

УДК 669.054.8

А.Г. Кириченко, ассистент

Ю.П. Насекан, профессор, к.т.н.

Н.Ф. Колесник, профессор, д.т.н.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РАСПАДА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КРАСНОМ ШЛАМЕ ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ФЕРРОСПЛАВНОМ ГАЗЕ

Запорожская государственная инженерная академия

Досліджено процес утилізації червоного шламу шляхом науглецювання його залізистих компонентів газами ферросплавних печей, що містять СО. Встановлено, що червоний шлам глиноземного виробництва та газу ферросплавних печей, що відходять, після відповідної підготовки цілком придатні для проведення реакції розпаду монооксиду вуглецю. Визначено, що сірководень чинить отруйну дію на каталітичні здібності оксидів заліза як каталізаторів реакції термокatalітичного розпаду СО. Розкрито механізм впливу гідроалюмосилікатів натрію, що входять до складу червоного шламу на ступінь очищення ферросплавного газу від сірковмісних сполук. Показано, що очищення ферросплавного газу дозволяє підвищити вміст вуглецю в кінцевому продукті у 5...10 разів.

Исследован процесс утилизации красного шлама путем науглероживания его железистых компонентов СО-содержащими газами ферросплавных печей. Установлено, что красный шлам глиноземного производства и отходящие газы ферро-сплавных печей после соответствующей подготовки вполне пригодны для проведения реакции распада монооксида углерода. Выявлено, что сероводород оказывает отравляющее действие на каталитические способности оксидов железа как катализаторов реакции термокatalітического распада СО. Раскрыт механизм влияния гидроалюмосиликатов натрия, входящих в состав красного шлама, на степень очистки ферросплавного газа от серосодержащих соединений. Показано, что очистка ферросплавного газа позволяет повысить содержание углерода в конечном продукте в 5...10 раз.

Введение. Одной из наиболее острых проблем ресурсосбережения в металлургии алюминия является утилизация шламов. При производстве глинозема из бокситовой руды образуется большое количество отходов в виде так называемого красного шлама (КШ). Только в Украине ежегодно на шламохранилища поступает не менее 1,7 млн. т КШ. Ежегодные промышленные шламовые отходы глиноземных предприятий требуют значительных площадей под отвалы. В то же время железосодержащие шламы глиноземного производства являются весьма ценным вторичным ресурсом: содержание железа в них достигает 35...55 %, алюминия – 10...20 %.

Несмотря на большое количество публикаций относительно возможности утилизации КШ, крупномасштабной технологии, способной вовлечь в переработку огромные количества накопленного на данный момент шлама, пока нет.

Учитывая химический состав КШ, нами предложен метод его комплексной утилизации, основанный на высокой каталитической активности

железосодержащих компонентов шлама при проведении реакции термокаталитического распада моно-оксида углерода (CO).

© Кириченко А.Г., Насекан Ю.П., Колесник Н.Ф., 2012

Результатом термокаталитического распада (ТКР) монооксида углерода на металлах группы железа является получение металлоуглеродных материалов широкого спектра применения. Это сложный гетерогенный процесс, на скорость которого оказывают влияние температура, природа и состояние поверхности исходного катали-заторообразующего материала, а также состав газовой фазы [1].

Анализ практических данных и достижений. Основными проблемами утилизации КШ, ограничивающими возможность крупномасштабного применения, является его высокая влажность, требующая затрат на обезвоживание, наличие щелочей, которые являются нежелательными примесями в процессах черной металлургии, и мелкодисперсный гранулометрический состав шлама.

С другой стороны, процесс ТКР CO наталкивается на ряд технических трудностей, связанных с потребностью получения данного газа в значительных количествах. Известны различные способы получения CO , в частности, разложением муравьиной кислоты, газификацией малосернистых коксов кислородом или углекислотой [2], однако все они экономически не рациональны.

Рациональным технологическим решением может быть применение колошни-ковых газов ферросплавного производства, выбросы которых по всем ферросплавным заводам Украины достигают 2 млрд. м³/год. Основная масса этих газов на сегодняшний день сжигается на свечах, что нельзя признать решением проблемы их утилизации: кроме потери ценного сырья, в воздушный бассейн сбрасывается значительное количество токсичных веществ и потребляется огромное количество атмосферного кислорода.

По схеме, предлагаемой для получения металлоуглеродных композиций с использованием ферросплавных газов (ФГ) [3], предусматривалась обязательная операция их глубокой доочистки от микропримесей, так как, помимо основных компонентов (CO , CO_2 , H_2 и CH_4), в газах присутствуют и микропримеси, представленные соединениями серы, фосфора, мышьяка, а также синильной кислотой. Первая попытка использовать колошниковый газ для указанной цели была предпринята сотрудниками УкрНИИспецстали в 1971-1972 гг. [4]. Скорость процесса в опытах оказалась столь низкой, что поставило под сомнение целесообразность дальнейших исследований в данном направлении.

Формулировка цели. Целью настоящего исследования являлось изучение процесса утилизации КШ путем их науглероживания в закрытых ферросплавных печах и влияния состава ФГ на процесс распада монооксида углерода.

Методика исследований. В экспериментах использовали гравиметрическую установку для исследования кинетики взаимодействия оксидов металлов с углерод-содержащим газом [5]. В качестве катализаторообразующего материала применяли красный шлам глиноземного производства ОАО «Запорожский алюминиевый комбинат» («ЗалК»), который отбирали в виде суспензии с отношением Ж : Т = 3 : 1 в отделении сгущения.

Для подготовки красного шлама к опытам проводили магнитную сепарацию суспензии, осуществляли фильтрование с последующим обезвоживанием на вакуумном фильтре, затем осадок подвергали сушке на воздухе при температуре 110 °С до остаточного содержания влаги не более 20 %. Для проведения

экспериментов отбирали песчаные фракции красного шлама (50...100 мкм), содержащие более 70 % Fe_2O_3 .

В качестве реакционного газа использовали отходящий газ рудовосстановительной печи ОАО «Запорожский ферросплавный завод» («ЗФЗ») следующего состава, % об.: CO - 85,4; CO_2 - 3,6; H_2S - 0,3; H_2 - 4,0; N_2 - 6,3; SO_2 - 0,017; O_2 - 0,33. Относительная влажность газа – 68 %; содержание микропримесей, мг/м³: NH_3 - 0,3; CS_2 - 0,73; H_2S - 4,63; HCN - 30,43.

Также в опытах применяли железную губку, химический состав которой. % мас.: 86...90 Fe ; 0,1...0,18 C ; 0,1...0,7 SiO_2 ; 0,2...0,25 MnO ; 0,01...0,015 S и 0,015 P .

Результаты и обсуждение. Важность и необходимость доочистки газа подтверждается результатами специальных опытов, проведенных на неочищенном колошниковом газе цеха № 4 ОАО «ЗФЗ», выплавляющего ферросилиций марки ФС-45 (табл. 1).

Таблица 1 – Состав продуктов взаимодействия железной губки и КШ с неочищенным ферросплавным газом

Номер опыта	Тип катализатора	Время обработки, ч	Содержание компонентов, % мас.						
			$C_{общ}$	$Fe_{общ}$	$S_{общ}$	Mn	P	Si	Всего
1	Железная губка	5,0	6,52	71,42	20,96	0,34	0,021	0,19	99,45
2	Железная губка	6,0	7,36	71,23	20,78	0,31	0,019	0,18	99,88
3	КШ	4,5	10,04	77,60	4,20	0,04	0,009	6,10	97,99
4	КШ	6,0	12,20	74,28	5,40	0,04	0,014	7,40	99,33

Газ продували через обогреваемую электропечью кварцевую трубу, в изотермической зоне которой (при температуре 500 °С) находились образцы катализаторов (сухого осадка красного шлама и железной губки) массой 10⁻² кг. Из табл. 1 следует, что обработка железной губки неочищенным газом приводит к сильному ее насыщению серой при незначительном выделении свободного углерода, а продукт обработки КШ менее подвержен влиянию серы.

Как показывают данные рентгеноструктурного анализа полученных образцов, основная часть углерода находится в связанном состоянии (в основном в виде карбидов Fe_3C и небольшого количества Fe_2C). Поэтому можно предварительно предположить, что на стадии формирования карбидных фаз железа сера не столь интенсивно накапливается в конечном продукте, так как способствует замедлению реакции отложения сажистого углерода на поверхности железного катализатора.

Действительно, в процессе ТКР CO на металлах подгруппы железа происходит формирование и разложение метастабильных карбидов. Небольшое количество H_2S в науглероживающей атмосфере приводит к адсорбции серы на поверхности, которая замедляет скорость диффузии углерода и подавляет начало отложения его в свободном виде. Степень замедления осаждения углерода зависит от температуры, активности углерода в CO -атмосфере и содержания H_2S . Чем выше активность углерода, тем большая концентрация H_2S требуется для подавления свободного углеродообразования.

Сера принадлежит к поверхностно-активным элементам типа P , Se и Te , которые имеют склонность к адсорбции. Скорость поверхностной реакции зависит от адсорбции серы. Карбидирование продолжается даже в присутствии монослоя серы, так как имеющиеся вакансии серы способствуют перемещению углерода.

Однако монослой является препятствием для эффективного отложения графита. Сера также имеет склонность к адсорбции на поверхностях цементита и замедлению начала распада карбидов. Такой тормозящий эффект серы вызван замедлением диффузии углерода и что более важно, подавлением отложения графита.

Однако подавление выделения свободного углерода добавками серы приводит к увеличению содержания серы в конечном продукте, что оказывает нежелательное влияние на возможность дальнейшего эффективного использования металлоуглеродного материала как ценного сырьевого материала. Даже незначительное количество серы в конечном продукте является крайне нежелательным, что вызывает необходимость определения предельно допустимой концентрации серы в рабочем газе, которая при условии неперехода ее в конечный продукт будет успешно подавлять формирование свободного углерода. Рассмотренные выше результаты опыта с неочищенным ферросплавным газом справедливы для железной губки.

На результаты опытов с КШ оказывает влияние химический состав шлама, в частности наличие гидроалюмосиликатов натрия (ГАСН). В ГАСН содержится до 85 % всей щелочи красного шлама. Его основой является натриевый пермутит (цеолит) ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Для шлама ОАО «ЗАЛК» характерна переходная форма нозеан-канкринит. Химический состав нозеана, % масс.: 22...23 Na_2O ; 29...30 Al_2O_3 ; 28...36 SiO_2 ; 10...15 H_2O ; канкринита, % масс.: 23...24 Na_2O ; 30...31 Al_2O_3 ; 3...4 CO_2 ; 6...8 H_2O ; 1...5 SO_3 [6].

ГАСН состоит из структурного каркаса с пустотами и обладает молекулярно-ситовыми и ионообменными свойствами, а значит, способен впитывать различные вредные вещества. В зависимости от степени обезвоживания шлама ГАСН представляет собой микропористую кристаллическую «губку», объем пор в которой составляет до 50 % объема его каркаса. Такая «губка» является высокоактивным адсорбентом. ГАСН отличается высокой адсорбционной емкостью даже в случае очень малых концентраций сернистых соединений в газах, что позволяет осуществлять их глубокую очистку. Однако следует учитывать, что из-за мелкодисперсной структуры (размер от долей микрометра до 2...3 мкм) ГАСН придает шламам низкую фильтруемость.

Таким образом, ГАСН является активным поглотителем серосодержащих соединений и в зависимости от его содержания в красном шламе можно прогнозировать степень перехода серы в конечный продукт. При этом соединения серы не выделяются на поверхности катализатора, а выводятся из газовой фазы реакции в кристаллическую решетку ГАСН. В случае использования неочищенного ФГ с КШ, содержащим 2,9 % Na_2O (основной компонент ГАСН), удалось достичь снижения содержания серы в конечном науглероженном продукте в 5...10 раз по сравнению с железной губкой.

Таблица 2 – Результаты опыта по науглероживанию многослойного столба КШ неочищенным колошниковым газом ОАО «ЗФЗ»

Слой КШ	Масса образца, г		Химический анализ, % мас.	
	до опыта	после опыта	$S_{общ}$	$S_{общ}$
1	3,1400	3,2251	2,00	1,864
2	3,0311	3,1459	3,65	0,093
3	3,0294	4,0038	11,12	0,011
4	3,0525	4,0950	23,28	0,006
5	3,0231	3,4800	23,91	0,016
6	3,0100	3,1130	2,60	0,014

7	3,0579	3,1015	2,07	0,014
8	3,0042	3,1562	1,29	0,018
9	3,0024	2,9727	1,16	0,016
10	3,0188	3,0710	1,21	0,016
11	3,0125	3,0304	1,45	0,014
12	3,1028	3,1645	1,58	0,017
13	3,0230	3,0388	1,83	0,017
14	3,0035	3,0859	2,60	0,011
15	3,0717	2,9878	3,00	0,016

Примечание: нумерация слоев выполнена по ходу движения газа

С другой стороны, повышенная сероустойчивость красного шлама объясняется наличием в его составе оксидов металлов, способных при рабочих температурах процесса науглероживания катализаторов (500...600 °С) образовывать сульфиды с термодинамической прочностью, превышающей прочность сульфида железа: CaO – 466,3 кДж/моль, Na_2O – 327,1 кДж/моль, ZnO – 243,7 кДж/моль, MnO – 228,6 кДж/моль. Протекторное действие добавок связано с их высоким сродством к сере, превышающим сродство к ней у металлов-катализаторов реакции CO . Поглощение сернистых соединений добавками предохраняет активную фазу катализатора от отравления и сохраняет ее работоспособность даже при весьма высоких содержаниях каталитического яда.

Для подтверждения высокой серопоглощительной способности КШ был проведен эксперимент, результаты которого представлены в табл. 2.

В кварцевую трубку диаметром 16 мм помещали пятнадцать слоев КШ крупностью 0,2...0,4 мм, слои отделяли друг от друга медной сеточкой. Опыты проводили при температуре 500 °С и расходе газа 250 см³/мин, время продувки газа через реактор составляло 320 мин.

Из приведенных данных следует, что интенсивное поглощение серы шламом завершается в начале реактора и сразу же резко возрастает скорость науглероживания, максимум которой отвечает пятому слою шлама в реакторе. Содержание серы в конечном продукте в слоях выше третьего остается постоянным на уровне исходного содержания ее в шламе, что свидетельствует о полном поглощении сернистых компонентов в первых трех слоях.

Наличие максимума на кривой содержания углерода обусловлено увеличением скорости распада CO по мере уменьшения концентрации сернистых компонентов в газе, с одной стороны, а, с другой стороны, уменьшением содержания CO в газе после фильтрации его через первые пять слоев. В конце реактора содержание углерода несколько возрастает, что, очевидно, связано с неравномерностью распределения температуры по его длине. Следует отметить, что в конце опыта сопротивление реактора возрастает из-за образования сажевой пробки в слоях 2-5, в связи с чем расход газа постепенно снизился до 50 см³/мин.

Проанализировав фазовый состав компонентов в каждом слое, можно выделить три основные зоны:

– 1-2 слой - максимальное содержание серы (до 25 %), небольшое содержание углерода – в основном карбидного (до 8 %), содержание $Fe_{общ}$ – до 75 %;

– 3-4 слой - карбидные фазы (Fe_3C , Fe_5C_2), значительное уменьшение содержания серы, оксиды железа (Fe_3O_4 , FeO), железо ($\alpha-Fe$), а также выделение свободного углерода (кристаллического в форме графита);

– 5-15 слой - увеличение содержания свободного углерода, уменьшение содержания карбидных фаз, практически полное отсутствие серы.

Аналогичный опыт проводили при меньшем числе слоев (семь) в реакторе с диаметром 35 мм. В этом опыте расход газа в течение всей изотермической выдержки (5 ч) оставался постоянным на уровне 250 см³/мин. Результатами данного опыта были подтверждены описанные выше закономерности процесса.

Следует отметить, что в случае использования отходящих газов ферросплавных печей, выплавляющих марганцевые сплавы и отличающихся пониженным содержанием микропримесей, скорость науглероживания катализатора оказалась бы выше.

Однако даже незначительные количества серы в конечном продукте являются крайне нежелательной примесью, что вызывает необходимость определения предельно допустимой концентрации серы в рабочем газе, которая при условии неперехода ее в конечный продукт будет успешно подавлять свободное графитообразование.

Следующим этапом исследований являлось изучение влияния состава очищенного газа на науглероживание катализаторов. Опыты проводили в аналогичных сопоставимых условиях. В кварцевую трубку загружали пять слоев шлама, разделенных медной сеткой. В течение 8...9 ч получали сажеподобный рыхлый продукт черного цвета с содержанием углерода 5...50 % (рис. 1).

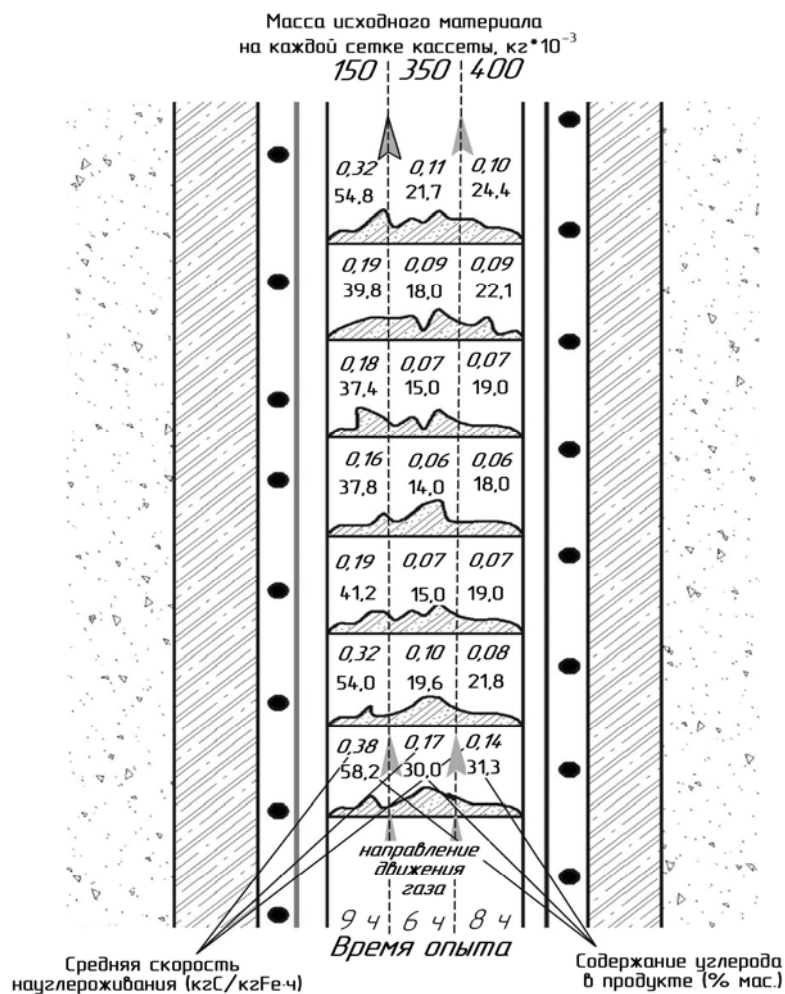


Рисунок 1 – Результаты опытов по науглероживанию сухого осадка красного шлама очищенным колошниковым газом при 550 °С

Этот продукт представляет собой смесь карбидов железа, железоуглеродных соединений различного состава и углерода. Анализ результатов показывает, что состав полученных продуктов определяется, главным образом, временем обработки катализатора газом и массой катализатора в реакторе. По мере уменьшения массы исходного катализаторообразующего материала в реакторе и увеличения времени обработки закономерно увеличивается и степень науглероживания.

Фазовый состав продуктов в значительной мере определяется временем обработки. В продуктах взаимодействия ферросплавного газа с оксидами железа рентгеноструктурным анализом обнаружены карбиды (Fe_3C , Fe_5C_2), оксиды (Fe_3O_4 , FeO), углерод (кристаллический в форме графита с различной степенью трехмерной упорядоченности), а также железо ($\alpha-Fe$). При низких степенях науглероживания основными составляющими продуктов взаимодействия являются цементит и оксиды железа при незначительном содержании графита. С увеличением содержания углерода интенсивность линий цементита и оксидов на дифрактограммах уменьшается, а графита – возрастает. В некоторых образцах идентифицируется только фаза графита.

Повышенная активность катализаторообразующего материала обусловлена, по-видимому, промотирующим действием оксидов кальция, натрия, хрома, титана и ванадия, содержащихся в красном шламе.

Эти данные представляют собой значительный интерес, так как открывают возможность использования для реакции распада CO бросовых отходов «большой» металлургии (красных шламов глиноземного производства и отходящих газов ферросплавного производства).

Выводы

1. Красный шлак глиноземного производства и отходящие газы ферросплавных печей после соответствующей подготовки вполне пригодны для проведения реакции распада монооксида углерода.

2. Наличие сероводорода оказывает отравляющее действие на каталитические способности оксидов железа как катализатора реакции ТКР CO .

3. ГАСН, входящие в состав КШ, благодаря своей каркасной структуре, способны выступать в качестве газопоглотительных адсорбентов и в значительной степени гарантировать очистку ферросплавного газа от серосодержащих соединений.

4. Использование в качестве катализаторов красного шлама, кроме увеличения активности, придает катализаторам и сероустойчивость, так как красный шлак содержит оксиды сульфидообразующих металлов в высокоактивной форме.

5. Очистка ферросплавного газа позволяет повысить содержание углерода в конечном продукте в 5...10 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетические закономерности диспропорционирования CO в присутствии водорода / И. И. Амосенок, А. Я. Ходос, Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 3. – С. 4-6.
2. Бондаренко, Б. И. Потенциал и работоспособность сложных газовых систем по выделению и поглощению свободного углерода / Б. И. Бондаренко, В. К. Безуглый, Н. П. Курганский // Каталитическая конверсия углеводородов. – К : Наукова думка, 1980. – С. 53-59.

3. Колесник, Н. Ф. Получение дисперсных металлоуглеродных композиций с использованием колошниковых газов закрытых ферросплавных печей / Н. Ф. Колесник, Л. П. Соркин, О. В. Прилуцкий // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 5. – С. 39-41.
4. Восстановление железорудного концентрата и железной окалины ферросплавным газом в кипящем слое / А. А. Чайченко, П. Г. Фоменко, В. А. Кравченко, А. А. Серебренников // Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. – М. : Наука, 1972. – С. 83-86.
5. Острик, П. Н. Экспериментальное исследование и методика расшифровки гетерогенного восстановительного процесса в системе Fe-C-O-H / П. Н. Острик, Н. Ф. Колесник // Новые методы исследований процессов восстановления металлов. – М. : Наука, 1974. – С. 20-23.
6. Корнеев, В. И. Красные шламы – свойства, складирование, применение / В. И. Корнеев, А. Г. Сусс, А. И. Цеховой. – М. : Металлургия, 1991. – 144 с. – Библиогр. : с. 142-144. – ISBN 5-229-00733-8.

Стаття надійшла до редакції 16.11.2011 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков