

Л.Б. Павлович, К.А. Дятлова

Сибирский государственный индустриальный университет

**КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ И
ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)**

В настоящее время перед металлургией остро стоят вопросы сбережения энергии, сырья и материалов. В полной мере назрела и проблема использования техногенного сырья – отходов собственного производства, значительную часть которых составляют металлургические шлаки, тем более, что больше половины потребляемого в металлургии сырья превращается в отходы [1].

Газообразные выбросы в металлургии составляют 85,4 % от общего количества удельных выбросов вредных веществ. Практически газообразные выбросы не очищаются, что связано с их характерными особенностями. Газообразные выбросы черной металлургии характеризуются запыленностью, значительными объемами, низкой концентрацией загрязняющих веществ и многообразием их состава, наличием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в том числе смолистых канцерогенных веществ (бенз[а]пирена (БП)), органических галогенов (диоксидов), наличием серо- и азотсодержащих соединений [1 – 5]. Исследования показали, что такие газообразные промышленные выбросы целесообразно обезвреживать каталитическим методом [6 – 8].

Однако развитие каталитических методов очистки выбросов в металлургии сдерживает отсутствие дешевых, доступных, термически и механически прочных катализаторов, устойчивых к воздействию контактных ядов в металлургических выбросах.

Поставленные задачи могут быть решены путем использования в качестве катализаторов глубокого окисления выбросов металлургического производства техногенного сырья – металлургических шлаков, а также путем разработки энерго- и металлосберегающих технологических процессов очистки выбросов. Применение таких технологий способно снизить вредное воздействие металлургических производств на окружающую среду. В настоящее время в металлургии разработаны и используются технологии очистки глубоким каталитическим окислением выбросов в атмосферу от агломерационного, огнеупорного, коксохимического производств. В частности, для коксо-

химического производства (КХП) разработана очистка от канцерогенных веществ, в том числе бенз[а]пирена; используются системы очистки выбросов смолоперерабатывающего, пекококсового цехов, цехов улавливания химических продуктов коксования, установок сухого тушения кокса (УСТК). В доперестроечный период были приняты в промышленную эксплуатацию термокatalитические установки в огнеупорном цехе Донецкого металлургического комбината, в цехе обжига смолотомитовых огнеупоров Кондратьевского огнеупорного завода, установка пекоподготовки пекококсового цеха Череповецкого металлургического комбината [4]. На НПО «Энергосталь» выполнены рабочие проекты каталитической очистки выбросов смолоперерабатывающего цеха Алтайского коксохимического завода, очистки запыленных выбросов УСТК ОАО «ЗСМК» [4]. Разработаны реакторы каталитического окисления и серия катализаторов на базе различных типов отвальных и передельных металлургических шлаков [8].

Целью настоящей работы являются исследование каталитической активности кобальтового и медно-кобальтового катализаторов глубокого окисления, синтезированных на базе техногенных отходов – конвертерного металлургического шлака, определение оптимального химического состава катализаторов в реакциях глубокого окисления оксида углерода (II), о-ксилола, β-метилнафталина.

В настоящее время известны и применяются различные катализаторы. Одним из них является шлаковый катализатор [9], полученный промотированием передельных (ванадиевого, феррохромового) шлаков черной металлургии одним из оксидов кобальта или никеля в количестве 2 – 5 % (по массе). Недостатком такого катализатора является высокая стоимость шлаков.

Также известен катализатор [10] очистки кислородсодержащих выбросов от органических веществ и оксида углерода (II) на основе конвертерного ванадиевого или конвертерного феррохромового шлака – отходов производства среднеуглеродистого феррохрома, обра-

ботанный содержащим 6 – 12 % оксида кобальта водным раствором щавелевой кислоты при температуре 20 – 80 °С в течение 5 – 50 ч при соотношении количеств кислота:шлак (0,06 ÷ 0,60) : 1. Степень окисления оксида углерода (II) достигает при этом 90 – 100 % при объемной скорости 30 тыс. ч⁻¹ в интервале температур 200 – 290 °С; степень окисления β-метилнафталина составляет 96,7 – 100 % при объемной скорости 10 тыс. ч⁻¹ в интервале температур 380 – 430 °С. Однако этим катализаторам присущи недостатки: ограниченность ресурсов; высокая стоимость ванадиевого и конвертерного феррохромового шлаков, полностью перерабатываемых в металлургической промышленности.

В настоящей работе предлагается синтезировать кобальтовый или медно-кобальтовый катализатор на базе рядового отвалного конвертерного шлака. Выбор шлака обусловлен его доступностью и дешевизной. Согласно петрографическому анализу конвертерный шлак представлен в основном 2CaO·SiO₂ в форме крупных выделений, в шлаке присутствует кальциевюстит CaO·FeO, обнаруживается фаза, представляющая собой твердые растворы перикломанганозита MgO·MnO и магнезиовюстита MgO·FeO [8]. Конвертерный шлак ОАО «ЗСМК» имеет следующий химический состав: 5,2 % MnO; 20,1 % FeO; 0,6 % Cr₂O₃; 1,2 % TiO; 3,8 % Al₂O₃; 44,9 % CaO; 15,0 % SiO₂; 2,6 % P₂O₅; 0,1 % S; 4,1 % MgO (по массе). Содержание каталитически активных компонентов (MnO, FeO, Cr₂O₃, TiO) в реакции глубокого окисления выбросов составляет 29,7 % (по массе).

В настоящей работе изучена микроструктура и определен химический состав шлака. В шлаке присутствуют не только химически активные в реакциях глубокого окисления оксиды металлов, но и шпинели сложного минералогического состава.

Оксиды марганца, железа, ванадия, хрома, титана являются общепризнанными катализаторами глубокого окисления, наибольшее (34,2 – 61,9 %) содержание этих оксидов наблюдается в ванадиевом, малофосфористом марганцевом шлаке и шлаке углеродистого ферромарганца [8]. В конвертерном шлаке содержание этих оксидов несколько ниже (29,7 %).

Исследования с помощью оптической микроскопии подтверждают, что шлак имеет довольно развитую поверхность – 0,8 м²/г. Поверхность шлака характеризуется различными нарушениями решетки кристаллов – дислокациями (различными искажениями плоскостей решетки по сравнению с геометрически пра-

вильным положением их в идеальном кристалле). Разнообразные нарушения поверхности шлака должны резко увеличить площадь адсорбционно-активной поверхности, а следовательно, и число адсорбционных и каталитических центров. В связи с этим поверхностный слой шлака может характеризоваться повышенной свободной энергией, неравномерно распределенной по поверхности. Согласно теории активных центров гетерогенного катализа (теории пресыщения, предложенной С.З. Рогинским) все каталитически активные системы обладают повышенной свободной энергией по сравнению с минимальной свободной энергией термодинамически равновесного состояния. Таким образом, конвертерный шлак по своей структуре удовлетворяет условиям, предъявляемым к катализаторам [11].

Шлак имеет неоднородную структуру с крупными порами диам. около 10⁻⁵ – 10⁻⁴ см, такая структура является особенно выгодной для каталитических реакций, протекающих при атмосферном давлении. 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 °С. Шлак выдерживает температурные нагрузки без изменения структуры и химического состава.

Результаты анализа фазового состава шлаков позволяют предложить использовать их в качестве катализаторов глубокого окисления выбросов металлургического производства.

Каталитическую активность шлаков определяли в проточных условиях при окислении модельных смесей органических веществ о-ксилола, β-метилнафталина и оксида углерода (II) в воздухе при объемной скорости 5 – 30 тыс. ч⁻¹, концентрации C_{орг} 2,5 – 6,0 г/м³, CO – 0,5 – 1,0 % (по объему), температуре 150 – 700 °С [8].

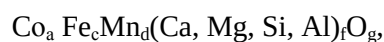
Первым этапом синтеза катализатора на базе шлаков являлась активация его поверхности методом выщелачивания раствором щавелевой кислоты. Процесс выщелачивания проводили при температуре 60 °С в течение 20 ч при периодическом перемешивании; соотношение кислота:шлак составляло 0,2 (по массе). Раствор отделяли от шлака, выпаривали. Остаток после выпаривания прокаливали при 900 °С, анализировали в нем содержание кальция, магния, алюминия, кремния, марганца и железа. 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 $16,5 \text{ м}^2/\text{г}$ [8]. Затем проводили активацию шлака нанесением оксидов переходных металлов. Промотирование выщелоченного шлака осуществляли растворами $(\text{NO}_3)_2$, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Смесь нагревали на водяной бане при постоянном перемешивании, выпаривали, сушили в сушильном шкафу при $110 - 130^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, прокаливали в муфеле при 550°C в течение 4 ч. Из полученного катализатора на сите с отверстиями $0,5 \text{ мм}$ отсеивали образовавшуюся на поверхности пыль.

В проводимых экспериментах содержание $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на единицу массы выщелоченного конвертерного шлака изменяли в пределах $2,38 - 37,94 \%$, содержание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – в пределах $0,98 - 15,76 \%$.

По химическому составу шлака и количеству вводимого промотера (кобальта, меди) рассчитывали химический состав полученного катализатора (см. таблицу).

Полученный расчетным путем состав катализатора соответствует следующей эмпирической системе:



где $a = 0,6 \div 1,9$, $c = 1,1 \div 1,6$, $d = 0,9 \div 1,7$, $f = 16 \div 18$ – содержание каталитически активных компонентов, %; g – количество атомов кислорода, необходимого для образования химических связей со всеми элементами.

Катализатор может дополнительно содержать оксид меди, тогда состав катализатора может соответствовать следующей эмпирической формуле:



здесь $a = 0,4 \div 1,3$, $b = 0,2 \div 0,6$, $c = 1,1 \div 1,6$, $d = 0,8 \div 1,7$, $f = 16 \div 18$.

Катализаторы загружали в кварцевый реактор диам. 15 мм , оборудованный электрообогревом. Процесс окисления проводили при объемной скорости 30 тыс. ч^{-1} [8]; концентрация CO в воздухе составляла 1% (по объему), o-ксилола – 5 г/м^3 . Результаты экспериментов представлены в таблице.

Состав катализатора и температура каталитического окисления оксида углерода (II), o-ксилола и β -метилнафталина при использовании кобальтовых и медно-кобальтовых катализаторов на базе конвертерного шлака

Опыт	Состав катализатора	Содержание, %		Температура полного окисления, $^\circ\text{C}$		
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	оксида углерода (II)	o-ксилола	β -метилнафталина
1	$\text{Co}_{0,3} \text{Fe}_{1,2} \text{Mn}_{0,9} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{25}$	7,26	–	340	520	520
2	$\text{Co}_{0,6} \text{Fe}_{1,1} \text{Mn}_{0,9} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{25}$	14,50	–	260	460	450
3	$\text{Co}_{0,3} \text{Fe}_{1,1} \text{Mn}_{0,9} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{25}$	29,0	–	240	430	420
4	$\text{Co}_{1,9} \text{Fe}_{1,0} \text{Mn}_{0,8} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{25}$	43,5	–	240	430	420
5	$\text{Co}_{0,1} \text{Cu}_{0,05} \text{Fe}_{1,7} \text{Mn}_{1,8} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{19} \text{O}_{29}$	2,38	0,98	515	635	420
6	$\text{Co}_{0,2} \text{Cu}_{0,1} \text{Fe}_{1,6} \text{Mn}_{1,7} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{29}$	4,74	1,96	340	510	500
7	$\text{Co}_{0,4} \text{Cu}_{0,2} \text{Fe}_{1,6} \text{Mn}_{1,7} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{29}$	9,48	3,94	265	420	450
8	$\text{Co}_{0,8} \text{Cu}_{0,4} \text{Fe}_{2,5} \text{Mn}_{1,6} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{17} \text{O}_{27}$	18,98	7,88	240	400	400
9	$\text{Co}_{1,4} \text{Cu}_{0,6} \text{Fe}_{1,4} \text{Mn}_{1,6} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{16} \text{O}_{27}$	28,46	11,82	230	390	400
10	$\text{Co}_{1,7} \text{Cu}_{0,7} \text{Fe}_{1,4} \text{Mn}_{1,5} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{15} \text{O}_{26}$	37,94	15,76	230	390	400
11	$\text{Co}_{0,4} \text{Cu}_{0,2} \text{Fe}_{1,2} \text{Mn}_{0,9} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{17} \text{O}_{25}$	9,48	7,88	375	450	450
12	$\text{Co}_{0,8} \text{Cu}_{0,4} \text{Fe}_{1,1} \text{Mn}_{0,9} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{17} \text{O}_{25}$	13,98	7,88	265	440	440
13	$\text{Co}_{1,3} \text{Cu}_{0,6} \text{Fe}_{1,1} \text{Mn}_{0,8} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{16} \text{O}_{25}$	28,46	11,82	255	440	440
14	$\text{Co}_{1,7} \text{Cu}_{0,7} \text{Fe}_{1,8} \text{Mn}_{0,8} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{16} \text{O}_{25}$	37,94	15,76	255	440	420
15	$\text{Co}_{2,2} \text{Cu}_{0,9} \text{Fe}_{1,0} \text{Mn}_{0,7} (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{16} \text{O}_{25}$	37,94	15,76	255	440	420

Лучшие результаты по окислению оксида углерода (II), o-ксилола , β -метилнафталина показал кобальтовый катализатор при промотировании $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве $29,0 \%$. Температура полного окисления CO составля-

ла 240°C , o-ксилола – 430°C , β -метилнафталина – 420°C . Увеличение расхода $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до $43,5 \%$ на активность катализатора практически не влияло. Оптимальный кобальтовый катализатор на базе конвер-

терного шлака имеет следующий состав: $\text{Co}_{1,3}\text{Fe}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{25}$.

Азотнокислый кобальт является дорогим реагентом. Проведены исследования по частичной замене нитрата кобальта (III) на нитрат меди (III). Лучшие результаты получены при подаче $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 18,98 – 28,46 % и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 7,88 – 11,82 %. Дальнейшее увеличение расхода реагентов существенно на активность катализаторов не влияло. Эксперименты показали, что возможна замена нитрата кобальта (III) на нитрат меди (III) до 30 % (по массе). Оптимальный медно-кобальтовый катализатор на базе конвертерного шлака имеет следующий состав: $\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{2,5}\text{Mn}_{1,6}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al})_{17}\text{O}_{27}$.

Себестоимость производства предлагаемого катализатора при использовании в качестве носителя отвальных шлаков и замена части оксида кобальта на оксид меди значительно ниже себестоимости известных окисных насыпных катализаторов. Для его производства используются рядовые отвальные конвертерные шлаки, находящие ограниченное квалифицированное применение. Однако такой катализатор обладает идентичной каталитической активностью по сравнению с используемыми в России насыпными катализаторами.

Выводы. Разработан медно-кобальтовый катализатор на базе техногенного сырья – рядового отвального конвертерного шлака. Оптимизирован состав катализаторов для очистки выбросов от оксида углерода (II) и углеводородов. Выведена эмпирическая формула катализатора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бюллетень научно-технической и экономической информации. Черная металлургия. 2001. Вып. 9. № 5 – 7.
2. Андоньев С.М., Филиппев О.В. Пылегазовые выбросы предприятия черной металлургии. – М.: Металлургия, 1979. – 122 с.
3. Каленский И.В. Экология горной металлургии: в прошлом, настоящем и будущем // Сталь. 2001. № 6. С. 107 – 111.
4. Павлович Л.Б., Протопопов Е.В., Коротков С.Г. Каталитические процессы очистки выбросов металлургического производства: учеб. пособие. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2008. – 169 с.
5. Павлович Л.Б., Титова О.О. Экологические проблемы металлургического производства: учеб. пособие. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2015. – 211 с.
6. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. – М.: «Техника» ТУМА-ГРУПП, 2004. – 400 с.
7. Носков А.С. Каталитические методы для решения экологических проблем. – В кн.: Труды регионального научно-практического семинара РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для обеспечения промышленности». – Казань: УНИПРЕСС, 2002. С. 142.
8. Павлович Л.Б., Павлович С.И. Катализаторы и каталитические процессы глубокого окисления на основе металлургических шлаков. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. – 268 с.
9. А.с. 1057097 СССР. Катализатор для очистки газов от вредных органических веществ / Л.Б. Павлович, Н.А. Морозкина, С.Н. Морозова и др. Заявл. 19.08.1982.
10. А.с. 1684998 СССР. Катализатор очистки кислосодержащих выбросов от органических веществ и оксида углерода / Л.Б. Павлович, Е.А. Золотухин, Е.И. Андрейков, О.П. Сауль; Заявл. 26.10.1988.
11. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

© 2017 г. Л.Б. Павлович, К.А. Дятлова
Поступила 20 марта 2017 г.