



УДК 669.15

Поступила 05.05.2015

ТЕХНОЛОГИИ ЛЕГИРОВАНИЯ ЧУГУНОВ ЧЕРЕЗ ШЛАКОВУЮ ФАЗУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

TECHNOLOGIES OF DOPING OF CAST IRON THROUGH THE SLAG PHASE WITH USING OF THE SPENT NICKEL- AND COPPER-CONTAINING CATALYSTS

И. Б. ПРОВОРОВА, О. С. КОМАРОВ, К. Э. БАРАНОВСКИЙ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, Министерство образования Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь

I. B. PROVOROVA, O. S. KOMAROV, K. E. BARANOWSKI, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, V. I. VOLOSATIKOV, Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus

Установлены закономерности легирования чугунов через шлаковую фазу никелем и медью за счет отработанных катализаторов с использованием углеродистого восстановителя. Обоснована необходимость использования в составе шлаковой смеси чугунной стружки в качестве затравки. Установлены зависимости степени извлечения никеля или меди из отработанного катализатора от количества катализатора, основности шлаковой смеси, температуры и времени ведения плавки.

We have defined the regularities of the doping of cast iron through the slag phase of nickel and copper due to the waste catalysts using a carbonaceous reducing agent. We have justified the need to use the cast iron chips as a seed in the composition of the slag mixture. We have defined the dependence of the degree of extraction of nickel or copper from spent catalyst on the amount of the catalyst, on the basicity of the slag mixture, on the temperature and time of melting.

Ключевые слова. *Металлосодержащие отходы, отработанные никель- и медьсодержащие катализаторы, легирование через шлаковую фазу, легированный серый чугун, высокохромистый чугун, плавка.*

Keywords. *Metal-containing wastes, spent nickel- and copper-containing catalysts, doping through the slag phase, alloyed gray cast iron, high-chromium cast iron, melting.*

В металлургическом производстве одно из направлений повышения качества выпускаемой продукции – производство деталей из железоуглеродистых сплавов, обладающих повышенными механическими и эксплуатационными свойствами. Одним из наиболее эффективных методов комплексного улучшения потребительских свойств железоуглеродистых сплавов за счет воздействия на структуру, а, следовательно, и на свойства, является легирование цветными металлами. Актуальным остается использование вторичных ресурсов как источника дорогостоящих металлов при производстве легированных сплавов. Анализ литературных данных по проблеме использования в металлургическом производстве вторичных ресурсов показывает, что из всего многообразия металлосодержащих отходов наибольший интерес с точки зрения извлечения и возвращения в оборот дорогостоящих металлов представляют отработанные катализаторы, имеющие стабильный состав и ограниченное число компонентов [1]. Достижение максимального эффекта от использования отработанных катализаторов связано с необходимостью совершенствования химических составов легирующих смесей и технологии легирования через шлаковую фазу.

Разработанные ресурсосберегающие технологии позволят решить не только вопросы использования ценных металлов из отработанных катализаторов и сократить импорт дорогостоящих цветных металлов и ферросплавов, но и значительно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

В связи с этим научное обоснование переработки и использования металлосодержащих отходов в качестве лигатуры на примере никель- и медьсодержащих отработанных катализаторов является актуальной задачей, решение которой представляет научный и практический интерес.

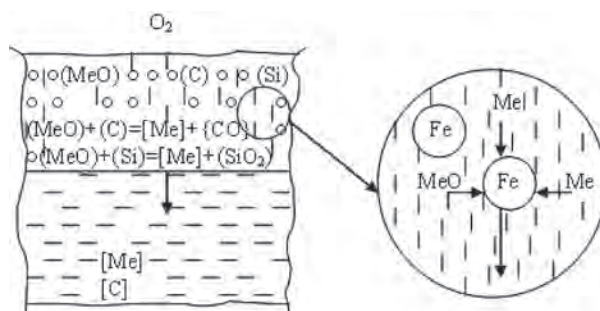


Рис. 1. Схема восстановления оксидов металлов (MeO) при введении в шлаковую смесь восстановителя и чугунной стружки

С использованием термодинамического анализа доказана возможность восстановления оксидов никеля и меди, входящих в состав отработанных катализаторов, алюминием, углеродом и кремнием. Установлено, что в условиях высокотемпературной плавки изменение энергии Гиббса реакции восстановления оксидов никеля и меди алюминием, углеродом и кремнием существенно меньше нуля. Определено, что при температуре 1573 К более термодинамически активны алюминий и кремний, а при перегреве свыше 1673 К – углерод. Установлено, что с термодинамической и практической точек зрения наиболее рациональным методом восстановления оксидов из отработанных катализаторов с целью легирования железоуглеродистых сплавов является плавка с углеродистым восстановителем [2].

В реальных условиях плавки и легирования чугунов полнота восстановления и степень усвоения никеля или меди в значительной мере определяются кинетическими условиями процесса. Восстановление легирующих элементов может происходить в шлаке или на границе шлак-металл за счет взаимодействия с углеродом и кремнием, содержащихся в чугуне. В обоих случаях для легирования необходим диффузионный перенос легирующего элемента или его оксида через слой шлака в расплав.

Сокращение времени диффузионного переноса оксида металла из шлака в расплав может быть осуществлено за счет уменьшения расстояния диффузии путем введения в состав шлаковой смеси чугунной стружки. При этом диффузия Me и MeO происходит не столько к границе шлак – расплав, сколько к расплавленным капелькам чугуна в шлаке (рис. 1).

Определено, что время перехода Me и MeO в капли расплавленной чугунной стружки зависит от их числа в единичном объеме. Установлено, что чем больше размер капель чугуна при неизменном количестве затравки в шлаке, тем больше время диффузии Me и MeO к ним в шлаке. Учитывая среднее время ведения плавки чугуна, можно сделать вывод, что наиболее приемлемыми являются частицы затравки с радиусом 0,2–0,4 мм [3].

Никельсодержащие катализаторы являются многокомпонентными оксидными системами (NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO, SiO₂ и др.). При разработке технологии легирования чугунов использовали отработанные катализаторы, содержащие более 20% NiO (ГИАП-16 и НХК).

При легировании чугунов никелем за счет отработанного катализатора следует снизить температуру плавления его носителя (Al₂O₃) до 1300–1350 °С. Для этого необходимо добавить CaO и SiO₂ до соотношения в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ 1:3:1 соответственно. Дешевыми источниками этих компонентов могут быть ваграночный шлак и известь. Для снижения вязкости шлаковой смеси вводили 1,0–1,5 мас.% CaF₂ в виде плавикового шпата.

Для исследования параметров легирования чугуна за счет отработанного катализатора (температура процесса, время выдержки расплава в печи, содержание оксида никеля в шихте, основность шлаковой смеси) провели серию экспериментов в печи сопротивления. В качестве шлаковых материалов использовали отработанный никельсодержащий катализатор ГИАП-16 (21,3% NiO, 60,2% Al₂O₃, 12,6% CaO, 2,13% SiO₂, 3,77% прочее), известь, плавиковый шпат, электродный бой и ваграночный шлак (55% SiO₂, 25% CaO, 15% Al₂O₃, 5% прочее), которые предварительно прокалили и измельчили до размера частиц 0,1–0,2 мм. Шихта состояла из 40% отработанного катализатора, 40% чугунной стружки, 16,6% ваграночного шлака, 2% электродного боя, 0,8% извести и 0,6% плавикового шпата.

Анализ полученных результатов (рис. 2) показывает, что повышение температуры плавки способствует увеличению степени извлечения и содержания никеля в слитке, при этом перегрев расплава свыше 1450–1500 °С нецелесообразен. Максимальная степень извлечения никеля (75%) достигается при выдержке в течение 25 мин. По мере увеличения количества введенного в шлаковую фазу отработанного катализатора возрастает степень извлечения никеля (80%). После достижения содержания никеля

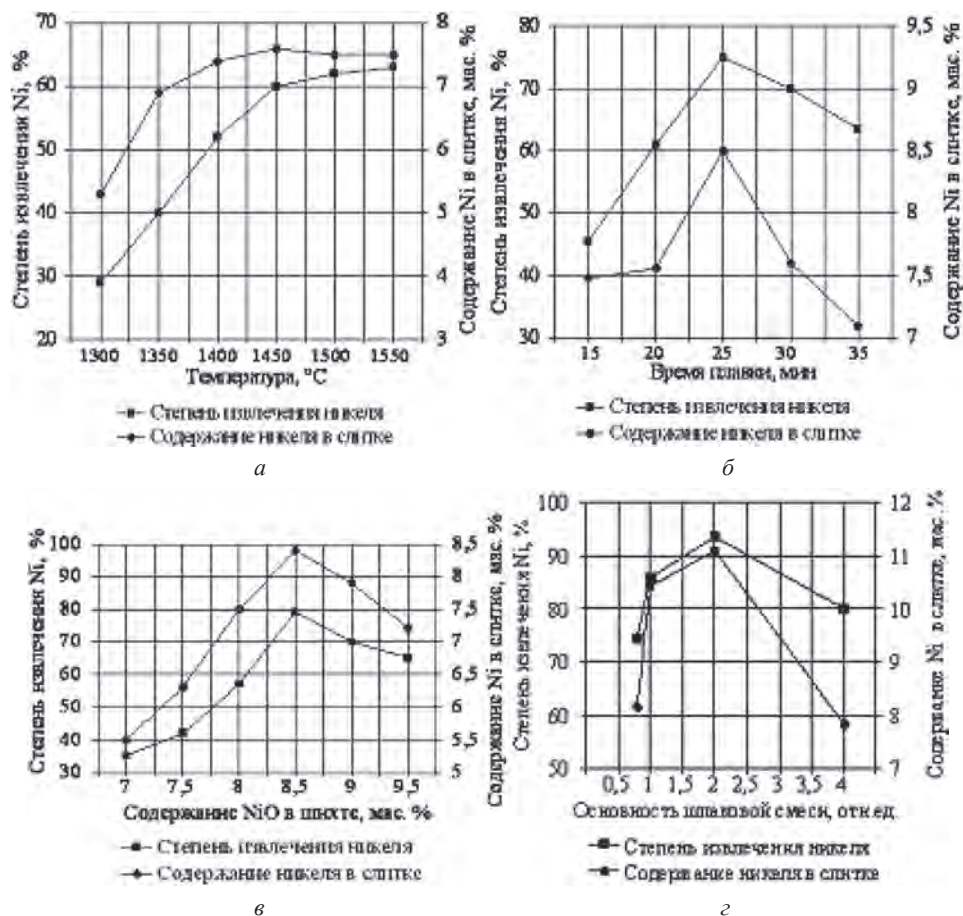


Рис. 2. Экспериментальные данные зависимости степени извлечения никеля из отработанного катализатора и содержания никеля в слитке от параметров процесса: *а* – влияние температуры процесса (время выдержки 20 мин); *б* – влияние времени плавки (температура 1450 °C); *в* – влияние содержания оксида никеля в шихте (температура 1450 °C, время выдержки 25 мин); *г* – влияние основности шлаковой смеси (температура 1500 °C, время выдержки 25 мин)

в шихте 8,5% наблюдается обратная тенденция, что связано с увеличением количества Al_2O_3 , при этом возрастает вязкость шлаковой смеси, что затрудняет отделение металлических компонентов от шлака.

Максимальная степень извлечения никеля (91%) соответствует основности шлаковой смеси, равной 2 отн. ед. Превышение этого предела приводит к повышению вязкости шлаковой смеси, что затрудняет седиментацию корольков восстановленного никеля.

Для определения параметров легирования чугуна за счет отработанного катализатора со средним содержанием никеля 20–30% построена математическая модель. В качестве независимых переменных выбрали: x_1 – количество отработанного катализатора в пересчете на NiO (варьируется в пределах 8,0–9,0%), x_2 – основность шлаковой смеси (варьируется в пределах 1,5–2,5 отн. ед.), x_3 – температура ведения плавки (варьируется в пределах 1400–1500 °C), x_4 – время ведения плавки (варьируется в пределах 20–30 мин). Получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 70,913 + 9,150X_1 + 3,106X_2 + 5,213X_3 + 5,069X_4,$$

где Y – степень извлечения никеля из отработанного катализатора, %; X_1, X_2, X_3, X_4 – факторы варьирования в кодовом масштабе (безразмерные величины); размерность всех коэффициентов модели, %.

На основании уравнения регрессии установлены технологические параметры, обеспечивающие извлечение никеля свыше 93% при количестве вводимого NiO, равном 9%, основности шлаковой смеси порядка 2,5 отн. ед., температуре расплава 1500 °C и времени плавки 30 мин [2].

Кроме определения технологических параметров легирования чугуна за счет отработанных катализаторов, важным для понимания протекающих процессов является исследование кинетики перехода никеля из шлака в металл. Учитывая, что в отработанном катализаторе ГИАП-16, кроме NiO, содержится Al_2O_3, CaO, SiO_2 , для исключения влияния на результаты экспериментов факторов, обусловленных введением в состав легирующей смеси дополнительных шлакообразующих компонентов, в опытах по исследованию кинетики использовали никель-хромовый катализатор (НХК).

В качестве шлакообразующих материалов применяли отработанный никель-хромовый катализатор (40% Ni), ваграночный шлак (41% CaO, 21% SiO₂, 11% MnO₂, 22% Fe₂O₃, 5% прочее) и плавиковый шпат, в расчетных пропорциях (2,5% отработанного катализатора, 5,4% ваграночного шлака, 0,7% плавикового шпата от массы образца чугуна) прокаленные и измельченные до размера частиц 0,1–0,2 мм. В кварцевые тигли помещали образцы чугуна, содержащего 3,45% C, 0,18% Ni, 0,29% Cr. Шлаковые материалы загружали сверху, после чего тигли устанавливали в разогретую до температуры 1450 °С силитовую печь и выдерживали в течение 5, 10, 15 или 20 мин после окончания плавления чугуна в тигле. После выдержки в печи тигли извлекали, охлаждали, а затем проводили химический анализ сплава и шлака на содержание никеля в различных по высоте участках. Сокращение времени выдержки по отношению к экспериментам с отработанным катализатором ГИАП-16 обусловлено отсутствием Al₂O₃, CaO и SiO₂ в составе НХК, что приводит к ускорению процесса перехода никеля в сплав.

Анализ полученных результатов показывает, что увеличение времени выдержки до 15 мин дает рост концентрации никеля в образце. Дальнейшая выдержка расплава под шлаком приводит к обратному процессу, в ходе которого никель окисляется на поверхности шлака кислородом атмосферы и происходит его переход из металла в шлак [4].

С целью изучения возможности интенсификации восстановления никеля проводили дополнительную серию опытов. Отработанный катализатор смешивали с компонентами шлакообразующей смеси и различными восстановителями (электродный бой, FeSi, чугунная стружка с электродным боем). Время выдержки расплава в печи составило 5 мин. Анализ полученных результатов показывает, что введение восстановителей в состав шлаковой смеси приводит к увеличению содержания никеля в металле (в 1,8 раза). Использование чугунной стружки совместно с электродным боем позволяет интенсифицировать процесс восстановления никеля (содержание никеля в слитке увеличилось в 2,5 раза) [4].

По величине степени усвоения никеля в чугуне определен рациональный способ ввода в расплав отработанных катализаторов на примере НХК. При введении катализатора в натуральном виде под завалку степень усвоения составила 67%, в размолотом виде – 90%. При использовании брикетов степень усвоения достигла 92%, но их изготовление требует дополнительного оборудования и затрат. Установлено, что рациональным способом ввода является добавка катализатора в составе легирующей смеси в виде порошка под металлозавалку [5].

В качестве источника меди, как легирующего элемента, могут быть использованы медьсодержащие катализаторы, представляющие собой многокомпонентные оксидные системы (CuO, ZnO, MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃ и др.).

В состав большинства медьсодержащих катализаторов входит оксид цинка, что затрудняет их использование для легирования железоуглеродистых сплавов в связи с испарением цинка. Наибольший интерес с точки зрения легирования железоуглеродистых сплавов за счет отходов представляют медно-магниево-цинковые катализаторы, содержащие 87% CuO и 13% MgO.

Установлено, что для эффективного усвоения меди из отработанного медно-магниевого катализатора в состав легирующей смеси должны входить углеродистый восстановитель и шлакообразующие материалы (ваграночный шлак, мел, плавиковый шпат, хлорид натрия). Согласно диаграмме состояния системы CaO–MgO–SiO₂, наименьшая температура плавления (1320–1350 °С) соответствует соотношению в системе CaO–MgO–SiO₂ 1:0,35:1,4 или 1:0,26:2 соответственно. Для перевода содержащегося в отработанном катализаторе MgO в легкоплавкое соединение необходимо внести дополнительное количество CaO и SiO₂. Дешевыми источниками этих компонентов могут быть ваграночный шлак и мел. При этом необходимо выбирать ваграночный шлак без дополнительных тугоплавких соединений (Al₂O₃ и др.). Учитывая более сложный состав ваграночного шлака (4-компонентная система) и его низкую температуру плавления (~1300 °С), к отработанному медно-магниево-цинковому катализатору следует добавить на 100 вес. частей 50 частей ваграночного шлака и 2 части мела. Для расширения температурного интервала, в пределах которых шлаки остаются жидкотекучими, в состав легирующей смеси необходимо ввести 1,0–1,5 мас.% CaF₂ в виде плавикового шпата. Для защиты восстановленной из отработанного катализатора меди от излишнего угара при достижении температуры плавления чугуна, а также для облегчения ее перехода в сплав через шлаковую фазу следует, кроме того, добавить хлорид натрия в количестве 0,5–1,0 мас.%.

В процессе проведения лабораторных плавов в силитовой печи при температуре 1450 °С изучали влияние времени выдержки расплава, основности шлаковой смеси и наличия чугунной стружки в шлаке на переход меди из шлака в металл (рис. 3).

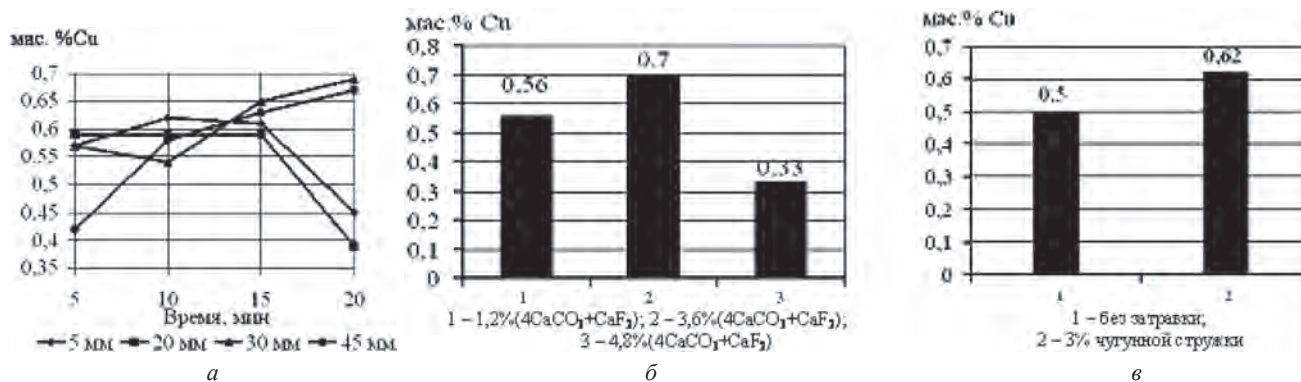


Рис. 3. Влияние времени выдержки, основности шлаковой смеси и чугушной стружки в легирующей смеси на содержание меди в слитке: *а* – влияние времени выдержки после расплавления (температура 1450 °С); *б* – влияние основности шлаковой смеси (температура 1450 °С, время выдержки 15 мин); *в* – влияние чугушной стружки в легирующей смеси (температура 1450 °С, время выдержки 15 мин)

На рис. 3, *а* показано влияние времени выдержки расплава в печи от 5 до 20 мин на распределение меди по высоте образца чугуна. Высота образцов составляла 50 мм, а химический анализ проводили на высоте 5, 20, 30 и 45 мм от верхней точки образца (граница раздела шлак-металл). Установлено, что выдержка в течение 10–15 мин обеспечивает равномерное распределение меди в чугуне по высоте образца и ее более полное усвоение.

Для изучения влияния основности шлаковой смеси на усвоение меди чугуном в состав легирующей смеси дополнительно вводили 1,2; 3,6 и 4,8% (от ее массы) CaCO_3 и CaF_2 в соотношении 4:1, что соответствует основности 2,2, 2,4 и 2,5 отн. ед. (рис. 3, *б*). Установлено, что увеличение основности шлаковой смеси до 2,4 отн. ед. положительно влияет на содержание меди в слитке. Дальнейшее повышение до 2,5 отн. ед. приводит к возрастанию вязкости шлака и, следовательно, снижению степени легирования чугуна медью через шлаковую фазу.

Показано, что введение чугушной стружки в виде заправки в состав шлаковой смеси приводит к интенсификации перехода меди из шлака в металл (рис. 3, *в*). Установлено, что степень усвоения меди при легировании через шлаковую фазу за счет отработанного катализатора составляет порядка 70%. Это обусловлено процессом частичного окисления меди.

Применительно к условиям ваграночной плавки введение в металлизавалку легирующей медьсодержащей добавки возможно только в виде конгломератов. Для этой цели изготавливали брикеты, которые содержали (в процентах по массе) 40% отработанного и измельченного до 0,1–0,2 мм медно-магниевого катализатора, 40% чугушной стружки, 4% электродного боя; 4% жидкого стекла и отвердителя, 0,6% NaCl , остальное – измельченный ваграночный шлак. Из приведенной смеси изготавливали брикеты диаметром 70 мм и высотой 40 мм. Температуру измеряли в центре брикета.

Зазор между брикетом и стенками тигля засыпали мелким чугунным ломом. Тигель вместе с брикетом помещали в разогретую до 1450 °С силитовую печь. Результаты измерений приведены на рис. 4.

Установлено, что в течение 20–25 мин температура в центре брикета достигает 1100 °С, и в нем могут проходить процессы плавления чугуна и шлака, а также восстановления меди из оксида. Таким образом, за время опускания шихты до плавильного пояса вагранки происходит прогревание брикета до температуры начала плавления чугуна.

Учитывая, что процессы восстановления и усвоения никеля или меди происходят непосредственно в месте контакта легирующей смеси с кусками шихты под металлизавалкой, результаты лабораторных исследований могут быть использованы в условиях ведения промышленных плавов без учета влияния основности футеровки и образующегося в печи шлака, процесса нагрева шихты и т. д.

Отработанные никельсодержащие катализаторы в смеси с углеродистым восстановителем, шлакообразующими материалами и чугушной стружкой целесообразно использовать в качестве легирующей добавки при выплавке высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 в электродуговых и индукционных печах. Отработанные медьсодержащие катализаторы с добавлением углеродистого восстановителя, шлако-

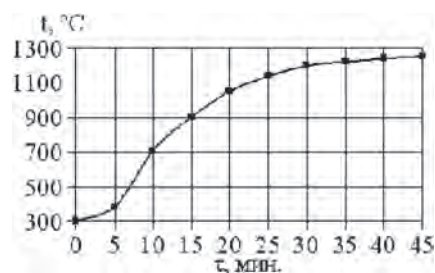


Рис. 4. Изменение температуры центра брикета при нагреве

образующих материалов и чугуновой стружки в виде смеси или брикетов целесообразно использовать в качестве легирующей добавки при выплавке низколегированных марок чугуна в индукционных печах или вагранке.

Результаты работы целесообразно использовать на предприятиях, изготавливающих отливки из высокохромистого и серого чугуна, что подтверждено проведением опытно-промышленных плавок в условиях ОАО «Бобруйский машиностроительный завод», УПП «Универсал-Лит» (г. Солигорск), ОАО «МАЗ» и ОАО «Могилевский завод «Строммашина».

Литература

1. Проворова И. Б. Способы переработки металлосодержащих отходов / И. Б. Проворова // Наука – образованию, производству, экономике. Материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф. В 4-х т. Минск: БНТУ, 2013. Т. 3. С. 361.
2. Комаров О. С. Определение параметров легирования чугуна через шлаковую фазу за счет отработанных катализаторов нефтехимического производства / О. С. Комаров, И. Б. Проворова // Литье Украины. 2014. № 6. С. 10–12.
3. Анализ кинетики легирования чугуна через шлаковую фазу / О. С. Комаров, В. И. Волосатиков, И. Б. Проворова, Т. Д. Комарова // Литье и металлургия. 2012. № 1. С. 84–87.
4. Кинетика легирования чугуна через шлаковую фазу / О. С. Комаров, И. Б. Проворова, В. И. Волосатиков, Д. О. Комаров, Н. И. Урбанович // Литье и металлургия. 2008. № 1. С. 112–115.
5. Ресурсосберегающая технология производства отливок из никельсодержащих чугунов / О. С. Комаров, И. Б. Проворова, Н. И. Урбанович, В. И. Волосатиков // Литье и металлургия. 2008. № 2. С. 25–27.

References

1. Проворова И. В. *Sposoby pererabotki metallosoderzhashhih othodov* [Methods for processing of metal waste] Nauka – obrazovaniju, proizvodstvu, jekonomike: materialy Odinnadcatoj Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoi konferencii. V 4-h tomah. Minsk, BNTU, 2013, Vol. 3, pp. 361.
2. Комаров О. С., Проворова И. В. *Opređenje parametrov legirovanija chuguna cherez shlakovuju fazu za schet otrabotannyh katalizatorov neftehimicheskogo proizvodstva* [Defining the parameters of alloying iron through the slag phase due spent catalysts of petrochemical production]. *Lit'e Ukrainy – Casting of Ukraine*, 2014, no. 6, pp. 10–12.
3. Комаров О. С., Волосатиков В. И., Проворова И. В., Комарова Т. Д. *Analiz kinetiki legirovanija chuguna cherez shlakovuju fazu* [Analysis of the kinetics of iron doping through the slag phase]. *Lit'e i metallurgija – Foundry production and metallurgy*, 2012, no. 1, pp. 84–87.
4. Комаров О. С., Проворова И. В., Волосатиков В. И., Комаров Д. О., Урбанович Н. И. *Kinetika legirovanija chuguna cherez shlakovuju fazu* [Kinetics of alloying iron through the slag phase]. *Lit'e i metallurgija – Foundry production and metallurgy*, 2008, no. 1, pp. 112–115.
5. Комаров О. С., Проворова И. В., Урбанович Н. И., Волосатиков В. И. *Resursosberegajushhaja tehnologija proizvodstva otlivok iz nikel'soderzhashhih chugunov* [Resource-saving technology of production of nickel pig iron castings] *Lit'e i metallurgija – Foundry production and metallurgy*, 2008, no. 2, pp. 25–27.

Сведения об авторах

Проворова Инесса Богдановна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия» Белорусского национального технического университета. Пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь. E-mail: i-provorova@mail.ru, тел. + 375 29 6883308.

Комаров Олег Сидорович, д-р техн. наук, профессор, проф. кафедры «Порошковая металлургия, сварка и технология материалов» Белорусского национального технического университета. Пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь. E-mail: komarov_metolit@tut.by.

Барановский Константин Эдуардович, канд. техн. наук, ведущий науч. сотр. ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник». Я. Коласа, 24, 220013, Минск, Республика Беларусь.

Волосатиков Виктор Игоревич, канд. техн. наук, доцент, заместитель начальника управления науки и инновационной деятельности Министерства образования Республики Беларусь. Ул. Советская, 9, 220010, Минск, Республика Беларусь.

Information about the authors

Provorova Inessa, Ph. D in Engineering Sciences, Belarusian National Technical University. Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Republic of Belarus. E-mail: i-provorova@mail.ru, tel. + 375 29 6883308.

Komarov Oleg, Grand Ph. D in Engineering Sciences, Professor, Belarusian National Technical University. Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Republic of Belarus. E-mail: komarov_metolit@tut.by.

Baranovskij Konstantin, Ph. D in Engineering Sciences, Scientific and Technological Park of the BNTU «Polytechnic». Kolasa str., 24, 220013, Minsk, Republic of Belarus.

Volosatikov Viktor, Ph. D in Engineering Sciences, Associate Professor, Ministry of Education of the Republic of Belarus. Sovetskaja str., 9, 220010, Minsk, Republic of Belarus.