

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАСНОГО ШЛАМА

Запорожская государственная инженерная академия

Досліджено вплив температури на умови процесу термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю та концентрації водню в реакційних сумішах на величину питомої поверхні каталізаторів на основі залізооксидних компонентів червоного шламу.

Исследовано влияние температуры на условия процесса термokatалитического распада монооксида углерода и концентрации водорода в реакционных смесях на величину удельной поверхности катализаторов на основе железооксидных компонентов красного шлама.

Influence of temperature investigational at the conditionss of thermocatalytic disintegration of monooxide of carbon process and concentration of hydrogen in reactionary mixtures on the size of specific surface of catalysts on the basis of ferrioxide components of red slim is researched.

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

Анализ практических данных и достижений. В зависимости от исходного катализаторобразующего материала, интенсивности и продолжительности науглероживания соотношение «углерод : металл» в получаемых металлоуглеродных материалах может колебаться от 95 : 5 до 20 : 80, а удельная поверхность от 20000 до 150000 м²/кг, что открывает широкую перспективу их промышленного использования как сорбентов общетехнического назначения.

Величина удельной поверхности получаемых металлоуглеродных материалов определяется, главным образом, суммарной величиной удельной поверхности морфологических форм, возникающих на поверхности катализатора, и непосредственно поверхности самого катализатора, причем доля морфологических форм (волокна, трубки, столбцы, чешуйки) является, чаще всего, преобладающей.

Природа исходного материала, который используют для реакции распада монооксида углерода, является одним из основных факторов, определяющих скорость и механизм протекания процесса, а также морфологию получаемого продукта. Опытами [2,3] подтверждена возможность использования красных шламов в качестве катализаторобразующих материалов реакции распада монооксида углерода. Содержание оксидов железа в красных шламах достигает 50...60 %, а объем их выбросов исчисляется сотнями тысяч тонн, поэтому они могут стать источником дешевого каталитического сырья.

Величина удельной поверхности красных шламов зависит от тонкости помола боксита, диспергирования частиц боксита при выщелачивании, размера образующихся фаз и сгущения.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является определение влияния температуры процесса термokatалитического распада монооксида углерода и концентрации водорода в реакционных $CO-H_2$ смесях на величину удельной поверхности синтезируемых металлоуглеродных материалов на основе красного шлама.

Методика проведения экспериментов. Экспериментальные данные получены на проточной термогравиметрической установке по методике, описанной в работе [4]. Удельную поверхность определяли методом тепловой десорбции азота [5]. Реакционные $CO-H_2$ смеси готовили смешением газов в потоке с последующим накоплением их в газгольдере.

Красный шлам в исходном состоянии находится в виде суспензии с соотношением «твердое : жидкое» на уровне 1 : 3. Для использования красного шлама в качестве сырья выполняли гидроциклонную сепарацию суспензии. Затем осуществляли фильтрацию отдельных фракций с последующим обезвоживанием на вакуумном фильтре, после чего их подвергали сушке на воздухе при температуре 130 °С до остаточного содержания влаги не более 20 %. В дальнейшем материал красных шламов измельчали во вращающейся мельнице с одновременным сбором различных мелкодисперсных фракций. После измельчения материал рассеивали и анализировали. Основная масса материала красных шламов имеет крупность менее 50 мкм. Для применения в качестве исходного катализаторобразующего материала использовали песчаные фракции красного шлама, обогащенные железосодержащими фазами (до 65 % Fe_2O_3) и обедненные алюмокремнистыми фазами. Полученный сухой осадок красного шлама удельной поверхностью 15000 m^2/kg выдерживали в изотермических условиях до достижения заданного соотношения «углерод : металл» = 50 : 50.

Результаты и обсуждение. Результаты исследований показывают, что удельная поверхность металлоуглеродных материалов на основе красного шлама возрастает в процессе термokatалитического распада монооксида углерода (рис. 1).

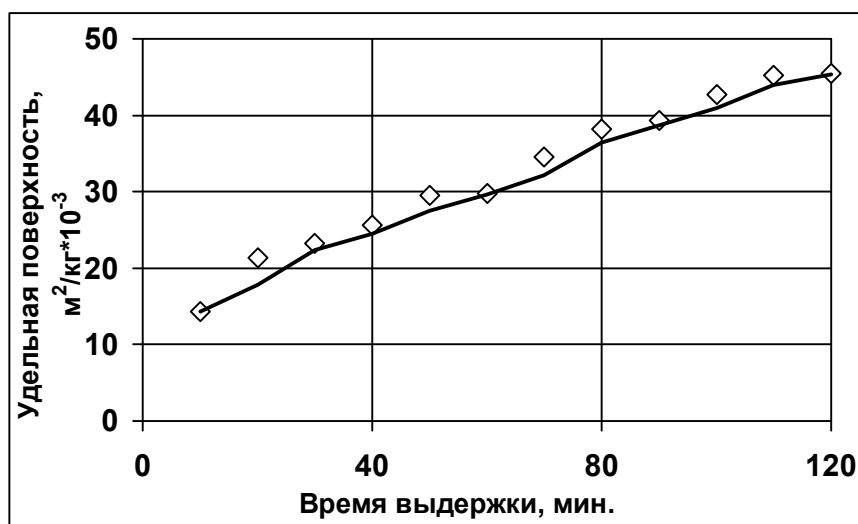


Рисунок 1 – Изменение удельной поверхности материала в процессе термokatалитического распада монооксида углерода при температуре 540 °С

Содержание водорода также играет немаловажную роль. Как видно из табл. 1, с увеличением содержания водорода удельная поверхность получаемого конечного продукта значительно возрастает по сравнению с током чистого монооксида углерода.

Установлено, что зависимость величины удельной поверхности материала от температуры процесса имеет экстремальный характер. При увеличении температуры выше 550...570 °С удельная поверхность всех образцов уменьшается. Повышение температуры от 500 до 625 °С при содержании водорода в газовой фазе, например 7,5 %, также приводит к снижению удельной поверхности материала от 87000 до 3700 м²/кг.

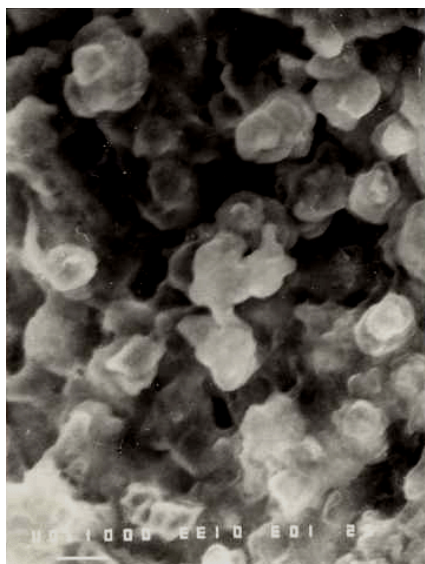
Таблица 1 - Влияние состава CO-H₂ смеси и температуры на удельную поверхность материалов, образующихся при термокаталитическом распаде монооксида углерода на образцах красного шлама

Содержание водорода, %, в смеси	Удельная поверхность, м ² /кг·10 ⁻³ , при температуре, °С									
	375	400	425	450	475	500	525	575	600	625
1,0	4,8	9,1	7,8	10,4	30,1	55,0	53,0	51,4	34,1	17,8
3,0	5,3	12,7	11,4	16,5	65,8	68,0	74,6	62,3	47,8	38,4
7,5	5,4	15,6	16,0	30,0	75,6	85,4	86,7	71,5	59,5	45

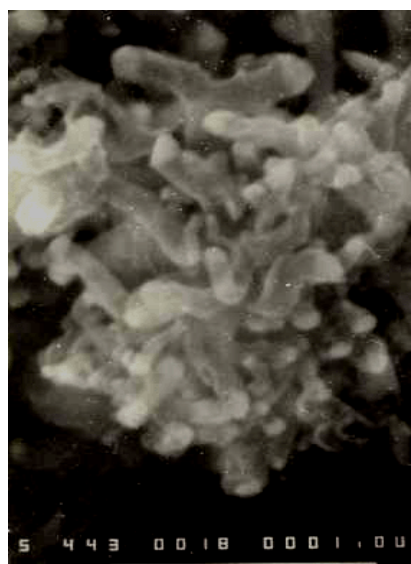
Исходя из того, что углерод в процессе термокаталитического распада монооксида углерода кристаллизуется в виде различных морфологических форм, можно предположить, что при повышении содержания водорода и приближении к оптимальной температуре науглероживания доля волоконной формы частиц возрастает. Действительно, результаты исследований полученных образцов методами электронной микроскопии свидетельствуют о том, что при более низких температурах вплоть до оптимальных диаметр частиц в 3...5 раз меньше, чем у частиц, полученных при повышенных температурах (рис. 2). Однако одним изменением соотношения морфологических форм в полученных образцах трудно объяснить столь высокие значения удельной поверхности науглероженных материалов. Так, расчеты показывают, что удельная поверхность непористых частиц диаметром 0,1 мкм и длиной 1,0 мкм должна составлять лишь 15 м²/г. Поэтому можно с уверенностью говорить о высокой внутренней пористости образцов. Учитывая, что образцы обладают магнитными свойствами, можно представить структуру микроволокон следующим образом – это «углеродная труба», внутренние стенки которой армированы фрагментами металла-катализатора, а вершина волокна закрыта «крышкой» из такого же фрагмента.

На рис. 3 приведена зависимость величины удельной поверхности от степени науглероживания образцов при оптимальной температуре, обеспечивающей максимальную скорость науглероживания материала.

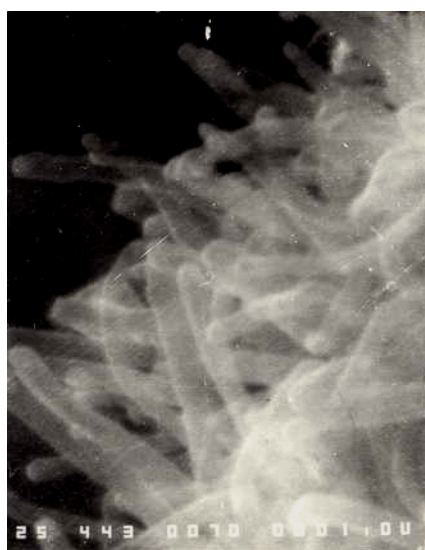
Установлено, что по мере увеличения степени науглероживания удельная поверхность материала сначала резко возрастает, а затем практически изменяется мало. Существенное увеличение удельной поверхности объясняется протеканием процесса восстановления оксида и затем уменьшением содержания металла в образце по мере науглероживания (удельная поверхность самого металла очень мала). Однако предел, до которого металл, по мере уменьшения размера его частиц, будет влиять на общую удельную поверхность остается неизвестным, поскольку это влияние, в первую очередь, связано с соотношением различных морфологических форм науглероженного материала, образующегося на его поверхности.



$T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 475\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 513\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 2 – Электронно-микроскопические исследования морфологических форм науглероженного катализатора (x 44000)

Таблица 2 – Зависимость величины удельной поверхности науглероженных образцов от соотношения углерод:металл в них при температуре 500 °С и содержании водорода в CO-H₂ смеси равном 2,5 %

Параметр	Соотношение «углерод : металл»						
	5 : 95	15 : 85	25 : 75	35 : 65	45 : 55	55 : 45	65 : 35
Удельная поверхность, м ² /кг·10 ⁻³	28,4	51,2	56,7	59,4	60,3	61,3	62,1

Заключение. Таким образом, можно заключить, что природа исходного материала определяет скорость и механизм протекания процесса термokatалитического распада монооксида углерода, а также морфологию получаемого продукта. Удельная поверхность металлоуглеродных материалов, полученных на красном шламе, может достигать 80000...100000 м²/кг и более, что открывает широкие возможности для их промышленного использования как сорбентов общетехнического назначения. Повышение содержания водорода приводит к увеличению удельной поверхности науглероживаемых материалов. Зависимость величины удельной поверхности от температуры для исследуемого материала носит экстремальный характер. Величина общей удельной поверхности образцов определяется соотношением морфологических форм углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетические закономерности диспропорционирования СО 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. Особенности процесса получения сажистого железа с использованием колошниковых газов металлургических агрегатов / *Н. Ф. Колесник, Э. В. Приходько, Ю. С. Ахматов и др.* // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1988. – № 2 (148). – С. 8-11.
3. *Кириченко, А. Г.* Использование красных шламов в качестве катализаторообразующих материалов реакции распада монооксида углерода / *А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник* // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 24. – С. 28-32.
4. *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.
5. *Вяхирев, Д. А.* Руководство по газовой хроматографии / *Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова.* – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1987. – 334 с. – Библиогр. : с. 293-294.