

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 5 – 9

**THE EFFECT OF SUPPORTS ON ADSORPTION PROPERTIES  
 OF CATALYSTS PREPARED FROM WASTE OF FERROALLOY  
 PRODUCTION**

**Zh. K. Shomanova, R. Z. Safarov, Yu. G. Nosenko, K. A. Zhubanov, A. S. Zhumakanova**

Pavlodar State pedagogical institute, Kazakhstan,  
 Innovative university of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,  
 Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan,  
 D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electro chemistry, Almaty, Kazakhstan.  
 E-mail: ruslanbox@yandex.ru

**Keywords:** waste, ferroalloy, catalyst, adsorption, sludge.

**Abstract.** The secondary use of ferroalloy production wastes is an actual trend. That is due to these wastes contain a lot of valuable transition metals. It is well known, these metals are catalytic active. The utilization of ferroalloy sludge with creation of catalysts has a high economic effect. In the research of catalysts and catalytic systems the investigation of their surface-adsorption properties is very important. In the present article the effect of support on adsorption properties of catalysts prepared on the basis of slurry waste of a ferroalloy plant was researched. The samples of wet gas cleaning slurry (WGCS) and catalysts of compositions WGCS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WGCS/SiO<sub>2</sub>, WGCS/ZnO were prepared. The BET method was used for researching of adsorption properties of the samples. It is shown that addition of supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO) in the composition of catalyst based on wet gas cleaning slurry significantly changes the total pore volume and specific surface area. It was defined, that obtained catalysts are characterized by change of adsorption properties with saving of acceptable concentrations of active phase.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

**ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
 КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ  
 ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Ж. К. Шоманова, Р. З. Сафаров, Ю. Г. Носенко, К. А. Жубанов, А. С. Жумаканова**

Павлодарский государственный педагогический институт, Казахстан,  
 Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,  
 Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,  
 Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** отходы, ферросплавы, катализатор, адсорбция, шлам.

**Аннотация.** Вторичное использование отходов ферросплавного производства является актуальным направлением, так как эти отходы содержат большое количество ценных металлов переменной валентности. Известно, что эти металлы проявляют катализическую активность. Утилизация ферросплавного шлама путем создания катализаторов характеризуется высокой экономической эффективностью. При изучении катализаторов и катализических систем немаловажным является изучение их поверхностно-адсорбционных свойств. В статье описано исследование влияния носителя на адсорбционные свойства катализаторов, приготовленных на основе шламовых отходов ферросплавного завода. Были приготовлены пробы шлама мокрой газоочистки (ШМГ), катализаторов состава ШМГ/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ШМГ/SiO<sub>2</sub>, ШМГ/ZnO. Для исследования

адсорбционных свойств образцов использовали метод БЭТ. Показано, что введение носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) в состав шламовых отходов мокрой газоочистки, заметно изменяет общий объем пор и удельную площадь поверхности катализаторов. Установлено, что для полученных катализаторов характерно изменение адсорбционных свойств при сохранении допустимой концентрации активной фазы, что указывает на то, что путем нанесения ферросплавного шлама как активной фазы на носитель позволяет в некоторой степени прогнозировать поверхностно-адсорбционные свойства катализаторов, получаемых на основе отходов ферросплавного производства.

Как правило, образование пылевидных и шламовых отходов в системах газоочистки печей ферросплавных заводов является неизбежным процессом, так как по технологии предусмотрено применение в качестве исходной шихты рудного материала в большей части в порошкообразном или пылевидном виде, предварительно прошедших флотационное обогащение [1-4]. В процессе загрузки исходных порошкообразных материалов в печь происходит значительное их распыление и отсос системой вентиляционной газоочистки плавильных печей. Причем фракционный состав пылевидных отходов систем газоочистки значительно отличается от исходного состава загружаемого сырья, как по химическому, так и по фракционному составу [5, 6]. Например, фракционный состав пыли газоочистки в производстве феррохрома на 90-100% состоит из пылевидных частиц, размер которых колеблется от 80 до 10 мкм и менее. В исходной шихте доля мелкой фракции с размером частиц от 80 до 50 мкм составляет около 8-10% [7, 8]. Исследования показали, что если образующиеся в системе газоочистки пылевидные отходы направлять для подмешивания в исходную шихту, что неоднократно предпринимали на многих предприятиях, то количество пыли в системах газоочистки непрерывно возрастает от плавки к плавке, в результате чего обычно ухудшаются и общие свойства исходной шихты и эффективность работы систем газоочистки. Поэтому производственники считают за благо выбрасывать отходы циклонной пыли в отвал, чем увеличивать трудоемкость на их сбор и вторичную загрузку отходов в печь. Однако пылевидные отходы, образующиеся при выплавке феррохрома в системах газоочистки плавильных печей, имеют достаточно высокое содержание оксидов Cr, Fe, Si, Mg, Al, которое придает данному виду отходов ценные свойства [9]. Например, пылевидный материал может быть использован для получения катализаторов различных химических процессов, в производстве порошкообразных или жидких связующих материалов для металлургии, а также строительных материалов и др. [10, 11].

В работе отражены результаты исследования адсорбционных свойств, приготовленных образцов катализаторов на основе шлама мокрой газоочистки методом БЭТ.

### **Экспериментальная часть**

*Приготовление катализаторов.* Навеску шлама мокрой газоочистки массой 1 г смешали с 1 г носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), затем добавили 10 мл. дистиллированной воды. Полученную смесь тщательно перемешали на магнитной мешалке в течение 3-х часов, после высушивали на воздухе в течение суток. Высущенные образцы перед анализом измельчили в ступке.

*Изучение адсорбционных свойств.* Исследование поверхности проводили путем низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на установке "AccuSorb" американской фирмы "Micromeritics". Навеску образца (0,1 г.) помещали в специальную ампулу, затем вакуумировали при 200 °C в течение 3-4 ч. Определение поверхности исследуемого образца проводили измерением адсорбции азота при температуре -196 °C. С помощью компьютерной программы, входящей в комплект прибора, проводили расчет пористости по изотермам адсорбции и десорбции азота в порах образца.

### **Результаты и их обсуждение**

Подавляющее большинство физико-химических процессов, протекающих с участием твердых тел, зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Удельная поверхность является весьма важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства твердых тел при использовании их в качестве адсорбентов газов и паров в условиях низких и средних относительных давлениях [12-16]. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики

адсорбционной способности при относительных давлениях [17, 18]. Методы анализа поверхности тел с участием сорбируемых газов приобрели особое значение в связи с появлением новых материалов с уникальной структурой и свойствами. Для измерения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью, таких как порошки, адсорбенты, катализаторы, а также для расчета размера нанесенных частиц широко используются изотермы адсорбции – экспериментальные зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре. Определение пористой структуры информирует о развитости внутренней поверхности катализаторов, а так же о диффузионных явлениях, характеризующих степень причастности внутренней поверхности к катализитическому процессу. Так же как и химический состав катализатора, пористая структура является важным свойством, обуславливающим качество катализаторов [19, 20].

Исследованы шлам мокрой газоочистки (ШМГ) ферросплавного газа, а также композитные катализаторы, полученные путем нанесения ШМГ на неорганические носители: ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ШМГ/ $\text{SiO}_2$ , ШМГ/ $\text{ZnO}$ .

Результаты исследований приготовленных катализаторов показали (таблица 1, рисунки 1–4), что максимальной удельной поверхностью ( $S_w = 56,08 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и общим объемом пор ( $V_{ads\ max} = 166,04 \text{ м}^2/\text{г}$ ) обладает ШМГ/ $\text{SiO}_2$ . Наименьшие показатели по данным характеристикам

Таблица 1 – Результаты анализов композитных катализаторов, полученных на основе отходов ферросплавного производства методом БЭТ

Образец	Общий объем пор $V_{ads\ max}, \text{мл/г}$	Удельная площадь поверхности $S_w, \text{м}^2/\text{г}$
Шлам мокрой газоочистки (ШМГ)	149,19	23,81
ШМГ/ $\text{ZnO}$	89,45	17,55
ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	155,88	43,58
ШМГ/ $\text{SiO}_2$	166,04	56,08

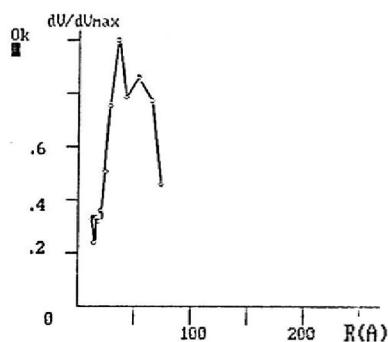


Рисунок 1 – БЭТ анализ шлама мокрой газоочистки

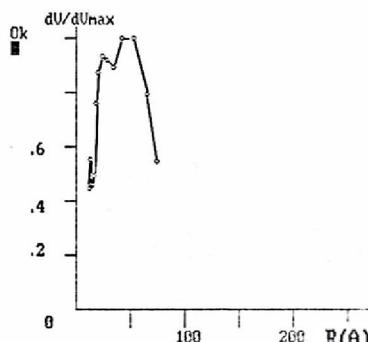


Рисунок 2 – БЭТ анализ катализатора ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

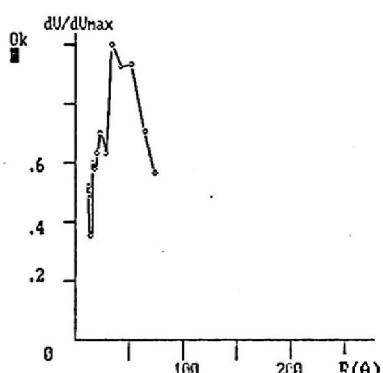


Рисунок 3 –БЭТ анализ катализатора ШМГ/ $\text{SiO}_2$

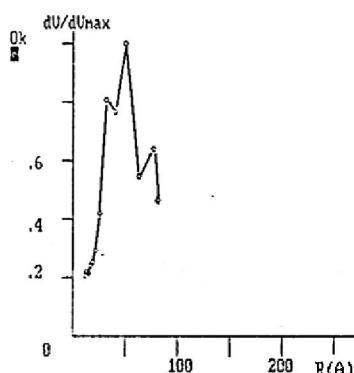


Рисунок 4 – БЭТ анализ катализатора ШМГ/ $\text{ZnO}$

( $S_W = 17,55 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{ads\ max} = 89,45 \text{ мл}/\text{г}$ ), у образца ШМГ/ZnO. Следует отметить, что использование в качестве носителя ZnO приводит к снижению общего объема пор, а также и удельной площади поверхности по сравнению с образцом без носителя (исходный шлам мокрой газоочистки).

Средними значениями рассматриваемых характеристик обладает ШМГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_W = 43,58 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{ads\ max} = 155,88 \text{ мл}/\text{г}$ ), причем разница между ШМГ/SiO<sub>2</sub> и ШМГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным характеристикам незначительна. Отсюда следует, что в качестве катализатора предпочтительно использовать ШМГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> так как носитель оксид алюминия в каталитических процессах выполняет кислотно-основную функцию по сравнению с инертным оксидом кремния.

Таким образом, в результате сравнительного анализа нанесенных композитных катализаторов с активной фазой – ШМГ было обнаружено значительное улучшение поверхностных свойств при использовании в качестве носителя оксидов алюминия и кремния. При использовании ШМГ в качестве активной фазы композитного катализатора можно достигать совершенствования структурных свойств моделируемого катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Петров Ю.Л., Пшемыский Г.Ф., Бочарник Т.Ю. Проектные решения по утилизации марганецодержащей пыли и шламов газоочисток и аспирационных установок на ферросплавных заводах// Экология и промышленность. - 2012. - №2. - С. 96-101.
- [2] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bespalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. Analysis and reduction of losses in ferroalloy production// Steel in Translation. - 2008. - №9. - С. 761-763.
- [3] Bandyopadhyay Amitava. Air pollution control in ferroalloy manufacturing industries: an Indian regulatory assessment// Clean Technologies and Environmental Policy. - 2011. - Т. 13. - №3. - С. 421-429.
- [4] Perepelitsyn V.A., Rytvin V.M., Kormina I.V., Ignatenko V.G. Composition and properties of the main types of aluminothermic slag at the Klyuchi Ferroalloy Works// Refractories and Industrial Ceramics. - 2006. - Т. 47. - №5. - С. 264-268.
- [5] Мовчан И.Б., Асянина В.Ю. К вопросу снижения негативного воздействия ферросплавного комплекса на окружающую среду на примере одного из предприятий// Записки горного института. - 2013. - №203. - С. 71-74.
- [6] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Problems with Waste Generation and Recycling in the Ferroalloys Industry// Metallurgist. - 2015. - Т. 58. - №11. - С. 1064-1070.
- [7] Никифоров С.А., Никифорова М.В., Гернер В.И., Георгадзе А.Я., Елашили М.И., Обрезков В.В., Плетнев А.Н. Некоторые экономические стимулы при использовании в металлургическом производстве продукции из переработанных отходов// Литье и металлургия. - 2013. - №1. - С. 20-21.
- [8] Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya. New low-waste processes for making ferroalloys// Metallurgist. - 1998. - Т. 42. - №12. - С. 470-472.
- [9] Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. Ash and Slag Waste as a Secondary Raw Material// Procedia Chemistry. - 2014. - №10. - С. 184-191.
- [10] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Utilization of ferroalloy-production wastes// Steel in Translation. - 2014. - №3. - С. 236-242.
- [11] Chusovitina T.V., Ovchinnikov I.I., Sizova N.L., Men'shikova E.N., Khoroshavin L.B., Tabatchikova S.N., Golovina T.M., Beklemisheva L.S. Metallurgical industry waste — A raw material for refractory production// Refractories. - 1992. - Т. 33. - №1. - С. 103-106.
- [12] Parida K.M., Rao S.B. Importance of specific surface area and basic sites of the catalyst in oxidative coupling of CH<sub>4</sub> over Li<sub>2</sub>O/MgO catalysts prepared by precipitation methods// Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1991. - Т. 44. - №1. - С. 95-101.
- [13] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvilin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. Influence of the catalyst surface area on the activity and stability of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for the low-temperature water gas shift reaction// Topics in Catalysis. - 2007. - Т. 44. - №1. - С. 183-198.
- [14] Gitis K.M., Raevskaya N.I., Zaitsev A.V., Borovkov V.Yu., Kozan S.B., Isagulyants G.V. Effect of the surface area of platinum on the activity of a bifunctional aluminoplatinum catalyst in the synthesis of alkylimidazoles from diamines and carbonyl acids// Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of chemical science. - 1992. - Т. 41. - №9. - С. 1547-1550.
- [15] Fang Li, Kejing Xu, Cheng Dong, Juan Chen. Study on catalyst carrier nano- $\alpha$ -alumina with high specific surface area// Frontiers of Chemistry in China. - 2008. - Т. 3. - №2. - С. 198-202.
- [16] Seifi M., Sheibani H. High Surface Area MgO as a Highly Effective Heterogeneous Base Catalyst for Three-Component Synthesis of Tetrahydrobenzopyran and 3,4-Dihydropyranoc[*c*]chromene Derivatives in Aqueous Media// Catalysis Letters. - 2008. - Т. 126. - №3. - С. 275-279.
- [17] Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Ryazanov M.A. Acid-base properties of the active sites of the surface of a skeletal nickel and promoted skeletal nickel catalyst// Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2010. - Т. 84. - №3. - С. 395-399.
- [18] Kotyaev K.P., Lin G.I., Rozovskii A.Ya., Khodakov Yu.S., Minachev Kh.M. Thermal desorption studies of the properties of surface compounds. On a copper-containing industrial methanol synthesis catalyst// Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical science. - 1986. - Т. 35. - №12. - С. 2430-2433.
- [19] Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. Dependence of the adsorption and catalytic properties of a copper-platinum catalyst on the structure of metal particles and the composition of the catalyst surface// Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - Т. 85. - №10. - С. 1701-1706.

[20] Shakhtakhtinskaya A.T., Mamedova Z.M., Mutallibova Sh.F., Alieva S.Z., Mardzhanova R.G. TPD study of catalyst surface acidity// Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1989. - Т. 39. - №1. - С. 137-140.

#### REFERENCES

- [1] Petrov Iu.L., Pshemyskii G.F., Bocharkov T.Iu. *Ekologiya i promyshlennost'*, **2012**, 2, 96-101 (in Russ.).
- [2] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bespalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. *Steel in Translation*, **2008**, 9, 761-763 (in Eng.).
- [3] Bandyopadhyay Amitava. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2011**, 3, 421-429 (in Eng.).
- [4] Perepelitsyn V.A., Rytwin V.M., Kormina I.V., Ignatenko V.G. *Refractories and Industrial Ceramics*, **2006**, 5, 264-268 (in Eng.).
- [5] Movchan I.B., Asianina V.Iu. *Zapiski gornogo instituta*, **2013**, 203, 71-74 (in Russ.).
- [6] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Metallurgist*, **2015**, 11, 1064-1070 (in Eng.).
- [7] Nikiforov S.A., Nikiforova M.V., Gerner V.I., Georgadze A.Ia., Elashvili M.I., Obrezkov V.V., Pletnev A.N. *Lit'e i metallurgiya*, **2013**, 1, 20-21 (in Russ.).
- [8] Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgist*, **1998**, 12, 470-472 (in Eng.).
- [9] Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. *Procedia Chemistry*, **2014**, 10, 184-191 (in Eng.).
- [10] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Steel in Translation*, **2014**, 3, 236-242 (in Eng.).
- [11] Chusovitina T.V., Ovchinnikov I.I., Sizova N.L., Men'shikova E.N., Khoroshavin L.B., Tabatchikova S.N., Golovina T.M., Beklemisheva L.S. *Refractories*, **1992**, 1, 103-106 (in Eng.).
- [12] Parida K.M., Rao S.B. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1991**, 1, 95-101 (in Eng.).
- [13] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvinilin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. *Topics in Catalysis*, **2007**, 1, 183-198 (in Eng.).
- [14] Gitis K.M., Raevskaya N.I., Zaitsev A.V., Borovkov V.Yu., Kozan S.B., Isagulyants G.V. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of chemical science*, **1992**, 9, 1547-1550 (in Eng.).
- [15] Fang Li, Kejing Xu, Cheng Dong, Juan Chen. *Frontiers of Chemistry in China*, **2008**, 2, 198-202 (in Eng.).
- [16] Seifi M., Sheibani H. *Catalysis Letters*, **2008**, 3, 275-279 (in Eng.).
- [17] Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Ryazanov M.A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, 3, 395-399 (in Eng.).
- [18] Kotyaev K.P., Lin G.I., Rozovskii A.Ya., Khodakov Yu.S., Minachev Kh.M. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical science*, **1986**, 12, 2430-2433 (in Eng.).
- [19] Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 10, 1701-1706 (in Eng.).
- [20] Shakhtakhtinskaya A.T., Mamedova Z.M., Mutallibova Sh.F., Alieva S.Z., Mardzhanova R.G. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1989**, 1, 137-140 (in Eng.).

#### **ФЕРРОКОРЫТПА ӨНДІРІСІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕ ДАЙЫНДАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРГЕ ТАСЫҒЫШТЫҢ ӘСЕРІ**

**Ж. К. Шоманова, Р. З. Сафаров, Ю. Г. Носенко, К. А. Жұбанов, А. С. Жұмақанова**

Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты, Қазақстан,

Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** қалдықтар, феррокорытпа, катализатор, адсорбция, шлам.

**Аннотация.** Феррокорытпа өндірістің қалдықтарын қайталап пайдалануы өзекті бағыт болып табылады, өйткені бұл қалдықтар ауыспалы валенттілігі бар құнды металдардың көп мөлшерін қамтиды. Бұл металдар каталитикалық белсенділігін көрсететін белгілі. Шапшаңдықтышты жасау жолымен феррокорытпа шламды қөдеге жарату жоғары экономикалық тиімділігімен сипатталады. Шапшаңдықтышты және каталитикалық жүйелерді зерттеген кезде олардың үстірттің-адсорбциялық сипаттын. Бұл мақалада феррокорытпа зауытының шламдық қалдықтары негізінде жасалған шапшаңдықтыштардың адсорбциялық сипаттарына тасымалдаушының әсерін зерттеу баяндалған. Дымқыл газдан тазалау шламының сынаамалары ( $\text{GT}_{\text{SH}}$ ,  $\text{GT}_{\text{SH}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GT}_{\text{SH}}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{GT}_{\text{SH}}/\text{ZnO}$ ). Улгілердің адсорбциялық сипаттын зерттеу үшін БЭТ әдісін пайдаланған. Дымқыл газдан тазалау шламдық қалдықтардың құрамына тасымалдаушыларды енгізу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) шапшаңдықтыштар бетінің салыстырмалы ауданын және ұсақ тесіктердің жалпы көлемін едәуір өзгеретінін көрсетеді. Белсенді фазаның рұқсат етілген концентрациясын сактау кезінде алынған шапшаңдықтыштар үшін адсорбциялық сипаттарын өзгерту тән, бұл өз ретінде белсенді фаза іспеттес феррокорытпа шламын тасымалдаушыға түсіру жолы феррокорытпа өндірістің қалдықтары негізінде алынған шапшаңдықтыштардың үстірттің-адсорбциялық сипаттын біршама болжайға мүмкіндік береді.

Поступила 03.12.2015г.