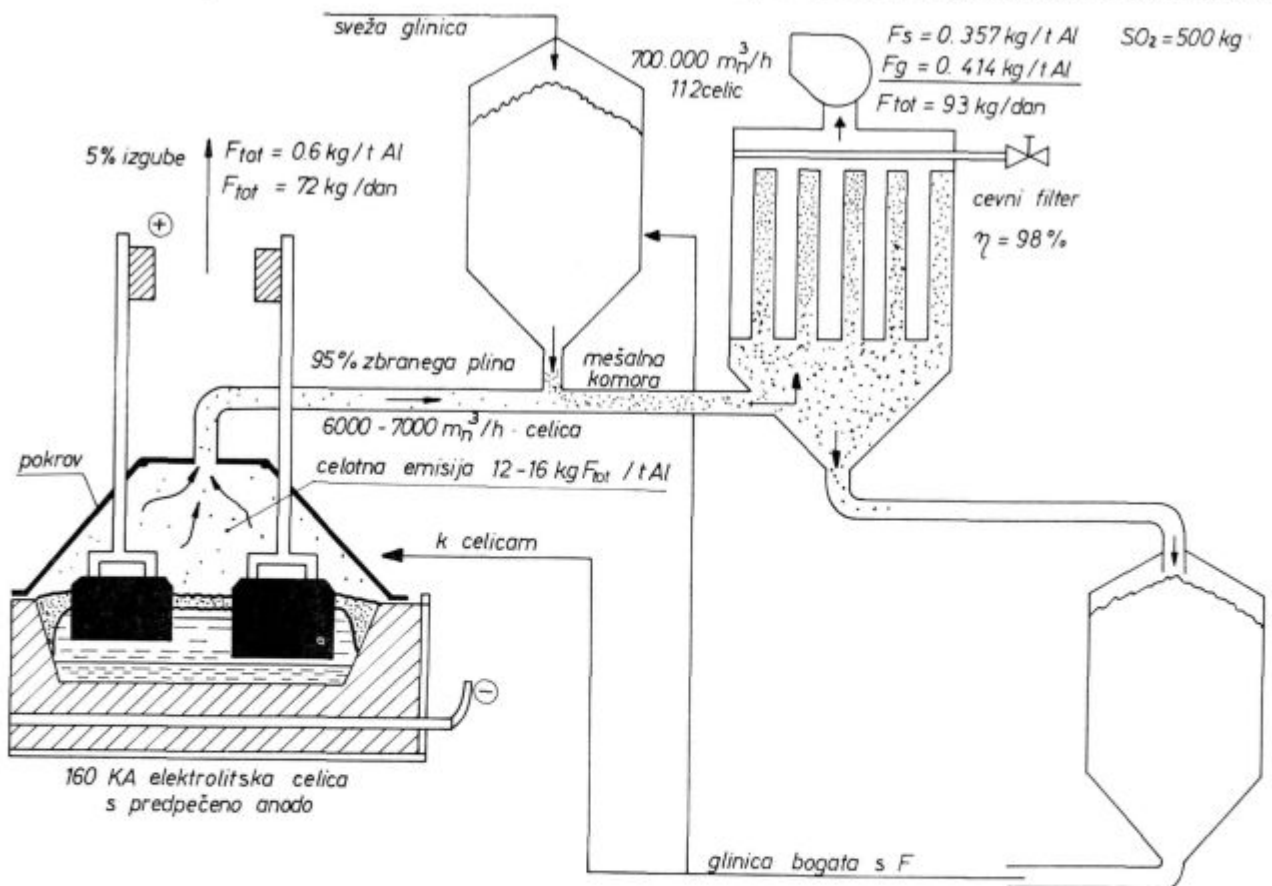
3. SREDNJEROČNI PROGRAM RAZVOJA REKONSTRUKCIJE NAPRAV ZA PROIZVODNJO ALUMINIJA

Do leta 1982 planiramo rekonstruirati polovico obstoječih elektrolitskih celic (elektroliza A), ki so v obratovanju že od leta 1954. Ta rekonstruk-

cija ni nujna samo zaradi velikih stroškov vzdrževanja dotrajanih naprav in zastarele tehnologije, ampak precej tudi zaradi izboljšave delovnih pogojev in zaščite okolja. To nam dokazuje tudi podatek, da bo od 80 milijard S din, kolikor bodo znašali celotni stroški rekonstrukcije, okrog 12 milijard vloženo za naprave za zbiranje in čiščenje plinov.

Projekt še ni končan (izdeluje ga švicarska firma Alusuisse), ampak na osnovi dobljenih podatkov in naših zahtev lahko damo dovolj izčrpen opis.

Namesto dosedanjih Söderbergovih 56 kA celic bomo vgradili 160 kA celice s predpečeno anodo. Takšen tip omogoča pokritje celotne celice, kar bistveno vpliva na izboljšavo delovnih pogojev in tudi okolja. Zaprta celica ne zmanjšuje samo emisijo F (ki znaša 12—16 kgF/t Al), ampak tudi preprečuje širjenje prahu (katrana sploh ni) in zmanjšuje delovno temperaturo. Zaprta celica je edina rešitev za elektrolizo A z ozirom na to, da nima naravne ventilacije od spodaj, ampak samo od strani. Razen tega so tudi naprave za posluževanje celic projektirane tako, da povzročajo minimalni ropot, posebna razsvetljava itd., lahko rečemo, da bomo dosegli optimalne pogoje dela.



Slika 2
Suho čiščenje plina
Fig. 2
Dry cleaning the gases

Suho čiščenje je najnovejši postopek nevtralizacije F komponent in ostalih nečistoč v pilnu. (kaže ga slika 2). Pri tem postopku se poslužujejo ugodnih reakcijskih lastnosti med Al_2O_3 in F v plinski obliki (HF) in v obliki delcev. Glede na izvor (področje pridobivanja), kakor tudi na tehniko priprave (kalcinacija glinice) nastopa glinica v različnih modifikacijah, ki se razlikujejo po površinski sestavi, kar vpliva na reakcijsko hitrost in tečenje glinice. Za časa kalciniranja se kristalna struktura spreminja od zelo aktivne (gama) glinice do neaktivne (alfa) glinice. To pomeni, da pri pripravi glinice za suho čiščenje moramo prilagoditi tudi postopek pridobivanja glinice tako, da ne vsebuje več kot 60 % alfa komponente.

El. celice so med obratovanjem popolnoma zaprte. Samo pri menjavi anod, pri prebijanju skorje, polnjenju z glinico in dodatnimi materiali, pri črpanju aluminija itd., se celice odprejo. Ker se iz notranjosti celice neprenehoma črpajo dimni plini je dosežen 95 % efekt zajemanja nastalega plina.

Plini, ki prihajajo iz celice, se direktno sesajo do cevnihih filtrov z visoko učinkovitostjo, od koder očiščeni gredo v atmosfero. V cevovodu, ki povezuje celice s filtrirno napravo se dodaja odvisno od obstoječih obratovalnih pogojev določeno količino glinice, ki pa jo v filtru zopet odvezamo.

S takšnim vodenjem koncentriranega plina dosežemo reakcijo med F in glinico. Vodenje čiščenja s pomočjo cevnihih filtrov poteka tako, da ostane na filtrovi površini, skozi katerega teče surovi plin, enakomerna plast glinice. Na ta način se dokončuje proces odstranjevanja F, ki se je pričel že v cevovodih. S čiščenjem s pomočjo

sunkov stisnjenega zraka se sproti del nasičenih oksidov odstranjuje s površine filtra, med tem pa istočasno z dodatkom surovega plina se dodaja sveža glinica na površino filtra. Glinico bogato s F lahko mešamo s svežo glinico, ali pa jo direktno porabimo v el. celici.

Takšen postopek čiščenja je tudi zelo gospodaren, ker so dodatki svežega kriolita in AlF_3 zmanjšani na minimum.

Pri elektrolitski proizvodnji aluminija nastajajo kriolitne pene, katere so sestavljene iz ogljika in kriolita. Ta »odpad« se je nabral v velikih količinah (cca 4500 t), predvidena zbrana količina 150 t/leto, kar smo predvideli v splošnem programu odstranjevanja in koriščenja industrijskih odpadkov. TGA zajema ta projekt kot investicijo v obdobju 1976—1980 in njegovo realizacijo postavlja v začetno obdobje. Izgradnja te naprave v skupni vrednosti okrog 6.000.000 din bo financirana iz lastnih sredstev.

4. ZAKLJUČEK

Lahko zaključimo, da je upravičena odločitev, da se pri rekonstrukciji vgradijo najučinkovitejše čistilne naprave. Na ta način bomo pridobili izkušnje za rekonstrukcijo elektrolize B, tako da večino naprav potem lahko sami projektiramo in izdelamo.

Pri starih Söderbergovih celicah (ki jih je v svetu vse manj), se je treba izključno orientirati na izboljšavo odvleka plinov in delovnih pogojev (ne samo zaradi F), ker TGA Kidričevo tudi z majhno učinkovitostjo čistilnega sistema (glede F) ne ogroža okolja.

ZUSAMMENFASSUNG

Aluminiumelektrolyse ist spezifisch in Hinsicht der Umweltverschmutzung. Diese Besonderheiten sollen bei der Projektausarbeitung für neue Werke oder beim Umbau der bestehenden Anlagen für die Absaugung und Entstaubung berücksichtigt werden. Es ist zu berücksichtigen:

- die Werkslage
- die Empfindlichkeit der Umgebung
- die meteorologischen und mikroklimatischen Bedingungen
- die angewandte Technologie
- Werkskapazität
- Werkshallenkonstruktion

Bei der Projektierung der Anlagen für die Absaugung und Entstaubung der Gase soll folgenden Bedingungen genügt werden:

- Arbeiterschutz an Arbeitsplätzen
- Umweltschutz in breiten Raum mit allen Elementen die in diesem Raum auftreten.

Dabei sind die MDK Normvorschriften zu berücksichtigen, welche am Arbeitsplatz max 2,5 ppm HF, 50 ppm CO und 4 ppm SO_2 zulassen.

Die Normvorschriften für Staub und Pechdampf wie auch für andere weniger schädliche Gase sind bei uns nicht den Arbeitsbedingungen in den Elektrolysen angepasst. Die obengenannten Normvorschriften können nur bei der Anwendung der Technologie mit vorgebackten Anoden erreicht werden. Solche Technologie ermöglicht vollkommene Verschlussung des Ofens und Trockenentstaubung der Gase. Deswegen werden in der TGA Aluminiumhütte beim Bau der neuen Elektrolyse mit der Kapazität von 44.000 Jahrestonnen an Aluminium auch solche Elektrolitzellen mit einer effektiven Trockenentstaubung gebaut. Die Tagesemission von Fluor in die Umgebung wird auf diese Weise bis auf die 120 kg F pro Tag vermindert.

Bei den alten Söderbergelektrolysezellen ist es dringend um die Arbeitsbedingungen zu verbessern vor allem die Absaugung wirkungsvoller zu machen. In TGA ist eine komplette Rekonstruktion der überbliebenen 184 Elektrolitzellen geplant, welche eine 80 bis 90 % Absaugung mit einen 95 % Entstaubungswirkungsgrad der abgesaugten Gase ermöglichen soll.

Die gesamte Emission der Fluorbestandteile wird damit auf rund 500 kg F pro Tag reduziert was im Vergleich zu der heutigen Emission von 2000 kg pro Tag einen sichtbaren Fortschritt in der Umweltbeschützung darstellt.

SUMMARY

Analysing the aluminium electrowinning process from the viewpoint of environmental protection gives some characteristics which must be taken in account in designing a new plant or in reconstructing the existent set-ups for collecting and cleaning the gases. The demands are the following:

- position of plant
- sensibility of the environment
- meteorological conditions and micro-climate
- applied technological process
- output of the plant
- structure of the building

In designing equipment for collecting and cleaning the flue gases, the following conditions must be fulfilled:

- protection of workers during work
- environmental protection in a wider region taking in account all the specific characteristics.

Besides, the MDK regulations allowing 2.5 ppm HF, 50 ppm CO, and 4 ppm SO₂ on the working place must be

taken in account. The regulations for dust, tar vapours and other less harmful gases are not adjusted to the working conditions in the electrowinning plants with us. The previously mentioned regulations can be fulfilled only when prebaked anodes used which enables complete closing the furnace and dry cleaning the gases. Therefore in TGA a new electrowinning plant for 44,000 tpy Al will be built with cells for prebaked anodes and the most effective dry gas cleaning will be applied. Daily emission of fluorine will thus be reduced to 120 kg.

With old Soderberg cells mainly the improvement of working conditions must be achieved (not only because of fluorine) which demands greater effectiveness of the collecting system. TGA plans the complete reconstruction of the rest 184 electrolytic cells which should enable a 80 to 90 % collection of gases and 95 % cleaning effect for gases.

The total fluorine emission will thus be reduced to about 500 kg/day which represents a great improvement in the environmental protection compared with the present emission of 2000 kg F/day.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе электролиза алюминия, что касается загрязнения окружающей среды обнаружено, что при выработке проектов для новых заводов или при реконструкции (усовершенствовании) существующих сооружений для собирания и для очистки газов, надо считаться с определенными характеристиками самого электролиза. Вследствие этого надо соблюдать следующее:

- локализацию завода;
- чувствительность окружающей среды;
- метеорологические и микроклиматические условия;
- принятая технология;
- производственная мощность завода;
- конструкция здания.

При проектировании сооружения собирания и очистки газов надо удовлетворить следующие условия:

- защита людей на рабочих местах;
- защита окружающей среды на более широком пространстве со всеми возникшими там элементами.

При этом надо принять во внимание нормы МАК по которым количество вредных газов на рабочем месте не должно превышать:

2,5 ппм для HF
50 ппм для CO и
4 ппм для SO ₂

Нормы на пыль и на смолистые испарения, а также на менее вредные газы не согласованы с условиями электролиза в нашей промышленности алюминия. Упомянутые нормы можно получить только при применении технологии с предварительно спекаемыми анодами, что позволяет полное закрытие печи и очистку газов сухим способом. Вследствие этого в нашем заводе в Кидричеве новая установка для электролиза алюминия емкости 44,000 т Al в год будет снабжена с такими электролитическими ячейками и с самым эффективным устройством очистки газов сухим способом. Суточная эмиссия фтора в окружающую среду уменьшится тогда на 120 кг F в день.

При электролизерах с ячейками по Седербергу надо стремиться только на улучшение условий работы (не только из-за фтора), что представляет увеличение эффективности аккумуляции газов. В заводе планирована реконструкция всех оставшихся 184 ячеек электролизера, чтобы дать возможность отведения 80—90 % газов и 95 %-ный эффект очистки газов от пыли. Совокупная эмиссия компонент фтора уменьшится таким образом прибл. на 500 кг в сутки. При сравнении с теперешней эмиссией, которая составляет 2000 кг фтора в сутки это будет очевидный успех в смысле охраны окружающей среды.