

Методические акценты и варианты процессов переработки отходов металлургического производства

В. С. Зенков, В. В. Пасичный

Показана возможность переработки отходов металлургического производства, позволяющей использовать полезные составляющие многокомпонентной смеси железосодержащих отходов для получения водорода. Рассмотрены физико-химические стадии восстановительных и окислительных процессов при получении водорода железопаровым методом и проблемы экономии углеродосодержащего сырья, участвующего в восстановительных процессах. Приведена технологическая схема процесса с применением возобновляемой солнечной энергии с циклическим использованием отработанного восстановительного газа, приводящим производство в более безопасное экологическое состояние.

Ключевые слова: отходы производства, переработка, технология, механизм восстановления, восстановительные газы, оксиды железа.

Использование отходов металлургического производства является важнейшей экологической задачей в мире. Решение проблемы связано с изысканием промышленной необходимости переработки побочных продуктов, разработкой методик и экономических обоснований процессов, оказывающих влияние в совокупности на экологическое, экономическое и социальное состояние региона. В связи с этим необходимы методы переработки отходов, в частности отходов металлургического производства, позволяющие концентрировать полезные составляющие многокомпонентной смеси и получать соединения с оптимальными технологическими и экономическими показателями. При этом на металлургических предприятиях и некоторых химических производствах возможно использование энергоемких соединений, часто выбрасываемых предприятиями в окружающую среду в виде свечи. Одним из методов переработки отходов металлургического производства, содержащих оксиды металлов (железа, вольфрама, цинка и др.), может быть окислительно-восстановительный процесс. Его проводят с целью получения водорода в стадии взаимодействия паров воды с восстановленными металлами и концентрации (гранулировании) частиц восстанавливаемых металлов при температурных режимах химических превращений — взаимодействия оксидов металлов с реагентами CH_4 , CO и парами воды.

Следует отметить, что вещества или элементы, содержащиеся в отходах производства, могут находиться как в доступном для реагентов состоянии, так и в заблокированном, то есть их поверхность частично покрыта пленкой сопутствующих соединений. В связи с этим необходим анализ реакционной способности интересующего исследователей элемента в многокомпонентной смеси вторичного продукта производства. Проверку реакционной способности окисленных металлических состав-

ляющих можно провести, сравнив количественные показатели взаимодействия их с восстановительными газами, в частности скорости восстановления исследуемого соединения при определенных термодинамических параметрах с этими же результатами, полученными на эталонном объекте. При анализе кинетических параметров исследуемых процессов можно установить степень доступности элемента при межфазовых контактах. Это понятие включает: определение степени блокировки частиц активного элемента, выяснение внешне диффузионных затруднений доступа восстановительного газа к поверхности активной составляющей исследуемой многокомпонентной системы, а также стабильности системы при многократном проведении окислительно-восстановительных стадий преобразования веществ, при которых возможно укрупнение родственных частиц или их блокировка составляющими реакционной системы в многоциклическом технологическом процессе.

Наиболее "чистый" процесс, без побочных эффектов взаимодействия восстановительной среды с соединениями металлов, протекает в среде водорода. При этом в большинстве случаев не происходит образования сопутствующих побочных соединений. Анализ кинетических параметров, полученных в результате восстановительных стадий в различных газовых средах, в сравнении с эталонным процессом дает возможность определить не только степень блокировки поверхности активных элементов составляющими многокомпонентной смеси, но и механизм протекающих химических превращений.

В металлургическом производстве возможно использование газов с отличающимися восстановительными свойствами, таких как H_2 , CO , CH_4 и их смеси, газов с большим углеродным числом, генераторного газа, который может содержать широкий спектр составляющих. Применяемые газы отличаются по своим физическим и химическим свойствам, которые в значительной мере определяют механизм восстановительных процессов, их скоростные показатели, побочные эффекты протекаемых реакций, а также физические и химические свойства восстанавливаемых металлов.

В работах [1, 2] рассматривались восстановительные процессы оксидов железа, содержащихся в многокомпонентной смеси отходов производства металлургического комбината, с целью использования их для получения водорода железопаровым методом. В этих работах проведен анализ влияния указанных газов на восстановительные процессы, кинетические показатели, механизм протекающих химических превращений и характеристические особенности получаемых продуктов восстановления, а также их влияния на активность поверхности восстановленных оксидов, используемых в редокс-циклах получения водорода железопаровым способом. Вероятное осаждение углерода на поверхности восстанавливаемого оксида в условиях применения углеродосодержащих газов может изменять кинетические параметры протекания химических превращений, включая механизм восстановительного процесса.

Применение метана и, возможно, смешанных отходящих газов металлургического производства приводит к сложному, разветвленному процессу, включающему конверсию используемых газов в реакционной зоне на поверхности восстанавливаемого оксида. Так, в результате конверсии метана [2] образуется водород и осажденный на поверхности

углерод, который изменяет условия протекания химических процессов. Активный углерод при соответствующих термодинамических параметрах принимает не только участие в восстановительных процессах, но и блокирует реакционную поверхность восстанавливаемой частицы оксида. Это наблюдается при проведении восстановления железа метаном. В интервале температур, близких к 800 °С, после достижения степени восстановления $\alpha \approx 78\%$ [3, 4] процесс практически прекращается в связи с интенсивной блокадой поверхности осаждающимся углеродом. Для предотвращения этого явления необходимо повышение температуры >900 °С. Это приводит к возрастанию степени восстановления, что обусловлено началом взаимодействия осажденного на поверхности углерода с оксидами железа и взаимодействия образующихся в процессе восстановления газовых составляющих (СО, СО₂) с твердыми фазами оксида и углерода. Поверхность восстанавливаемого оксида очищается и облегчается доступ к ней восстановительного газа. Однако замечено, что при $\alpha > 98\%$ углерод интенсивно осаждается на поверхности восстановленного железа с увеличением массы исследуемого образца.

В зависимости от условий и возможности предприятий для восстановительных процессов может использоваться генераторный газ, получаемый методом конверсии твердого топлива. Кинетические данные зависимости степени восстановления оксидов железа от времени в среде генераторного газа, содержащего 33% СО и 67% азота, позволяют сравнить и оценить влияние на восстановление газов различной природы — водорода, метана и оксида углерода, содержащегося в генераторном газе. Восстановление оксида железа в многокомпонентной смеси в среде генераторного газа протекает более медленно, чем в метане. Восстановительные газы по своей активности располагаются в следующей последовательности: Н₂ → СН₄ → СО → генераторный газ. Скорость восстановления в водороде в конечной стадии значительно превышает скорости процессов в среде монооксида углерода и метана. Использование монооксида углерода определяет вероятность протекания обратимой реакции Будуара



По мере возрастания концентрации железа при $\alpha > 38\%$ происходит увеличение массы образца. Это результат каталитического влияния образующегося в данной стадии железа на разложение монооксида углерода по реакции (1) и осаждения углерода на поверхности восстанавливаемого оксида. При высокотемпературном восстановлении поверхностный углерод образуется также и при более низких значениях α , но в этих условиях возможно взаимодействие его с кислородом оксида. Однако экстремальное увеличение массы начинается при достижении степени $\alpha > 82\%$. Осаждение углерода протекает с достаточно большой скоростью, блокируя поверхность восстановленного железа. Следует отметить, что на осажденном углероде довольно интенсивно разлагается монооксид с развитием его твердой фазы. Активный углерод способствует росту углеродной фазы, каталитически воздействуя на процесс перераспределения связей между кислородом и углеродом.



Формирование решетки

где C_s — поверхность углерода, осажденного на железо; $C_{адс}$ — адсорбированные атомы углерода, способствующие формированию различных видов углеродных соединений.

Образовавшийся адсорбированный диоксид углерода может при определенных условиях также блокировать доступ реагентов к поверхности активного железа. При температуре ниже 900 °С, когда скорость взаимодействия CO_2 с углеродом мала, необходимо соблюдать условия, позволяющие выводить диоксид углерода из реакционной зоны.

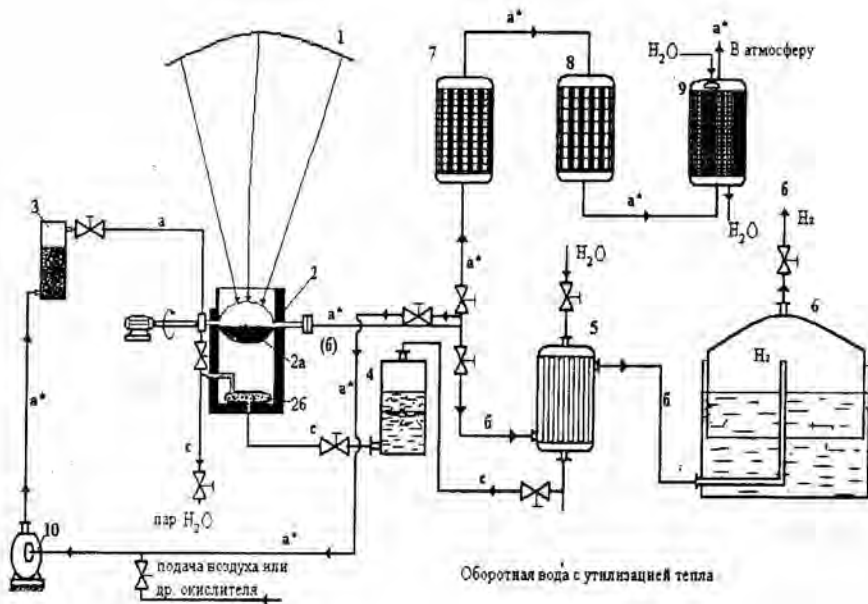
При проведении исследований реакционной способности многокомпонентной смеси необходимо определять: термодинамические характеристики протекающих восстановительных процессов; кинетические параметры, характеризующие способность выдерживать многократные редокс-циклы в газовых средах; временные зависимости окислительных и восстановительных стадий в неизотермическом и изотермическом температурных режимах в среде чистого оксида углерода, а также кинетические параметры окисления восстановленного железа парами воды в стадии получения водорода.

В связи с вероятностью использования различных по составу восстановительных газов необходима информация о влиянии концентрации окислительных и восстановительных составляющих применяемого газа на преобразования оксидов железа, позволяющей проводить оптимизацию процессов восстановления. Проведенные теоретические обоснования дают возможность прогнозировать выход продуктов реакций или степени превращения в системе газ—твердое тело, а универсальные графические данные зависимости степени превращения твердой фазы от состава газа для различных типов реакций позволяют оперативно определить реакционную способность системы [5]. Степень превращения исходного вещества при изменяющемся составе газа зависит от вида реакции, значений стехиометрических коэффициентов и величин константы равновесия. Полученный анализ полезен для планирования и осуществления технологических процессов и может использоваться для разных типов процесса.

При проведении восстановительных процессов необходимо уделять особое внимание качеству восстановительного генераторного газа, поддерживать оптимальную скорость его подачи в реакционную зону, способствующую выводу продуктов реакции, в частности CO_2 , из реакционной зоны. Это приводит к увеличению скорости протекания процесса при данной температуре до максимальной и достижению максимально возможной степени восстановления оксидов железа. Очень важно соблюдение оптимального температурного режима, при котором происходит минимальная блокада поверхности осаждающимся углеродом и наблюдается максимальная скорость в окислительно-восстановительных процессах.

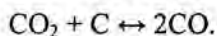
Как правило, процессы переработки отходов производства протекают при значительном потреблении энергии. В этой связи особое внимание следует уделять использованию альтернативных видов энергии. На рисунке представлена технологическая схема получения водорода железопаровым методом с применением солнечной энергии.

Как уже указывалось, восстановление окисленной реакционной железосодержащей массы в условиях производства может осуществляться



Технологическая схема производства получения водорода железопаровым методом с применением устройства концентратора солнечной энергии: 1 — концентратор солнечной энергии; 2 — реактор; 2а — составная часть реактора, содержащая реакционноактивное железо; 2б — парообразователь; 3 — генератор восстановительного газа; 4 — ёмкость с водой; 5 — теплообменник; 6 — газгольдер; 7, 8 — блоки очистки от CO ; 9 — блок мокрой очистки от CO_2 ; 10 — газодувка.

с применением отходящих восстановительных газов или специально получаемого для данного процесса генераторного газа. Условия газификации с использованием солнечной энергии рассматривались в более ранних работах [6]. Солнечная энергия, концентрируемая параболической зеркальной системой 1, направляется в реактор, выполненный по подобию черного ящика 2. Реактор представляет систему, состоящую из конструкции, в которой размещается железосодержащая многокомпонентная рабочая смесь. Для равномерного прогрева массы она перемешивается при вращении конструкции с помощью электродвигателя. Внизу реактора расположена парообразующая система 2б. Воздух газодувкой 10 подается в газогенератор, содержащий углеродосодержащие соединения. Полученный генераторный газ по линии "а" подается на восстановление во вращающийся реактор 2а. Прореагировавший газ, содержащий CO_2 и остаточный угарный газ, поступает по газовой линии а* снова в воздуходувку 10 и идет в газогенератор на образование новой порции восстановительного газа. В реакционной зоне газогенератора диоксид углерода вступает в химическую реакцию с углеродом топлива:



Этим предотвращается выброс вредных веществ в атмосферу и экономятся углеродосодержащее топливо, трудозатраты и производственное время. Возвращение отработанного газа в цикл удешевляет производство и не создает определенных проблем в региональной экологической системе. При необходимости проводится подпитка исполь-

зуюемого воздуха или другого окислителя через линию подпитки. В производственных условиях стремятся получить газовую смесь, содержащую максимальное количество оксида углерода. Оптимальная температура этого процесса близка к 1000 °С.

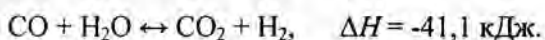
При производственной необходимости или аварийных ситуациях отработанный генераторный газ может подаваться в блоки газоочистки 7—9. Очищенный от СО и СО₂ газ может выбрасываться в атмосферу. Следует отметить существование ряда способов очистки от этих газов [7]. Для очистки от СО и СО₂ применяют следующие методы:

физические — промывка водой под давлением и умеренное охлаждение под высоким давлением;

химические — поглощение растворами аминоспиртов, растворами алкацидов, растворами щелочей.

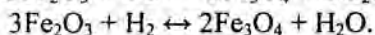
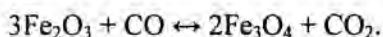
Для более тонкой очистки газа от оксида углерода в промышленности применяют следующие методы: 1) очистку медно-аммиачным раствором; 2) очистку растворами едкого натра и поташа; 3) удаление СО путем его конденсации и промывки газа жидким азотом; 4) очистку газа метанированием.

Остаточный оксид углерода можно также доокислять на железосодержащих катализаторах по реакции



Поскольку реакция сопровождается выделением тепла, то, согласно принципу Ле Шателье, для сдвига реакции вправо процесс необходимо осуществлять при низкой температуре. В производственных условиях реакцию конверсии оксида углерода проводят при температурах 420—550 °С. При более низких температурах реакция замедляется. Чтобы ускорить процесс конверсии оксида углерода, используют катализатор.

На азототуковых заводах применяются железохромовые катализаторы. Катализатор может работать в течение трех лет. После этого срока его активность заметно снижается и его заменяют новым. Восстановление катализатора сопровождается следующими реакциями, постепенно повышается температура до 370 °С:



Можно воспользоваться приведенными формулами зависимости степени восстановления α от парциального давления восстановительного газа [5, 6] и определить его состав, который и позволит преобразовать высший оксид железа в расширенном температурном интервале до нужной степени восстановления и тем самым упростить процесс формирования катализатора.

Применяемая железосодержащая смесь отходов производства может также ускорять процесс доокисления СО, то есть её можно использовать в качестве катализатора.

Получение водорода определяется процессом окисления железа водой. Вода из ёмкости 4 (см. рисунок) дозированно подается в парообразователь 2б. Парообразователь находится в низкотемпературной зоне реактора. Образующийся пар поступает при открытом вентиле линии “с” в железо-

содержащую реакционную зону 2а. Избыток пара параллельной линии “с” подается на другие технологические нужды.

В реакционной зоне вода реагирует с восстановленным железом с образованием водорода, который проходит по линии трубопроводов “б” при закрытых кранах линий “а, а*” через теплообменник 5, где происходит конденсация и удаление воды, в газгольдер 6. В газгольдерах хранится водород, который подается на технологические нужды.

Таким образом, показана возможность переработки железосодержащих отходов металлургического производства для получения водорода, что позволяет использовать полезные составляющие многокомпонентной смеси. Рассмотрены физико-химические стадии восстановительных и окислительных процессов в технологической схеме получения водорода железопаровым методом, проблемы экономии углеродосодержащего сырья, участвующего в восстановительных процессах. Приведены методы очистки газа и технологическая схема процесса с применением возобновляемой солнечной энергии с циклическим использованием отработанного восстановительного газа, приводящим производство в более безопасное экологическое состояние.

1. *Зенков В. С., Пасичный В. В., Редько В. П.* Восстановление железосодержащей смеси отходов металлургического производства для получения водорода железопаровым методом // Порошковая металлургия. — 2008. — № 11/12. — С. 138—152.
2. *Сигов А. А., Веселов В. В., Дорохович В. П.* К вопросу о восстановлении железа из окислов неконвертируемым природным газом // Там же. — 1966. — № 10 (46). — С. 107—110.
3. *Зенков В. С., Пасичный В. В.* Кинетические особенности восстановления оксидов железа, используемых при получении водорода, в различных газовых средах // Там же. — 2010. — № 3/4. — С. 130—139
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. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1996. — С. 117—131.
5. *Зенков В. С., Пасичный В. В.* Превращение оксидов железа в различающихся по составу восстановительных газовых средах // Наст. сб. — С. 45—54.
6. *Пасичний В. В., Зенков В. С., Урюков Б. та ін.* Розробка науково-технічних основ отримання водню шляхом термохімічної водопарової обробки окалини та інших відходів металургійного і машинобудівного виробництв, що містять залізо, з використанням відновлюваної сонячної енергії // Звіт про НДР, етап № 4, № держреєстрації 0106U010535. — К.: Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України, 2009. — 51 с.
7. *Ведерников М. И., Кобозов В. О., Рудой И. В.* Технология связанного азота. — М.: Высшая школа, 1967.

Методичні акценти і варіанти процесів переробки відходів металургійного виробництва

В. С. Зенков, В. В. Пасичний

Показана можливість переробки відходів металургійного виробництва, яка дозволяє використовувати корисні складові багатоконпонентної суміші

залізомісних відходів для отримання водню. Розглянуто фізико-хімічні стадії відновних і окислювальних процесів при отриманні водню залізопаровим методом та проблеми економії сировини, що використовується у відновлювальних процесах. Наведено технологічну схему процесу із застосуванням відновлюваної сонячної енергії з циклічним використанням відпрацьованого відновного газу, що надає виробництву більш безпечний екологічний стан.

Ключові слова: відходи виробництва, переробка, процес відновлення, відновлюючі гази, оксиди заліза.

Methodological accents and options processing waste metallurgical industry

V. S. Zenkov, V. V. Pasichnyi

The possibility of processing metallurgy waste is shown, which makes it possible to utilize useful components of the iron-containing waste in the course of hydrogen production. Problems of the physical-chemical stages of reduction and oxidation processes in the technological flow chart of obtaining hydrogen by iron vapor method and savings of the carbon-containing raw material used in the reduction processes are considered. The flow chart of process with the use of renewable solar energy including cyclic using the worked-out reducing gas, which brings the production to a safer ecological state, is presented.

Keywords: iron-containing waste, hydrogen production, reduction.