

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ «КРАСНОГО ШЛАМА» В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОЙ ДОБАВКИ

В статье представлены результаты исследования, которые показывают возможность использования «красного шлама» отхода глиноземного производства в качестве добавки активно участвующей в процессах деструкции и синтеза макромолекулы угля.

Ключевые слова: минеральные добавки, красный шлам, катализатор, активные добавки.

У статті представлені результати дослідження, які показують можливість використання «червоного шламу» відходу глиноземного виробництва в якості добавки яка активно бере участь в процесах деструкції і синтезу макромолекули вугілля.

Ключові слова: мінеральні добавки, червоний шлам, каталізатор, активні добавки.

The article presents the results of studies that show the use of "red mud" waste of alumina production as an additive to actively participate in the process of degradation and synthesis of macromolecules coal.

Keywords: mineral additives, red mud, catalyst, supplements.

Введение

В настоящее время наиболее перспективным является метод получения кокса из спекающегося угля с применением минеральных добавок в качестве активных компонентов (катализаторов).

В сложившейся экономической и экологической обстановке Украины целесообразно использовать в качестве активных добавок различные отходы производства, например, шламы либо шлаки.

Наибольший объем техногенных отходов образуется и накапливается именно в горно-металлургическом комплексе [1]. В других отраслях народного хозяйства объем отходов значительно меньше.

Необходимо отметить, что отходы горно-металлургического комплекса, по своему химическому составу, являются наиболее ценными с точки зрения возвращения их в металлургический передел. Привлечение этих отходов в металлургическую промышленность позволит сократить использование железной и марганцевой руд, флюсов, топлива, а также снизить затраты на их добычу и обогащение. Это, в целом, позволит рациональнее использовать природные ресурсы, что повлечет за собой улучшение экологической обстановки на предприятиях и прилегающих территориях, сокращению под отвалы и шламоотстойники плодородных земель.

Влияние различных добавок на процессы, протекающие при термическом пиролизе органической массы угля, носит как физический, так и каталитический характер. Использование активных добавок для управления реакциями в современных технологических процессах является весьма интересным и значимым.

Постановка задачи

Для поиска наиболее эффективных катализаторов (шламов и шлаков) тщательно рассматриваются условия их подбора, одним из которых является использование закономерностей, вытекающих из действия электронных сил. Известно, что гетерогенные каталитические реакции имеют в своей основе электронный механизм, поскольку превращения, вызываемые в реагирующей молекуле каталитической реакции, определяются перемещением валентных электронов. [2]

В углехимических процессах имеют место реакции окисления, гидрирования, дегидрирования, разложения углеводородов, ароматизации и полимеризации. Среди большого ряда применяемых катализаторов, влияющих на эти процессы, одно из первых мест занимают элементы четвертого периода и четвертого ряда периодической системы, начиная с 23 по 28 номер, а именно: V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni.

Известной активной добавкой, влияющей на вышеприведенные процессы, являются скелетные железные катализаторы [3]. В работе показано влияние скелетного катализатора на процессы гидрирования ацетиленовых углеводородов.

Приготовление скелетных катализаторов слагается из следующих операций [4]:

- сплавление каталитически активного металла (никеля, железа и др.) с другими неактивными (алюминий, кремний, цинк и др.);
- выщелачивание неактивного металла.

Проведя аналогию процесса получения скелетных катализаторов, а именно, “красного шлама”, который образуется выщелачиванием алюминия из природноспеченного соединения – боксита, можно предположить, что полученный продукт будет также влиять на процессы гидрирования и активно влиять на ход процессов деструкции и синтеза органической массы угля.

Целью данной работы было изучение возможности использования «красного шлама» в качестве активной добавки, влияющей на процессы термического пиролиза спекающегося угля.

Экспериментальные исследования и анализ результатов.

В работе использовался красный шлам, отобранный из шламохранилищ Николаевского глиноземного завода, химический состав которого представлен в таблице 1, а также спекающийся уголь марки «Г» ЦОФ Добропольская. Красный шлам вносился в количестве 0,25; 0,5; 1; и 5%. Состав и свойства составленных смесей показаны в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав исследуемого красного шлама

№ п/п	Обозначение химического элемента	Содержание в красном шламе, %
1	CaO	12,1
2	Fe ₂ O ₃	42,2
3	Al ₂ O ₃	14,1
4	SiO ₂	9,4
5	TiO ₂	3,9
6	Na ₂ O	4,1
7	S	1,7
8	прочие	12,5

Таблица 2

Характеристика смесей для исследования влияния содержания красного шлама на спекаемость углей

№ п/п	Содержание красного шлама в смеси, %	Показатели технического анализа, %			
		W ^a	A ^d	S ^d _t	V ^{daf}
1	0	1,8	10,5	0,92	32
2	0,25	1,8	10,8	0,92	32
3	0,5	1,7	11,2	0,93	31,9
4	1	1,9	11,6	0,95	30,4
5	5	1,6	15,4	1,02	29,5

Полученные данные показывают, что введение красного шлама приводит к неоднозначным изменениям показателей технического анализа смесей. Внесение небольшого количества шлама (до 0,5%) приводит к незначительному повышению зольности, сернистости и выходу летучих веществ. При внесении шлама свыше 0,5% показатели резко ухудшаются.

Из положений теории спекаемости гетерогенных углеминеральных смесей известно, что для подробного исследования поведения минеральных частиц при коксовании необходимо изучить все факторы, влияющие на ход процесса коксообразования в присутствии рудных добавок. При детальном рассмотрении этой проблемы можно сказать, что наиболее важными факторами являются: гранулометрический состав, внешняя удельная поверхность и адсорбционная емкость красных шламов.

Таблица 3

Сводная таблица исследования адсорбционной емкости красного шлама

Крупность шлама, мм	Концентрация пека в бензоле, гр				Количество адсорбированного пека	
	1	2	3	ср	г.	%
<0,25	0,171	0,170	0,172	0,171	0,229	57,2
0,25 – 0,5	0,173	0,171	0,172	0,172	0,228	57
0,5 – 1	0,175	0,174	0,173	0,174	0,226	56,5
1 – 1,5	0,175	0,177	0,176	0,176	0,224	56
>1,5	0,178	0,176	0,177	0,177	0,223	55,8

Для предварительного исследования было принято решение по изучению адсорбционной емкости красного шлама. Результаты проведенного исследования, связанного с измерением адсорбционной емкости красного шлама в зависимости от его крупности представлены в таблице 3.

По результатам проведенного исследования построена зависимость адсорбционной емкости красного шлама от крупности (рис. 1).

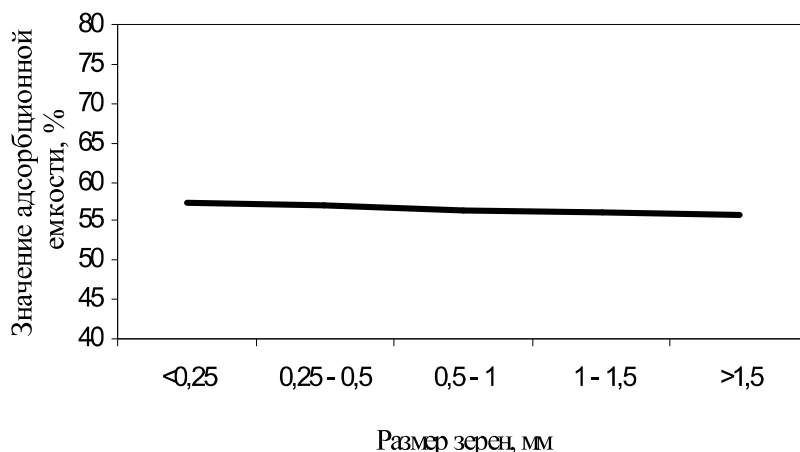


Рисунок 1. – Влияние крупности красного шлама на его адсорбционную емкость

Результаты исследования показывают, что с изменением крупности красного шлама адсорбционная емкость практически не изменяется и находится в пределах от 55,8% до 57,2%. Незначительное влияние на адсорбционную емкость объясняется тем, что частички шлама являются коллоидными, а исследуемая крупность шлама (от >1,5 до <0,25 мм) получена путем измельчения слежавшегося шлама. Следовательно, дальнейшие исследования, связанные с изучением влияния красного шлама на выход и свойства кокса целесообразно проводить, изменяя процентное содержание, а не крупность шлама, так как при различной поверхности исследуемого шлама внесенные рудные добавки будут по-разному изменять температурные границы пластического состояния углей, способствовать уменьшению интервала температур, при котором пластичность сохраняется, увеличивать газопроницаемость и вязкость. Все перечисленное, в свою очередь, должно сказаться на силе спекания и прочности конечного продукта.

Для исследования влияния красного шлама на реакции, протекающие при совместном нагревании минеральной и угольной составляющей шихты, было проведено дилатометрическое исследование, результаты которого представлены в таблице 4. Данный метод характеризуется своей оперативностью, хорошей воспроизводимостью результатов, постоянной температурой и, как следствие, повышенной чувствительностью к технологическим свойствам углей и шихт.

Таблица 4

Результаты дилатометрического исследования

№ п/п	Количество добавки красного шлама, %	Ив, мм	Пв, с	Пн, с	$\frac{(I_B \cdot P_B)}{100}$
1	0	15	82	350	12,30
2	0,25	18	85	350	15,30
3	0,5	18	100	350	18,00
4	1	13	100	357	13,00
5	5	9	50	370	4,50

Анализ проведенных исследований показывает, что внесение микродобавок красного шлама отражается на показателях дилатометрического исследования. Так, при добавлении к газовому углю красного шлама, индекс вспучивания (I_B) практически не изменяется и находится в пределах эталонного, что, вероятно, связано с увеличением вязкости в период максимального газовыделения в результате увеличения газопроницаемости [5]. Исключением является лишь внесение максимального количества шлама (5 %), в результате которого, данный показатель снижается с 15 мм до 9 мм, вследствие отошающего действия.

Влияние красного шлама на период вспучивания (P_B) различно. Так, при внесении шлама в небольших количествах (до 1 % включительно) к газовому углю, период вспучивания увеличивается от 82 сек. до 100 сек., что является результатом активности красного шлама. Внесение более 1 % приводит к снижению этого показателя.

Для выбора оптимального количества добавки красного шлама был рассчитан комплексный показатель $\frac{(I_B \cdot P_B)}{100}$, который наиболее ярко характеризует спекаемость рудно-угольной композиции и одновременно учитывает качественные и количественные признаки пластической массы, проявляющиеся на стадии среднетемпературных превращений, устойчивости жидкой части продуктов термической деструкции угля, а также ее способности обволакивать минеральные компоненты.

При внесении микродобавок (до 0,5 %), показатель $\frac{(I_B \cdot P_B)}{100}$ увеличивается с 12,30 (чистый уголь) до 18,00. Необходимо отметить, что его рост обеспечивается за счет значительного увеличения периода вспучивания P_B (табл. 1). Увеличение процентного содержания шлама в смеси приводит к снижению этого показателя. Отсюда следует, что внесение 0,5% красного шлама к газовому углю наиболее позитивно влияет на увеличение вязкости пластической массы в период максимального газовыделения, в результате чего снижается газопроницаемость угольной загрузки и увеличивается вспучивание.

Исследования подтверждают результаты пластометрического исследования (табл. 5).

Таблиця 5

Результаты пластометрического исследования

№ п/п	Количество добавки красного шлама, %	Y _{ср} , мм	X _{ср} , мм	Масса остатка, г
1	0	11	41	76,8
2	0,25	11,5	41,5	77,8
3	0,5	12	42	77,9
4	1	10	37,5	77,4
5	5	8	37	78,9

Из полученных данных пластометрического исследования видно, что толщина пластического слоя Y достигает максимального значения при добавлении к углю 0,5 % красного шлама и соответствует 12 мм по отношению к 11 мм чистого угля. Пластометрическая усадка также увеличивается с 41 мм (чистый уголь) до 42 мм (с добавкой 0,5 % шлама). Повышение концентрации шлама в смеси свыше 0,5 % приводит к снижению показателей пластометрического исследования, также как и комплексного показателя дилатометрического исследования в результате расхода определенного количества пластической массы угля на смачивание большей поверхности, что подтверждает показатель периода до начала вспучивания (П_н).

Таким образом, внесение 0,5% красного шлама к газовому углю наиболее позитивно влияет на увеличение вязкости пластической массы в период максимального газовыделения, в результате чего снижается газопроницаемость угольной загрузки, а также увеличивается вспучивание. Оценку влияния данного фактора проводили при помощи показателя выхода коксового остатка, как на наиболее суммирующий показатель всех процессов взаимодействия компонентов смеси. Для этого был применен дисперсионный анализ [6, 7], который позволяет разложить сложную дисперсию на составляющие и оценить их по определенному критерию (в нашем случае, оценку производили по критерию Фишера).

В результате проведенного однофакторного дисперсионного анализа, были получены следующие результаты:

– Дисперсия фактора (содержание в шихте красного шлама)

$$S_A^2 = 3,6; \tag{1}$$

– Ошибка опыта (дисперсия воспроизводимости)

$$S_R^2 = 0,1; \tag{2}$$

– Средние значения по строкам

$$(B1, A) = 55,44; (B2, A) = 55,28; (B3, A) = 55,6; \tag{3}$$

– Средние значения по столбцам

$$(A1, B) = 55,3; (A2, B) = 56,0; (A3, B) = 57,0; \tag{4}$$

$$(A4, B) = 54,6; (A5, B) = 54,3;$$

– Общее среднее значение

$$Y_{\text{CP}} = 55,4; \quad (5)$$

– Степени свободы

$$f_A = 4; f_R = 10; \quad (6)$$

– Расчетное значение критерия Фишера

$$F_p = 55,9; \quad (7)$$

– Табличное значение критерия Фишера

$$F_T = 5,91; \quad (8)$$

Из полученных данных видно, что расчетное значение критерия Фишера больше табличного значения (для степеней свободы f_A и f_R и заданного уровня значимости $q=0,05$). Следовательно, влияние фактора (содержания красного шлама) превышает уровень ошибки опытных данных, т.е. на выход коксового остатка существенно влияет содержание красного шлама, внесенного в шихту для коксования.

Выводы

Содержание красного шлама – фактор, влияющий на процессы деструкции и синтеза органической массы угля.

Таким образом, на основании полученных данных можно отметить, что красный шлам является активной добавкой, а не инертной, влияющей на ход процессов, протекающих при коксовании угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носков В.А. Современное состояние брикетирования техногенных отходов на металлургических предприятиях Украины // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2000. – №6. – С.90-94.
2. Кусумано Дж.А., Делла Бетта Р.А., Леви Р.Б. Каталитические процессы переработки угля: Пер. с англ / Под ред. В.П. Семенова. – М.: Химия. – 1984. – 288 с.
3. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Изд-во иностр. Лит. – 1950. – 654 с.
4. Самойленко Г.Е. Исследование влияния активных добавок на сернистые соединения коксующихся углей Донбасса: Дис. канд. техн. наук: 051707. – Днепропетровск. – 1975. – 215 с.
5. Прилепская Л.Л., Исхаков Х.А. Термическая деструкция углей с добавками оксидов железа // Химия твердого топлива. – 1991. – № 4. – С.62-65.
6. Федоров В.В. Теория оптимального эксперимента. – М.: Наука, – 1971. – 312 с.
7. Барский В.Д., Коган Л.А. Практический математико-статистический анализ в коксохимии. – М.: Металлургия, 1975. – 184 с.