

УДК 669.054.8

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРАСНОГО ШЛАМА В РЕАКЦИИ РАСПАДА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

А. Г. Кириченко

Ассистент*

Контактный тел.: 050-484-33-73, (061) 223-82-50

E-mail: alkir@ukr.net

Н. Ф. Колесник

Доктор технических наук, академик Академии
Инженерных Наук Украины, профессор*

Контактный тел.: (061) 223-82-50

*Кафедра «Металлургия черных металлов»
Запорожская государственная инженерная академия
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

Досліджено процес науглероживання заліза СО-вмісними газами з застосуванням як катализаторутворюючих компонентів червоного шламу. Визначена каталітична активність червоного шламу в реакції розпаду СО. Встановлено вплив добавок червоного шламу до залізородних матеріалів з метою підвищення їх відновлюваності і науглероживання.

Ключові слова: науглероживання, червоний шлам, монооксид вуглецю.

Исследован процесс науглероживания железа СО-содержащими газами с применением в качестве катализаторов красных шламов. Определена каталитическая активность красного шлама в реакции распада СО. Установлено влияние добавок красного шлама к железородным материалам с целью повышения их восстановимости и науглероживания.

Ключевые слова: науглероживание, красный шлам, монооксид углерода.

The process of iron carburization using CO-containing gas as a catalyst red mud is investigated. Determined the catalytic activity of red mud in the decomposition reaction of CO. The effect of red mud addition to iron ore materials to improve their recoverability and carburization.

Keywords: carburization, red mud, carbon monoxide.

Введение

Известно, что красный шлам (КШ), имея в своем составе до 55 % Fe₂O₃, проявляет достаточно неплохие каталитические свойства в отношении реакции распада монооксида углерода, что дает возможность использовать его в качестве катализатора этой сложной по механизму протекания реакции с утилизацией значительных количеств шлама.

Реакция термокаталитического распада (ТКР) СО позволяет получать перспективные материалы, несущие в своем составе одновременно железо и углерод в различных пропорциях, с возможностью широкого применения.

Источником СО-содержащих газов могут выступать отходящие газы закрытых ферросплавных печей (СО до 85 %), однако их использование требует дополнительной очистки от каталитических ядов.

Анализ практических данных и публикаций

В работах [1, 2] были проведены исследования использования сухого осадка красного шлама для получения сажистого железа и металлоуглеродных композиций.

Красный шлам как катализаторобразующий материал показал весьма удовлетворительные результаты, как по выходу конечного продукта, так и по скорости протекания процесса.

Формулировка цели

Целью настоящего исследования являлось установление каталитической активности красного шлама в отношении реакции ТКР СО с разработкой предложений по технологии утилизации красного шлама.

Методика исследований

Проверка работоспособности предложенной технологической схемы получения металлоуглеродных материалов с использованием красного шлама и ферросплавных газов (ФГ) проводилась на опытной установке, принципиальная схема которой показана на рис. 1.

Перед опытом на медные решетки помещается взвешенное количество исходного катализатора, решетки собираются в кассету, вся кассета помещается в реактор, а реактор закрывается крышкой и уплотняется. Далее все газовые коммуникации продуваются инертным газом (азот из баллона), после чего в систему подается колошниковый газ. После заполнения установки рабочим газом включают насос, обеспечивающий циркуляцию газа в контуре. С помощью крана устанавливают скорость подпитки контура свежим газом на уровне 0,03–0,06 л/с, а вывод части отработанного газа из контура осуществляется краном.

Одновременно с промывкой установки азотом и заполнением ее рабочим газом включается нагрев печи и температура реактора доводится до заданной. Состав ФГ контролировали с помощью оптико-акустического

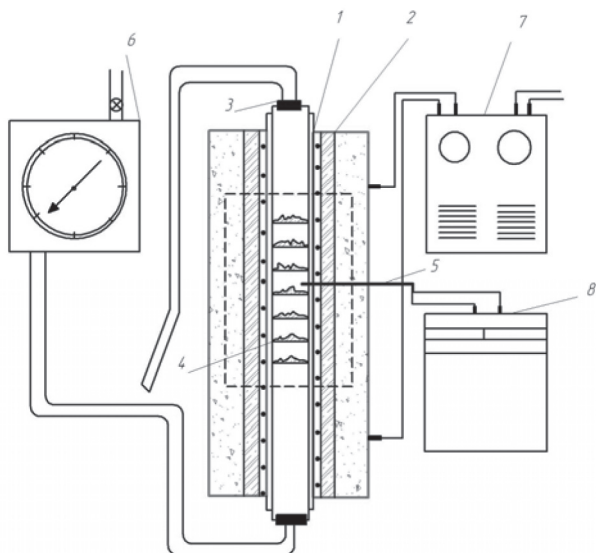


Рис. 1. Схема установки для науглероживания железосодержащих материалов: 1 — трубчатый реактор; 2 — печь сопротивления; 3 — пробка для отвода газа; 4 — медные решетки со слоем катализатора; 5 — термопара; 6 — расходомер; 7 — автотрансформатор; 8 — потенциометр

газоанализатора. После заданной выдержки катализатора в условиях опыта отключают питание печи, а кассету с науглероженным катализатором без разгерметизации реактора перемещают в холодильник, где она быстро охлаждается. Когда температура кассеты снижается до 30–40 °С, реактор продувается углекислотой и кассеты с металлоуглеродным материалом извлекали.

В опытах использовали сухой осадок красного шлама глиноземного производства ОАО «ЗЛК», % мас.: Fe₂O₃ — 53,20; SiO₂ — 7,03; MnO — 1,35; CaO — 8,30; MgO — 2,56; Al₂O₃ — 20,34; Cr₂O₃ — 6,47; V₂O₅ — 1,51; крупностью менее 50 мкм. В качестве реакционного газа применяли очищенный отходящий газ печи № 7 первого цеха ОАО «ЗФЗ». Газ имел следующий состав (% об.): CO — 82,4; CO₂ — 3,4; H₂ — 4,2; CH₄ — 1,2; O₂ — 0,4; SO₂ — 1,2 · 10⁻⁶ кг/м³; H₂S — 4,8 · 10⁻⁶ кг/м³.

Опыты проводили при следующих условиях: температура в реакторе — 550 °С; скорость циркуляции газа в контуре — 0,6 л/с; скорость подпитки свежим газом — 0,05 л/с.

Результаты и обсуждение

Характерной особенностью всех опытов является сильно выраженная неравномерность содержания углерода по слоям кассеты — самое высокое его содержание наблюдается в первом и последнем слоях кассеты, что, по-видимому, связано с особенностями динамики газового потока, омывающего слои катализатора в реакторе. По мере увеличения времени выдержки отмеченная неравномерность уменьшается.

На рис. 2 приведены результаты опытов по науглероживанию осадка красного шлама при загрузке каждого слоя реактора по 0,15 кг КШ. За 8–9 часов получали сажеподобный рыхлый продукт черного цвета с содержанием углерода 40–60 %. Анализ результатов показывает,

что состав полученных продуктов определяется, главным образом, временем обработки катализатора газом и массой катализатора в реакторе. По мере уменьшения массы исходного катализаторобразующего материала в реакторе и увеличения времени обработки закономерно увеличивается и степень науглероживания.

Фазовый состав продуктов определяется временем обработки. В продуктах взаимодействия колошникового газа с оксидами железа рентгеноструктурным анализом обнаружены: карбиды (Fe₃C, Fe₅C₂), оксиды (Fe₃O₄, FeO) железа, углерод (кристаллический в форме графита и аморфный), а также α-Fe.

При низких степенях науглероживания основными составляющими продуктов взаимодействия являются карбиды, оксиды железа и незначительное количество свободного углерода. По мере увеличения объема углерода интенсивность линий карбидов и оксидов на дифрактограммах уменьшается, графита растет.

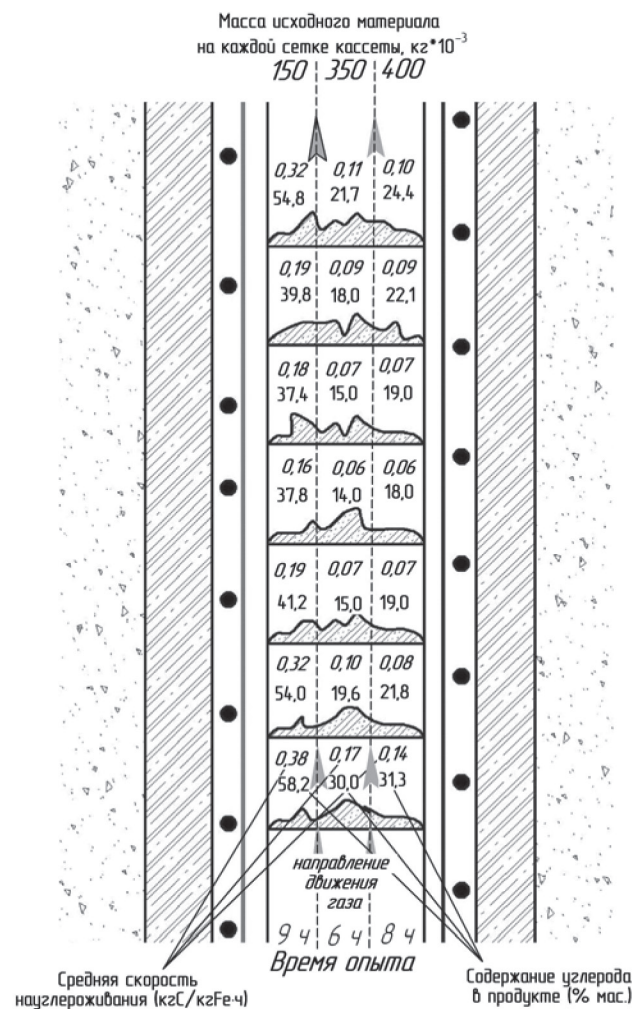


Рис. 2. Результаты опытов по науглероживанию сухого осадка красного шлама очищенного колошниковым газом при 550 °С

Красный шлам, имея в своем богатом химическом составе, большое количество разнообразных соединений не в полной мере используется с учетом преимуществ всех входящих в него компонентов. Во второй серии опытов представляло интерес влияние добавок красного шлама к железосодержащим материалам с целью повышения их

каталитических свойств при восстановлении и науглероживании из газовой фазы.

На установке (рис. 1) исследованы пять специально приготовленных катализаторов. Для приготовления этих катализаторов использовали следующие материалы:

1. Оленегорский суперконцентрат (ОСК), % мас.: $Fe_{\text{общ}} - 71,39$; $Fe_{\text{мет}} - 0,28$; $Fe^{2+} - 22,70$; $P - 0,002$; сера — $0,030$; $SiO_2 - 0,13$; $MnO - 0,09$; $CaO - \text{следы}$; $MgO - 0,22$; $Al_2O_3 - 0,32$.

2. Концентрат ЦГОКа Криворожского месторождения, % мас.: $66\% Fe_{\text{общ}}$, $8,1\% SiO_2$, $0,32\% CaO$; крупностью менее $100 \mu\text{м}$.

3. Гематитовая руда Белозерского месторождения, % мас.: $58,0\% Fe_{\text{общ}}$; $14,8\% SiO_2$; $0,62\% Al_2O_3$; крупностью менее $100 \mu\text{м}$.

4. Хлорид железа $FeCl_3$ (ГОСТ 41-47-65).

Выбор указанных реагентов не случаен. Все указанные руды и концентраты наиболее часто применяются в отечественной металлургии в качестве железорудного сырья.

Катализаторы измельчали и смешивали заранее взвешенные количества железорудного материала и красного шлама на шнековом смесителе до полного усреднения. Полученную смесь увлажняли раствором хлорида и окатывали на тарельчатом грануляторе в окатыши диаметром $(10-25) \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Опыты по науглероживанию катализаторов смешанного типа проводили при следующих условиях: температура — $550 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость циркулирующего газа — $0,67 \text{ л/с}$; вес катализатора в реакторе — $0,2 \text{ кг}$; время выдержки — 15 ч .

Состав катализаторов, их абсолютная и относительная активность приведены в табл. 1.

Таблица 1

Абсолютная и относительная активность катализаторов с добавками красного шлама

№	Состав катализатор-образующей смеси	Содержание компонентов, % мас.	Активность катализатора, $\text{кгC/кгFe} \cdot \text{ч}$	Повышение активности, %
1	ОСК	100	0,32	—
2	Концентрат ЦГОК	94	0,37	16
	Красный шлам	4		
	Хлорид железа	2		
3	Белозерская руда	92	0,41	28
	Красный шлам	7		
	Хлорид железа	1		
4	Белозерская руда	88	0,43	34
	Красный шлам	11,5		
	Хлорид железа	0,5		
5	ОСК	85	0,44	38
	Красный шлам	14,5		
	Хлорид железа	0,5		
6	Белозерская руда	85,8	0,4	25
	Красный шлам	14		
	Хлорид железа	0,2		

Абсолютная активность катализатора выражена величиной средней скорости науглероживания катализатора (кгC/ч) в расчете на каждый килограмм железа в катализаторе. В последней колонке приведена относительная активность, рассчитанная из соотношения абсолютных активностей катализаторов смешанного типа последней серии опытов и ОСК ($0,32 \text{ кгC/кгFe} \cdot \text{ч}$).

Из таблицы следует, что по сравнению с ОСК испытанные катализаторы имеют на $16-38\%$ более высокую активность. Повышение активности катализатора обусловлено, по-видимому, как промотирующим действием содержания в красном шламе оксидов кальция, натрия, хрома, титана и ванадия, так и активирующим действием хлоридов, присутствие которых обеспечивает появление при нагреве катализаторов хлорсодержащих соединений.

Следует отметить, что введение в состав катализаторов красного шлама кроме увеличения активности должно придавать катализаторам и сероустойчивость, так как красный шлам содержит оксиды сульфидообразующих металлов в высокоактивной форме.

Проведенный эксперимент позволяет прогнозировать возможность положительного использования красного шлама в качестве добавки к железосодержащим материалам при агломерации с целью повышения восстановимости и науглероживания получаемого агломерата. Учитывая высокое содержание ценнейших химических элементов, входящих в состав красного шлама, возможно, рассмотреть вопрос перевода их в агломерат с целью выплавки ценнейших легированных чугунов.

Выводы

1. Красный шлам глиноземного производства проявляет высокие каталитические свойства в отношении реакции распада монооксида углерода.

2. Характерной особенностью всех опытов является сильно выраженная неравномерность содержания углерода по слоям кассеты, что связано с особенностями динамики газового потока, омывающего слои катализатора в реакторе.

3. Фазовый состав продуктов определяется временем обработки. При низких степенях науглероживания основными составляющими продуктов взаимодействия являются карбидные фазы, при высоких — углерод.

4. Повышение активности катализатора при добавке КШ обусловлено промотирующим действием, содержащихся в красном шламе оксидов кальция, натрия, хрома, титана и ванадия. Положительным также следует отметить активирующее действие хлоридов, присутствие которых обеспечивает появление при нагреве катализаторов хлорсодержащих соединений.

5. Введение в состав катализаторов красного шлама придает катализаторам сероустойчивость.

Литература

1. Колесник Н. Ф. Особенности процесса получения сажа с использованием колошниковых газов металлургических агрегатов [Текст] / Н. Ф. Колесник, Э. В. Приходько, Ю. С. Ахматов, А. М. Нестеренко, Э. К. Пирогова // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 1988. — № 2. — С. 8–11.

2. Колесник Н. Ф. Получение дисперсных металлоуглеродных композиций с использованием колошниковых газов закрытых ферросплавных печей [Текст] / Н. Ф. Колесник, Л. П. Соркин, О. В. Прилуцкий // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1990. – № 5. – С. 39–41.

Досліджено кінетику процесу адсорбції барвників активного алого 4Ж та аніонного червоного 8С природними дисперсними сорбентами. Виділено внутрішньодифузійну область протікання та визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.

Ключові слова: адсорбент, барвник, кінетика, внутрішня дифузія.

Исследована кинетика процесса адсорбции красителей алого 4Ж и анионного красного 8С природными сорбентами. Выделена внутреннедиффузионная область протекания процесса и определены эффективные коэффициенты внутренней диффузии.

Ключевые слова: адсорбент, краситель, кинетика, внутренняя диффузия.

The kinetics of adsorption process of dyes anionic 4G and red 8C natural dispersed sorbents. Highlighted internal diffusion region and the flow determined effective coefficients of internal diffusion.

Keywords: adsorbent, dye kinetics, internal diffusion.

УДК 504.064+628.316.12

ВНУТРІШНЬОДИФУЗІЙНА КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ БАРВНИКІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

І. М. Петрушка

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища

Національний університет «Львівська політехніка»

пл. Св. Юра 3/4, м. Львів, Україна, 79013

Контактний тел.: 067-671-28-25

E-mail: petim@mail.ru

1. Вступ

Використання природних дисперсних сорбентів для очищення стічних вод забруднених синтетичними барвниками в достатньо повній мірі обґрунтовано в багатьох наукових працях [1–3].

Як відомо, адсорбційні системи характеризуються різною формою ізотерм рівноваги. Для багатьох адсорбційних систем притаманна форма ізотерм, яка відповідає типу I (за Глівесом та інша). Характерною рисою цього типу адсорбційних ізотерм є те, що, розпочавши від певного значення концентрації в рідкому стані, концентрація рівноваги в твердій фазі досягає значення, яке можна вважати за практично встановлене (q_m).

Кінетику процесу адсорбції на природних дисперсних сорбентах можна розглядати на прикладі трьох стадій перебігу ізотерми рівноваги Ленгмюра, яка, мабуть найчастіше використовується для опису адсорбційних процесів.

Відомо [209], що ефективність процесу сорбції в статичних умовах значною мірою визначається режимом перемішування, а саме швидкістю та періодичністю. Проте у літературних джерелах дані щодо впливу режимів перемішування практично відсутні. Метою даного етапу дослідження є встановлення режиму перемішування сорбційних матеріалів в рідкому середовищі, що забезпечує максимальний ступінь очищення від барвників.

Для цього нами досліджено процес сорбції барвника аніонного червоного 8С та активного алого 4Ж природними дисперсними (палигорськитом, бентонітом та глауконітом) сорбентами в статичних умовах.

Гідродинамічний режим руху рідини поблизу частинки сорбенту значно впливає на перенесення розчиненої речовини з об'єму розчину до поверхні сорбенту. У випадку ламінарного режиму перемішування при зменшенні концентрації розчиненої речовини внаслідок адсорбції концентрація вирівнюється в напрямку градієнта з невеликою швидкістю. Збільшення швидкості потоку викликає більш інтенсивне перемішування всієї маси рідини (турбулентний режим). При цьому, якщо виникає градієнт концентрації, він миттєво зникає, і у всьому об'ємі концентрація розчиненої речовини залишається практично однаковою. На межі частинки сорбенту швидкість потоку зменшується за рахунок тертя рідини, що призводить до утворення приграничного в'язкого шару. При цьому розчинена речовина досягає поверхні сорбенту через приграничний шар за рахунок молекулярної дифузії. Товщина приграничного шару біля межі частинки сорбенту швидко зменшується зі збільшенням числа Рейнольдса [209], тобто інтенсифікація перемішування збільшує ефективність процесу сорбції лише у випадку зменшення товщини приграничного шару рідини.

2. Мета роботи

Дослідити внутрішньодифузійну кінетику адсорбції барвників активного алого 4Ж і аніонного червоного 8С на природних сорбентах та визначити ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.