

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 17 –

**RESEARCH OF ADSORPTION PROPERTIES OF WASTES
 FROM THE GAS PURIFICATION SYSTEM
 OF FERROALLOY PRODUCTION WITH THE BET METHOD**

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 main wastes of ferroalloy production are slag, ferroalloy gas, sludge and dust of gas cleaning systems. Use of sludge and dust of gas cleaning systems is difficult because of their dispersity. Reuse of them in furnaces affects the technological process. Therefore it is necessary to look for some new ways of utilization of such wastes. The wastes of ferroalloy production contain a lot of valuable transition metals and can be used for obtaining of catalysts. In order to predict of material applicability it is necessary to research of their adsorption properties. In present work results of analysis of adsorption properties (total pore volume, the specific surface) of the wastes from the gas purification system of ferroalloy production with the BET method are presented. The dust of dry gas cleaning and the sludge of wet gas cleaning were researched. It is revealed that specific surface of wet gas cleaning sludge more than 2 times higher than of dry gas cleaning dust. So, it is more promising to use the wet gas cleaning sludge for obtaining of catalyst or active phase of composite catalyst.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
 ОТХОДОВ СИСТЕМЫ ГАЗООЧИСТКИ
 ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ БЭТ**

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, поверхность, адсорбция, шлам.

Аннотация. Основными отходами ферросплавного производства являются шлак, ферросплавные газы, шламы и пыли систем очистки газов. Использование шлама и пыли газоочистных систем в повторном процессе плавки затруднено вследствие их дисперсности. Вторичная переработка таких отходов в печах ухудшает технологический процесс. Поэтому необходимо искать новые пути утилизации этих отходов. Отходы ферросплавного производства содержат большое количество ценных переходных металлов и могут быть использованы для получения катализаторов. Для того чтобы прогнозировать применимость материала для получения катализатора, необходимо исследовать его адсорбционные свойства. В работе представлены результаты анализа адсорбционных свойств (общий объем пор, удельная площадь поверхности) отходов

системы газоочистки ферросплавного производства методом БЭТ. Исследованы пыль сухой газоочистки и шлам мокрой газоочистки. Выявлено, что удельная площадь поверхности шлама мокрой газоочистки более чем в два раза выше, чем у пыли сухой газоочистки. При этом общий объем пор остается почти одинаковым. Таким образом, сделан вывод о более перспективном использовании шлама мокрой газоочистки для получения катализатора или активной фазы композитного катализатора.

Общеизвестно, что отходы ферросплавных заводов выбрасываются в отвал и практически не используются не только в собственном производстве, но и в других производственных отраслях. Это связано с тем, что возврат отходов в производственный цикл не всегда экономически выгоден и целесообразен без предварительной дополнительной подготовки. Например, при производстве феррохрома в электрических печах в системах газоочистки улавливается большое количество пылевидных отходов, а при дроблении кускового материала готовой продукции в системах грубой очистки образуется так называемая «циклонная пыль» [1, 2]. Если циклонная пыль от дробления кусковой продукции, имеющая преобладающий фракционный состав в виде относительно крупных частиц 0,5-3 мм, может быть в определенной степени использоваться в шихте плавильных печей, то отходы от фильтров систем газоочистки печей фактически являются балластом и затрудняют основное производство, так как возврат пылевидных отходов систем газоочистки в повторное производство в составе исходной шихты без дополнительной подготовки не обеспечивает эффективное их использование, а наоборот, ухудшает процесс выплавки ферросплава [3, 4]. Это связано, с одной стороны, с ухудшением гранулометрических свойств исходной шихты, например, по газопроницаемости, с другой стороны, увеличивается доля пылевидных отходов в системах газоочистки от плавки к плавке и увеличивает трудоемкость обслуживания очистных сооружений плавильных печей. Поэтому во многих случаях эта пыль в виде отходов производства выбрасывается в отвалы [5].

Исследования отходов ферросплавного производства показали, что на многих производствах пылевидные отходы систем газоочистки обладают рядом ценных свойств, которые придают материалам новые потребительские свойства [6, 7]. Эти свойства позволяют эффективно использовать указанные отходы по новому назначению как без предварительной обработки, так и после специальной подготовки применительно к условиям применения [8-11]. Например, возможно использование пылевидных отходов в составе катализаторов, так как эти отходы содержат значительное количество металлов переходной валентности [12].

В работе отражены результаты исследования адсорбционных свойств отходов систем сухой и мокрой газоочистки ферросплавного производства.

Экспериментальная часть

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

Большинство процессов, в которых задействованы твердые тела, зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор [13]. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Роль поверхности и пористости велика в процессах катализа, пропитки, горения, схватывания цемента и др. [14-18]. Эти характеристики в большой степени определяют также диффузионные, электрические, прочностные, термические и другие свойства материалов. Изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Наиболее широко для этой цели в настоящее время

используется адсорбция азота при температуре его кипения [19-20]. Адсорбционным методом можно определять удельные поверхности порошков с частицами размером менее 1 мкм, для которых методы оптической микроскопии непригодны.

Согласно современным представлениям о механизме процесса в микропорах при адсорбции происходит не покрытие поверхности пор, а их объемное заполнение. В соответствии с этими представлениями величина адсорбции в точке, близкой к насыщению, является мерой объема микропор. После пересчета в объем жидкости с использованием плотности жидкого адсорбтива ее можно расценивать как объем микропор.

Задачей настоящего исследования является применение адсорбционных методов для определения удельной поверхности отходов систем сухой и мокрой газоочистки ферросплавного производства с целью использования последних в качестве катализаторов.

Для определения поверхностных свойств образцов использовали метод БЭТ. Результаты анализов показаны на рисунках 1 и 2.

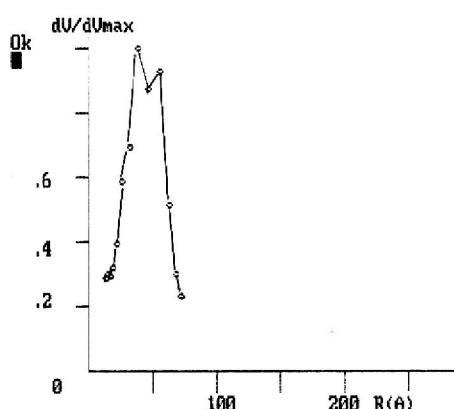


Рисунок 1 – БЭТ анализ пыли сухой газоочистки

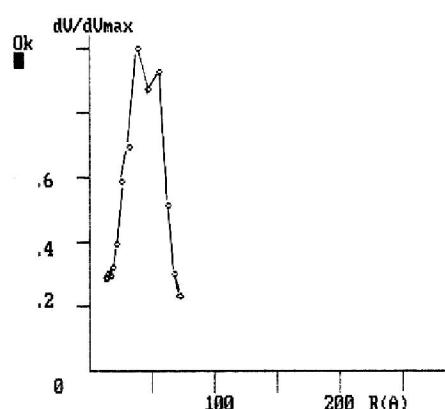


Рисунок 2 – БЭТ анализ шлама мокрой газоочистки

Результаты исследования отходов показали (таблица), что максимальной удельной поверхностью ($S_W = 23,81737 \text{ мл/г}$) и общим объемом пор ($V_{ads\ max} = 149,1927 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает пыль мокрой газоочистки. Пыль сухой газоочистки имеет более низкие показатели по данным характеристикам ($S_W = 9,785748 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{ads\ max} = 137,3279 \text{ мл/г}$).

БЭТ анализ пыли сухой газоочистки и шлама мокрой газоочистки

Образец	$S_W, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{ads\ max}, \text{мл/г}$
Пыль сухой газоочистки	9,785748	137,3279
Шлам мокрой газоочистки	23,81737	149,1927

Из полученных данных можно сделать вывод, что шлам мокрой газоочистки обладает почти в два раза более развитой поверхностью по сравнению с образцом пыли сухой газоочистки. При этом распределение пор по размерам почти не отличается. В обоих образцах преобладают поры размером около 50 ангстрем. Таким образом, шлам мокрой газоочистки вследствие более развитой поверхности, является более предпочтительным исходным компонентом для приготовления катализаторов на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] Никифоров С.А., Никифорова М.В., Гернер В.И., Георгадзе А.Я., Елашвили 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.
- [4] Gonzalez L.P., Puchol R.Q., Estupinan J.E.C., Crespo A.C., Perez C.R.G. Mass and energy balances employment of a tool to asses experimental plans for the ferroalloys and slag production// Afinidad. - 2009. - Т. 66. - №541. - С. 221-226.
- [5] 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.
- [6] Du Wenfei, Zhang Guodong, Luo Xudong. Preparation of Alumnum Titanate with Alumina-Titania Slag from a Ferroalloy Plant// Rare metal materials and engineering. - 2013. - Т. 42. - С. 890-893.
- [7] Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production - review of present knowledge// Journal of the Southern African institute of mining and metallurgy. - 2004. - Т. 104. - №7. - С. 429-437.
- [8] Menshov P.V., Khupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. Ash and Slag Waste as a Secondary Raw Material// Procedia Chemistry. - 2014. - №10. - С. 184-191.
- [9] 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.
- [10] Frias M., Rodriguez C. Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices// Cement & concrete composites. - 2008. - Т. 30. - №3. - С. 212-219.
- [11] Abyzov A.N., Perepelytsyn V.A., Rytvin V.M., Ignatenko V.G., Klinov O.A. Heat-resistant concrete based on aluminothermic slags of the Klyuchevskii Ferroalloys Plant// Refractories and industrial ceramics. - 2007. - Т. 48. - №6. - С. 397-400.
- [12] Turabdzhyan S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Hydrogenation of benzene on nickel catalysts promoted by ferroalloys// Theoretical foundations of chemical engineering. - 2013. - Т. 47. - №5. - С. 633-636.
- [13] Iwanek E., Ulkowska U., Glinski M. Surface studies of magnesium oxide-based catalysts modified with X-2 or MgX2 (X=Br, I)// Surface and interface analysis. - 2015. - Т. 47. - №11. - С. 1001-1008.
- [14] 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.
- [15] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvalin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. Influence of the catalyst surface area on the activity and stability of Au/CeO₂ catalysts for the low-temperature water gas shift reaction// Topics in Catalysis. - 2007. - Т. 44. - №1. - С. 183-198.
- [16] Chen Hong, Jia Xinli, Li Yongdan, Liu Changjun, Yang Yanhui. Controlled surface properties of Au/ZSM5 catalysts and their effects in the selective oxidation of ethanol// Catalysis Today. - 2015. - Т. 256. - С. 153-160.
- [17] Miceli P., Bensaid S., Russo N., Fino D. Effect of the morphological and surface properties of CeO₂-based catalysts on the soot oxidation activity// Chemical Engineering Journal. - 2015. - Т. 278. - С. 190-198.
- [18] Collard X., Louette P., Fiorilli S., Aprile C. High surface area zirconosilicates as efficient catalysts for the synthesis of ethyl lactate: an in-depth structural investigation// Physical Chemistry Chemical Physics. - 2015. - Т. 17. - №40. - С. 26756-26765.
- [19] Sridhar K., Menon V.C., Pidugu R., Goworek J., Stefaniak W. Temperature-programmed desorption vs. N₂ desorption in determining pore-size distribution of mesoporous silica molecular sieves// Journal of Porous Materials. - 1996. - Т. 3. - №2. - С. 115-119.
- [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] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Steel in Translation*, **2014**, 3, 236-242 (in Eng.).
- [2] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Metallurgist*, **2015**, 11, 1064-1070.
- [3] 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.).
- [4] Gonzalez L.P., Puchol R.Q., Estupinan J.E.C., Crespo A.C., Perez C.R.G. *Afinidad*, **2009**, 541, 221-226 (in Eng.).
- [5] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bespalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. *Steel in Translation*, **2008**, 9, 761-763 (in Eng.).
- [6] Du Wenfei, Zhang Guodong. *Rare metal materials and engineering*, **2013**, 42, 890-893 (in Eng.).
- [7] Holappa L., Xiao Y. *Journal of the Southern African institute of mining and metallurgy*, **2004**, 7, 429-437 (in Eng.).
- [8] Menshov P.V., Khupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. *Procedia Chemistry*, **2014**, 10, 184-191 (in Eng.).
- [9] 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.).

- [10] Frias M., Rodriguez C. *Cement & concrete composites*, **2008**, 3, 212-219 (in Eng.).
- [11] Abyzov A.N., Perepelytsyn V.A., Rytvin V.M., Ignatenko V.G., Klinov O.A. *Refractories and industrial ceramics*, **2007**, 6, 397-400 (in Eng.).
- [12] Turabdzhyan S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. *Theoretical foundations of chemical engineering*, **2013**, 5, 633-636 (in Eng.).
- [13] Iwanek E., Ulkowska U., Glinski M. *Surface and interface analysis*, **2015**, 11, 1001-1008 (in Eng.).
- [14] 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.).
- [15] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuivilin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. *Topics in Catalysis*, **2007**, 1, 183-198 (in Eng.).
- [16] Chen Hong, Jia Xinli, Li Yongdan, Liu Changjun, Yang Yanhui. *Catalysis Today*, **2015**, 256, 153-160 (in Eng.).
- [17] Miceli P., Bensaid S., Russo N., Fino D. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 278, 190-198 (in Eng.).
- [18] Collard X., Louette P., Fiorilli S., Aprile C. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 40, 26756-26765 (in Eng.).
- [19] Sridhar K., Menon V.C., Pidugu R., Goworek J., Stefaniak W. *Journal of Porous Materials*, **1996**, 2, 115-119 (in Eng.).
- [20] Shakhtaktinskaya 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.).

ФЕРРОҚОРЫТПА ӨНДІРІСІНДЕ ГАЗДЫ ТАЗАЛАУ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРДЫҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН БӘТ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

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, ферроқорытпа, беті, адсорбция, шлам.

Аннотация. Ферроқорытпа өндірісінің негізгі қалдықтары – қоқыс, ферроқорытпа газы, шлам, және газдан тазалау жүйесінің шаңы. Газдан тазалау жүйесінің шламы мен шаңын қайта пайдаланғанда балку үдерісі олардың бытыраңқылығы салдарынан бөгеледі. Осындай қалдықтарды екінші рет пештерде өңдеу технологиялық үдерісті тәмемдегеді. Соңыңтан оларды колданудың басқа жолдарын іздеу қажет. Ферроқорытпа өндірісінің қалдығында көп мөлшерде құнды өтпелі металлдар болады, және оларды катализаторларды алу үшін қолдануға болады. Катализаторларды алу үшін, материалдың жарамдылығын болжамдау үшін оның адсорбциалдық қасиетін талдау қажет. Осы жұмыста адсорбциалдық қасиетінің (куыстықтың жалпы көлемі, беттің көлем меншігі), БЭТ әдісімен жасалатын ферроқорытпа өндірісінің газдан тазалау жүйесі қалдықтарының талдану нәтижелері көрсетілген. Құрғак газдан тазалау шаңы және ылғалды газдан тазалау шламы зерттелді. Ылғалды газдан тазалау шламының беттіндегі аумактың меншіктігі құрғак газдан тазалау шаңынан екі есеге артық екендігі анықталды. Сонымен бірге куыстықтың жалпы көлемі бірдей болып қалады. Осылайша, ылғалды газдан тазалау шламын катализаторды немесе композиттік катализатордың белсенді фазасын алу үшін перспективалы болатыны туралы қорытынды шығарылды.

Поступила 03.12.2015г.