
УДК 669.054.8

А. Г. Кириченко, д-р техн. наук Н. Ф. Колесник
Государственная инженерная академия, г. Запорожье

КРАСНЫЙ ШЛАМ – КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Рассмотрен процесс науглероживания железа СО-содержащими газами с применением в качестве катализаторообразующих компонентов оксидов железа и красных шламов – отходов глиноземного производства. Определено влияние температуры на процесс распада монооксида углерода на указанных катализаторах и выявлен количественный состав образующихся фаз.

Ключевые слова: науглероживание, красный шлам, монооксид углерода, термокаталитический распад.

Введение

Одной из наиболее острых проблем ресурсосбережения в черной металлургии является утилизация шламов. При производстве глинозема из бокситовой руды образуется большое количество отходов в виде красного шлама. При производстве 1 т товарного глинозема способом Байера образуется 1,2 т красного шлама (КШ). Годовой прирост мирового производства глинозема составляет 3–4 %. В СНГ по разным данным накоплено около 100–150 млн. т красных шламов (включая спекательный). Ежегодные промышленные шламовые отходы глиноземных предприятий требуют значительных площадей под отвалы.

Вместе с тем, железосодержащие металлургические шламы являются весьма ценным вторичным ресурсом. Содержание железа в них составляет 35–55 %, а иногда достигает 65 % и более; алюминия – 10–20 %. Поскольку же красный шлам содержит большое количество железа и алюминия, то, по-видимому, было бы целесообразнее превратить его в источник ценного вторичного сырья.

Анализ практических данных и достижений

Основные области использования бокситовых шламов [1]: черная металлургия, изготовление керамических изделий, наполнителей для бетонов, цементов и строительных материалов, производство краски и ли-

тейных формовочных смесей, производство удобрений, производство сорбентов, коагулянтов и катализаторов и т. д. И тем не менее, несмотря на многочисленные исследования, предложенные способы промышленного использования красного шлама не нашли еще практического применения в промышленности.

В работах [2, 3] были проведены исследования использования сухого осадка красного шлама для получения сажистого железа и металлоуглеродных композиций. Красный шлам, как катализаторообразующий материал, показал весьма удовлетворительные результаты как по выходу конечного продукта, так и по скорости протекания процесса.

Формулировка цели

Целью настоящего исследования являлось проведение процесса науглероживания и карбидирования железа СО-содержащими газами на железооксидных компонентах красных шламов с установлением каталитических свойств красного шлама в отношении реакции распада монооксида углерода, определение температурного интервала протекания процесса распада монооксида углерода и фазового состава получаемых продуктов.

Материалы и методика исследований

Проверку работоспособности предложенной технологической схемы получения металлоуглеродного материала на основе карбида железа проводили на опытной установке [2].

Разработка методики исследований основана на изучении характера взаимодействия оксидных фаз железа с газовыми реагентами. В качестве модельной использовали систему «оксид железа (III)-монооксид углерода», на которой отработывали всевозможные пути решения сложного взаимодействия при термокаталитическом распаде монооксида углерода, чтобы полученный опыт можно было бы использовать при утилизации красных шламов.

В опытах использовали различные катализаторообразующие материалы, отличающиеся как по химическим, так и по физическим свойствам, а именно:

- сухой осадок красного шлама глиноземного производства ОАО «Запорожский алюминиевый комбинат»;
- оксида железа (III) (ГОСТ 4173-77).

Красный шлам в исходном состоянии находится в виде суспензии с соотношением твердое : жидкое на уровне 1:3. Для использования красного шлама в качестве сырья проводили фильтрацию его суспензии с последующим обезвоживанием на вакуумном фильтре, затем подвергали сушке на воздухе при температуре 130 °С до остаточного содержания влаги не более 20 %. После этого, в некоторых случаях, если наблюдалось агрегирование частиц образующегося порошка, возникала необходимость размол до фракции 0,2 мм. Размол осуществляли в шаровой плане-

тарной мельнице. Химический состав сухого осадка красного шлама (% мас.): SiO₂ – 7,03; Al₂O₃ – 20,34; CaO – 8,3; MgO – 2,56; MnO – 1,35; TiO₂ – 4,81; Cr₂O₃ – 6,47; V₂O₅ – 1,51; Fe₂O₃ – 53,20.

Теория и анализ полученных результатов

Температура является одним из наиболее важных факторов, определяющих интенсивность науглероживания металлов группы железа в СО-содержащих газах [4]. Ранее было установлено, что максимум скорости науглероживания находится в интервале температур 500...600 °С, причем оптимальная температура, отвечающая максимуму скорости, существенно зависит от природы катализатора.

Влияние температуры на скорость распада СО-содержащего газа было изучено экспериментально с использованием красного шлама. На рис. 1 приведена диаграмма, характеризующая температурную зависимость количества выделившегося углерода за один час в интервале температур 400...600 °С.

Науглероживание образца проводили чистым монооксидом углерода с содержанием водорода 5,5 % об. Максимальное значение отношения углерода и железа за 1 ч составило 23,5 и отвечало температуре 500 °С. Экспериментальный характер зависимости скорости науглероживания от температуры подтверждает гипотезу о проявлении двух противоположных тенденций.

Повышение температуры ведет к росту скорости науглероживания вследствие увеличения доли продуктивных актов взаимодействия молекул монооксида углерода (СО) с поверхностью катализатора, хотя в силу увеличения термодинамической прочности молекул СО количество этих актов должно уменьшаться. При некоторой температуре эти тенденции уравновешиваются – появляется максимум скорости.

Для определения особенностей кинетических превращений при распаде монооксида углерода была проведена серия опытов с образцами красного шлама и оксидом железа (III) [чда] (рис. 2, 3).

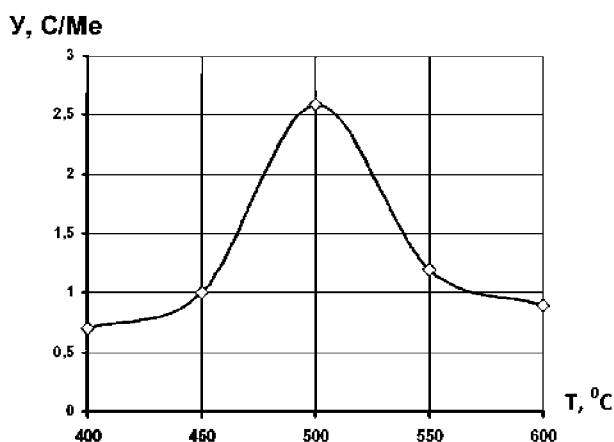


Рис. 1. Температурная зависимость количества выделившегося на катализаторе углерода за одинаковый промежуток времени (1 ч)

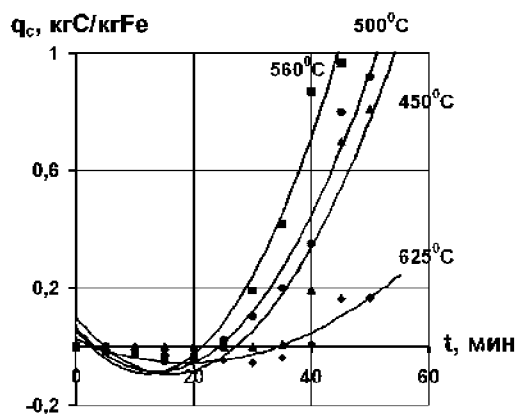


Рис. 2. Зависимость количества выделившегося углерода от времени на образцах красного шлама при различных температурах:

$$560\text{ }^{\circ}\text{C} - y = 0,0257 x^2 - 0,1753 x + 0,2067; R^2 = 0,9637$$

$$500\text{ }^{\circ}\text{C} - y = 0,0194 x^2 - 0,1456 x + 0,188; R^2 = 0,9677$$

$$450\text{ }^{\circ}\text{C} - y = 0,0187 x^2 - 0,1574 x + 0,2374; R^2 = 0,8793$$

$$625\text{ }^{\circ}\text{C} - y = 0,0057 x^2 - 0,0542 x + 0,0735; R^2 = 0,8328$$

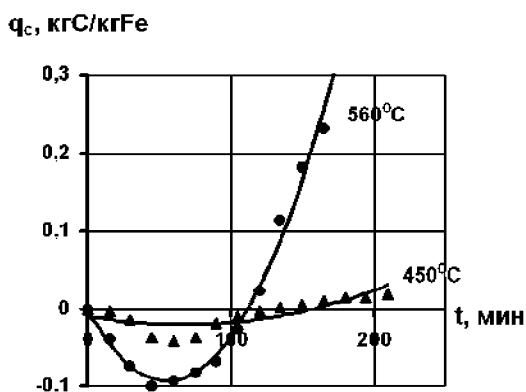


Рис. 3. Зависимость количества выделившегося углерода от времени на образцах Fe_2O_3 при различных температурах:

$$560\text{ }^{\circ}\text{C} - y = 0,0066 x^2 - 0,0623 x + 0,0534; R^2 = 0,9882$$

$$450\text{ }^{\circ}\text{C} - y = 0,0006 x^2 - 0,0062 x - 0,0041; R^2 = 0,6677$$

Рентгеноструктурный и химический анализы конечных продуктов науглероживания свидетельствует о наличии в образцах этой серии аморфного углерода, графита, железа и его карбидов Fe_3C , Fe_2C , причем содержание карбидных фаз является преобладающим.

Как видно, оксид железа (III) восстанавливается при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ примерно за $0,5\text{ ч}$. Затем наблюдается достаточно продолжительный индукционный период ($1,0 \dots 1,5\text{ ч}$), по окончании которого начинается интенсивное увеличение массы образцов за счет распада монооксида углерода и отложения углерода. Индукционный период характеризуется появлением карбидных фаз, которые на данном этапе являются преобладающими по количественному составу среди продуктов взаимодействия. Поэтому можно предположить, что в индукционный период происходит формирование карбидных фаз металла из исходного ката-

лизатора (железа) без выделения заметного количества свободного углерода, а резкое ускорение процесса наблюдается лишь после насыщения поверхности железа углеродом до определенной степени. По мере увеличения содержания углерода в продукте взаимодействия увеличивается и процент связанного углерода (образцы для исследования получили методом «превращенного эксперимента»).

В силу макро- и микроразнональности процесса науглероживание начинается раньше, чем заканчивается удаление кислорода из образца. Только после распада карбидов начинается отложение сажистого углерода. Рентгенофазовый анализ продуктов показывает, что термokatалитический распад монооксида углерода начинается, когда процессы восстановления еще полностью не завершились – в продуктах восстановления оксида железа (III) обнаружены Fe_3C , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$.

Необходимо отметить, что длительность индукционного периода для образцов красного шлама примерно в два раза меньше, чем для образцов оксида железа (III). Это объясняется влиянием добавок, входящих в состав шлама, проявляющих промотирующие свойства в отношении реакции образования карбидов железа и образования свободного углерода. Анализ различных стадий процесса показал, что для индукционного периода характерно наибольшее содержание карбидных фаз (рис. 4). Оценка влияния температуры на процесс в данных опытах показала, что оптимальным для образования карбидов как для красного шлама, так и для оксида железа (III) является интервал $500 \dots 520\text{ }^{\circ}\text{C}$. При низких температурах ($425 \dots 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) процесс образования карбидов идет с небольшими скоростями, так как еще не до конца завершилась стадия восстановления. Для более высоких температур ($560 \dots 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) характерно протекание процесса активного сажевыделения.

Следует отметить повышение активности катализатора в форме красного шлама по сравнению с оксидом железа (III). Объяснением этому может служить факт наличия в составе красного шлама химических соединений, которые могут в той или иной степени воздействовать на активность формирующегося катализатора. Активность катализаторообразующего материала может быть существенно увеличена за счет улучшения структурных характеристик образующейся активной фазы катализатора при благоприятных изменениях соотношения скоростей ее образования и гибели. Экспериментальным подтверждением этому являются данные об образовании двух активных форм катализатора на одном и том же катализаторообразующем материале в процессе предварительной обработки последнего СО-содержащим газом.

Эти данные представляют собой определенную ценность, так как открывают возможность использования в качестве катализаторообразующих материалов реакции распада монооксида углерода широкого спектра различных, катализаторообразующих материалов, в том числе бросовых отходов «большой» металлургии.

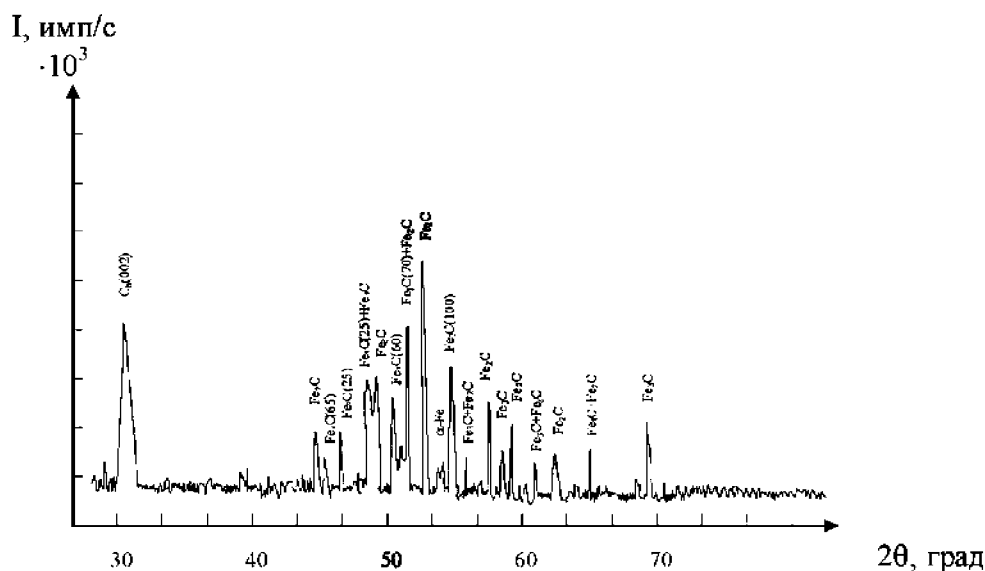


Рис. 4. Рентгеноструктурные характеристики взаимодействия осадка красного шлама с монооксидом углерода при температуре 530 °С

Выводы

1. Красный шлам глиноземного производства после соответствующей подготовки вполне пригоден для использования в качестве катализатора реакции распада монооксида углерода.

2. Проявляемые в процессе термokatалитического распада монооксида углерода на красном шламе особенности протекания вполне сопоставимы с данными на других ранее известных и изученных катализаторах [оксид железа (III)].

3. Температурный максимум скорости науглероживания катализатора на красном шламе находится в пределах 500...550 °С.

4. Процесс распада монооксида углерода проходит обязательный инкубационный период на любом катализаторе. Длительность данного периода определяется природой исходного катализаторообразующего материала, температурой процесса, составом газовой фазы и режимом предварительной обработки катализатора. Морфология структур, образующихся на этом этапе, подтверждает преобладающее формирование карбидной фазы.

5. Рассмотрен вопрос возможности применения красных шламов глиноземного производства в качестве сырья для получения перспективных металлургических материалов широкого назначения.

Список литературы

1. Утков В. А. Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубежом / В. А. Утков, А. В. Пацей, Е. И. Казаков. – М. : ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. – 32 с.
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. – С. 8–11.
3. Колесник Н. Ф. Получение дисперсных металлургических 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. Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия оксидов группы железа с СО-содержащими газами / Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, О. В. Прилуцкий, И. И. Амосенок // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № 6. – С. 139–142.

Одержано 31.05.2011

Кириченко А.Г., Колесник Н.Ф. Червоний шлам – каталізатор реакції термокatalітичного розпаду монооксиду вуглецю

Розглянуто процес науглецювання заліза СО-вмісними газами із застосуванням як каталізатороутворюючих компонентів оксидів заліза та червоних шламів – відходів глиноземного виробництва. Визначено вплив температури на процес розпаду монооксиду вуглецю на зазначених каталізаторах та виявлено кількісний склад фаз, що утворюються.

Ключові слова: науглецювання, червоний шлам, монооксид вуглецю, термокatalітичний розпад.

Kirichenko A., Kolesnik N. Red mud – catalyst for thermocatalytic carbon monoxide decay reaction

The process of iron carbonization by CO containing gas using as catalyst components of iron oxides and red mud – waste of alumina production was considered. The effect of temperature on the decomposition of carbon monoxide on these catalysts was found and quantitative composition of the formed phases was described.

Key words: carburization, red mud, carbon monoxide, thermocatalytical decay.