

5. Висновок

Після проведення аналізу виявлено, що полімерні мембрани можна використовувати для очищення біогазу. Але для поділу багатокомпонентних газових сумішей необхідно модифікувати високоеластичні мембрани на базі кремнійорганічних з'єднань шляхом

введення в них різних сополімерів, а також видозмінити геометричну і морфологічну структуру мембран.

Явища проходження багатокомпонентних газових сумішей через полімерну мембрану описуються відомими теоріями поведінки газів у твердих і рідких речовинах тому всі залежності носять емпіричний характер.

Література

1. Пат. 42666 Україна, МКІ В01D67/68. Спосіб одержання одержання дифузійних мембран [Текст] / Буртна І.А., Ружинська Л.І., Гачечіладзе О.О., Шафаренко М.В., Гагулашвілі А.І. (Україна) – № 2001074213; заявл. 09.01.2001; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9.
2. Cover Story. Membranes For Gas Separation. // Chemical & Engineering News. October 3, 2005, Volume 83, November 40, pp. 49-57.
3. Пат. 39067 Україна, МКІ C07C7/12, C07C7/14, B01D15/00. Спосіб обробки суміші рідких вуглеводів і пристрій для його здійснення (варіанти) [Текст] / Буртна І.А., Ружинська Л.І., Гачечіладзе О.О., Шафаренко М.В. (Україна) – заявл. 07.03.2001; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9.
4. Буртная, И.А. Мембранное разделение газовых конденсатов [Текст] / Буртная И.А., Гагулашвили А.И., Гачечиладзе О.О., Ружинская Л.И., Хананашвили А.И., Шафаренко Н.В. // Журн. химия и технология топлив и масел – 2005. – № 6. – с. 10 – 12.
5. Rajeev S. Prabhakar, Benny D. Freeman, Ian Roman. Gas and Vapor Sorption and Permeation. Macromolecules, 2004, 37.7688 – 7697.
6. Marion K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures. The University of WAIKATO, Hamilton, New Zealand. January, 2006.
7. Peter Ross Neal. An Examination of the nature critical flux and membrane fouling by direct observation / The University of New South Wales. 2006.
8. Поляков, А.М. Некоторые аспекты пермеационного разделения жидких смесей [Текст] / А.М. Поляков, С.А. Соловьев // Журн. Критические технологии. Мембраны – 2006. – № 2. – с. 22 – 36.
9. Peters T.A., van Dam R.F. Hollow fiber microporous silica membranes for gas separation and pervaporation. Journal of membrane Science 248 (2005), 73 – 80.
10. Shao D., Huang R.Y.M. Polymeric membrane Pervaporation. Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada. 2006.
11. Семенова, С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов: Выделение и разделение углеводородов с использованием мембран на основе стеклообразных и высокоэластичных полимеров [Текст] / С.И. Семенова // Журн. Критические технологии. Мембраны – 2001. – № 13. – с. 37 – 51.
12. Stem, S.A. Polymers for gas separation: the next decade [Текст] / S.A. Stem // J. Membr. Sci. 1994. V. 94, p. 1 – 65.
13. Battino R., Clever H.I. Chem. Rev. № 66, 1966, 396.

Досліджено процес науглерожування заліза СО-вмісними газами ферросплавних печей із застосуванням у якості каталізаторутворюючих матеріалів червоних шламів глиноземного виробництва. Встановлено кінетичні чинники процесу розпаду СО в залежності від різних способів очищення й обробки ферросплавного газу

Ключові слова: вуглець, монооксид, червоний шлам, ферросплавний газ, термокаталітичний розпад, карбід, каталізатор

Исследован процесс науглероживания железа СО-содержащими газами ферросплавных печей с применением в качестве катализаторобразующих материалов красных шламов глиноземного производства. Установлены кинетические факторы процесса распада СО в зависимости от различных способов очистки и обработки ферросплавного газа

Ключевые слова: углерод, монооксид, красный шлам, ферросплавный газ, термокаталитический распад, карбид, катализатор

УДК 661.666.1:546.26.74:66.097.3

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ФЕРРОСПЛАВНОГО ГАЗА НА КИНЕТИКУ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА

А. Г. Кириченко

Кандидат технических наук

Кафедра металлургии черных металлов

Запорожская государственная

инженерная академия

пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

E-mail: alkir@ukr.net

1. Введение

Красные шламы (КШ) глиноземного производства и отходящие газы ферросплавных печей (ФГ) по своим свойствам могут быть использованы для успешного проведения реакции термокаталитического распада монооксида углерода с целью получения металлоуглеродных продуктов различной морфологии с широким спектром применения.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Существует большое количество экспериментальных данных о влиянии состава газовой фазы на процесс термокаталитического распада углеродсодержащих газов, в которых, однако, нет однозначного трактования роли серы или серосодержащих соединений [1-6].

В работах [7, 8] были проведены исследования использования сухого осадка красного шлама и ферросплавных газов для получения сажистого железа и металлоуглеродных композиций. Однако, наличие примесей в ФГ не позволило достичь желаемого результата при науглероживании КШ. Для успешного проведения каталитического распада оксида углерода ферросплавного газа содержание сероводорода не должно превышать $0,4 \times 10^{-6}$ г/м³ [9]. Следовательно, требуется глубокая доочистка таких газов перед подачей их в реактор получения металлоуглеродных материалов.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящего исследования являлось определение влияния различных режимов обработки газа на процесс распада монооксида углерода при проведении процесса науглероживания красного шлама ферросплавными газами.

4. Методика исследований

Исследования проводили на крупнолабораторной установке. На рис. 1 представлена схема общего вида установки и поперечный разрез реакционной зоны реактора.

В качестве катализаторобразующего материала в опытах был использован красный шлам из шламоотстойника ПАО «Запорожский алюминиевый комбинат» (ЗАЛК). КШ был отобран в виде суспензии с отношением Ж : Т = 3 : 1. Для использования красного шлама в качестве сырья проводили гидроциклонную сепарацию суспензии. Затем осуществляли фильтрование отдельных фракций с последующим обезвоживанием на вакуумном фильтре, после чего подвергали сушке на воздухе при температуре 130 °С до остаточного содержания влаги не более 20 %. Для применения в качестве исходного катализаторобразующего материала использовали песчаные фракции красного шлама, обогащенные железосодержащими фазами (до 65 % Fe₂O₃) и обедненные алюмокремнистыми.

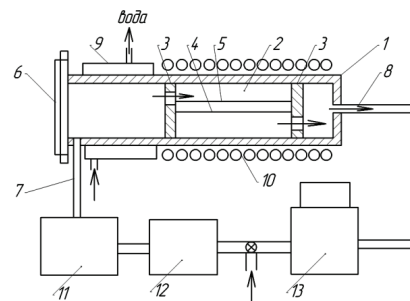


Рис. 1. Установка для получения металлоуглеродных материалов: 1 — реактор; 2 — подвижный контейнер; 3 — направляющие; 4 — сетка; 5 — кожу; 6 — разгрузочное устройство; 7, 8 — соответственно, патрубки подвода и отвода реакционного газа; 9 — холодная зона; 10 — зона нагрева; 11 — блок подготовки реакционного газа; 12 — насос; 13 — газгольдер

В качестве реакционного газа был использован отходящий газ ферросплавной печи ПАО «Запорожский завод ферросплавов» (ЗФЗ). Газ имел следующий состав (% об.): CO - 85,4; CO₂ - 3,6; H₂S - 0,3; H₂ - 4,0; N₂ - 6,3; SO₂ - 0,017; O₂ - 0,33. Содержание микропримесей в газе, мг/м³: NH₃ - 0,3; CS₂ - 0,73; H₂S - 4,63; HCN - 30,43. Относительная влажность газа 68%.

5. Результаты и обсуждение

Было проведено несколько серий опытов по определению эффективных реагентов, позволяющих в полной мере осуществить снижение содержания серы в ферросплавном газе. В табл. 1 приведены результаты опытов первого этапа по науглероживанию сухого осадка КШ ферросплавным газом ЗФЗ, предварительно обработанным различными поглотителями сернистых соединений. В качестве поглотителей серы использовали крупку оксида магния, раствор известкового молока, содовый раствор и 10%-ый раствор перманганата калия.

Таблица 1

Режим обработки КШ предварительно обработанным колошниковым газом ЗФЗ и химический состав полученных продуктов

Режим предварительной обработки	Температура, °С	Время опыта, ч	Состав продукта, % масс.	
			С _{общ}	S _{общ}
Фильтрация через слой оксида магния при 500 °С	600	3,5	11,48	0,056
Барботаж через известковое молоко	600	3,1	6,23	0,58
Барботаж через известковое молоко и через содовый раствор	500	4,1	17,12	0,18
Барботаж через раствор перманганата калия	500	3,5	20,78	0,011

Из табл. 1 следует, что наиболее эффективным поглотителем каталитических ядов в условиях опытов оказался раствор перманганата калия – барботаж ФГ через такой раствор обеспечивает получение продукта с минимальным содержанием серы при достаточно высокой скорости науглероживания.

Во второй серии опытов ФГ перед подачей в реактор барботировали через другие очищающие растворы. В качестве поглотителей сернистых соединений нами использовались растворы перманганата калия, соды, йода, медного купороса, аммиака и азотнокислого кобальта. На рис. 2 по количеству выделившегося углерода на поверхности катализатора (Y , кг С/кг Ме) приведена кинетика науглероживания красного шлама ферросплавным газом, предварительно доочищенным различными растворами.

Из рис. 2 следует, наиболее эффективный поглотитель каталитических ядов (SO_2 и H_2S) – 15%-й раствор KMnO_4 , хотя 40%-й раствор Na_2CO_3 на стадии науглероживания обеспечивает более высокую скорость процесса. Однако, суммарный результат в этом случае оказывается наиболее низким, что связано с адсорбционно-каталитическими затруднениями на стадии восстановления.

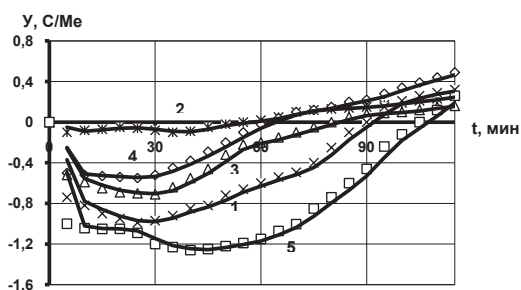


Рис. 2. Зависимость количества выделившегося углерода на поверхности катализаторообразующего материала (КШ) от времени при температуре 560°C ферросплавным газом, предварительно доочищенным различными реагентами:
1 – 1%-й раствор KMnO_4 ; 2 – 15%-й раствор KMnO_4 ;
3 – 5%-й раствор KMnO_4 ; 4 – 40%-й раствор Na_2CO_3 ;
5 – 50%-й раствор CuSO_4

Доочистка ФГ растворами аммиака и азотнокислого кобальта различных концентраций не приводит к снижению содержания в нем сернистых соединений и, соответственно, не оказывает влияния на синтез металлоуглеродных материалов. На рис. 3 показана кинетика науглероживания КШ ферросплавным газом, очищенным растворами йода. Оказалось, что йод является наиболее эффективным поглотителем каталитических ядов, причем эффективность усиливается с увеличением концентрации раствора и, судя по кинетическим кривым, эта закономерность является общей.

Имеется ряд эффективных способов очистки отходящих газов с использованием отходов (шламов) различных производств. Например, очистку газов от диоксида серы ведут обработкой газового потока суспензией КШ. Степень очистки газа от диоксида серы $\geq 95\%$. Для подтверждения высокой серопоглощательной способности КШ был проведен эксперимент, ре-

зультаты которого представлены на рис. 4. В кварцевую трубку диаметром 16 мм помещали 15 слоев КШ крупностью 0,2-0,4 мм, слои отделяли друг от друга медной сеточкой. Опыт проводили при температуре 500°C и расходе газа $250 \text{ см}^3/\text{мин}$, время продувки газа через реактор составило 5 ч 20 мин. Нумерация слоев по ходу движения газа.

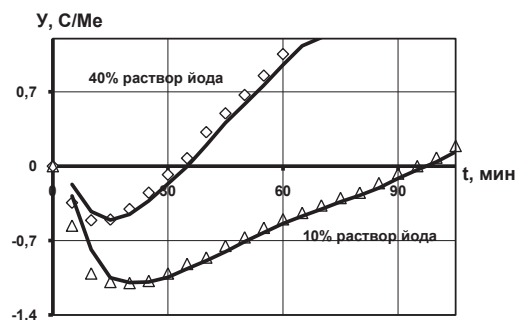


Рис. 3. Зависимость количества выделившегося углерода на поверхности катализаторообразующего материала (КШ) от времени ферросплавным газом, предварительно очищенным раствором йода разной концентрации при температуре 520°C

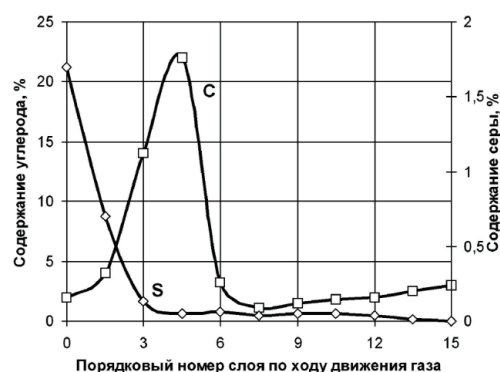


Рис. 4. Зависимость массового содержания углерода и серы в слоях составного образца (КШ) после фильтрации через него неочищенного колошникового газа при температуре 500°C

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

На результаты опытов с КШ оказывает влияние химический состав шлама, а именно наличие гидроалюмосиликатов натрия (ГАСН).

В ГАСН содержится до 85 % всей щелочи красного шлама. Формула гидроалюмосиликата натрия может быть представлена как $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где основой является натриевый пермутит (цеолит) $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$. Гидроалюмосиликат натрия по

Таблица 2

Количество углерода, выделившегося на катализаторах с добавками оксидов сульфидообразующих металлов

Состав катализаторов, % мас.	Количество углерода (кг×10 ⁻³) при содержании H ₂ S	
	10×10 ⁻⁶ кг/м ³	100×10 ⁻⁶ кг/м ³
100 Fe ₂ O ₃	1,200	0,098
95 Fe ₂ O ₃ + 5 ZnO	1,640	1,540
90 Fe ₂ O ₃ + 10 MnO	1,350	1,280
93 Fe ₂ O ₃ + 7 SrO	1,140	1,020
85 Fe ₂ O ₃ + 15 BaO	1,250	1,020
93 Fe ₂ O ₃ + 7 Na ₂ O	1,420	1,310
90 Fe ₂ O ₃ + 10 CaO	1,500	1,280

сути искусственный цеолит, трехмерный каркас которого образован соединяющимися через вершины тетраэдрами [AlO₄]⁵⁻ и [SiO₄]⁴⁻. Каждый алюмоокислородный тетраэдр создает отрицательный заряд каркаса, который компенсируется внедренным катионом Na⁺, в большинстве случаев способным к катионному обмену [10].

Высокопористый цеолит имеет уникальную кристаллическую структуру с развитой системой каналов и полостей. Пористая открытая микроструктура цеолитов, ионообменные и молекулярно-ситовые характеристики определяют их полезные, уникальные свойства. Способность к паро- и газопоглощению при устойчивости каркасной структуры и его термостойкость делает цеолит хорошим и недорогим адсорбентом для очистки от соединений серы. Цеолиты хорошо сорбируют все виды газовых выбросов промышленного производства, могут заменять мокрую газоочистку.

Другим принципиально отличительным подходом к снижению уровня требований по глубине доочистки является повышение устойчивости катализаторов к отравлению ядами. В качестве исходных материалов при получении металлоуглеродных материалов в принципе можно использовать как предварительно восстановленные металлы, так и их оксиды. Повышение активности катализатора на основе металлов группы железа с одновременным улучшением сероустойчивости было достигнуто введением в их состав оксидов металлов, способных при рабочих температурах процесса (500-600 °C) образовывать сульфиды с термодинамической прочностью, превышающей прочность сульфида железа.

Активность катализаторов получения металлоуглеродных материалов исследовали в специальной серии опытов в процессе распада СО при фиксированном содержании сероводорода в газе (10×10⁻⁶ и 100×10⁻⁶ кг H₂S/м³). Катализаторы готовили смешиванием порошкообразных оксидов металлов в магнитовихревом реакторе при различных соотношениях ингредиентов.

Для изготовления катализаторов использовали следующие материалы:

1. Оксиды железа: Fe₂O₃
2. Оксиды металлов, образующих сульфиды с термодинамической прочностью (ΔG, 500 °C) выше 200 кДж/моль, а именно: SrO – 439,6 кДж/моль, CaO – 466,3 кДж/моль, BaO – 430,3 кДж/моль, Na₂O – 327,1 кДж/моль, ZnO – 243,7 кДж/моль, MnO – 228,6 кДж/моль.

Активность полученных катализаторов определяли на лабораторной установке по количеству выделившегося углерода (учитывалось общее содержание углерода как связанного, так и свободного). Катализатор в виде гранул (0,2-0,5)×10⁻³ м в количестве 2×10⁻³ кг помещали в кварцевый реактор, обогреваемый печью сопротивления, через который продували СО-содержащий газ (95,2% СО; 1,8% H₂; 0,6% O₂; остальное – азот). Температура процесса – 500 °C. С помощью установки УПГС-3 в поток газа перед подачей в реактор вводили строго дозированное количество каталитического яда – сероводорода. Все опыты проводили в сопоставимых условиях. Составы испытанных катализаторов и количество выделившегося углерода приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что добавки оксидов сульфидообразующих металлов в количестве 5-15 % заметно повышают как активность, так и сероустойчивость катализаторов. Связано это, по-видимому, с промотирующим и протекторным действием добавок.

Протекторное действие добавок связано с их высоким сродством к сере, превышающим сродство к ней у металлов-катализаторов реакции СО. Поглощение сернистых соединений добавками предохраняет активную фазу катализатора от отравления и сохраняет ее работоспособность даже при весьма высоких содержаниях каталитического яда.

Этот эксперимент подтверждает предположение о высокой сероустойчивости красного шлама за счет входящих в его состав компонентов (CaO, Na₂O и др.), обладающих высоким сродством к сере.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в технологической схеме получения металлоуглеродных материалов борьба с каталитическими ядами и повышение сероустойчивости катализаторов являются неизбежными операциями, причем доочистке ферросплавного газа следует уделять преобладающее внимание.

Учитывая, что в реальных условиях ЗФЗ уже существует мокрый способ очистки реакционных газов ферросплавных печей для выплавки ферросилиция от пыли, представляется целесообразным организовать очистку ферросплавного газа содовыми промывными растворами, получающимися в процессе промывки красного шлама. В этом случае обезвреживание газа от примесей протекает по следующим основным реакциям:



На Запорожском ферросплавном заводе при выплавке ферросилиция (25, 45 и 65% Si) выделяется около 2500 м³/час газа. Ферросплавный газ проходит обработку на газоочистной установке, на выходе из которой концентрация пыли снижается до 30-35 мг/м³ (начальная концентрация составляет 20-40 г/м³). Га-

зоочистная установка состоит из наклонного газохода, полого форсуночного скруббера, скруббера Вентури и каплеуловителя.

Очистку газа возможно осуществлять на существующей установке ЗФЗ (рис. 5), заменив сорбент – воду на содовый раствор после промывки красного шлама. Твердые сернистые соединения NaHS вместе с пылью, уловленные из газа, могут быть либо утилизированы, либо выделены из технологической схемы по существующей на ЗФЗ системе.

Анализ существующих методов обработки промышленных газов применительно к процессу получения металлоуглеродных материалов из колошниковых газов ферросплавного производства показал целесообразность использования, к примеру, двухстадийной схемы доочистки указанных газов – на первой стадии доочистка до содержания серы $(100-150) \times 10^{-6}$ кг/м³ одним из мокрых способов с поглотителем, не требующим регенерации, на второй стадии – до $(10-15) \times 10^{-6}$ кг/м³ одним из адсорбционных способов.

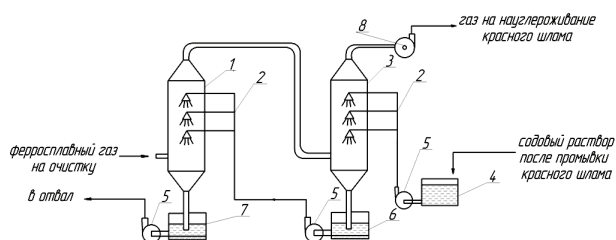


Рис. 5. Технологическая схема газоочистки в условиях ЗФЗ: 1 – скруббер полый форсуночный первой ступени очистки; 2 – эвольвентные форсунки (3 яруса орошения); 3 – скруббер второй ступени очистки; 4 – бак с содовым раствором; 5 – центробежный насос; 6 – бак с оборотным содовым раствором; 7 – бак с отработанным содовым раствором; 8 – вентилятор

6. Выводы

Красный шлам глиноземного производства и отходящие газы ферросплавных печей после соответствующей подготовки вполне пригодны для проведения реакции распада монооксида углерода. Серосодержащие соединения ферросплавного газа оказывают отрицательное действие на каталитические способности красного шлама. Наиболее эффективным поглотителем каталитических ядов в условиях опытов оказался раствор перманганата калия. Йод также является эффективным поглотителем каталитических ядов, причем эффективность усиливается с увеличением концентрации раствора. Суспензия КШ, имея в своем составе ГАСН – цеолит с уникальной структурой пор и каналов, является прекрасным адсорбентом сернистых соединений. Высокая сероустойчивость красного

шлама обеспечивается за счет входящих в его состав компонентов (CaO, Na₂O), обладающих высоким сродством к сере. Очистку газа можно осуществлять в существующих условиях ферросплавного производства, используя в качестве сорбента содовый раствор после промывки красного шлама.

Литература

1. Термокаталитический распад монооксида углерода: монография [Текст] / Н.Ф. Колесник, С.С. Кудиевский, А. Г. Кириченко, О.В. Прилуцкий. – Запорожье: Издательство ЗГИА, 2006. – 363 с.
2. Effect of H₂S on formation and decomposition of Fe₃C and Fe₅C₂ under metal dusting conditions [Текст] / A. Schneider, G. Inden, H.J. Grabke, Q. Wei [и др.] // Steel Research. – 2000. – Vol. 71. – № 5. – Pp. 179-184.
3. Yoshiaki, Iguchi. Capability of CO-H₂-H₂S mixtures to carbidize iron ore reduced at elevated temperatures [Текст] / Iguchi Yoshiaki, Matsubara Koji, Hayashi Shoji // Processing Materials for Properties. – 2000. – P. 35-43.
4. Hayashi, S. Influence of several factors on synthesis of iron carbide from iron ore [Текст] / S. Hayashi, Y. Iguchi // Ironmaking & Steelmaking. – 2000. – Vol. 27. – № 2. – P. 111-116.
5. Кириченко, А. Г. Карбидирование железа в СО-содержащих атмосферах с контролируемыми добавками серы [Текст] / А. Г. Кириченко // Металлургия. Труды ЗГИА. – 2003. – Вып. 8. – С. 41-46.
6. The effect of H₂S on metal dusting of iron [Текст] / B. Hüning, A. Schneider, E.-M. Müller-Lorenz, [и др.] // Microscopy of oxidation – 3: Proceedings of the third international conference. – University of Cambridge. – 1996. – P. 623-634.
7. Особенности процесса получения сажистого железа с использованием колошниковых газов металлургических агрегатов [Текст] / Н.Ф. Колесник, Э.В. Приходько, Ю.С. Ахматов, А.М. Нестеренко [и др.] // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1988. – №2. – С. 8-11.
8. 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.
9. Кириченко, А. Г. Влияние серы на кинетику образования карбидов железа [Текст] / А.Г. Кириченко, Н.Ф. Колесник // Теория и практика металлургии. – 2003. – № 5-6. – С. 114-118.
10. Утков, В. А. Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубежом [Текст] / В.А. Утков, А.В. Пацей, Е.И. Казаков. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. – 32 с.