



It is studied alloying kinetics of cast-iron through a slag phase. The reducer and cast-iron chip additives into slag composition were demonstrated to accelerate a process of nickel transition from slag to metal.

О. С. КОМАРОВ, И. Б. ПРОВОРОВА, В. И. ВОЛОСАТИКОВ,
Д. О. КОМАРОВ, Н. И. УРБАНОВИЧ, БИТУ

УДК 621.74; 699.131.7

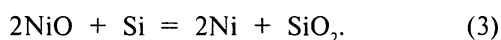
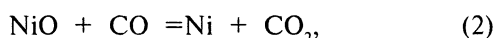
КИНЕТИКА ЛЕГИРОВАНИЯ ЧУГУНА ЧЕРЕЗ ШЛАКОВУЮ ФАЗУ

Расширение объема производства отливок из высококачественных сплавов требует привлечения в металлооборот дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов в больших количествах. Это обуславливает необходимость разработки эффективных ресурсосберегающих технологий рециклинга металлов из металлосодержащих отходов в производственный оборот. Для получения высокохромистого чугуна, содержащего около 2% никеля, Беларусь импортирует до 40 т никеля в год. Вместе с тем на предприятиях нефтеперерабатывающей и химической промышленности Беларуси ежегодно скапливается свыше 1000 т отходов катализаторов, содержащих от 5 до 50% ценных металлов (Ni, Mo, Cu, Cr, Zn и др.). Использование при производстве сплавов отработанных катализаторов позволит экономить валютные средства за счет рециклинга металлов в промышленный оборот, а также уменьшает вредное воздействие отходов на окружающую среду.

В химической промышленности широко используются следующие никельсодержащие катализаторы [1]: ГИАП-8 (6% NiO, 94% Al₂O₃); ГИАП-16 (25% NiO, 57% Al₂O₃, 8% MgO, 9% CaO, 1% BaO); НКМ-4А (35% NiO, 55% Al₂O₃); ТО-2 (38% NiO, 12% Cr₂O₃, 44% Al₂O₃); никель-хромовый (40% NiO, 27% Cr); никель на кизельгуре (~50% Ni). Они могут быть использованы для легирования сплавов через шлаковую фазу [2], а также для получения ферроникеля [3].

В отработанных катализаторах никель содержится в виде оксида, поэтому основное место в технологии легирования занимают реакции восстановления оксида никеля из шлаковой фазы.

К наиболее важным потенциальным восстановителям относятся углерод, кремний и оксид углерода (II):



Как показывают термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G^\circ$), углерод и кремний, находящиеся в жидких железоуглеродистых сплавах, имеют достаточно высокую реакционную способность к оксиду никеля [2]. Так, при реальных температурах чугуно- и сталеплавильных процессов $\Delta_r G^\circ$ в расчете на 1 г атома восстановителя существенно меньше нуля (рис. 1). Из этого следует, что основные примеси чугуна могут служить восстановителями никеля. Но процесс восстановления никеля из оксида определяется не только термодинамикой, но и кинетикой диффузионного перемещения оксида никеля в шлаке и кинетикой перемещения восстановителей (С и Si) в расплаве чугуна к границе шлак–металл.

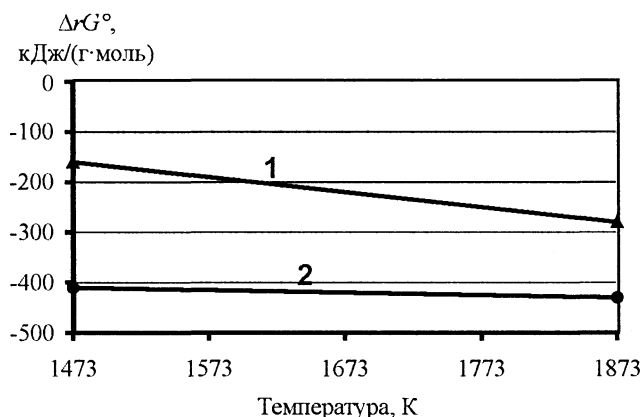


Рис 1. Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакции восстановления оксида никеля углеродом (1) и кремнием (2) в сплавах железа

Известно, что расчетные коэффициенты распределения никеля между шлаком и металлическим расплавом имеют низкие значения

$\left(\frac{a(\text{NiO})}{a[\text{Ni}]} \ll 1 \right)$, что соответствует почти 100%-ной

степени его извлечения при использовании углерода и кремния в качестве восстановителей [2].

В процессе легирования чугуна через шлаковую фазу NiO добавляется в шихту. К моменту завершения плавления шихты в печи образуются два слоя: расплав чугуна и сверху слой шлака.

Процесс восстановления оксида никеля углеродом и кремнием можно представить в виде схемы (рис. 2).

Процесс восстановления оксида никеля включает следующие этапы: 1) конвективная диффузия оксида никеля в объеме шлака (зона I); 2) молекулярная диффузия оксида никеля через диффузионный слой шлака, прилегающий к поверхности металла (зона II); 3) массопередача оксида никеля в металл (граница зон II – III); 4) молекулярная диффузия оксида никеля через диффузионный слой металла в его объем (зона III); 5) конвективная диффузия восстановителя в металле (зона IV); 6) молекулярная диффузия восстановителя в металле (зона IV); 7) реакция восстановления оксида никеля (граница зон II – III и зона IV).

Константа равновесия реакции восстановления оксида никеля углеродом (1) может быть представлена в общем виде через активности исходных веществ и продуктов реакции:

$$K_C = \frac{a_{Ni} a_{CO}}{a_{NiO} a_C} = f(T). \quad (4)$$

Для расчета активности компонентов используется отношение реальной концентрации компонента к концентрации его насыщенного раствора:

$$a_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{N_{Ni_{нас}}} = \frac{[\%Ni]}{100}, \quad a_C = \frac{N_C}{N_{C_{нас}}} = \frac{[C]}{6,67},$$

$$a_{NiO} = \frac{N_{NiO}}{N_{NiO_{нас}}} = \frac{(\%NiO)}{100}.$$

Так как CO удаляется из металла и шлака в атмосферу печных газов, он не оказывает влияние на процесс восстановления. Формула (4) примет вид

$$K_C = \frac{[\%Ni] \cdot 667}{[\%C](\%NiO)} = f(T). \quad (5)$$

При восстановлении NiO кремнием (3) аналогично можно записать выражение для константы равновесия:

$$K_{Si} = \frac{[\%Ni]^2 (\%SiO_2)}{(\%NiO)^2 [\%Si]} = f(T). \quad (6)$$

Анализ формул (5) и (6) показывает, что чем выше концентрация восстановителя в расплаве чугуна и концентрация оксида никеля в шлаке, тем активнее будет идти процесс восстановления.

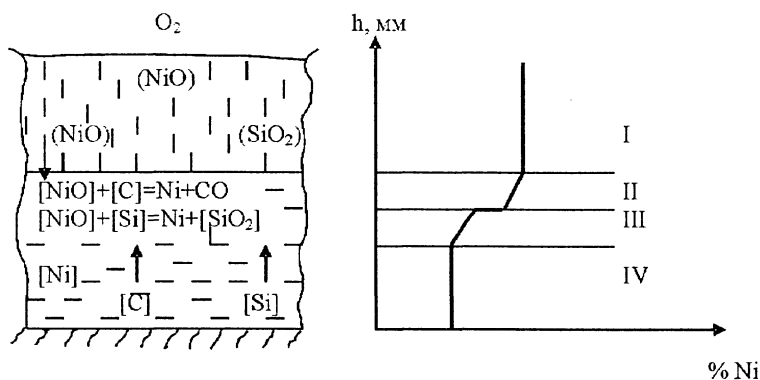


Рис. 2. Схема восстановления NiO углеродом и кремнием

Целью исследования является изучение кинетики перехода никеля из шлаковой фазы в чугун. Для этого проведена серия экспериментов, в которых плавку осуществляли в лабораторной силитовой печи. В качестве шлаковых материалов использовали отработанный никельхромовый катализатор (40%Ni), ваграночный шлак (41% CaO, 21% SiO₂, 11% MnO₂, 22% Fe₂O₃) и плавиковый шпат, которые предварительно прокаливали и измельчали до размера частиц 0,1–0,2 мм. В кварцевые тигли с внутренним диаметром 15,5 мм помещали образцы чугуна, содержащего 3,45 мас.% C, 0,18 мас.% Ni и 0,29 мас.% Cr. Шлаковые материалы, смешанные в расчетных пропорциях (2,5% отработанного катализатора, 5,4% ваграночного шлака, 0,7% плавикового шпата от массы образца чугуна), загружали сверху, после чего тигли устанавливали в разогретую до температуры 1450 °С 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.

В процессе проведения лабораторных плавов изучали влияние времени выдержки расплава в печи и технологию введения в шихту восстановителей на переход никеля из шлака в металл.

На рис. 3 показано влияние времени выдержки расплава в печи от 5 до 20 мин на распределение никеля между металлом и шлаком. В связи с большой разницей концентраций никеля в шлаке и расплаве на рисунке приведены две шкалы: верхняя – содержание никеля в шлаке, нижняя – содержание никеля в металле.

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.

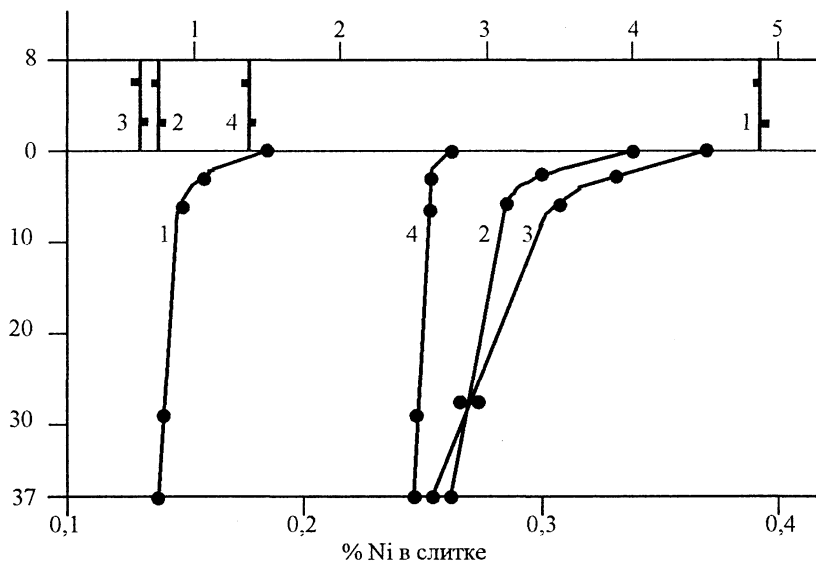


Рис. 3. Влияние времени выдержки расплава на распределение никеля между металлом и шлаком: 1 – 5 мин; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20 мин

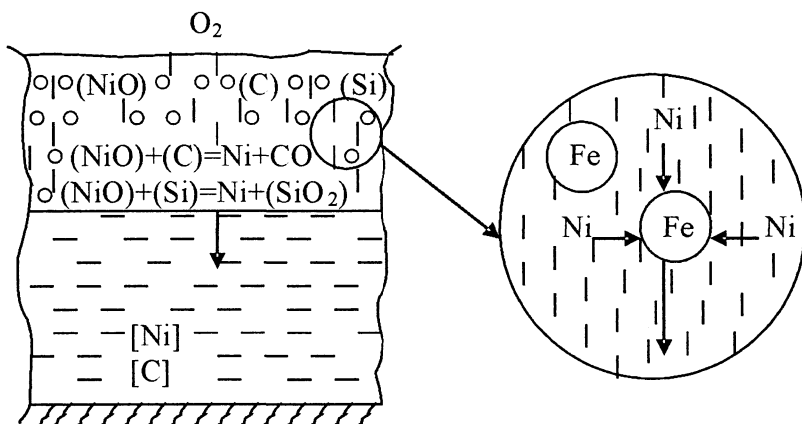


Рис. 4. Схема восстановления NiO при введении его, восстановителя и чугунной стружки в шлаковую смесь

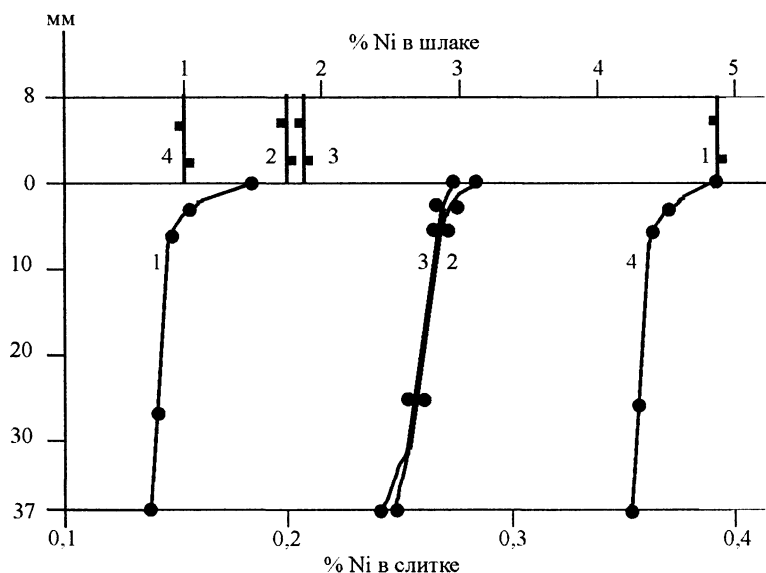


Рис. 5. Влияние технологии введения восстановителей на распределение никеля между металлом и шлаком: 1 – без добавки восстановителя в шихту; 2 – введение в шихту электродного боя; 3 – введение в шихту FeSi; 4 – введение в шихту чугунной стружки с электродным боем

Как следует из рис. 1, для восстановления никеля из оксида необходимы диффузия оксида к границе шлак – металл и встречная диффузия восстановителя. Известно, что диффузионные процессы протекают медленно. С целью изучения возможности ускорения восстановления никеля проведена серия опытов по технологии введения восстановителей. Оксид никеля смешивался с компонентами шлакообразующей смеси и восстановителями: (% от массы отработанного катализатора): 10,7% электродного боя, 10,5% FeSi и 80% чугунной стружки с 10,5% электродного боя. Процесс восстановления оксида никеля углеродом и кремнием показан на рис. 4.

Результаты экспериментов по изучению влияния дополнительно введенных в состав шлаковой смеси восстановителей (электродного боя, FeSi и чугунной стружки с электродным боем) на переход никеля из шлаковой фазы в металл приведены на рис. 5. Время выдержки расплава в печи во всех случаях было одинаковым (5 мин).

Анализ полученных результатов показывает, что введение восстановителей в состав шлаковой смеси приводит к ускорению перехода никеля из шлака в металл. Использование чугунной стружки позволяет наиболее эффективно восстановить никель и осуществить его переход из шлаковой фазы в металл. Это связано с уменьшением расстояния диффузии. Вместо диффузии к границе шлак – металл происходят диффузия к границе шлак – капли расплавленного в шлаке чугуна и дальнейшая седиментация капель с растворенным никелем в расплав.

Таким образом, установлено, что время выдержки расплава под слоем шлака существенно влияет на степень извлечения никеля из никельсодержащих отходов. Превышение оптимальной необходимой выдержки, зависящей от температуры и состава шлака, приводит к обратному переходу никеля из металла в шлак. Показано, что проведение процесса восстановления в шлаке и особенно в присутствии капель чугуна обеспечивает ускорение восстановления никеля из оксида и его переход из шлака в расплав чугуна.

Литература

1. Катализаторы, применяемые в азотной промышленности: Каталог. Чебоксары, 1979.
2. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов / С.Н.Леках, М.Н.Мартынюк, А.Г.Слуцкий и др.; Под общ. ред. С.Н.Лекаха. Мн.: Навука і тэхніка, 1996.
3. Костяков В.Н., Найдек А.Л., Полетаев Е.Б. и др. Особенности технологии выплавки сплавов из отработанных никельсодержащих катализаторов // Металлургия машиностроения. 2002. №5. С. 3–4.



ВЫСТАВКИ, КОНФЕРЕНЦИИ

13–16.05.2008

"FOND-EX" (Международная техническая выставка) – г. Брно (Чешская Республика). "FOND-EX" – крупнейшая Международная выставка литейного оборудования и технологий в Средней и Восточной Европе. Выставка пройдет при поддержке Среднеевропейской литейной организации MEGI (МЕГИ) и Ассоциации европейских литейных союзов C.F.E.F. (Ц.А.Е.А). Проводится с периодичностью раз в два года. По вопросам посещения и участия обращаться в "Экспосервис Интернешнл" – официальное представительство Veletrhy Brno, т.: +38 (044) 494-25-23, 517-42-22, 517-81-20; E-mail: org@tvm.kiev.ua.

20–23.05.2008

"Машиностроение. Металлургия 2008" (16-я Международная специализированная выставка) – г. Запорожье (Украина). Контакты: т./факс: +38 (061) 213-50-26, 213-51-67; E-mail: expo@cci.zp.ua; http: [://www.cci.zp.ua](http://www.cci.zp.ua).

3–5.09.2008

"МЕТМАШ 2008" (Международная специализированная выставка) – г. Ростов-на-Дону (Россия). Контакты: т./факс: +7 (863) 268-77-65, 268-77-84; E-mail: metall@vertolexpro.ru; http: [://www.vertolexpro.ru](http://www.vertolexpro.ru).

24–26.09.2008

"Машиностроение. Металлургия. Металлообработка" (Специализированная выставка) – г. Харьков (Украина), Презентационно-выставочный центр "Радмир Экспохолл". Контакты: т./факс: +38 (057) 719-45-17, 719-45-48, 717-51-45; E-mail: metall@vertolexpro.ru.

1–4.10.2008

"ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. ИНВЕСТИЦИИ. ТЕХНОЛОГИИ" (8-я Выставка-форум) – г. Кривой Рог (Украина). Контакты: т./факс: +38 (0564) 92-32-43, 92-32-37; E-mail: pr_kratos@ua.fm.

7–10.10.2008

"ЛитЭкс-2008" (3-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для производства литья) – г. Днепропетровск (Украина). Организатор выставки – Экспоцентр "Метеор", соорганизатор – ООО "Союз-Литье". Контакты: т./факс: +38 (056) 373-93-71, 373-93-70, +38 (0562) 357-357; E-mail: litex@expometeor.com; http: [://www.expometeor.com](http://www.expometeor.com).

7–10.10.2008

"МАШПРОМ-2008" (8-я Международная выставка машиностроения, металлообработки и промышленного оборудования) – г. Днепропетровск (Украина). Организатор выставки – Экспоцентр "Метеор" Контакты: т./факс: +38 (056) 373-93-70, 373-93-71, +38 (0562) 357-357; E-mail: mashprom@expometeor.com; http: [://www.expometeor.com](http://www.expometeor.com).

18–21.11.2008

"МЕТАЛЛ-ЭКСПО 2008" (14-я Международная промышленная выставка) – г. Москва (Россия). Оргкомитет выставки, т./факс: +7 (495) 901-99-66; http: [://www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru).