ОАО «Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований черной металлургии»

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Журнал включен в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Основан в марте 1944 года
Выходит ежемесячно

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Регистрационный номер ПИ № 77-18479

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор - Бессонов А.В., ***канд.экон.наук***
Зам.главного редактора - Курганов В.А., ***докт.техн.наук профессор***

Аксельрод Л.М., ***канд.техн.наук***
Белов В.К., ***канд.*** *физ-мат.наук, доцент*
Близнюков А.С., ***канд.техн.наук***
Бродов А.А., ***канд.экон.наук***
Быховский Л.З., ***докт.г-м.наук***
Веденеев А.В., ***канд.техн.наук***
Гарбер Э.А., ***докт.техн.наук, профессор***
Дунаев В.А., ***докт.г-м.наук, профессор***
Золотухин Ю.А., ***канд.техн.наук***
Касимов А.М., ***докт.техн.наук, профессор***
Космацкий Я.И., ***канд.техн.наук***
Лубе И.И., ***канд.техн.наук***
Ляшенко В.И., ***канд.техн.наук, ст.научн.сотр.***
Муравьева И.Г., ***докт.техн.наук, ст.научн.сотр.***
Протасов А.В., ***канд.техн.наук***
Сенаторов П.П., ***канд.техн.наук***
Сивак Б.А., ***канд.техн.наук, профессор***
Смирнов А.Н., ***докт.техн.наук, профессор***
Страхов В.М., ***канд.техн.наук, ст.научн.сотр.***
Товаровский И.Г., ***докт.техн.наук, профессор***
Тютюник С.В., канд.техн.наук
Филиппов Г.А., ***докт.техн.наук, профессор***
Харитонов В.А., ***канд.техн.наук***
Шешуков О.Ю., ***докт.техн.наук, доцент***

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief- Bessonov A.V., ***PhD (Econ)***
Deputy Editor-in-Chief-Kurganov V.A. ***Higher Doctorate (Tech), Professor***

Axel'rod L.M., ***PhD (Tech)***
Belov V.K., ***PhD (Tech), Assistant Professor*** **Bliznyukov A.S.,** ***PhD (Tech)***
Brodov A.A., ***PhD (Econ)***
Bykhovsky L.Z., ***Higher Doctorate (Geology)***
Vedeneev A.V., ***PhD (Tech)***
Garber E.A., ***Higher Doctorate (Tech), Professor*** **Dunaev V.A.,** ***Higher Doctorate (Geology), Professor*** **Zolotukhin Yu.A.,** ***PhD (Tech)***
Kasimov A.M., ***Higher Doctorate (Tech), Professor*** **Kosmatsky Ya.I.,** ***PhD (Tech)***
Lube I.I., ***PhD (Tech)***
Lyashenko I.I., ***PhD (Tech), Senior Researcher*** **Murav'eva I.G.,** ***Higher Doctorate (Tech), Senior Researcher*** **Protasov A.V.,** ***PhD (Tech)***
Senatorov P.P., ***PhD (Tech)***
Sivak B.A., ***PhD (Tech), Professor*** **Smirnov A.N.,** ***Higher Doctorate (Tech), Professor*** **Strakhov V.M.,** ***PhD (Tech), Senior Researcher***
Tovarovsky I.G., ***Higher Doctorate (Tech), Professor*** **Tyutyunik S.V.,** ***PhD (Tech)***
Filippov G.A., ***Higher Doctorate (Tech), Professor*** **Kharitonov V.A.,** ***PhD (Tech)***
Sheshukov O.Yu., ***Higher Doctorate (Tech), Assistant Professor***

Редактор - Смильтина В.В.
Ведущие редакторы разделов - Бухова Л.М., Зиновьева Н.Г Корректор - Власова Н.А.
Компьютерная верстка - Яшина Н.Н., Галахова А.Г.

Контакты по вопросам подписки, публикации статей и рекламы: *Бессонов Анатолий Васильевич* +7(495) 719-07-38; +7-903-513-56-39 *bessonov@chermetinfo.com*

Контакты по вопросам доставки: +7(499) 124-49-09 *Бухова Людмила Михайловна*

Издатель - ОАО «Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований черной металлургии» 117218, Москва, ул. Кржижановского, д. 14, корп. 3, ОАО «Черметинформация» Тел: (495) 718-07-10, 719-07-92, Факс: (499) 125-78-44 E-mail: main@chermetinfo.com Адрес сайта: www.chermetinfo.com

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ЦЕНТРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИИ
И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ"

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

2017

ВЫПУСК 11 (1415)
МОСКВА

БЮЛЛЕТЕНЬ научно-технической и экономической информации

Основан в марте 1944 г.
Выходит 1 раз в месяц

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия
Регистрационный номер ПИ № 77-18479

СОДЕРЖАНИЕ

Аксельрод Л.М. Огнеупорная индустрия и изменения на сырьевом рынке 3
Рудыка В.И. Перспективы технологии прямого восстановления железа в металлургическом производстве .. 14

НА ПРЕДПРИЯТИЯХ И В ИНСТИТУТАХ
Горнорудное производство
Ляшенко В.И.,' Хоменко О. Е., Кислый П.А. Повышение эффективности геомеханического обеспечения подземных горных работ 23
Аглодоменное производство
Фролов Ю.А. Состояние и перспективы развития технологии производства агломерата. Часть 8. Охлаждение агломерата на агломерационной конвейерной машине 32
Берсенев И.С., Усольцев Д.Ю., Колясников А.Ю., Петрышев А.Ю., Виничук Б.Г., Грух А.Г., Резцова Л.В. Использование интерполимерных связующих при агломерации шихт на основе тонкоизмельченных железорудных концентратов 43
Изюмский Н.Н., Гордон Я.М., Третяк А.А. Математическая модель и система стабилизации шлакового режима работы доменной печи 46
Никитченко Т.В., Поляков А.С., Тимофеева А.С., Черменев Е..А. Увеличение прочности горячебрикетированного железа за счет изменения его формы 52
Сталеплавильное производство
Авраменко В.А., Денисов С.В., Валиахметов А.Х., Шевченко С.В., Мычак М.Н. Уникальный металлургический агрегат ПАО ММК стационарный дуплекс-конвертер 57
Матвеев Б.Н. Внедрение процессов бесконечного литья-прокатки для производства особо тонких (до 0,8 мм) горячекатаных полос (по материалам зарубежных публикаций) 60
Прокатное производство
Бирюков А.Б., Курбатов Ю.Л., Новикова Е.В., Заика А.А. Диагностика процесса образования окалины при высокотемпературном нагреве стальной заготовки 65
Рубцов В.Ю., Шевченко О.И. Применение переменной скорости вращения валков в поперечно-винтовой прокатке с целью повышения их ресурса 72
Производство и применение огнеупоров
Коростелёв А.А., Сёмин А.Е., Котельников Г.И., Мурзин И.С., Емельянов В.В., Рожков В.В., Неклюдов И.В., Божесков А.Н., Казаков В.В. Стойкость футеровки ДСП в условиях использования горячебрикетированного железа в шихте 77
Экономика, управление и организация производства, инвестиции
Плещенко В.И. Феномен трудовой династии на производственном предприятии: история и современность 86
Экология и ресурсосбережение
Павлович Л.Б., Исмагилов З.Р., Страхов В.М. Разработка катализаторов очистки токсичных выбросов на основе отвальных шлаков чёрной металлургии 90
Новости зарубежной периодики 98
ЭКСПРЕСС-ИНФОРМАЦИЯ 101
Знаменательные даты и события 113
Аннотации к статьям 114
Статистика 122

C O N T E N T S

Aksel'rod L.M. The Refractory Industry and Variations in the Market for the Raw Materials 3
Rudyka V.I. The Prospects for the Technology for the Direct Reduction of the Iron in the Metallurgical Production....14

AT ENTERPRISES AND INSTITUTES
The Ore-Mining Industry
Lyashenko V.I., Khomenko O.E., Kislyi P.A. The Improvement in the Efficiency of the Geomechanical Support of the Underground Working 23
The Sintering and Blast Furnace Processes
Frolov Yu.A. The Status and Prospects for the Development of the Technology for Manufacturing the Sinter. The Part 8. Cooling the Sinter in the Sintering Conveyor Type Machine 32
Bersenev I.S., Usol'tsev D.Yu., Kolyasnikov A.Yu., Petryshev A.Yu., Vinichuk B.G., Grukh A.G., Reztsova L.V. The Utilization of the Interpolymer Binding Materials during the Agglomeration of the Sintering Mixes on the Basis of the Finely Regrounded Iron Ore Concentrates 43
Izyumskiy N.N., Gordon Ya.M., Tretyak A.A. The Mathematical Model and Stabilization System of the Slag Practice of the Operation of the Blast Furnace 46
Nikitchenko T.V., Polyakov A.S., Timofeeva A.S., Chermenev E.A. The Improvement in the Strength of the of the Hot-Briquetted Iron due to the Variation of its Shape....52
Steelmaking
Avramenko V.A., Denisov S.V., Valiakhmetov A.Kh., Shevchenko S.V., Mychak M.N. The Unique Metallurgical Plant at the PAO MMK, Steady State Duplex Basic Converter....57
Matveev B.N. The Implementation of the Processes of the Endless Casting and Rolling for Manufacturing the Particular Thin (up down to 0,8 mm) Hot-Rolled Strips (from the Information of the Foreign Publications) 60
Rolling Mill Practice
Biryukov A.B., Kurbatov Yu.L., Novikova E.V., Zaika A.A. The Diagnostics of the Process of the Scale Formation during the High Temperature Heating of the Steel Billets....65
Rubtsov V.Yu., Shevchenko O.I. The Application of the Variable Speed of the Rolls Rotation during the Transverse Rolling in order to Improve their Service Life 72
Production and Application of Refractories
Korostelev A.A., Semin A.E., Kotel'nikov G.I., Murzin I.S., Emel'yanov V.V., Rozhkov V.V., Neklyudov I.V., Bozheskov A.N., Kazakov V.V. The Service Life of the Electric Steelmaking Furnace Lining under the Conditions of the Utilization of the Hot-Briquetted Iron in the Charge Materials....77
Economics, Management, and Organization of Production, Investments
Pleshchenko V.I. The Phenomenon of the Labour Dynasty at the Manufacturing Enterprise: the History and Up-To-Dateness....86
Resource Saving and Ecology
Pavlovich L.B., Ismagilov Z.R., Strakhov V.M. The Development of the Catalysts of Cleaning the Toxic Emissions Based on the Dump Slags of the Iron and Steel Industry....90
The News of the Foreign Periodicals....98
EXPRESS INFORMATION....101
REMARKABLE DATES AND EVENTS 113
The Abstracts for the Articles....114
Statistics 122

I N H A L T

Akselrod L.M. Feuerfestindustrie und Veränderungen am Rohstoffmarkt 3
Rudyka W.I. Perspektiven für die Technologie der Eisendirektreduktion in der metallurgischen Produktion 14

IN BETRIEBEN UND INSTITUTEN
Erzbergbau
Ljaschenko W.I., Chomenko O.E., Kisly P.A. Erhöhung der Effizienz der geomechanischen Unterstützung des Untertagebergbaus 23
Sinter -und Roheisenerzeugung
Frolow Ju.A. Stand und Perspektiven der Entwicklung der Technologie der Sinterherstellung. Teil 8. Abkühlen des Agglomerates auf der Sinterförderanlage 32
Bersenew I.S, Usolzew D.Ju., Koljasnikow A.Ju., Petryschew A.Ju, Winitschuk B.G., Gruch A.G., Reszowa L.W. Verwendung von Interpolymerbindemitteln bei der Agglomeration von Ladungen auf der Basis von feingemahlenen Eisenerzkonzentraten 43
Isjumskij N.N., Gordon Ja.M., Tretjak A.A. Mathematisches Modell und System zur Stabilisierung der Schlackenregime des Hochofens 46
Nikittschenko T.W., Poljakow A.S., Tumofeewa A.S., Tschermenew E.A. Erhöhung der Festigkeit von heißbrikettiertem Eisen durch Ändern seiner Form 52
Stahlerzeugung
Awramenko W.A., Denisow S.W., Waliachmetow A.Ch., Schewtschenko S.W., Mytschak M.N. Einzigartige metallurgische Aggregat von PJSC MMK ist der stationärer Duplexkonverter....57
Matweew B.N. Einführung von Endlosgießwalzverfahren zur Herstellung von extrem dünnen (bis 0,8 mm) warmgewalzten Breitbändern. (Basierend auf den Materialien ausländischer Publikationen) 60
Walzbetrieb
Birjurow A.B., Kurbatow Ju.L., Nowikowa E.W., Saika A.A. Diagnose des Prozesses der Zunderbildung bei der Hochtemperatur Erwärmung von Stahlknüppel 65
Rubzow W.Ju., Schewtschenko O.I. Verwendung von variablen Rotationsgeschwindigkeiten von Walzen beim Schrägwalzen mit dem Ziel, deren Lebensdauer zu erhöhen 72
Erzeugung und Anwendung von Feuerfeststoffen
Korostelew A.A., Semin A.E., Kotelnikow G.I., Mursin I.S., Emeljanow W.W., Roshkow W.W., Nekljudow I.W., Bosheskow A.N., Kasakow W.W. Beständigkeit der Auskleidung von Lichtbogenöfen bei Verwendung von heißbrikettiertem Eisen....77
Ökonomik, Leitung und Organisation der Produktion, Investitionen
Pletschenko W.I. Phänomen der Arbeitsdynastie im Produktionsbetrieb: Geschichte und Moderne 86
Ressourceneinsparung und Ökologie
Pawlowitsch L.B., Ismagilow S.R., Strachow W.M. Entwicklung von Katalysatoren zur Reinigung von toxischen Emissionen auf der Basis von Haldenschlacken der Eisenmetallurgie....90
Nachrichten der ausländischen Zeitschriften 98
EXPRESS-INFORMATIONEN....101
DENKWÜRDIGEN DATEN 113
Anmerkungen zu den Artikeln 114
Statistik....122

УДК 544.47:669.1

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ НА ОСНОВЕ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАКОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Л. Б. ПАВЛОВИЧ[1], канд. техн. наук, pavlovitch.lara@yandex.ru;
З. Р. ИСМАГИЛОВ[2], д-р хим. наук; В. М. СТРАХОВ[3], канд. техн. наук
([1] ФГБОУ ВО "Сибирский государственный индустриальный университет",
[2] ФГБУИ "Институт углехимии и химического материаловедения",
[3] ОП "Кузнецкий центр" АО ВУХИН)

Перед человечеством стоят вопросы сбережения энергии, сырья и материалов. В полной мере назрела проблема использования техногенного сырья — отходов собственного производства, значительную часть которых составляют металлургические шлаки. В металлургической промышленности имеет место существенный расход материальных и энергетических ресурсов и высокая степень загрязнения окружающей среды. Содержание газообразных выбросов от общего удельного выброса вредных веществ в металлургических процессах достигает 85 %, и они практически не очищаются [1]. Это связано с характерными особенностями газообразных выбросов черной металлургии: запыленностью; значительными объемами отходящих газов; низкой концентрацией загрязняющих веществ и многообразием их состава; наличием полициклических ароматических углеводородов, в том числе смолистых канцерогенных веществ — бенз(а)пирена; наличием серо- и азотосодержащих соединений. Исследования показали, что такие промышленные выбросы целесообразно обезвреживать каталитическим методом [2–5]. Отсутствие дешевых, доступных, термически и механически прочных катализаторов, устойчивых к наличию контактных ядов, является проблемой, сдерживающей развитие каталитических процессов в черной металлургии. Разработка энерго- и металлосберегающих технологий и катализаторов очистки выбросов, позволяющих существенно снизить расход материальных и энергетических ресурсов и воздействие на окружающую среду, является актуальной задачей.

Поставленная задача может быть решена путем использования техногенного сырья металлургических шлаков в качестве катализаторов глубокого окисления выбросов металлургического производства и разработкой энерго- и металлосберегающих технологических процессов их очистки, подавляющих вредное воздействие металлургических производств на окружающую среду [3–10].

В настоящее время в металлургии разработаны и используются технологии очистки глубоким каталитическим окислением выбросов в атмосферу от агломерационного, огнеупорного, коксохимического производств. В частности, для коксохимического производства разработана очистка от канцерогенных веществ, в том числе бенз(а)пирена, для очистки выбросов смолоперерабатывающего, пекококсового цехов, цехов улавливания химических продуктов коксования, установок сухого тушения кокса. В доперестроечный период были приняты в промышленную эксплуатацию термокаталитические установки в огнеупорном цехе Донецкого металлургического комбината, в цехе обжига смолодоломитовых огнеупоров Кондратьевского огнеупорного завода, установка пекоподготовки пекококсового цеха Череповецкого металлургического комбината [5].

Для обезвреживания выбросов, содержащих органические соединения, наиболее рациональным является метод каталитического окисления, который протекает при сравнительно низких температурах (300–550 °С), что более экономично, чем термическое сжигание [2–6]. Возможно эффективно проводить процесс при малых концентрациях удаляемых примесей, достигать высокой степени обезвреживания (99–100 %). Процесс осуществляется по непрерывной схеме, обеспечивает стабильную очистку в течение длительного времени и может быть полностью автоматизирован.

Разработан ряд окисных кобальтовых, медно-кобальтовых, медно-хромовых катализаторов на основе отвальных и передельных металлургических шлаков [7–12].

Шлаки образуются в большем количестве на каждом металлургическом заводе, их активация — сравнительно простой и доступный способ, который при необходимости может быть осуществлен непосредственно на месте использования технологии каталитической очистки выбросов.

Проведено значительное число экспериментальных исследований по определению каталитических свойств шлаков черной металлургии в процессах глубокого окисления различных типов соединений, характерных для выбросов металлургического производства: гетероциклических, азот- и серосодержащих, непредельных, ароматических, алифатических, оксида углерода. Показано влияние различных факторов на каталитическую активность шлаков, их физико-химические и механические свойства; разработана классификация шлаков как катализаторов глубокого окисления; изложены основы механизма активации поверхности шлаков при обработке селективными растворителями; обоснован выбор каталитических систем для глубокой очистки газовых выбросов от углеводородов, селективной очистки нафталино- и фталовоздушных смесей. Приведены результаты лабораторных, опытно-промышленных и промышленных исследований. Представлена технология производства катализаторов глубокого окисления для очистки воздушных выбросов на базе металлургических шлаков, обоснованы пригодные для данных процессов шлаки металлургических заводов стран СНГ. На основе разработанных шлаковых катализаторов, обладающих высокой термостойкостью, структурной и механической прочностью, представлен ряд процессов очистки выбросов в основном коксохимического производства: запыленных выбросов установки сухого тушения кокса; смолоперерабатывающих цехов; производства пека фталевого ангидрида; каталитического сжигания топлива, очистки топливных газов от сажи; очистки нафталина [13].

Исследована каталитическая активность реакции глубокого окисления отвальных и передельных марганцевых шлаков Никопольского (НЗФ) и Зестафонского (ЗЗФ) заводов ферросплавов. Но сейчас выпускается не исследованный как катализатор отвальный силикомарганцевый шлак Западно-Сибирского электрометаллургического завода (ЗСЭЗ).

Цель работы — разработка катализаторов очистки токсичных выбросов на базе отвальных шлаков черной металлургии.

Испытаны электросталеплавильный восстановленный и электросталеплавильный (кислый) шлаки Новокузнецкого металлургического комбината (НКМК), конвертерный и доменный шлаки Западно-Сибирского металлургического комбината (ЗСМК), отвальный силикомарганцевый шлак Западно-Сибирского электрометаллургического завода (ЗСЭЗ) и шлак ферросилиция Кузнецкого завода ферросплавов (КЗФ). Для сравнения взят отвальный силикомарганцевый шлак НЗФ.

Исследования физико-химических свойств шлака осуществлялись в лабораториях Сибирского государственного индустриального университета и Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук. Выполнены следующие исследования отвального силикомарганцевого шлака: рентгеноспектральный анализ, анализ каталитической активности, петрография, дериватография, насыпная плотность, механическая прочность, удельная поверхность, пористая структура.

Рентгеноспектральный анализ силикомарганцевого шлака представлен в табл. 1. Содержание каталитически активных оксидов (Fe, Ti, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, V) в реакции глубокого окисления силикомарганцевого шлака составляло 15,2 %, что значительно ниже, чем в отвальном конвертерном шлаке ЗСМК и отвальном силикомарганцевом шлаке НЗФ (рис. 1). Силикомарганцевый шлак содержит в своем составе каталитически активные оксиды калия K_2O и натрия Na_2O в количестве 2,34 %, что также ниже, чем в отвальном силикомарганцевом шлаке НЗФ.

ТАБЛИЦА 1. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКОМАРГАНЦЕВОГО ШЛАКА

Элемент	Содержание, % (мас.)	Элемент	Содержание, % (мас.)
SiO_2	40,57	Pb	<0,001
Fe_2O_3	2,20	Hg	<0,01
CaO	20,01	W	<0,001
Al_2O_3	11,63	Ta	<0,01
MgO	8,02	Ce	0,13
S	0,21	La	0,003
P	0,012	Ba	1,12
K_2O	1,96	Sn	0,008
Na_2O	0,38	Nb	<0,001
Ti	0,17	V	0,007
Zn	<0,01	As	0,001
MnO	13,01	Ga	0,0007
Zr	0,048	Cu	<0,001
Tl	0,0004	Ni	<0,001
Sr	0,39	Co	0,0007
Bi	0,0003	Cr	0,017
C	0,93		

В петрографическом анализе изготовленные аншлифы изучались в отраженном свете при увеличении в 100, 200 раз. Фотографии, характеризующие поверхности и микроструктуры шлака, представлены на рис. 2–9. Исследования показали, что текстура шлака однородно-вкрапленная. Основным минералом является оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (см. рис. 2). Это силикатный минерал. Его кристаллы имеют ромбическую симметрию с большим количеством скелетных кристаллов оливина (см. рис. 3). Зарождение скелетных кристаллов происходит в основном возле кристаллов марганца. Состав оливина переменный.

Изоморфно в оливине растворены авгит (Ca, Na, Mg, Fe)[(Si, Al)$_2$O$_6$], цельзиан Ba[Al$_2$Si$_2$O$_8$]. Последний образует только изоморфную примесь в оливине.

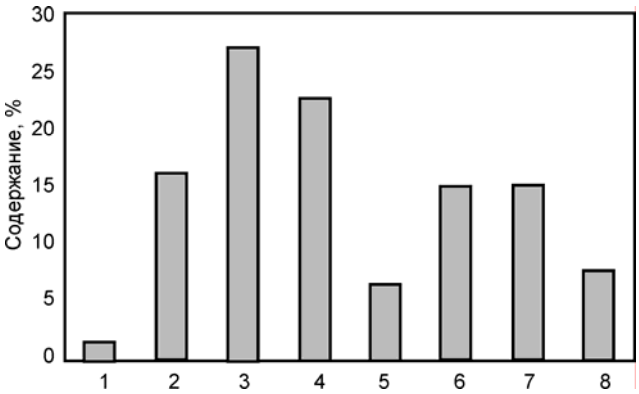

Рис. 1. *Суммарное содержание каталитически активных оксидов (Mn, Fe, V, Cr, Ti) в шлаках черной металлургии: 1 — доменный ЗСМК; 2 — мартеновский НКМК; 3 — конвертерный ЗСМК; 4 — электросталеплавильный окислительного периода НКМК; 5 — электросталеплавильный восстановленный НКМК; 6 — отвальный силикомарганца НЗФ; 7 — силикомарганцевый ЗСЭЗ; 8 — ферросилиция КЗФ*

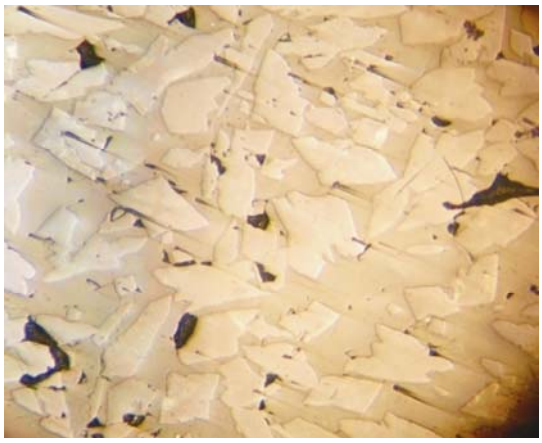

Рис. 2. *Кристаллы оливина в цементирующей массе (×200)*

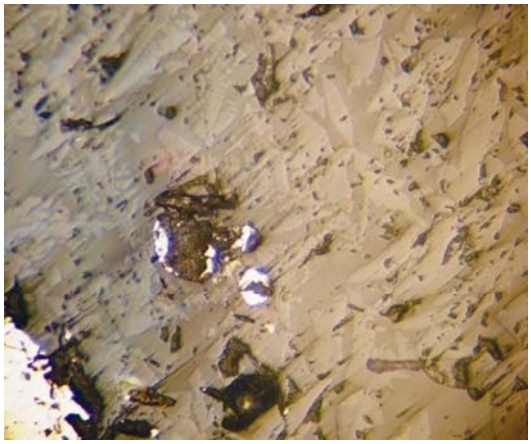

Рис. 3. *Скелетные кристаллы оливина и небольшие металлические включения в цементирующей массе (плагиоклаз). Образец имеет значительную пористость (×200)*

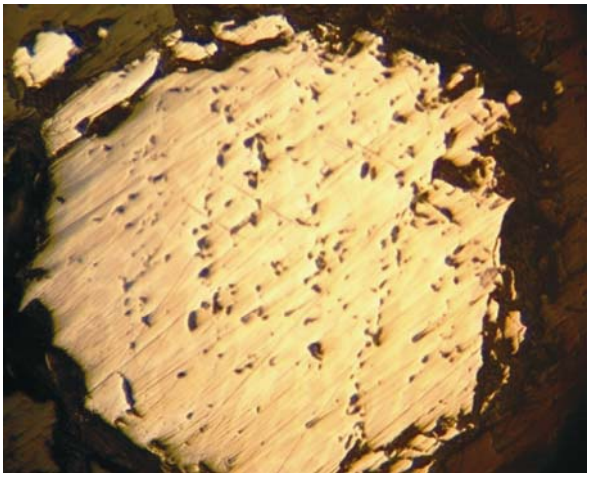

Рис. 4. *Металлический марганец в силикатной массе (×200)*

Рис. 5. *Эпитаксия металлического железа по марганцу в виде “сотовой” структуры (×200)*

Рис. 6. *Металлический марганец в срастании с манганозитом (×200)*

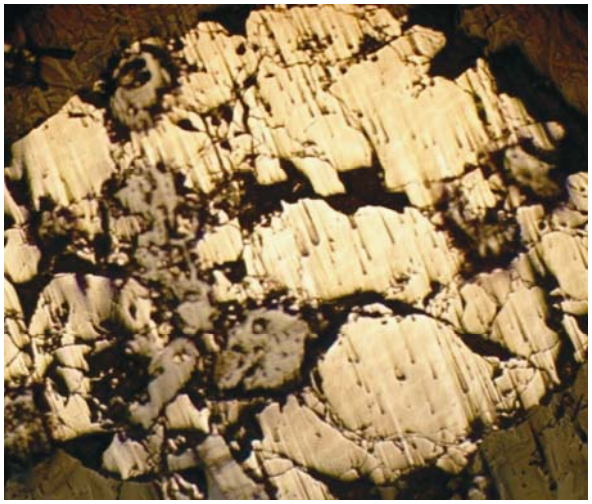

Рис. 7. *Металлический марганец в срастании с манганозитом (×200)*

Рис. 8. *Кристалл манганозита частично восстановленный до металлического марганца в силикатной массе (×200)*

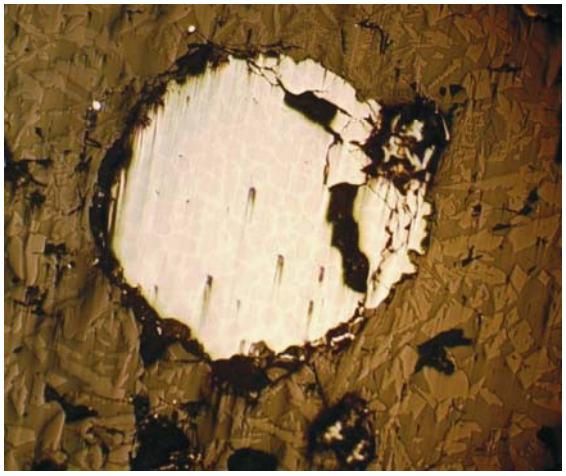

Рис. 9. *Кристалл металлического марганца с эпитаксиальным замещением железа в виде "сотовой" структуры. Марганец имеет небольшое включение манганозита. Вокруг металла наблюдается большое количество скелетных кристаллов оливина (светло-серое) в цементной массе (серое). Черное — поры (×100)*

Металлические включения представлены в основном в виде марганца в силикатной массе (см. рис. 4). В представленных образцах марганец имеет как микроскопические включения в основной силикатной массе, так и образует кристаллы 2 мм. В силикатной массе марганец образует тонкую вкрапленность, а также некоторые кристаллы встречаются в срастании с манганозитом. На кристаллах марганца наблюдается повсеместно псевдоморфоза металлического железа, которое образует эвтектическое нарастание на марганце (см. рис. 5). Некоторые кристаллы имеют трещиноватую структуру и небольшие минеральные включения.

В небольшом количестве в силикомарганцевом шлаке имеются марганцевые минералы, представленные в основном манганозитом MnO, который и представляет наибольший интерес с точки зрения каталитической активности в реакции глубокого окисления. Манганозит встречается как в сферолитах марганца, что свидетельствует о неполном восстановлении его до металлического марганца, так и отдельными кристаллами в силикатной массе (см. рис. 6–8).

В качестве цементирующей массы основных минералов шлака присутствуют минералы группы натрий-кальциевых полевых шпатов: альбит $NaAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$ (см. рис. 9).

Дериватографический анализ силикомарганцевого шлака показал, что потери массы при прокаливании до 1000 °С нет, что свидетельствует о его термостойкости.

Физико-химические свойства силикомарганцевого шлака представлены ниже:

Показатель	Значения
Внешний вид	Частицы неправильной формы, серо-зеленого цвета
Насыпная плотность, г/см^3	1,5
Механическая прочность на раздавливание одной частицы (3–5 мм), кг/частицу	11,0
Объем пор методом ртутной порометрии, см^3/г	0,023
Удельная поверхность, м^2/г	0,15
Объем пор методом низкотемпературной адсорбции азота размером менее 140 нм, см^3/г	0,0004
Удельная поверхность пор размером менее 140 нм, м^2/г	0,017

Механическая прочность на раздавливание (фракция 3–5 мм) характеризовалась величиной прочности 11 МПа (110 кг/см^2). Силикомарганцевый шлак может быть отнесен к среднепрочным металлургическим шлакам, но его прочность в 2 раза превышает прочность окисных катализаторов [9].

По данным методов ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота, образец

силикомарганцевого шлака являлся низкопористым веществом. Объем пор не превышал 0,023 см^3/г, а удельная поверхность пор размером менее 140 нм составляла 0,017 м^2/г. Распределение по размерам пор показало, что существующие поры преимущественно имели диаметр более 1 мкм. Таким образом, шлак характеризуется широкопористой структурой, присущей непористым телам или макропористым адсорбентам.

Удельная поверхность силикомарганцевого шлака составляла 0,15 м^2/г, что ниже, чем, например, у рядового конвертерного шлака (0,8 м^2/г) [13].

Каталитическую активность шлака изучали в процессе глубокого окисления модельных смесей бутана C_4H_{10}, фталевого ангидрида $C_8H_4O_3$, монооксида углерода CO на проточных лабораторных установках [6–13].

Исследование каталитической активности силикомарганцевого шлака в модельной смеси бутана осуществляли при температурах 150–750 °С в стационарном слое шлака фракции 0,5–1 мм в сравнении с катализатором ИК-12-72. Концентрация бутана C_4H_{10} составляла 1 % (объемн.), объемная скорость $V_{об}$ — 1 и 12 тыс. ч$^{-1}$.

По данным измерения активности в реакции глубокого окисления бутана, образец силикомарганцевого шлака является низкоактивным катализатором (рис. 10). При малых объемных скоростях газового потока (1 тыс. ч$^{-1}$) зажигание бутановоздушной смеси начиналось при температуре 500 °С, 50 %-ная степень окисления бутана достигалась при 680 °С. При увеличении скорости газового потока до 12 тыс. ч$^{-1}$ (рис. 11) катализатор практически не работал.

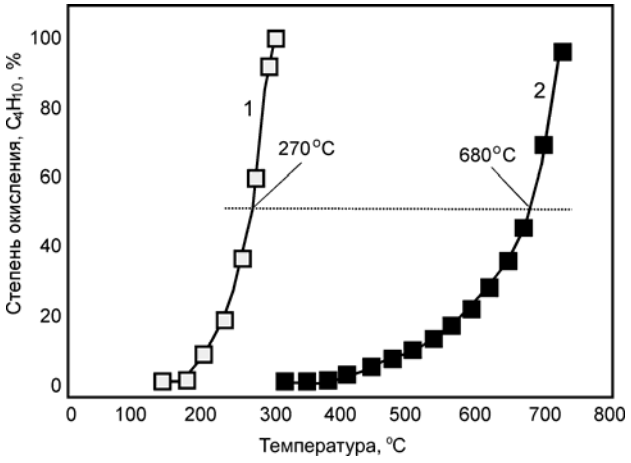

Рис. 10. *Зависимость степени окисления бутана от температуры и химического состава катализаторов: 1 — катализатор ИК-12-72; 2 — силикомарганцевый шлак [C_4H_{10} — 1 % (объемн.), $V_{об}$ = 1 тыс. ч$^{-1}$]*

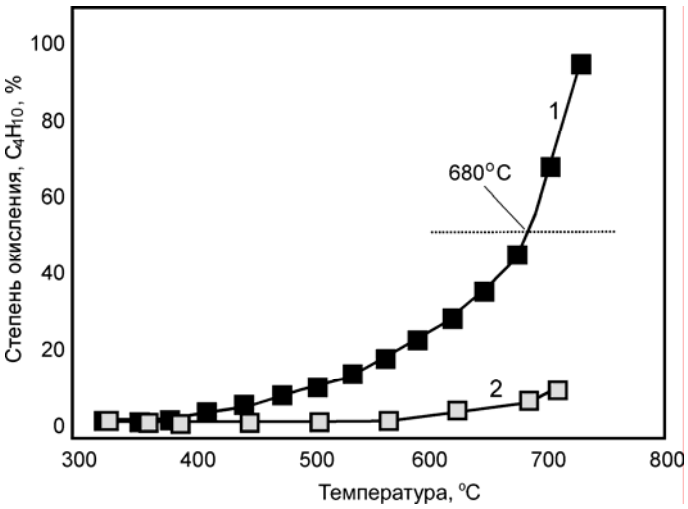

Рис. 11. *Зависимость степени окисления бутана от температуры и объемной скорости: 1 — 1 тыс. ч$^{-1}$; 2 — 12 тыс. ч$^{-1}$ [C_4H_{10} — 1 % (объемн.)]*

Исследования каталитической активности силикомарганцевого шлака в модельных смесях фталевого ангидрида и монооксида углерода CO осуществляли в интервале температур 450–600 °С, концентрация фталевого ангидрида $C_8H_4O_3$ составляла 5 г/м^3, объемная скорость $V_{об}$ — 6–16 тыс. ч$^{-1}$, концентрация CO — 0,5–0,6 % (объемн.), объемная скорость $V_{об}$ — 5 тыс. ч$^{-1}$.

Зависимость степени глубокого окисления фталевого ангидрида ($C_8H_4O_3$ — 5 г/м^3) от объемной скорости $V_{об}$ и температуры на силикомарганцевом шлаке представлены на рис. 12. Степень окисления фталевого ангидрида до CO_2 и H_2O достигала 35–75 %.

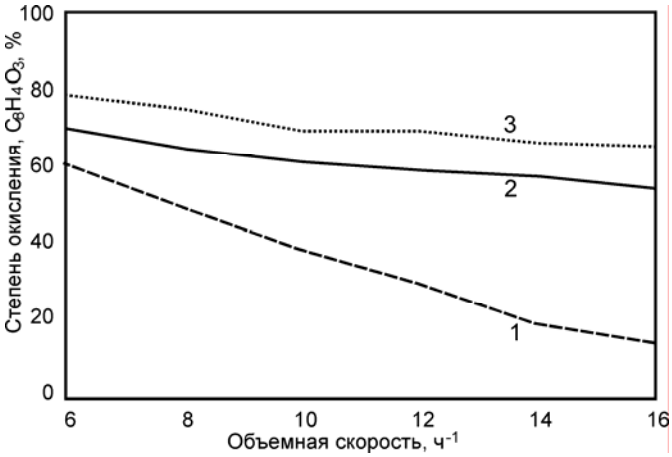

Рис. 12. *Зависимость степени окисления фталевого ангидрида ($C_8H_4O_3$ — 5 г/м^3) от объемной скорости и температуры: 1 — 450 °С; 2 — 500 °С; 3 — 550 °С*

Активность шлаков при окислении оксида углерода значительно ниже, чем при окислении органических соединений. При объемной скорости 5 тыс. $ч^{-1}$, концентрации CO 0,5–0,6 % (объемн.) степень окисления составляла 7 % при температуре 600 °C. Силикомарганцевый шлак неактивен, поскольку MnO находится в связанном виде практически с инертными в реакциях глубокого окисления силикатами.

Полученные результаты еще раз подтверждают, что шлаки обладают различной каталитической активностью к различным типам выбросов. Степень окисления фталевого ангидрида на силикомарганцевом шлаке значительно выше, чем бутана и монооксида углерода. Процессы глубокого окисления завершаются образованием монооксида, диоксида углерода и воды. Фталевый ангидрид в присутствии паров воды дает фталевую кислоту, т. е. кислые выбросы. Полученные данные еще раз показали, что шлаки как катализаторы более приемлемы для очистки кислых выбросов [13].

Отвальный силикомарганцевый шлак отнесен к среднепрочным объектам, обладает высокой термостойкостью, но не является каталитически активным.

Предлагаем для каталитической очистки использовать рядовой отвальный конвертерный шлак. Испытан конвертерный шлак ЗСМК. Содержание в шлаке оксидов (MnO, FeO, Cr_2O_3, TiO_2, P_2O_5), катализирующих реакции глубокого окисления, составляет 29,7 % (см. рис. 1), удельная поверхность — 0,8 $м^2$/г, насыпная плотность — 1,9 г/$см^3$.

Механическая прочность шлака составляет 33,7 кг на 1 зерно катализатора, что в 4–5 раз превышает механическую прочность оксидных катализаторов. Температура плавления составляет 1100–1400 °C. Шлак выдерживает температурные нагрузки без изменения структуры и химического состава [13].

Все испытанные отвальные шлаки при окислении фталевого ангидрида показали невысокую каталитическую активность. По активности испытанные шлаки можно расположить в следующий ряд: конвертерный ЗСМК > доменный ЗСМК > электросталеплавильные НКМК > шлак ферросилиция > силилкомарганцевый ЗСЭЗ.

Поставленная цель достигается тем, что предлагается синтезировать кобальтовый или медно-кобальтовый катализатор на базе рядового конвертерного шлака. Проведенные исследования микроструктуры химического состава рядового конвертерного шлака показали наличие не только химически активных в реакциях глубокого окисления оксидов металлов, но и шпинелей сложного минерального состава, его высокую механическую прочность и возможность доступным способом его активации щавелевой кислотой [13].

Первым этапом синтеза катализатора на базе шлаков являлась активация его поверхности методом выщелачивания раствором щавелевой кислоты. Процесс выщелачивания проводили при температуре 60 °C в течение 20 ч при периодическом перемешивании; соотношение кислота:шлак составляло 0,2 (мас.). В наибольшей степени (до 8 %) в раствор переходил магний; алюминий, марганец, железо растворились в меньшей (до 3,5–8 %) степени; количество перешедшего в раствор кальция и кремния не превышало 2,5 %. Удельная поверхность конвертерного шлака увеличивается при такой обработке до 16,5 $м^2$/г [8]. Затем проводили активацию шлака нанесением оксидов переходных металлов. Промотирование выщелоченного шлака осуществляли растворами азотнокислого кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и азотнокислой меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Смесь нагревали на водяной бане при постоянном перемешивании, выпаривали, сушили в сушильном шкафу при 110–130 °C в течение 4 ч, прокаливали в муфеле при 550 °C в течение 4 ч.

В проводимых экспериментах содержание $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на единицу массы выщелоченного конвертерного шлака изменяли в пределах 2,4–38,0 %, содержание $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ — в пределах 1,0–15,8 %.

По химическому составу шлака и количеству вводимого промотера (Co, Cu) рассчитывали химический состав полученного катализатора (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТОВЫХ И МЕДНО-КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА БАЗЕ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА

Состав катализатора	Содержание, %		Температура полного окисления, °C		
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	оксида углерода (II)	о-ксилола	β-метилнафталина
$Co_{0,3}Fe_{1,2}Mn_{0,9}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{25}$	7,3	—	340	520	520
$Co_{0,6}Fe_{1,1}Mn_{0,9}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{25}$	14,5	—	260	460	450
$Co_{0,3}Fe_{1,1}Mn_{0,9}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{25}$	29,0	—	240	430	420
$Co_{1,9}Fe_{1,0}Mn_{0,8}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{25}$	43,5	—	240	430	420
$Co_{0,1}Cu_{0,05}Fe_{1,7}Mn_{1,8}(Ca, Mg, Si, Al)_{19}O_{29}$	2,4	1,0	515	635	420
$Co_{0,2}Cu_{0,1}Fe_{1,6}Mn_{1,7}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{29}$	4,7	2,0	340	510	500

Состав катализатора	Содержание, %		Температура полного окисления, °С		
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	оксида углерода (II)	о-ксилола	β-метил-нафталина
$Co_{0,4}Cu_{0,2}Fe_{1,6}Mn_{1,7}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{29}$	—	3,9	265	420	450
$Co_{0,8}Cu_{0,4}Fe_{1,5}Mn_{1,6}(Ca, Mg, Si, Al)_{17}O_{29}$	19,0	7,9	240	400	400
$Co_{1,4}Cu_{0,6}Fe_{1,4}Mn_{1,6}(Ca, Mg, Si, Al)_{16}O_{27}$	28,5	11,8	230	390	400
$Co_{1,7}Cu_{0,7}Fe_{1,4}Mn_{1,5}(Ca, Mg, Si, Al)_{15}O_{26}$	37,9	15,8	230	390	400
$Co_{0,4}Cu_{0,2}Fe_{1,2}Mn_{0,9}(Ca, Mg, Si, Al)_{17}O_{25}$	9,5	7,9	375	450	450
$Co_{0,8}Cu_{0,4}Fe_{1,1}Mn_{0,9}(Ca, Mg, Si, Al)_{17}O_{25}$	14,0	7,9	265	440	440

Лучшие результаты по окислению оксида углерода (II), о-ксилола, β-метилнафталина показал кобальтовый катализатор при промотировании $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в количестве 29 %. Температура полного окисления CO составляла 240 °С, о-ксилола — 430 °С, β-метилнафталина — 420 °С (см. рис. 10). Увеличение расхода $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ до 43,5 % на активность катализатора практически не влияло. Оптимальный кобальтовый катализатор на базе конвертерного шлака имеет следующий расчетный состав: $Co_{1,9}Fe_{1,0}Mn_{0,8}(Ca, Mg, Si, Al)_{18}O_{25}$.

Азотнокислый кобальт является дорогим реагентом. Проведены исследования по частичной замене нитрата кобальта на нитрат меди. Лучшие результаты получены при подаче $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в количестве 19–29 % и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в количестве 8–12 %. Дальнейшее увеличение расхода реагентов существенно на активность катализаторов не влияло. Эксперименты показали, что возможна замена нитрата кобальта на нитрат меди до 30 % (мас.). Оптимальный медно-кобальтовый катализатор на базе конвертерного шлака имеет следующий состав: $Co_{1,4}Cu_{0,6}Fe_{1,4}Mn_{1,6}(Ca, Mg, Si, Al)_{16}O_{27}$.

Таким образом, предлагается механически прочный, термически стойкий окисный катализатор на базе отвального металлургического шлака, по активности не уступающий используемым в России насыпным окисным катализаторам.

Выводы

1. Исследованы физико-химические и каталитические свойства отвальных шлаков предприятий черной металлургии: доменного, конвертерного ЗСМК; силикомарганцевого ЗСЭЗ; электросталеплавильных (восстановленный и кислый) НКМК.

2. Установлена слабая каталитическая активность отвальных шлаков черной металлургии в реакции глубокого окисления бутана, оксида углерода, углеводородов.

3. Разработан оптимальный состав кобальтового и медно-кобальтового катализаторов на основе отвального конвертерного металлургического шлака. Температура полного окисления составляет, °С: оксида углерода — 240, о-ксилола — 430, β-метилнафталина — 420.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павлович, Л. Б. Экологические проблемы металлургического производства [Текст]: учеб. пособие / Л. Б. Павлович, О. О. Титова. — Новокузнецк: СибГИУ, 2015. — 211 с.
2. Абасеев, В. Н. Термическое и каталитическое обезвреживание отходящих газов, содержащих 3,4-бенз(а)пирен [Текст] / В. Н. Абасеев // Химическая промышленность. — 1973. — № 1. — С. 25, 26.
3. Бородин, В. И. Каталитическое обезвреживание канцерогенсодержащих выбросов пекоподготовки смолоперерабатывающего цеха и пекококсовых производств [Текст] / В. И. Бородин, В. Е. Привалов, А. А. Степаненко [и др.] // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов кокосования. — 1979. — № 8. — С. 52–55.
4. Носков, А. С. Каталитические методы для решения экологических проблем [Текст] / А. С. Носков // Труды регион. научно-практич. семинара “Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности”. — Казань, 2002. — 142 с.
5. Павлович, Л. Б. Каталитические процессы очистки выбросов металлургического производства [Текст]: учеб. пособие / Л. Б. Павлович, Е. В. Протопопов, С. Г. Коротков. — Новокузнецк: СибГИУ, 2008. — 169 с.
6. Павлович, Л. Б. Катализаторы глубокого окисления на основе металлургических шлаков [Текст] / Л. Б. Павлович, Е. П. Андрейков, А. В. Салтанов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2000. — Т. 8. — № 3. — С. 411–416.
7. Павлович, Л. Б. Исследование каталитической активности рядовых отвальных шлаков черной металлургии [Текст] / Л. Б. Павлович, О. О. Медведская // Изв. вузов: Черная металлургия. — 2010. — № 10. — С. 11–15.
8. Павлович, Л. Б. Исследования каталитических свойств ферросплавных шлаков [Текст] / Л. Б. Павлович, О. О. Медведская // Там же. — 2010. — № 10. — С. 3–7.

9. Медведская, О. О. Исследование структурно-механических свойств шлаков катализаторов глубокого окисления [Текст] / О. О. Медведская, Л. Б. Павлович // Там же. — 2010. — № 12. — С. 6–9.
10. Медведская, О. О. Исследование каталитической активности шлаков черной металлургии в процессе глубокого окисления различных типов соединений [Текст] / О. О. Медведская, Л. Б. Павлович // Там же. — 2011. — № 2. — С. 63–98.
11. Павлович, Л. Б. Применение марганцевых шлаков в качестве катализаторов очистки выбросов производства фталевого ангидрида [Текст] / Л. Б. Павлович, Н. А. Морозкина, С. Н. Морозова // Промышленная и санитарная очистка газов. — 1983. — № 6. — С. 14–16.
12. Павлович, Л. Б. Каталитическая очистка вредных выбросов с применением металлургических шлаков [Текст] / Л. Б. Павлович, С. Н. Морозова, Е. А. Золотухин // Кокс и химия. — 1988. — № 10. — С. 50–52.
13. Павлович, Л. Б. Катализаторы и каталитические процессы глубокого окисления на основе металлургических шлаков [Текст] / Л. Б. Павлович, С. И. Павлович. — Новосибирск: изд-во СО РАН, 2014. — 268 с.