

Очистка и переработка отходов

УДК 621.762:541.128:13

Исследование процесса получения водорода в солнечных печах железо-паровым методом с использованием отходов металлургического производства

*Пасичный В.В.¹, Зенков В.С.¹, Клименко В.П.¹,
Пасичная М.С.¹, Гаврилова О.Н.²*

¹ *Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев*

² *ОАО «Металлургический комбинат «Азовсталь»», Мариуполь*

Рассмотрены физические и химические процессы, протекающие при термообработке отходов металлургических производств с многокомпонентным фазовым составом, содержащим преимущественно соединения железа, с целью изучения возможности применения их в редокс циклах получения водорода железо-паровым методом при нагреве в солнечных печах. Применялся термогравиметрический метод исследования кинетики высокотемпературных превращений рабочей смеси. В первичных циклах окислительных и восстановительных процессов оксиды железа и восстановленный металл имели высокую реакционную активность. После проведения периодических процессов окисления-восстановления химическая активность частиц железа постепенно уменьшается, так как протекает их агрегация. Рекомендовано проводить окислительные и восстановительные процессы в газообразной восстановительной среде при 900–1000 °С для исключения активного спекания частиц железа и потери активности реакционной массы.

Ключевые слова: водород, железо-паровой метод, солнечная печь, отходы металлургического производства, окалина железа, редокс циклы.

Розглянуто фізичні та хімічні процеси, що відбуваються при термообробці відходів металургійних виробництв з багатокомпонентним складом, які вміщують переважно сполуки заліза, з метою вивчення можливості використання їх в редокс циклах отримання водню при нагріві в сонячних печах. Було застосовано термогравиметричний метод дослідження кінетики високотемпературних перетворень робочої суміші. У первинних циклах окислювальних та відновлювальних процесів оксиди заліза та відновлений метал мали високу реакційну активність. Після проведення періодичних процесів окислення-відновлення хімічна активність часток заліза поступово зменшувалась, оскільки проходила їх агрегація. Рекомендовано проводити окислювальні і відновлювальні процеси у газоподібному відновлювальному середовищі при 900–1000 °С для попередження активного спікання часток заліза та втрат активності реакційної маси.

Ключові слова: водень, залізо-паровий метод, сонячна піч, відходи металургійного виробництва, окалина заліза, редокс цикли.

Ученые многих стран занимаются исследованием процессов аккумуляции концентрированной солнечной энергии посредством ее термохимического преобразования в горючие газы (водород, генераторный газ, углеводороды). Наибольшее распространение имеют два вида работ: получение синтез-газа водопаровой конверсией природных газов; получение водорода окислением металлов парами воды, что требует превращения достаточно ценного вещества, которым является металл, в оксид с последующим повторением циклов окисление-восстановление (редокс циклов). Исследования с использованием порошка железа показали, что существует определенный лимит циклов (около 10), после которых эффективность процесса постепенно ухудшается, падая почти до нуля [1, 2].

Во всем мире существует проблема промышленных отходов: их накопление наносит вред окружающей среде; не используются ценные ингредиенты, которые часто в них содержатся; пропадают земельные площади. Так, только в отвалах ОАО «МК «Азовсталь»» содержится больше 100 тыс. т окалины (оксидов железа). Украина является одной из стран с наиболее развитой металлургической отраслью. Поэтому использование в процессах получения водорода отходов производства с высоким содержанием железа вместо чистого металла в совокупности с нагревом концентрированной солнечной энергией может иметь, по мнению авторов, существенный положительный эффект — экономический и социальный. Поскольку накопление отходов в отвалах происходит на протяжении многих лет из разных первоисточников, они представляют собой многокомпонентный продукт, предсказать заранее поведение которого в редокс циклах очень сложно.

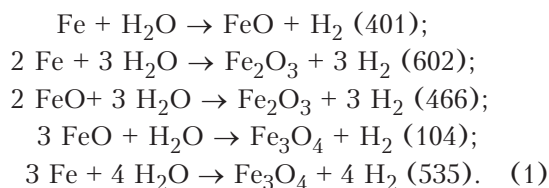
Цель работы состояла в предварительной термохимической и экспериментальной оценке возможности использования железосодержащих отходов для получения водорода. Поскольку наиболее трудно предсказуемым в редокс циклах является процесс восстановления железа в многокомпонентной смеси, основной задачей работы было исследование термогравиметрическим методом кинетики этого процесса в зависимости от химического состава и физических параметров рабочей среды. Постановке такой работы в Институте проблем материаловедения способствовало наличие солидной экспериментальной базы солнечных печей [3] и опыт подобных исследований в предыдущие годы [1, 2].

Химический состав и физические свойства окалины железа, полученной на разных предприятиях, могут существенно различаться. Очевидно, они зависят от характера технологического процесса, в ходе которого образуются от-

ходы, химического состава металлов-доноров или их смеси, чистоты производства и т.п.

Авторы провели эксперименты на образцах одного из видов окалины предприятия ОАО «МК «Азовсталь»», имеющей следующий химический состав, % (мас.): K_2O — 0,08; Al_2O_3 — 1,0; SiO_2 — 6,3; Fe_2O_3 — 50,0; FeO — 27,8; Mn — 0,49; CaO — 7,3; MgO — 1,2; P_2O_5 — 0,96; S — 0,114; Na_2O — 0,3; остальное — неидентифицируемые примеси и загрязнения. Общее содержание железа составляет 56,6 % (мас.). Продукт диспергировали в условиях комбината до порошкового коммерческого состояния. Размер частиц колеблется от 10 до 100 мкм. Несмотря на наличие примесей порошок полностью притягивается магнитом, что свидетельствует об их равномерном растворении или сплавлении с оксидами железа.

Исходя из приведенного химического состава, провели расчеты теоретически возможного выхода водорода при использовании данной окалины в редокс процессах. Рассматривались следующие реакции (цифры в скобках соответствуют выходу водорода, л/кг):



Условно допущено, что процесс окисления железа парами воды протекает от металлического состояния до образования магнетита Fe_3O_4 (реакция (1)). Учитывая, что молекулярная масса железа 55,847 г, а объем 1 г-моль водорода 22,4 л, нашли объем водорода 534,79 л, который теоретически можно получить из 1 кг железа. Поскольку окалина, принятая в качестве образца для экспериментов, содержит 56,6 % железа, из 1 кг этой окалины в течение одного цикла теоретически можно получить 302,7 л водорода.

Наличие значительного количества примесей может существенно усложнить протекание основных процессов вследствие возможного взаимодействия веществ, входящих в состав контактной массы. Термохимический анализ не дает ответов на все вопросы без экспериментальной проверки, которая, в свою очередь, ставит много вопросов. Очевидно, на разных этапах лабораторных исследований понадобятся не только различные конструкции реакторов, но и различающиеся по конструкции и мощности солнечные печи. В состав экспериментальной базы солнечных печей Института проблем

материаловедения входят несколько установок с концентраторами непосредственного слежения за Солнцем мощностью 0,5–10 кВт и одна установка с гелиостатом, то есть с неподвижным концентратором. Кроме того, имеются три оптические печи на основе дуговых ксеноновых ламп, имитирующих концентрированное солнечное излучение. Цикл первых термохимических экспериментов целесообразно проводить в минимальных по объему и относительно простых по конструкции реакторах на установках малой мощности, но с достаточным уровнем температур. На последующих стадиях будут использованы установки мощностью 3,2 (СГУ-6) и 10 кВт (СГУ-7) с концентраторами диаметром 2,8 и 5,0 м соответственно [3].

Во всех случаях эксперименты в солнечных печах имеют специфический характер и требуют разработки специальных реакторов и вспомогательной оснастки. Поэтому прежде, чем выносить эксперименты в полевые солнечные условия, было признано целесообразным проведение оценки реакционной способности рабочей смеси отходов в стандартных лабораторных условиях на термогравиметрической установке по отработанным методикам [4]. Для приведения рабочих смесей в одинаковое исходное состояние было предусмотрено предварительное доокисление продукта. В качестве эталонного восстановителя был принят водород.

С целью поиска состава оптимальной восстановительной среды исследована эффективность твердого углерода (порошок графита), монооксид углерода и его смесь с азотом. Окисление осуществлялось в среде сухого и увлажненного воздуха. Для исследования изменений структуры и фазового состава смеси до и после воздействия рабочей среды применялись методы оптической микроскопии и рентгенофазового анализа (установка ДРОН 1,5). Интенсивность линий оценивали визуально по десятибалльной шкале или по относительной высоте пиков на дифрактограммах.

Предварительные микроструктурные исследования исходной многокомпонентной смеси показали, что частицы порошка полученных отходов — это агломераты, состоящие из оксидов железа и примесей приведенного выше состава. На поверхности агломерата, похожего на стеклоподобную массу, находятся коричневые оксиды железа Fe_2O_3 . На некоторых частицах оксиды железа наблюдаются в виде тонких пленок. Этот факт говорит о наличии очень мелкодисперсных составляющих частиц оксидов железа, которые, вполне вероятно, могут обладать высокой реакционной активностью. Стеклоподобная масса мо-

жет образовываться из сопутствующих примесных составляющих (CaO , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , P_2O_5) и других возможных оксидных примесей.

Частицы оксидов железа пребывают преимущественно в локализованном состоянии. Показатель дисперсности частиц многокомпонентного состава находится в довольно широких пределах. Размеры частиц могут отличаться на порядок. На поверхности агломератов присутствуют также частицы оксида железа, величины которых приближаются к наноразмерным. Такие частицы должны иметь высокоразвитую поверхность и высокую реакционную способность. Поэтому в контактных слоях агломератов вполне возможно образование таких поверхностных химических соединений, как силикат железа (по реакции $FeO + SiO_2 = FeSiO_3$), и других соединений шпинельного типа. Это может приводить к блокированию реакционно-активных железосодержащих частиц и, как следствие, потере ими реакционной способности в многократных редокс циклах.

Однако не исключается возможность стабилизации локального состояния частиц в примесных агрегациях с сохранением реакционной активности в протекающих гетерогенных процессах. Необходим анализ вероятности химического взаимодействия ингредиентов, результаты которого могут изменять физико-химические свойства многокомпонентных железосодержащих систем, используемых в процессах получения водорода. На рентгенограмме фазового состава изучаемой смеси отходов наиболее четко выделяются пики Fe_2O_3 и следы Fe_3O_4 . Наблюдаются также фазы CaO и SiO_2 , интенсивность пиков которых проявляется в меньшей мере по сравнению с пиками оксидов железа. Пики большей части примесных составляющих либо отсутствуют из-за их малой концентрации, либо проявляются в слабой форме на уровне шумов.

Доокисление (прокаливание) было первой стадией высокотемпературного воздействия на исходную смесь, предворяющей основные циклы восстановления и окисления. В процессе ее прокаливании при температуре 900 °С в воздушной атмосфере наблюдалась потеря массы около 7 % (мас.). Очевидно, произошло удаление легколетучих составляющих (сера и др.), выгорание органических и прочих загрязнений, которые сопутствовали производственным процессам и хранению отходов.

Как показал анализ, прокаливание способствовало стабилизации базисной линии рентгенограммы смеси в связи с уменьшением интенсивности шумовых линий, которые появляются при наличии примесей небольшого содержания

(CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO и др.). На рентгенограмме прокаленной смеси не обнаружены линии Fe₃O₄, так как в воздушной среде произошло доокисление Fe₃O₄ до Fe₂O₃.

Наблюдается уменьшение интенсивности линий, а следовательно, и содержания фазы CaO. Вероятно, это связано с образованием в процессе прокаливания смеси таких соединений или растворов CaO с оксидами железа, магния, алюминия, кремния: Fe₂CaO₄, Ca₂Fe₇O₁₁, CaFe₃O₅, Fe₂MgO₄, Fe₂SiO₄, (Fe,Mg)₂Si₂O₆. Примеси образуют соединения малой концентрации, которые не выявляются рентгенофазовым анализом. Есть вероятность их существования в аморфной форме.

Пик SiO₂ на рентгенограмме оставался. Это говорит о том, что в процессе прокаливания за время эксперимента при 900 °С не наблюдалось в явном виде взаимодействия оксида кремния с присутствующими оксидами, включая оксиды железа.

Анализ микроструктуры исходной и прокаленной смесей показал наличие плотного контакта высокодисперсных частиц оксида железа с примесными составляющими. Отсутствие на рентгенограммах четких идентификационных линий примесей также подтверждает тесный контакт частиц с высокой химической активностью компонентов, способных к взаимодействию между собой, что обеспечивает возможность образования широкого спектра мелкодисперсных и, вероятно, аморфных соединений в составе агломератов, которые отличаются по геометрическим размерам на порядок.

Процессы восстановления оксидов железа разделяются на низкотемпературный (300–500 °С), протекающий по схеме Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe, и высокотемпературный (600–900 °С) — Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe. Восстановление Fe₂O₃ молекулярным водородом при атмосферном давлении начинается при 300 °С [4]. В зависимости от свойств исходного сырья для полного восстановления оксидов железа температура повышается до 700–900 °С. Температурные параметры начала восстановления высшего оксида железа сильно зависят от дисперсности исходного сырья. Так, потеря кислорода из γ-Fe₂O₃ со средней дисперсностью частиц 1 мкм началась в вакуумируемой системе (13,3 Па, остаточная воздушная среда) в интервале температур 300–400 °С до образования Fe₃O₄ (степень восстановления α = 11 %), после чего процесс прекращался до пуска водорода [4].

В связи со сложным строением исследуемой системы и, следовательно, сложностью определения физико-химических свойств исследуемой

многокомпонентной системы, включая определение реакционно-активной поверхности восстанавливаемых составляющих, было проведено сравнительное исследование процессов восстановления оксида железа, содержавшегося в отходах, и эталонного оксида γ-Fe₂O₃. Изучение процесса восстановления γ-Fe₂O₃ (S_{уд} = 13,82 м²/г) проводили в потоке водорода со скоростью 50 мл/мин при давлении водорода P_{H₂} = 0,1 МПа.

На рис.1 приведена временная зависимость степени восстановления эталонного оксида железа γ-Fe₂O₃ и оксида железа, содержащегося в отходах производства, при разных температурах. Скорость процесса восстановления γ-Fe₂O₃ при температуре 300 °С и α > 11 % (кривая 1) составляет W = 0,052 ч⁻¹. Невысокое значение скорости свидетельствует о затруднениях зародышеобразования новой фазы на поверхности магнетита. Процесс носит автокаталитический характер. С достижением α > 20 % по мере увеличения концентрации зародышей новой фазы в течение времени восстановления τ ≥ 2 ч скорость процесса возрастает до 0,128 ч⁻¹.

Кинетические параметры восстановления оксида в интервале 300–450 °С сильно зависят от температурного фактора. Особенно это ощущается при переходе преобразований оксидной фазы в диффузионную область. Скорость процесса восстановления γ-Fe₂O₃ при 350 °С и α = 25 % увеличивается до 0,95 ч⁻¹ (кривая 3). Восстановление оксидов железа, содержащихся в многокомпонентной смеси, при той же темпе-

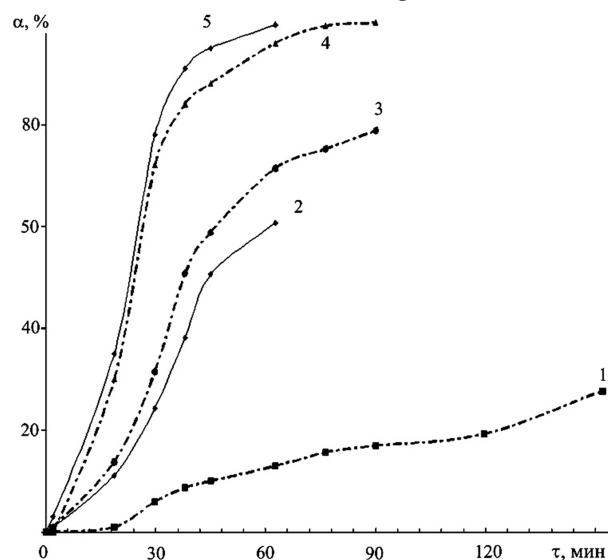


Рис.1. Зависимость степени восстановления α эталонного порошка γ-Fe₂O₃ (1, 3, 5) и Fe₂O₃ (2, 4), содержащегося в многокомпонентной смеси отходов, от температуры процесса в потоке водорода, °С: 1 — 300; 2, 3 — 350; 4, 5 — 450.

ратуре протекает с меньшей скоростью ($W = 0,66 \text{ ч}^{-1}$ при $\alpha = 25 \%$), чем эталонного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кривые 2, 3). Однако этот показатель говорит о довольно высокой химической активности оксида железа, находящегося в агломератах. Величина скоростей реакций рассчитывалась при $\alpha = 25 \%$. В этом интервале значений α , близких к 25 %, восстановительный процесс протекает в основном в кинетической области преобразования Fe_3O_4 , зависящей в большей степени от развитости поверхности оксидной фазы.

В технологических процессах, особенно при использовании поверхностного нагрева реакционной системы, химические преобразования исходных составляющих часто протекают в неизотермических условиях. В связи с этим необходима конкретная информация о протекании исследуемых процессов и экспериментальное определение основных технологических параметров.

На рис.2 приведены данные зависимости $\alpha = f(T, \tau)$ в неизотермическом процессе при поднятии температуры восстановления в реакционной зоне от 20 до 900 °C со скоростью $V_1 = 18 \text{ °C/мин}$ (кривая 1а) и $V_2 = 8 \text{ °C/мин}$ (кривая 2а). В начальной стадии скорость восстановления высшего оксида железа Fe_2O_3 , содержащегося в отходах производства, зависит от скорости поднятия температуры (то есть от временного фактора подачи энергии в реакционную зону реактора для активации процесса). Скорость восстановления в интервале 400–450 °C в области значений $\alpha > 20 \%$ имеет квазилинейную зависимость от времени и температуры (в стадии образования промежуточных фаз Fe_3O_4 и возможного образования FeO). В области значений степени превращения α от 30 до 60 % скорость восстановления также зависит от интенсивности подвода тепла (кривые 1, 2), но в меньшей степени, чем на начальных и конечных стадиях протекания процесса, и составляет 5,5 и 6,0 ч^{-1} , соответственно скоростям изменения температуры. Эти значения получены в интервале 470–500 °C при режиме поднятия температуры $V_1 = 18 \text{ °C/мин}$, а для режима $V_2 = 8 \text{ °C/мин}$ — в интервале температур 420–480 °C. Как видно из приведенных экспериментальных данных, более медленное поднятие температуры способствует достижению максимальной скорости восстановления при более низких температурах. Зависимость процесса восстановления от плотности энергии, подаваемой в реакционную зону, особенно проявляется в стадии его завершения, то есть при переходе в диффузионную область удаления кислорода из формирующейся решетки металлического

железа (α от 70 до 100 %). Эта стадия процесса является лимитирующей при достижении наиболее высокого α . В условиях изотермии при 450 °C ($\alpha = 45 \%$) скорость восстановления составляла 3,78 ч^{-1} для оксидов железа в отходах и 3,87 ч^{-1} для эталонного оксида при 400 °C. Скорости процессов восстановления в изотермических условия несколько ниже, чем при неизотермических режимах. На эти показатели могут влиять факторы, включающие и наиболее благоприятные условия образования зародышей новой фазы [5] в мягких режимах поднятия температуры, и повышение температуры во времени в процессе протекания физических и химических преобразований.

После проведения пяти циклов периодических процессов окисления-восстановления химическая активность частиц железа незначительно уменьшается в стадии восстановления (кривая 2в) при поднятии температуры в режиме кривой 2а. Скорость процесса при $\alpha = 60 \%$ уменьшается в 2 раза. Это говорит о протекающей агрегации частиц железа.

Исходя из полученных данных, определили, что исходный оксид железа, содержащийся в отходах производства, не заблокирован сопутствующими составляющими и доступен для проведения процесса в среде газообразных восстановителей, в данном случае в водороде. Рентгенофазовый анализ образцов после восстановления в среде водорода показал наличие только металлического железа, что подтверждает полноту восстановления оксида. На рентгенограмме не наблюдается пиков CaO и оксида

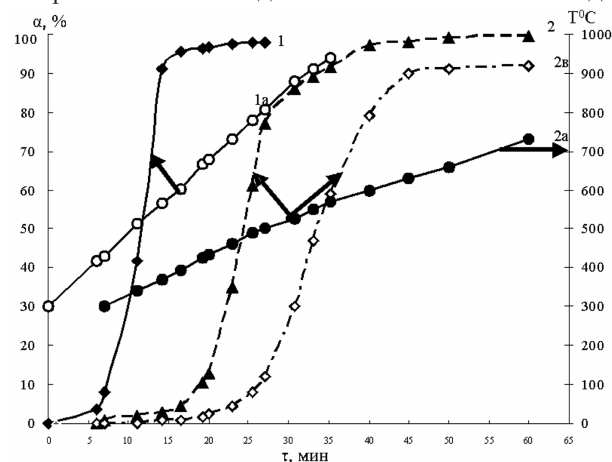


Рис.2. Зависимость степени восстановления α оксида железа в среде водорода от времени (1, 2, 2в) в неизотермических условиях поднятия температуры со скоростью 18 °C/мин (1а — для кривой 1) и 8 °C/мин (2а — для кривых 2, 2в (см. стрелки)); 2в — временная зависимость процесса восстановления в неизотермических условиях (в режиме кривой 2а) после пяти восстановительных циклов.

кремния, присутствующих на рентгенограммах исходных веществ, вероятно, вследствие их взаимодействия с железом (образование соединений типа FeSiO_3 и др.) с переходом их в аморфную форму, не определяемую рентгеном.

На микроструктурах явно наблюдается поверхностно расположенное железо, способное непосредственно в кинетической области химического преобразования вступать в реакцию с восстановительной или окислительной газовой средой. В процессе восстановления происходит агломерация частиц железа. Агломерированные частицы после первого цикла восстановления в основном не обладают высокой механической прочностью. Часть агломератов при надавливании легко разрушалась, но отдельные частицы имели некоторую механическую прочность. Это можно объяснить образованием частиц с повышенной концентрацией спекшегося металлического железа, которое неравномерно распределено в массе отходов. Размеры частиц могут на порядок отличаться друг от друга. На снимках микроструктуры явно видно наличие металлического железа, расположенного на поверхности агломерата. Агломерат состоит из частиц с преобладанием индивидуального железа и из многокомпонентной смеси всех составляющих данной системы. На поверхности может находиться также высокоактивное железо, которое стабилизируется на поверхности присутствующих оксидов. Это препятствует коалесценции составляющих, их спеканию и позволяет поддерживать химическую активность элементарного железа в проведении многоциклового процесса получения водорода.

При получении водорода железо-паровым методом важным условием является использование в восстановительных процессах не водорода, а других восстанавливающих соединений. Представляло интерес проверить возможности использования твердофазных восстанавливающих веществ в процессе превращения оксида в металлическое железо в смеси при непосредственном контакте взаимодействующих компонентов. Для проведения модельных исследований восстановительных процессов были использованы графит марки «ЭГО» и активированный березовый уголь. Размер частиц графита составлял 50–100 мкм. Березовый уголь перетерся до размера частиц менее 20 мкм.

Механизм протекания процессов восстановления с использованием твердофазного углерода и углеродсодержащих соединений при температурах до 1000 °С является очень сложным и неоднозначным [6]. Реакции могут протекать и в механической смеси составляющих, и при ис-

пользовании процесса газификации твердого топлива. Исследование по проверке взаимодействия твердофазного углерода с оксидом железа проводилось в условиях форвакуума ($1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) для исключения возможности взаимодействия оксида железа с кислородом воздуха и в потоке N_2 . Процесс исследовался в режиме поднятия температуры до 900 °С. В вакуумированной системе наблюдалось уменьшение массы углерода смеси при температуре около 500 °С по причине взаимодействия его с остаточным кислородом. Этот же эффект проявлялся и при более высоких температурах вплоть до 900 °С. Взаимодействия компонентов механической смеси твердых фаз, в том числе оксида железа и углерода, в интервале 400–900 °С не наблюдалось. Напуск воздуха до давления 0,1 МПа приводил к газификации углерода. При температуре около 550 °С процесс окисления углерода активировался и переходил в стадию горения до полного его выгорания. При этом активного процесса восстановления не наблюдалось. Степень восстановления α достигала менее 10 % при температурах контактной смеси 700–900 °С. Это объясняется тем, что времени реакционного контакта оксида железа с восстановительным газом CO , образующимся при взаимодействии кислорода воздуха и углерода, недостаточно для осуществления химического превращения. Оксид углерода удаляется из реакционной зоны, не успевая вступить в восстановительный процесс.

В потоке азота при 900 °С наблюдается уменьшение массы контактной реакционной смеси в системе оксид – углерод. Степень восстановления достигает значения $\alpha \leq 10$ %. Вполне возможно, что здесь проявляется двухстадийная схема восстановления Fe_2O_3 , основанная на представлениях А.А.Байкова о первоначальной термической диссоциации кислорода из активного (с большой поверхностной энергией) высокодисперсного оксида железа. Диссоциированный кислород взаимодействует с твердой фазой углерода [5, 7] с образованием небольшого количества восстанавливающей газовой фазы. Более высоких значений α при $T \leq 900$ °С в твердофазных взаимодействиях достигнуто не было. Из полученных результатов можно сделать заключение, что наиболее эффективно процесс восстановления при температурах ниже 1000 °С протекает в газообразной восстановительной среде.

Определение эффективности газовой смеси, получаемой в результате газификации углерода при продувке потоком воздуха, проводили на

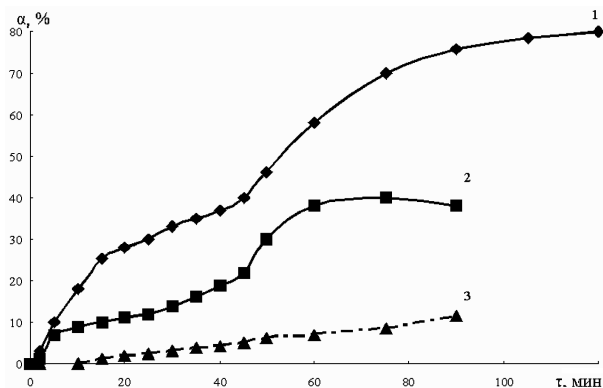


Рис.3. Кинетика восстановления порошка Fe₂O₃ в среде, содержащей 33 % СО и 67 % азота, при 750 (1) и 500 °С (2), а также доля углерода, осажденного на поверхности оксида железа при 500 °С (3).

эталонном порошке Fe₂O₃ марки ХЧ дисперсностью 1–3 мкм. Данная информация представляет интерес при использовании непосредственно металлического железного порошка в процессах получения водорода.

Процесс восстановления Fe₂O₃ при 500 °С в потоке газа, содержащего 33 % СО и 67 % азота, полученного в результате газификации твердого топлива в потоке воздуха, характеризуется участком минимальной скорости при α ≥ 11 % (рис.3, кривая 2), что свидетельствует о завершении образования Fe₃O₄. Кривая восстановления индивидуального высшего оксида железа в зависимости α(τ) практически выходит на плато, то есть скорость восстановления в данном температурном режиме близка к нулю. Исследование кинетики восстановления в среде СО при низких температурах осложняется выпадением углерода, образующегося по реакции 2 СО ↔ С + СО₂. Первоначальное появление сажистого углерода при атмосферном давлении восстанавливающей среды и температуре 500 °С фиксируется при α ≥ 13 % (рис.3, кривая 3). Интенсивное выделение углерода начинается при α = 30 % — в стадии увеличения концентрации железа по термодинамическим причинам (низкотемпературное восстановление проходит по схеме Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe). При α = 30–40 % (рис.3, кривая 2) влияние распада СО сказывается настолько сильно, что восстановительный процесс перестает ощущаться, поскольку поверхность блокируется углеродом и одновременно увеличивается концентрация СО₂ в реакционной приповерхностной зоне. Происходит изменение термодинамических параметров системы, влияющих на кинетику восстановления оксидной фазы. Это подтверждается рентгеновскими данными (таблица), показывающими

ми, что в период времени, соответствующий достижению α = 35–40 % (500 °С), концентрации FeO и Fe очень незначительны. Повышение температуры до 750 °С способствует увеличению скорости восстановления в стадии Fe₃O₄ → FeO → Fe (рис.3, кривая 1). Замедление процесса наступает при α > 25 % и особенно ощутимо при α > 33 %. Вероятно, на этом этапе затруднено образование зародышей железа. Восстановленные образцы содержат углерод в пределах 0,1–0,2 %. Наряду с этим при всех температурах восстановления в конечном продукте присутствует примесь образовавшегося карбида железа.

Уменьшение содержания углерода объясняется изменением термодинамических условий протекания реакции распада СО, а также возможностью взаимодействия углерода с образовавшимся СО₂ и непосредственно с кислородом реагирующей твердой фазы.

Рентгенофазовый анализ показал, что промежуточные фазы Fe₃O₄ и FeO присутствуют при низко- и высокотемпературном восстановлении Fe₂O₃. При низкотемпературном восстановлении линии вюстита (FeO) более слабые, чем линии магнетита и железа. Это свидетельствует не о накоплении, а о быстром превращении термодинамически неустойчивой фазы FeO, которая появляется вследствие действия принципа ориентационно-размерных соответствий [5]. Для замедления процесса восстановления в среде водорода, необходимого для получения возможности фиксации промежуточных фаз превращения Fe₂O₃, уменьшали парциальное давление водорода до 133 Па. Результаты рентгенофазового анализа при α = 35–40 % представлены в таблице.

Наиболее оптимальным вариантом конструкции компактной установки является совмещение участка газификации твердого топлива и реактора для получения водорода с железосодержащей смесью. В этом случае необходима

Интенсивности характерных отражений фаз по отношению к эталонным рентгенограммам (I/I₀)

| Восстановление | | | Фазовый состав | | | |
|----------------|------|----------------|--------------------------------|---------|-----|-----|
| T, °C | τ, ч | среда | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe | FeC |
| 500 | 1,0 | СО | С. | Сл. | Сл. | Сл. |
| 500 | 1,3 | H ₂ | С. | Сл. | Сл. | – |
| 750 | 0,5 | СО | Сл. | Ср | С. | – |
| 750 | 1,0 | СО | Сл. | Ср.-Сл. | С. | Сл. |
| 750 | 1,3 | H ₂ | Сл. | Ср. | С. | – |

Примечание. Интенсивность линий: С. — сильная; Ср. — средняя; Сл. — слабая.

корреляция температурного режима получения газа-восстановителя и восстановления оксида железа. Состав получаемого восстановительного газа должен соответствовать оптимальным термодинамическим показателям по содержанию моно- и диоксида углерода для проведения наиболее полного восстановления оксидов железа, так как соотношение CO/CO_2 влияет не только на предельно достигаемую степень восстановления α , но и на скорость преобразования промежуточных оксидных фаз.

На рис.4 приведены кинетические зависимости процессов восстановления железа многокомпонентной смеси отходов от времени и температуры. Данные получены в условиях совмещения участков окисления-восстановления железосодержащей массы и газификации углерода, содержащегося в активированном угле. Температурный режим их реакционных зон был одинаков. Исследование химических превращений проводили в неизотермическом режиме и при постоянной температуре 900 °С. Режим поднятия температуры описывается кривой 1а. Воздух подавался в реактор через слой активированного угля со скоростью 50 мл/мин. Заметная газификация активированного угля при воздействии на него кислорода воздуха началась в температурном интервале 450–500 °С. Восстановительные свойства получаемого генераторного газа зависят от объемной скорости поступающего воздуха и улучшаются с повышением температуры.

При температуре реакционного объема около 500 °С потеря кислорода оксидом железа (α) не превышает 5 % (рис.4, кривая 1). В данном случае происходит незначительное удаление слабосвязанного кислорода Fe_2O_3 . Это значение степени восстановления остается практически постоянным до 750 °С. Однако из вышеприведенных данных видно, что в температурном интервале 500–700 °С процесс восстановления на начальном этапе в среде CO протекает довольно интенсивно. В данном эксперименте невысокий показатель степени восстановления связан с термодинамическим температурным фактором. При низких температурах газификации углерода содержание CO_2 превышает содержание CO . Восстановительная способность образующегося газа незначительна. По термодинамическим причинам в соответствии с величиной константы равновесия протекающих реакций не происходит глубокого восстановления Fe_2O_3 . Повышение температуры реакционных зон вышеуказанных участков до $T \geq 800$ °С приводит к интенсификации восстановительного процесса. Скорость восстановления при 830 °С и

$\alpha = 20$ % составляла $W = 1,23 \text{ ч}^{-1}$. В неизотермическом режиме при достижении 850 °С и $\alpha = 33$ % (кривые 1, 1а) происходит замедление процесса с последующим ускорением при выдержке реакционной системы при этой температуре. Повышение температуры по режиму кривой 1а приводит к увеличению скорости восстановления до $W = 1,07 \text{ ч}^{-1}$. При достижении степени восстановления $\alpha = 82$ % процесс практически прекращается. Максимальное достижение степени восстановления при приведенном температурном режиме участков газификации углерода (активированного угля) и превращения оксида железа составляло 83 %. По мере выгорания углерода происходит изменение восстановительных свойств газовой среды с переходом в окислительную среду. Это связано с увеличением объемной скорости потока воздуха, поскольку происходит проникновение кислорода через слой углерода. В данной ситуации возможно также выгорание CO -составляющей в реакционном объеме реактора. В образовавшейся среде (рис.4, кривая 1) происходит окисление восстановленного железа. Степень восстановления $\alpha > 0$. Скорость восстановления Fe_2O_3 в среде CO сильно зависит от температуры проведения процесса. От температуры реакционной зоны зависит не только скорость удаления кислорода, но и эффект блокировки по-

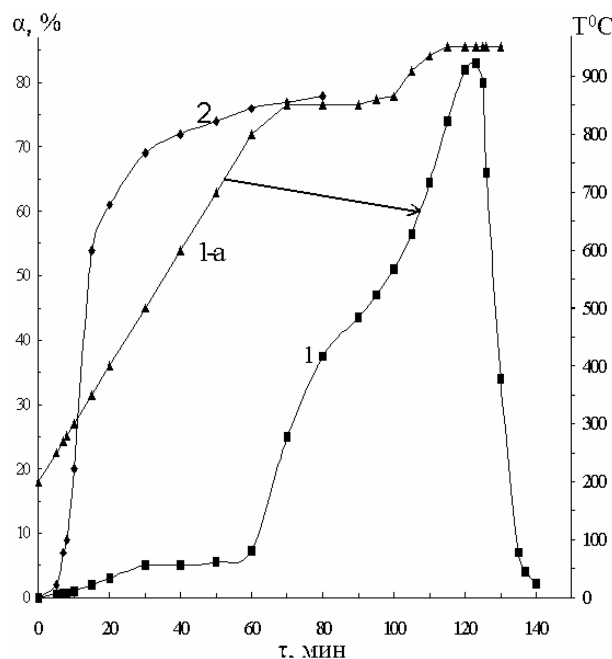


Рис.4. Зависимость степени восстановления Fe_2O_3 , содержащегося в смеси отходов, от времени: 1 — в неизотермическом режиме; 2 — при постоянной температуре 900 °С; 1а — изменение температуры во времени в неизотермическом процессе (среда — смесь монооксида углерода с азотом).

верхности восстанавливаемого оксида железа осаждающимся углеродом и удаления углерода по мере повышения температуры за счет взаимодействия его с кислородом оксида и образующейся в процессе восстановления CO_2 -составляющей газовой фазы.

На рис.4 (кривая 2) приведена кинетическая зависимость от времени процесса восстановления Fe_2O_3 при 900°C после окисления восстановленного железа. Скорость восстановления при достижении $\alpha = 25\%$ составляла $W = 4,28 \text{ ч}^{-1}$. При достижении $\alpha = 33\%$ скорость процесса начинает уменьшаться и при $\alpha = 60\%$ будет $W = 0,69 \text{ ч}^{-1}$. Наблюдается разный характер кривых первичного восстановления в неизотермическом процессе и при постоянной температуре 900°C . В изотермическом режиме (900°C) не наблюдается падения скорости восстановления при $\alpha > 30\%$. По всей вероятности, при температуре 900°C и выше стадия образования зародышей железа на FeO не является лимитирующей. После достижения степени восстановления 60% процесс переходит в диффузионную стадию, и в интервале α от 70 до 80% скорость процесса значительно ниже скорости первичного восстановления оксида железа многокомпонентной смеси и составляет $W = 0,1 \text{ ч}^{-1}$. Уменьшение скорости восстановления в среде CO по сравнению с водородной средой зависит не только от химической активности восстанавливающих газов, но связана также с блокировкой поверхности восстанавливаемого железа осаждающимся углеродом, накладывающим дополнительные диффузионно-химические затруднения на протекание процесса. Из приведенных выше данных видно, что восстановление оксидов железа многокомпонентной смеси отходов в восстановительной среде газифицированного углерода удовлетворительно протекает при температуре выше 850°C . Таким образом, этот режим может быть рекомендован к использованию в процессах получения водорода.

Выводы

Результаты исследований показывают, что оксиды железа, содержащиеся в многокомпонентной смеси отходов ОАО «МК «Азовсталь», находятся в реакционно доступном состоянии для восстанавливающих реагентов и могут быть использованы в процессах получе-

ния водорода железо-паровым методом. В первичных циклах восстановительных процессов (после окисления восстановленного железа) оксиды железа и восстановленный металл показывают высокую реакционную активность. После проведения пяти циклов периодических процессов окисления-восстановления химическая активность, скорость и степень восстановления частиц железа постепенно уменьшаются вследствие агрегации железосодержащих частиц. Окислительные и восстановительные процессы желательнее проводить при температурах не выше 1000°C для исключения активного спекания частиц железа и, следовательно, потери активности реакционной массы. При температурах ниже 1000°C наиболее эффективно процесс восстановления протекает в газообразной восстановительной среде.

Авторы выражают благодарность ст. науч. сотр., канд. хим. наук Редько В.П. за проведенные рентгенофазовые анализы.

Список литературы

1. Францевич И.Н., Буланов В.Н., Пасичный В.В., Зенков В.С. и др. Химические методы аккумуляции солнечной энергии // Гелиотехника. — 1983. — № 5. — С. 18–20.
2. Зенков В.С., Буланов В.Н., Пасичный В.В. и др. Получение водорода железо-паровым методом с использованием солнечной энергии // Там же. — 1988. — № 3. — С. 29–34.
3. Пасичный В.В. Исследование физико-технических свойств материалов и покрытий с использованием концентрированной солнечной энергии // Порошковая металлургия. — 1997. — № 7/8. — С. 162–172.
4. Зенков В.С. Влияние условий восстановления $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на кинетику, фазовый состав и дисперсность продуктов реакции // Актуальные проблемы в материаловедении. — Киев : Ин-т пробл. материаловедения, 1996. — С. 117–132.
5. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. — М. : Металлургиздат, 1956. — 515 с.
6. Жовтянский В.А. та ін. Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій // Наук.-техн. звіт за дог. № 20 від 10.04.2007. — Київ : Ін-т газу НАНУ, 2007. — 82 с.
7. Васютинский Н.А. Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. — М. : Наука, 1972. — 347 с.

Поступила в редакцию 11.03.08

The Investigation of Hydrogen Production Process in Solar Furnaces by Iron and Vapor Method with Metallurgical Waste Products Utilization

*Pasichny V.V.¹, Zenkov V.S.¹,
Klimenko V.P.¹, Pasichna M.S.¹, Gavrilova O.N.²*

¹ *The Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kiev*

² *JSC «Metallurgical plant «Azovstal», Mariupol*

Physical and chemical processes proceeding under thermal treatment of metallurgical waste of multicomponent phase composition containing iron compounds are considered to study the opportunity of their use in redox cycles of hydrogen obtaining by iron and vapor method under heating in solar furnaces. The thermogravimetric method is applied for the investigation of the kinetics of high-temperature transformation of working mixture. In the primary cycles of oxidation and reduction processes both iron oxides and reduced metal demonstrate high reactivity. After carrying out periodical oxidation and reduction processes the reactivity of iron particles decreases gradually because the aggregation of ferruginous iron particles takes place. It is recommended to carry out oxidation and reduction processes under 900–1000 °C to avoid the active sintering of iron particles and reactive mass activity loss.

Key words: hydrogen, iron and vapor method, solar furnace, metallurgical wastes, iron scale, redox cycle.

Received March 11, 2008

УДК 544.3:504.054:628.477

Предотвращение образования ПХДД и ПХДФ при термохимической деструкции твердых бытовых отходов

*Безуглый В.К., Бондаренко Б.И.,
Виноградова Т.В., Семенюк Н.И.*

Институт газа НАН Украины, Киев

Методом термодинамического анализа газовых смесей [C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4 (моли) с варьируемым количеством кислорода ([O] = 8–26 молей) установлена следующая закономерность: образование в газовой смеси полихлорированных дибензо-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензо-фуранов (ПХДФ) происходит только в той области значений параметров состояния, где имеет место химическое пресыщение смеси углеродом. Предложен способ определения безопасной области изменения параметров T и [O], в которой при проведении термохимической деструкции твердых бытовых отходов не происходит образования ПХДД и ПХДФ.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, дибензо-диоксины, дибензо-фураны, термодинамический анализ, газообразные смеси, углеродный потенциал.