



УДК 621.74; 699.131.7

Поступила 10.04.2013

О. С. КОМАРОВ, БНТУ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, Министерство образования Республики Беларусь,
Д. О. КОМАРОВ, БелНИЦ «Экология», И. Б. ПРОВОРОВА, Т. Д. КОМАРОВА, БНТУ

ТЕХНОЛОГИЯ РЕЦИКЛИНГА В ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОБОРОТ ВИСМУТА И МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Представлена технология отдельного извлечения висмута и молибдена из отработанного катализатора и приведены сведения об эффективности его использования в составе комплексного модификатора для железоуглеродистых сплавов.

The technology of separate extraction of bismuth and molybdenum from spent catalyst was presented and information on the effectiveness of its use in a composition of comprehensive modifier in the iron-carbon alloy was given.

На заводе «Полимир» (г. Полоцк) используется висмут-молибденовый катализатор, ежегодное накопление отходов которого превышает 10 т. В состав катализатора входят 13,5% Мо, 12% Вi, 20% Si, 3% Fe, 4% С и кислород – остальное. Ценные металлы (Вi и Мо) находятся в виде оксидов.

С целью разработки технологического процесса извлечения Вi и Мо из отработанных катализаторов в НИИЛ новых конструкционных материалов БНТУ проведена серия экспериментов, в основу которых положено гидрометаллургическое выщелачивание. Выщелачивание можно проводить, используя соду, аммиак или щелочь. Проведены эксперименты по сравнительному анализу эффективности каждого из этих реагентов. В первой серии экспериментов в качестве выщелачивающего молибден реагента использовали соду (Na_2CO_3). Отработанный висмут-молибденовый катализатор прокаливали при 250 °С, смешивали с содой, спекали при 600 °С, после чего растворяли в кипящей воде молибдат натрия, остывший раствор отфильтровывали и обрабатывали CaCl_2 . Осадок, содержащий CaMoO_4 , отфильтровывали и подвергали сушке. Остаток, образовавшийся после удаления раствора молибдата натрия, подвергали анализу, который показал, что в нем остается порядка 4% молибдена. Таким образом, выщелачивание содой не обеспечивает полного извлечения молибдена из катализатора и вследствие этого не может быть рекомендовано в качестве основы для переработки висмут-молибденовых катализаторов.

Во второй серии экспериментов выщелачивание молибдена осуществляли аммиаком, для чего катализатор обрабатывали аммиаком в течение 2 ч, затем раствор сливали и обрабатывали новой порцией аммиака. Раствор снова сливали и обрабатывали азотной кислотой или хлористым кальцием. В первом случае получали после сушки продукт, содержащий 53% Мо, а во втором – 42,8% Мо. Анализ остатка после слива раствора, образующегося после выщелачивания второй порции аммиака, показал, что в нем остается порядка 2% молибдена. Таким образом, и этот метод разделения Вi и Мо не может быть рекомендован для практического применения.

В третьей серии экспериментов в качестве выщелачивателя использовали щелочь (NaOH). Так как в результате получено полное разделение и извлечение компонентов из отработанного катализатора, поэтапная схема технологического процесса переработки приведена на рис. 1. Отходы висмут-молибденового катализатора прокаливали при 200 °С, после чего смешивали со щелочью и спекали при 400 °С. Образовавшийся полупродукт кипятили в воде с целью растворения молибдата натрия. После фильтрации остаток сушили, смешивали с углем и плавил при 1000 °С. Образующийся шлак снимали, а восстановленный из оксида висмут выливали в изложницу. В слитке содержание висмута составляло порядка 99,5%.

Раствор алюмината натрия обрабатывали CaCl_2 , в результате чего в осадок выпадало CaMoO_4 . Осадок отфильтровывали, промывали, сушили и полу-

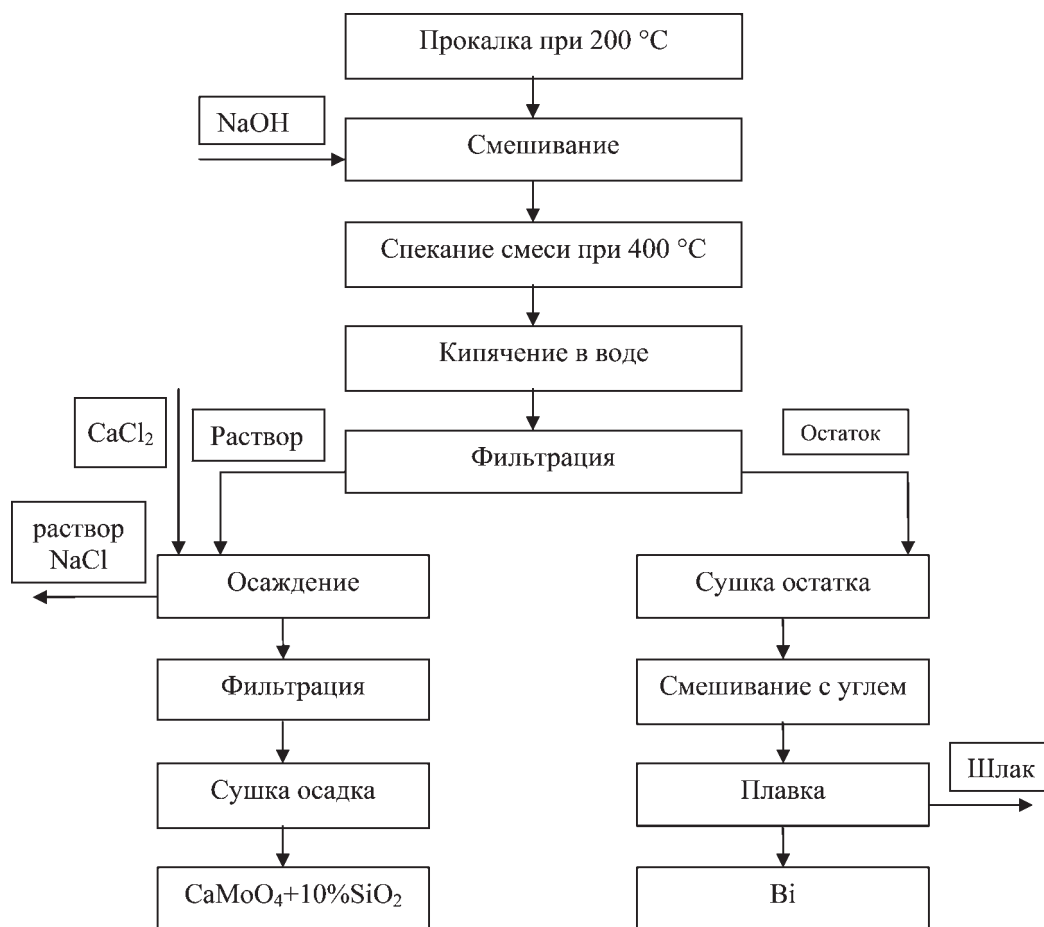


Рис. 1. Схема процесса переработки Bi-Mo катализатора

ченный продукт может быть использован для производства ферромolibдена или в качестве добавки в шихту для легирования железоуглеродистых сплавов.

Анализ остатка, образующегося после декантации, показал, что в нем не содержится молибдена. Таким образом, приведенный технологический процесс обеспечивает полное разделение ценных металлов (Bi и Mo) и их 100%-ное извлечение из отработанного катализатора.

Кроме рециклинга Bi и Mo в промышленный оборот в соответствии с приведенной выше схемой, отработанный висмут-молибденовый катализатор может быть использован в качестве компонента комплексного модификатора, используемого с целью управления макроструктурой отливок из высокохромистого чугуна и стали [1–4]. Оксиды висмута и молибдена, содержащиеся в отработанном катализаторе, взаимодействуют с углеродом и кремнием расплава. В результате чего восстановленные Bi и Mo переходят в расплав. Висмут, являясь поверхностно-активным элементом, способствует образованию концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации и прекращению транскристаллизации. Молибден образует

карбиды и нитриды, облегчая зарождение центров кристаллизации в расплаве, и также способствует устранению транскристаллизации.

О поведении оксидов висмута и молибдена в расплаве чугуна можно судить по энергиям Гиббса реакций их взаимодействия с компонентами чугуна. Кремний и углерод восстанавливают эти элементы из оксидов. Характерно, что при взаимодействии с углеродом оксид молибдена может образовывать карбиды, в то время, как они не образуются при реакции молибдена и углерода (рис. 2). Таким образом, при введении оксида молибдена возможно образование подложек для зарождения графита или цементита в виде тугоплавких карбидов молибдена. Восстановление висмута из оксида приводит к появлению в расплаве поверхностно-активного компонента, замедляющих рост зародышей твердой фазы. Следовательно, висмут-молибденовый катализатор является комплексным модификатором, способным влиять на формирование структуры железоуглеродистых сплавов или усиливать модифицирующий эффект в сочетании с другими модификаторами.

В практике литейного производства часто возникает ситуация, когда в процессе плавки серого

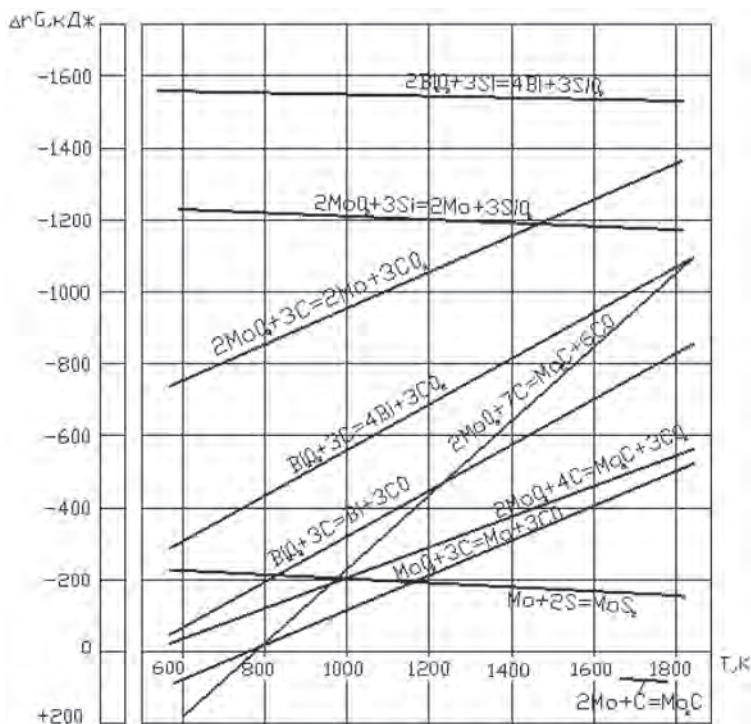


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для процессов восстановления молибдена и висмута из оксидов и образование возможных соединений с S, C, Si

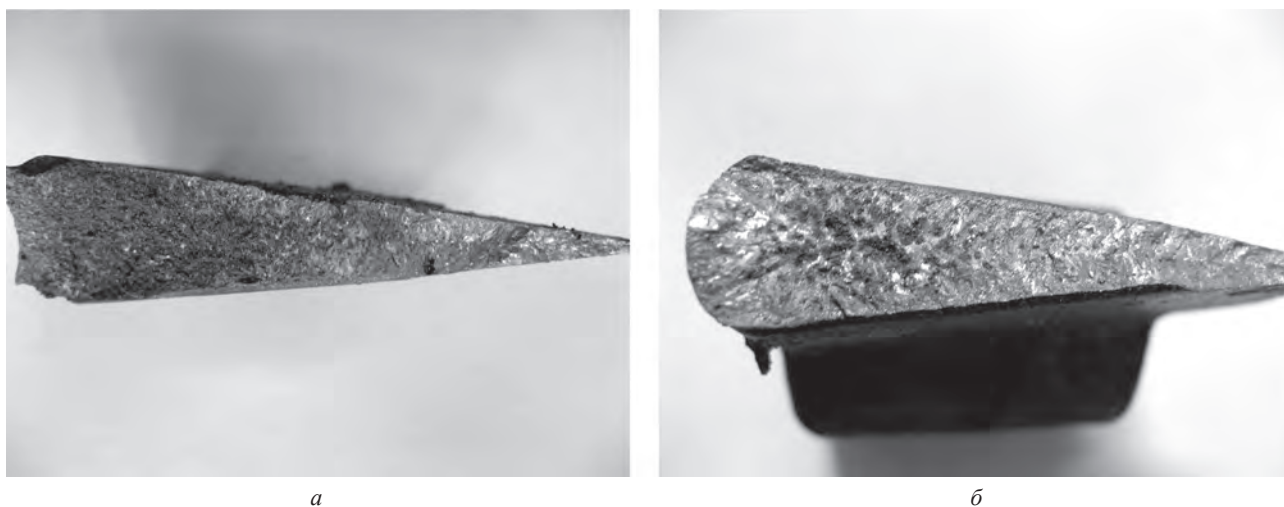


Рис. 3. Макроструктура излома клиновидной пробы из ковкого чугуна: а – с добавкой 0,015% Al; б – с добавкой 0,015% Al + 0,042% Bi-Мо отработанного катализатора

чугуна в вагранке необходимо перейти на выпуск ковкого чугуна. В переходный период в отливках образуется смешанная половинчатая структура, состоящая из ледебурита и перлитно-графитной эвтектики. Модифицирование комплексом Al+Bi+Mo катализатора существенно уменьшает площадь графито-перлитной эвтектики по сравнению с обычно используемым модификатором (Al+Bi+B) (рис. 3).

В ковком чугуне модифицирование комплексом Al+Bi+Mo катализатора резко увеличило число центров графитизации (рис. 4, б) по сравнению с добавкой одного Al (рис. 4, а). Характерно, что, несмотря на рост числа центров графитизации, время отжига не сократилось, что, вероятно, связа-

но с замедлением их роста вследствие адсорбции висмута. Для проверки возможности использования отработанного Bi-Mo катализатора в качестве модификатора для устранения транскристаллизации в отливках из стали 20 в кокиль отливали слитки размером 50x50 мм и высотой 125 мм. В качестве эталонной добавки использовали 0,01% Al+ 0,001% МИГ2. К ней добавляли 0,006% В и переменное количество Bi в виде Bi-Mo катализатора. Результаты, приведенные на рис. 5, показывают, что висмут оказывает заметное влияние на соотношение зон в сечении слитка. В то время как добавка 0,005% Bi (в виде Bi-Mo катализатора) способна полностью подавить транскристаллиза-

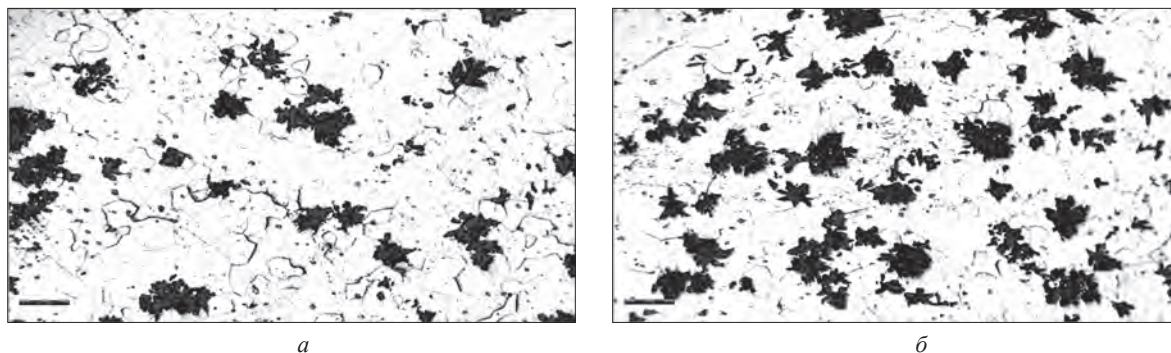


Рис. 4. Микроструктура ковкого чугуна: *а* – модифицированный 0,015% Al + 0,0042% Bi-Mo отработанного катализатора; *б* – модифицированный 0,015% Al + 0,025% Bi-Mo отработанного катализатора

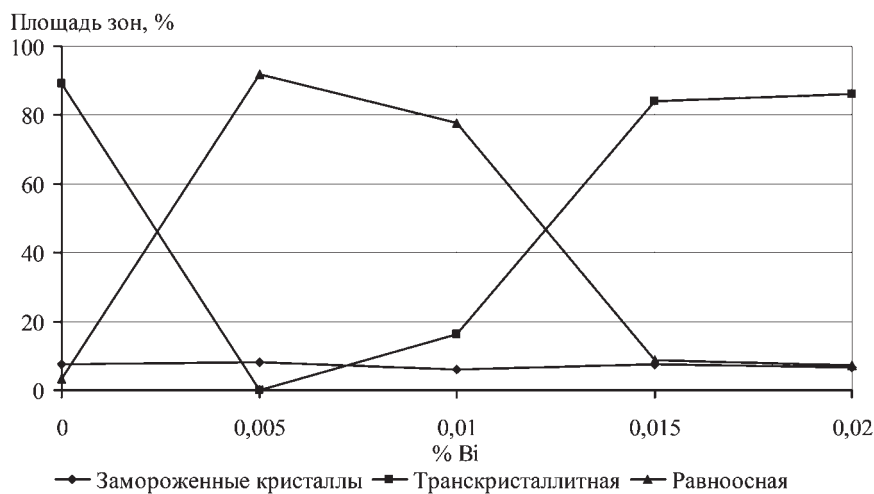


Рис. 5. Зависимость площади кристаллической зоны от количества Bi

цию, увеличение добавки до 0,015% приводит к обратному эффекту. Оптимальная добавка Bi не только устраняет транскристаллизацию, но измельчает макро- и микрзерно стали.

В высокохромистых чугунах ИЧ280Х18Н и ИЧ28Н2 эффект от ввода комплексного модификатора, содержащего висмут, такой же, как и при добавке в сталь, т. е. Bi способствует устранению транскристаллизации, в результате чего примерно в 2 раза повышается ударная вязкость.

Не столь однозначно влияние Bi в составе комплексного модификатора на структуру серого чугуна. Если карбиды молибдена, создавая подложки для графита, способствуют устранению отбела,

то висмут, замедляя рост центров кристаллизации, снижает температуру кристаллизации и повышает вероятность появления ледобурита. В связи с этим существует узкий интервал доставки Bi-Mo катализатора, когда можно получить положительный эффект по устранению отбела, но он не стабилен и зависит от метода ввода модификатора, температуры расплава, его состава и других факторов.

Таким образом, установлено, что рециклинг Bi и Mo в промышленный оборот из отработанного катализатора можно осуществить гидрометаллургическим способом, получая чистый Bi и молибдат кальция, или путем прямого использования катализатора в качестве компонента комплексного модификатора.

Литература

1. Комаров О. С., Волосатиков В. И., Комаров Д. О. Влияние поверхностно-активного компонента комплексного модификатора на структуру низкоуглеродистой стали // *Литье и металлургия*. 2010. № 4. С. 45–48.
2. Волосатиков В. И., Комаров О. С. и др. Модификатор для стали. Пат. № 15497 от 14.11.2011.
3. Комаров О. С., Урбанович Н. И. и др. Удешевление комплексного модифицирования за счет использования вторичных ресурсов // *Литейное производство*. 2009. № 2. С. 2–4.
4. Комаров О. С., Урбанович Н. И. и др. Ресурсосберегающая технология модифицирования отливок из ковкого чугуна // *Литье и металлургия*. 2008. № 4. С. 93–96.