

УДК 669.184

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НІКЕЛЕВМІСТКИХ СПЛАВІВ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НІКЕЛЕВМІСТКИХ КАТАЛІЗАТОРІВ¹

Р. С. Гончаренко

*Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”*

Розглянута технологія отримання нікелевмістких сплавів з вторинних матеріалів на базі рідкофазної відновлювальної плавки.

Рассмотрена технология получения никелесодержащих сплавов из вторичных материалов на базе жидкофазной восстановительной плавки.

The technology for manufacturing of Ni-contained alloys produced from secondary materials on liquid-based refining melting is presented.

Вступ

У цей час в Україні, у результаті скупчення значних об'ємів токсичних (шкідливих) відходів виробництв і підприємств нафтохімічного й гірничо-металургійного комплексу проблема екологічної безпеки набуває особливу гостроту. Полігони, копильники й звалища, які призначені для поховання побічних продуктів виробництва, що не представляє інтересу в технологічному циклі, перебувають на завершальній стадії свого використання. При цьому, виробничий потенціал промислового комплексу країни вимагає відведення додаткових площ для поховання відходів виробництва, що робить екологічну обстановку в багатьох регіонах критичною.

Одним зі шляхів рішення даної проблеми є використання різноманітних технологій по переробці зазначених видів відходів, з наступною регенерацією з них важких і кольорових металів. Існує цілий ряд підприємств приватного і малого бізнесу, які, використовуючи відомі технологічні прийоми на виробничих потужностях, що простоюють, займаються переробкою токсичних відходів з витягом легуючих елементів

¹-робота виконана під керівництвом:

доктора технічних наук, професора В. М. Костякова, Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України;

доктора технічних наук, професора В. С. Богушевського, Національний технічний університет України „КПІ”

і наступною реалізацією готового продукту через посередницькі структури на підприємства далекого зарубіжжя.

При виконанні різних технологічних операцій у заготівельному виробництві й механічній обробці утворюються відходи у вигляді оксидів і гідроксидів металів, що містять легуючі елементи. Крім того, у хімічній промисловості для інтенсифікації технічних процесів широко використовуються нікелевмісткі каталізатори, при експлуатації яких нікель переходить в оксид. У практиці машинобудівних заводів зазначені з'єднання, до складу яких входять нікель, хром, молібден, вольфрам й ін., не включаються в металообіг, а йдуть у відходи й безповоротно губляться.

З огляду на розвинене машинобудування в Україні й відсутність родовищ багатьох легуючих елементів, проблема використання металів у вигляді зазначених з'єднань представляється досить актуальною, особливо для вітчизняної промисловості.

Постановка задачі дослідження

Відомо, що термодинамічна міцність оксидних з'єднань не однакова, оскільки метали мають різну спорідненість до кисню [1]. Наприклад, алюміній, цирконій, титан, ніобій, хром й ін. утворюють термодинамічно міцні з'єднання, у той час як оксиди молібдену, вольфраму, міді, нікелю й ін. відрізняються порівняно невисокою термодинамічною міцністю. Для монооксиду вуглецю характерний ріст термодинамічної міцності з підвищенням температури. Це означає, що при досить високих температурах будь-який оксид металу може бути відновлений монооксидом вуглецю.

У цей час розроблені технологічні процеси, в основу яких покладені принципи рідкофазного відновлення оксидів металів вуглецем в електропечах. Так, на підставі термодинамічного аналізу запропонована технологія виплавки легованої сталі шляхом відновлення окисненої руди вуглецем у рідкій фазі [2].

У розроблених технологічних процесах особливе місце займає технологія одержання легованих сталей методом відновлення оксидів металів у рідкій фазі. Слід зазначити, що більшість запропонованих способів засновано на термодинамічних розрахунках й їхня ефективність не підтверджена експериментальними даними.

У літературі [3] описана технологія виплавки нержавіючої сталі в плазмовій печі, що передбачає використання в шихті хромової руди й коксу, що подаються в рідку ванну в процесі плавки. Ступінь відновлення хрому становить 92 – 95 %. У процесі плавки в газову фазу віддається майже 50 % сірки, що знаходиться в руді й коксі, внаслідок перемішування рідкого металу монооксидом вуглецю.

Одним з видів сировини для одержання ливарних сплавів є відпрацьовані каталізатори, що містять оксиди нікелю, хрому, ванадію, молібдену та ін. Ці матеріали можуть бути використані як легуючі компоненти для виплавки легованих чавуну й сталі. Результати досліджень [4] показали, що використання відпрацьованих нікелевих каталізаторів дозволяє отримувати шихтову заготовку з вмістом нікелю 11 % і ванадію 3 % при одношлаковому режимі плавки.

Метою досліджень є удосконалення технології рідкофазної плавки утилізації відпрацьованих нікелевих каталізаторів для підвищення ефективності процесу і покращання технології виробництва.

Методика проведення експериментів

З метою відпрацьовування основних технологічних параметрів плавки були проведені дослідження особливостей процесу переплаву відпрацьованих нікелевмістких каталізаторів у плазмовій печі постійного струму ємністю 10 кг, схема якої показана на рисунку 1.

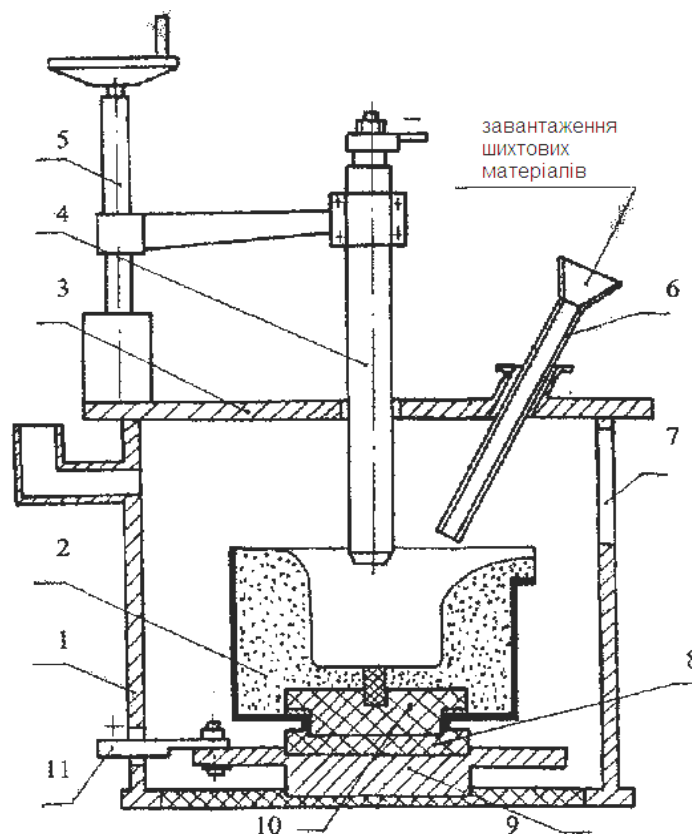


Рис. 1 Схема експериментальної установки

Конструкція печі включає корпус 1, плавильний тигель із вогнетривкої футерівки 2, кришку 3, дуговий плазмотрон 4, механізм

переміщення плазмотрона 5, пристрій для завантаження шихти в плавильний тигель 6, оглядове вікно 7, струмопровід 8, що складається з металеві плити 9, графітової плити 10 і мідної шини 11. Плавильний тигель розміщався усередині плавильної камери. Пристрій для завантаження шихти було виконано у вигляді керамічної труби з лійкою, розміщеною на кришці печі. Подовим електродом служив графітовий стрижень, вмонтований у футеровці поду печі.

При проведенні експериментальних плавок спочатку наводилася рідка ванна шляхом розплавлювання заготовок сталі марки Ст3. Після наведення рідкої ванни на її поверхню завантажували каталізатори, флюс й електродний бій певними порціями.

У період розплавлювання сталевого брухту струм дуги підтримували на рівні 630 – 650 А, а після розплавлювання металу й завантаження каталізаторів, флюсу й електродного бою струм дуги зменшували до 500 – 550 А.

Рідкий метал зливали разом зі шлаком в попередньо нагріту до температури 403 – 573 К і облицьовану вогнетривкою глиною графітову виливницю. Виплавка сплавів проводилась методом рідкофазного відновлення оксидів металів у залізовуглецевому розплаві.

При виплавці сплавів використовували відходи Ст3 із вмістом заліза 98 %, нікелевмісткі каталізатори складу 0,085 мас.% Na; 0,04 % Mg; 42,4 % Al; 0,76 % Si; 6,23 % Ca; 0,122 % Mn; 0,122 % Fe; 5,9 % Ni, вапно й плавиковий шпат із вмістом 78 % CaO і 90 % CaF₂ відповідно, електродний бій із вмістом 86 мас.% вуглецю і 8 % золи.

Результати досліджень

У процесі проведення плавок встановлено, що виплавка нікелевмістких сплавів з використанням у шихті нікелевмістких каталізаторів характеризується утворенням великої кількості шлаків. Це обумовлено високим вмістом у каталізаторах оксидів Al, Ca і Si (90 % від загальної маси), які мають міцний термодинамічний зв'язок і не можуть бути відновлені в умовах проведених плавок. Крім того, високий вміст глинозему (до 800 кг на 1 т каталізаторів) вимагає великої витрати вапна для одержання легкоплавкої евтектики Al₂O₃-CaO.

Аналіз діаграми стану системи Al₂O₃-CaO [4] показує, що найбільш низька температура ліквідусу системи (рідкий стан шлаків) спостерігається при вмісті в розплаві від 42 до 55 мас.% CaO.

Зменшення витрати вапняку підвищує температуру розплавлювання шлаку, знижує його рідкотекучість, сприяє утворенню тугоплавких шлакових настиглів на укосах печі й тим самим погіршує умови скачування шлаку. Висока в'язкість шлаків погіршує умови переходу відновленого нікелю в металевий розплав. Про це свідчить присутність

корольків відновленого нікелю в шлаку, виявлених при його дробленні.

Звертає на себе увагу помітна різниця в кількісному вмісті СаО в розрахунковому й дійсному складах шлаків всіх плавок. Очевидно, це пов'язане із частковим виносом порошкоподібного вапняку з печі в результаті електродинамічного впливу дуги на розплав у момент завантаження вапняку на поверхню рідкої ванни, а також з використанням не прожареного вапняку.

Необхідна рідкотекучість шлаків при зниженій витраті вапняку може бути досягнута за рахунок підвищення температури розплаву. Однак у цьому випадку збільшуються питомі енерговитрати, спостерігається підвищене зношення футерівки печі й високе вигорання заліза.

В таблиці 1 представлено склад шихтових матеріалів, в таблиці 2 – вміст основних компонентів шлаку, а в таблиці 3 – хімічний склад виплавлених сплавів.

Таблиця 1. Вихідний склад шихтових матеріалів

| № плавки | Склад шихтових матеріалів, % | | | | | |
|----------|------------------------------|----------------------------|-------|------------------|-----------------|-----------------|
| | Ст.3 | Нікелевмісткі каталізатори | Вапно | Плавииковий шпат | Електродний бій | Кварцевий пісок |
| 1 | 48,62 | 37,88 | 4,82 | 1,40 | 7,26 | - |
| 2 | 20,88 | 54,60 | 11,99 | 1,09 | 5,44 | - |
| 3 | 16,08 | 53,81 | 24,05 | 1,32 | 4,84 | - |
| 4 | 20,98 | 53,22 | 18,22 | 2,03 | 5,53 | - |
| 5 | 27,98 | 57,08 | 8,06 | - | 1,29 | 5,59 |

Таблиця 2. Вміст основних компонентів у шлаку

| № плавки | Вміст компонентів в шлаку, % | | | | Вміст нікелю в шлаку, % | Коефіцієнт розподілення нікелю |
|----------|------------------------------|------|------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| | СаО | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | | |
| 1 | 11,40 | - | 11,1 | 75,00 | 0,034 | 0,0085 |
| 2 | 21,25 | 0,37 | 16,90 | 60,20 | 0,18 | 0,0162 |
| 3 | 25,59 | 1,51 | 4,80 | 68,10 | 0,028 | 0,0020 |
| 4 | 23,28 | 1,15 | 5,49 | 68,01 | 0,062 | 0,0038 |
| 5 | 11,01 | 2,49 | 11,24 | 67,29 | 0,132 | 0,0152 |

Таблиця 3. Хімічний склад виплавлених сплавів

| Номер плавки | Хімічний склад сплаву, мас.% | | | | | | |
|--------------|------------------------------|------|------|-------|------|------|------|
| | Fe | Ni | Cr | Mn | Si | P | Ca |
| 1 | 91,1 | 4,01 | 0,14 | - | 4,2 | - | - |
| 2 | 85,3 | 11,1 | 0,16 | 0,35 | 2,55 | 0,3 | - |
| 3 | 84,8 | 14,0 | 0,2 | 0,13 | 0,16 | - | 0,13 |
| 4 | 82,6 | 16,2 | 0,76 | 0,004 | 0,44 | - | - |
| 5 | 90,2 | 8,7 | 0,09 | - | 0,16 | 0,13 | - |

Плавки № 1 та № 2 проведені в печі з кислою футерівкою, в інших плавках використовувалася основна футерівка з магнезитового порошку.

Згідно з даними таблиці 1 вміст у шихті нікелевих каталізаторів змінювався в досить вузьких межах від 53,22 до 57,08 % за винятком плавки № 1. Електродний бій (відновлювач) вводився з шихтою в кількостях, необхідних для повного відновлення оксиду нікелю з урахуванням вигару вуглецю в процесі плавки.

Аналіз отриманих даних показує, що характер взаємодії фаз у рідкій ванні при плавці нікелевих каталізаторів у печі з кислою та основною футерівкою неоднаковий. При плавці каталізаторів у печі з основною футерівкою розподіл нікелю між металом та шлаком такий, що вміст нікелю в шлаку збільшується зі зниженням основності шлаку. Так, у плавці № 5 підвищення вмісту SiO_2 у шлаку за рахунок подачі кварцового піску на дзеркало ванни наприкінці плавки збільшило вміст нікелю в шлаку до 0,132 %. В результаті коефіцієнт розподілу нікелю в шлаку збільшився в порівнянні з плавками № 3 та № 4 у 7,6 та 4 рази відповідно.

В плавках № 1 та № 2 спостерігається підвищений вміст SiO_2 у шлаку. Збільшення вмісту SiO_2 при плавках в печі з кислою футерівкою відбувається внаслідок розмивання футерівки в шлаковому поясі. Це підвищує в'язкість шлаку та, як наслідок, приводить до збільшення коефіцієнта розподілу нікелю в шлаку.

З даних таблиці 3 випливає, що вміст нікелю у виплавлених сплавах змінюється від 4,01 до 16,2 %. Це пояснюється різним співвідношенням у шихті каталізаторів і відходів Ст. 3, величина якого для плавок №№ 1, 2, 3, 4 та 5 дорівнювала 0,8; 2,6; 0,7; 2,5 та 2,0 відповідно. Виключення складає плавка № 3, у якій використовувався метал попередньої плавки № 2.

Таким чином, результати досліджень показали, що поведінка нікелю в процесі рідкофазної відновної плавки нікелевих каталізаторів залежить від рідкорухливості шлаку, що, у свою чергу, залежить від співвідношення в шлаку CaO та Al_2O_3 . При співвідношенні $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ та високій температурі перегріву досягається високий ступінь відновлення нікелю з оксиду.

Висновки

1. Переробка відпрацьованих нікелевмістких каталізаторів є рішенням проблеми ліквідації скупчення відходів промислових підприємств, а також значно поліпшує екологічну обстановку в місцях їхніх колишніх поховань.
2. Установлено, що переплавлення каталізаторів з високим вмістом Al_2O_3 (до 90%) вимагає підвищеної витрати вапна для одержання рідкорухливого шлаку при загальноприйнятих температурних

- умовах сталеплавильних процесів.
3. У результаті переплаву відпрацьованих каталізаторів утворюються шлаки, близькі за хімічним складом шлакам, застосовуваним в ЕШТП. В умовах застосовуваної технології економічно доцільно доводити склад одержуваних шламів до рівня товарного продукту.
 4. Метал, отриманий методом рідкофазної відновлювальної плавки з використанням відпрацьованих нікелемістких каталізаторів, може застосовуватися як шихтова заготівка для одержання легованих, жароміцних сплавів.

Література

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів: Підручник / Д.Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю.Я. Готвянський та ін.: За ред. Д.Ф. Чернеги, Ю.Я.Готвянського – К.: Вища школа, 2006 – 503 с.
2. Takamitsu, Sun Haiping, Nakashima Kunihiro, Mori Katsumi. // J. Iron and Steel Inst. Jap «Reoxidation melting», 2000. – 86. – № 8. – Р. 499 – 506.
3. Плавка в жидкой ванне / А.В. Ванюков, В.П. Быстров, А.Д. Васкевич. и др. - М.: Металлургия, 1988. – 208 с.
4. Механизм восстановительной плавки // В.Н.Костяков, В.Л.Найдек, Н.И.Тарасевич и др.// Процессы литья – 2005. – № 2. – С. 3 – 10.