

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 669.15

ПРОВОРОВА  
Инесса Богдановна

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

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Минск, 2014

Работа выполнена в Белорусском национальном техническом университете

**Научный руководитель**

**Комаров Олег Сидорович,**

доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры «Порошковая  
металлургия, сварка и технология  
материалов» Белорусского национального  
технического университета

**Официальные оппоненты:**

**Свидуневич Николай Александрович,**

доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры «Материаловедение и  
технология металлов» УО «Белорусский  
государственный технологический  
университет»;

**Розум Владимир Александрович**

кандидат технических наук, доцент,  
главный технолог ОАО «Промфильтр»

**Оппонирующая организация:**

Государственное научное учреждение  
«Институт технологии металлов НАН  
Беларуси»

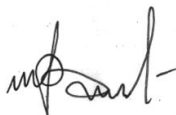
Защита состоится «19» декабря 2014 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.05.14 при Белорусском национальном техническом университете по адресу: 220013, г. Минск, ул. Я.Коласа,12, корп. 8, ауд. 126, тел. ученого секретаря (017) 292-81-85, e-mail: v\_m\_konst@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского национального технического университета.

Отзывы высылать по адресу: 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.

Автореферат разослан «17» ноября 2014 г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций,  
доктор технических наук, доцент



В.М. Константинов

© Проворова И.Б., 2014

© Белорусский национальный  
технический университет, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

В металлургическом производстве одним из направлений повышения качества выпускаемой продукции является 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. Вместе с тем, расширение объема производства отливок из высококачественных сплавов требует вовлечения в металлооборот легирующих элементов в больших количествах. При этом, вследствие их низкого содержания в исходных рудных минералах и выработки богатых месторождений, резко увеличиваются затраты на извлечение и получение легирующих материалов. Всё это обуславливает необходимость разработки эффективных ресурсосберегающих технологий получения высококачественных сплавов. Актуальным остается использование вторичных ресурсов как источника дорогостоящих металлов при производстве легированных сплавов. Решение данной задачи на современном этапе возможно с учетом новых достижений в рециклинге и использовании металлосодержащих отходов. Учеными разных стран изучены возможности возврата в производство таких отходов как крупногабаритный металлолом, чугунная и стальная стружка, высечка и др. – то есть вторичное сырье, содержащее металлы в неокисленном виде.

Не менее перспективным является использование для легирования чугуна отходов гальванических производств и отработанных катализаторов, содержащих металлы в виде оксидов. Учитывая их сложный и переменный состав, а также низкое содержание легирующих элементов, прямое введение данных отходов в металлургические или литейные плавильные агрегаты затруднено. Анализ литературных источников 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. Предложенные технологии, в основном, относятся к плавке в электродуговой печи, имеющей «горячие шлаки», и не могут быть применены к индукционной плавке. Поэтому достижение максимального эффекта от использования отработанных катализаторов связано с необходимостью совершенствования химических составов легирующих смесей и технологии легирования через шлаковую фазу.

Разработанные ресурсосберегающие технологии позволяют 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.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с крупными научными программами и темами**

Настоящая работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы «Технология и оборудование машиностроения», подпрограмма «Технология литья» (задание ТЛ 5.12 «Разработать и освоить ресурсосберегающие технологии изготовления легирующей смеси на основе меди и получение никелевого концентрата из отработанных металлосодержащих катализаторов для нужд литейного производства», № ГР (20082996) с изменениями 20115255, 2006-2013 гг.), утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь №5 от 4 января 2006 г., Государственной программы прикладных научных исследований «Материалы в технике» (задание 4.06 «Изучить термодинамику и кинетику и разработать технологии легирования железоуглеродистых сплавов через шлаковую фазу путем восстановления металлосодержащих отходов», № ГР 20062295, 2006-2013 гг.), утвержденной Постановлением Президиума НАН Беларуси №20 от 24 февраля 2006 г. и Государственной программы научных исследований «Механика, техническая диагностика, металлургия», подпрограмма «Металлургия» (задание 1.03 «Разработка теоретических основ и технологии получения низколегированного ваграночного чугуна за счет использования металлосодержащих отходов катализаторов; исследование и разработка технологии получения висмута и молибдена из отработанных висмут-молибденовых катализаторов», № ГР 20110388, 2011-2015 гг.), утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь №116 от 1 февраля 2011 г.

### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является исследование, разработка и использование технологических процессов легирования чугунов через шлаковую фазу за счет металлосодержащих отходов на примере никель- и медьсодержащих отработанных катализаторов.

*Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:*

- изучить состав, свойства никель- и медьсодержащих отработанных катализаторов, оценить их объемы и возможность использования для легирования;
- обосновать с помощью термодинамического анализа возможность восстановления никеля и меди из отработанных катализаторов;
- исследовать кинетику процессов восстановления никеля и меди из оксидов, входящих в состав отработанных катализаторов, и их перехода из шлака в расплав чугуна;
- разработать составы легирующих смесей, технологию легирования чугунов никелем и медью и провести опытно-промышленные плавки.

*Объект исследования:* отработанные катализаторы нефтехимического производства, содержащие оксиды никеля и меди.

*Предмет исследования:* процессы восстановления никеля и меди из оксидов, содержащихся в отработанных катализаторах, технологии легирования чугунов никелем или медью через шлаковую фазу.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты термодинамического анализа восстановления кремнием, углеродом и алюминием никеля и меди из оксидов, входящих в состав отработанных катализаторов, позволившие установить наиболее рациональный метод легирования чугунов, которым является плавка в интервале температур 1300 - 1550°C с использованием углеродистого восстановителя, и определить коэффициенты активности, распределения и степени усвоения этих элементов в чугуне, содержащем 3,2% C и 2,5% Si;

- уточненная физическая модель перехода оксидов металла из шлака в расплав чугуна, отличающаяся учетом влияния капель чугуна, находящихся в шлаке, позволившая объяснить причину интенсификации процесса перехода оксида металла в расплав, обосновать необходимость использования в составе шлаковой смеси чугунной стружки, обеспечивающей получение капель чугуна радиусом 0,2 - 0,4 мм в качестве затравки;

- полученные зависимости степени извлечения никеля из отработанного катализатора от количества катализатора (в пересчете на NiO), основности шлаковой смеси, температуры и времени ведения плавки, позволившие определить параметры технологии, обеспечивающие извлечение никеля свыше 93% при количестве вводимого NiO 9%, основности шлаковой смеси 2,5 отн. ед., температуре расплава 1500°C и времени плавки – 30 минут;

- установленные зависимости степени усвоения меди из отработанного катализатора от основности шлаковой смеси, температуры и времени ведения плавки, позволившие определить параметры технологии, обеспечивающие усвоение меди свыше 70% при основности шлаковой смеси 2 - 2,4 отн. ед., температуре расплава 1450°C и времени плавки – 15 минут.

**Личный вклад соискателя**

Положения, выносимые на защиту, основные научные и практические результаты диссертационной работы получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Соискатель принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, обсуждении экспериментальных данных, обобщении теоретических результатов, установлении новых закономерностей легирования чугунов через шлаковую фазу никелем и медью из отработанных катализаторов и формулировании выводов по теме диссертации. Автору принадлежит инициатива и непосредственное участие в производственной апробации и внедрении результатов в учебный процесс.

Постановка цели и задач исследований, анализ экспериментальных данных и обобщение основных научных результатов проводились совместно с научным руководителем, д.т.н., профессором О.С. Комаровым.

Вклад соавторов совместных публикаций по теме диссертации состоял в обсуждении полученных результатов исследований, а также возможности их практического использования. Соавторы к.т.н., доцент Волосатиков В.И. и

к.т.н., доцент Урбанович Н.И. принимали участие в проведении лабораторных экспериментов и промышленной апробации, обсуждении полученных результатов. Совместно с соавтором заместителем главного технолога ОАО «Могилевский завод Строммашина» Мельдзюк Т.Н. разработаны рекомендации по использованию результатов исследований в производственных условиях. Остальные соавторы изучали технологические аспекты использования отработанных катализаторов для легирования чугунов, не затрагивающих положений, выносимых на защиту диссертационной работы.

#### **Апробация результатов диссертации**

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на: международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (г. Минск, 2010 г.); международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» (г. Минск, 2012 г.); белорусско-германском семинаре «Научно-техническое сотрудничество и трансфер технологий в сфере энергоэффективности и переработки отходов» (г. Минск, 2012 г.); международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» (г. Минск, 2013 г.). Результаты диссертационной работы были представлены на конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года» Петербургской технической ярмарки 2010 и 2013 годов (получен диплом II степени с вручением серебряной медали и диплом в номинации «Лучший инновационный проект в области передовых технологий машиностроения и металлургии»).

#### **Опубликованность результатов диссертации**

По результатам диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, в том числе 9 статей в научно-технических журналах, включенных в перечень изданий ВАК Беларуси (3,3 авторского листа), 1 статья в научно-техническом журнале Украины, 4 статьи в материалах научно-технических конференций (0,6 авторского листа).

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации – 123 стр. Работа содержит 26 рисунков, 22 таблицы, 9 приложений объемом 16 стр. Библиографический список включает 118 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой** главе проведен анализ образующихся в Республике Беларусь металлосодержащих отходов, содержащих металлы в соединениях, способов извлечения металлов из руд, современного состояния исследований в области переработки техногенных отходов, методов легирования железоуглеродистых сплавов и его влияния на свойства чугунов.

Наиболее массовыми никель- и медьсодержащими отходами являются шламы и отработанные катализаторы, которые, как правило, содержат кроме никеля и меди соединения алюминия, железа, хрома, кобальта, цинка и др.

В целом, выбор метода переработки относительно малотоннажных техногенных отходов должен определяться экономической, технологической целесообразностью, а так же минимальной экологической нагрузкой на окружающую среду.

Анализ способов легирования железоуглеродистых сплавов показал, что наиболее технологичным и дешевым является метод легирования с применением совмещенных технологий, позволяющий использовать отходы производства взамен дорогих традиционных ферросплавов.

Наибольший интерес для разработки новых технологий, позволяющих использовать цветные металлы, представляют отработанные катализаторы, так как полученные результаты позволят не только утилизировать данные отходы, повысить качество выплавляемых в Республике Беларусь чугунов, снизить себестоимость продукции за счёт импортозамещения. 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.

**Во второй главе** с использованием термодинамического анализа доказана возможность восстановления оксидов никеля и меди, входящих в состав отработанных катализаторов, алюминием, углеродом и кремнием. Установлено, что при реальных температурах чугуно- и сталеплавильных процессов 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.

Термодинамический анализ восстановления никеля или меди углеродом при легировании через шлаковую фазу показал, что процесс активно протекает в интервале температур плавления железоуглеродистых сплавов 1573 - 1823 К. Для расчёта коэффициентов распределения и степени усвоения никеля и меди определены коэффициенты активности этих элементов в чугуне, содержащем 3,2% С и 2,5% Si. Установлено, что расчётные значения коэффициентов распределения никеля и меди между шлаком и металлическим расплавом существенно меньше 1 (в  $10^7$  -  $10^8$  раз), что соответствует 100% степени их извлечения. Значения степени усвоения указанных элементов в интервале температур плавления железоуглеродистых сплавов близки к 100%.

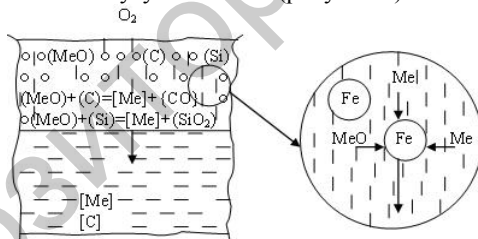
В реальных условиях плавки и легирования чугунов полнота восстановления и степень усвоения никеля или меди в значительной мере

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 чугуна. В обоих случаях для легирования необходим диффузионный перенос легирующего элемента или его оксида через слой шлака в расплав.

Расчет, выполненный при толщине слоя шлака равной  $10^{-2}$  м, коэффициенте диффузии  $D = 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, показал, что для диффузионного переноса оксида металла из шлака в расплав требуется достаточно длительный период времени ( $\sim 10^6$  с).

Как правило, за счет наличия пузырьков CO, а также конвективных потоков происходит перемешивание шлака. Следовательно, имеет место конвективная диффузия, которая характеризуется переносом вещества потоком. Конвективные потоки в шлаке резко увеличивают скорость диффузии, которая лимитирует скорость процесса в целом. Расчёты, выполненные для высоты шлака (h) равной  $10^{-2}$  м и толщины диффузионного слоя ( $\delta$ ) –  $10^{-5}$  м показали, что диффузионный переход MeO из шлака в расплав происходит за 35 - 40 минут. Время перехода MeO увеличивается по мере роста высоты шлака.

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 каплям чугуна в шлаке (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Схема восстановления оксидов металлов (MeO) при введении в шлаковую смесь восстановителя и чугунной стружки**

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.

Проведенный анализ особенностей кинетики легирования чугуна через шлаковую фазу позволил уточнить физическую модель перехода оксида металла в расплав, отличающуюся учетом влияния капель чугуна,



находящихся в шлаке, позволившую обосновать необходимость использования в составе шлаковой смеси чугунной стружки в качестве затравки.

**В третьей главе** представлены результаты исследований легирования чугунов никелем за счет отработанных катализаторов через шлаковую фазу. Описаны методики определения качественного фазового состава и микрорентгеноспектрального анализа исследуемых материалов и полученных легированных чугунов.

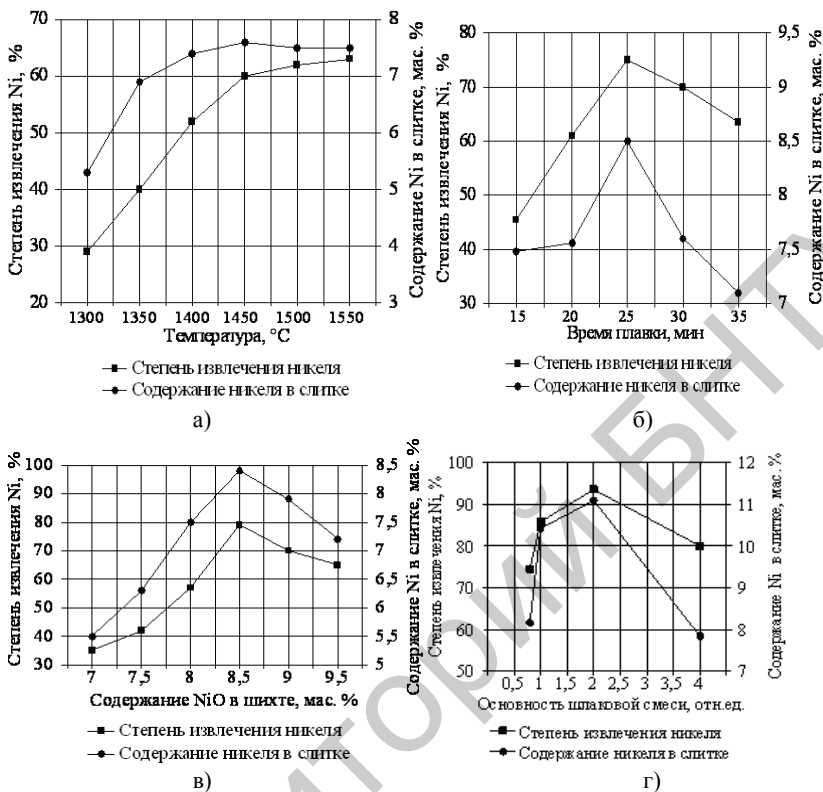
Никельсодержащие катализаторы являются многокомпонентными оксидными системами ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.). При разработке технологии легирования чугунов использовали отработанные катализаторы, содержащие более 20%  $\text{NiO}$  (ГИАП-16 и НХК).

При легировании чугунов никелем за счёт отработанного катализатора следует снизить температуру плавления его носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до 1300 - 1350°C. Для этого необходимо добавить  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  до соотношения в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  1:3:1 соответственно. Дешёвыми источниками этих компонентов могут быть ваграночный шлак и известь. Для снижения вязкости шлаковой смеси вводили 1 - 1,5% (мас.)  $\text{CaF}_2$  в виде плавикового шпата.

Для исследования параметров легирования чугуна за счёт отработанного катализатора (температура процесса, время выдержки расплава в печи, содержание оксида никеля в шихте, основность шлаковой смеси) провели серию экспериментов (рисунок 2). В качестве шлаковых материалов использовали отработанный никельсодержащий катализатор ГИАП-16 (21,3%  $\text{NiO}$ , 60,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12,6%  $\text{CaO}$ , 2,13%  $\text{SiO}_2$ , 3,77% прочее), известь, плавиковый шпат, электродный бой и ваграночный шлак (55%  $\text{SiO}_2$ , 25%  $\text{CaO}$ , 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 показывает, что повышение температуры плавки способствует увеличению степени извлечения и содержания никеля в слитке, при этом перегрев расплава свыше 1450 - 1500°C нецелесообразен. Максимальная степень извлечения никеля (75%) достигается при выдержке в течение 25 минут. По мере увеличения количества введенного в шлаковую фазу отработанного катализатора возрастает степень извлечения никеля (80%). После достижения содержания никеля в шихте 8,5% наблюдается обратная тенденция, что связано с увеличением количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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.



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)

**Рисунок 2 – Экспериментальные данные зависимости степени извлечения никеля из отработанного катализатора и содержания никеля в слитке от параметров процесса**

Установлено, что в условиях производства при наличии электропечи можно с высокой эффективностью (степень извлечения 91%) добиться низкого легирования чугунов за счет использования отработанных катализаторов со средним содержанием NiO (20 - 30%). Кроме того, для более полного перехода никеля из шлаковой фазы в расплав необходимо в состав шихты вводить ваграночный шлак и углеродистый восстановитель, а основность шлаковой смеси поддерживать порядка 2 отн.ед.

Построена математическая модель для определения параметров легирования чугуна за счет отработанного катализатора со средним содержанием никеля (20 - 30%). 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.

Кроме определения технологических параметров легирования чугуна за счёт 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 использовали отработанный никель-хромовый катализатор (40%Ni), ваграночный шлак (41% CaO, 21%  $SiO_2$ , 11%  $MnO_2$ , 22%  $Fe_2O_3$ , 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 (% по массе) 3,45 С, 0,18 Ni, 0,29 Cr. Шлаковые материалы загружали сверху, после чего тигли устанавливали в разогретую до температуры 1450°C 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  $Al_2O_3$ , CaO и  $SiO_2$  в составе НХК, что приводит к ускорению процесса перехода никеля в сплав.

Анализ полученных результатов показывает, что увеличение времени выдержки до 15 минут 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.

С целью изучения возможности интенсификации восстановления никеля, провели дополнительную серию опытов. Отработанный катализатор смешивался 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).

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.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований легирования чугунов медью через шлаковую фазу за счет отработанных катализаторов.

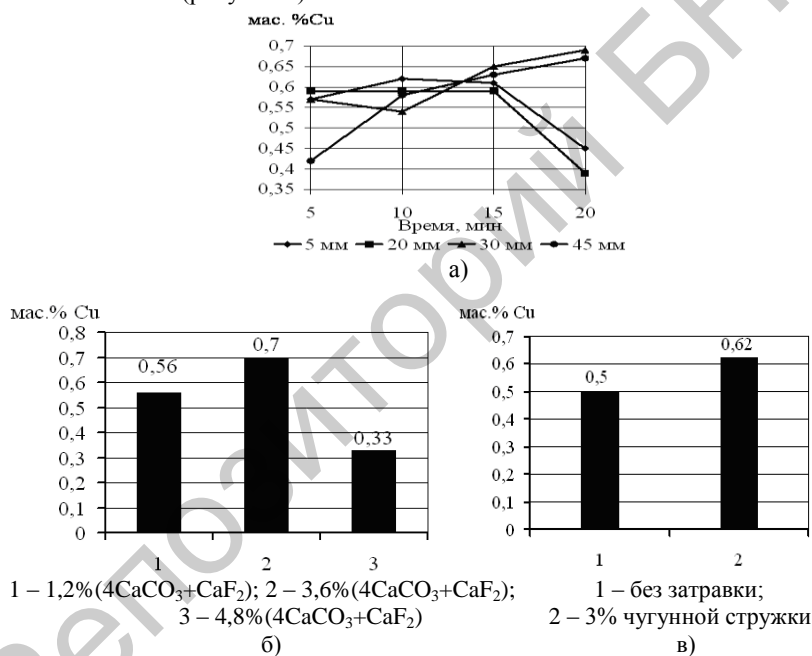
В качестве источника меди, как легирующего элемента, могут быть использованы медьсодержащие катализаторы представляющие собой многокомпонентные оксидные системы (CuO, ZnO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.).

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 счёт отходов представляют медно-магниеые 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-SiO<sub>2</sub>, наименьшая температура плавления (1320 - 1350°C) соответствует соотношению в системе CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>. Дешёвыми источниками этих компонентов могут быть ваграночный шлак и мел. При этом необходимо выбирать ваграночный шлак без дополнительных тугоплавких соединений (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.). Учитывая более сложный состав ваграночного шлака (4-х компонентная система) и его низкую температуру плавления (~1300°C), к отработанному медно-магниеому

катализатору следует добавить на 100 весовых частей – 50 частей ваграночного шлака и 2 части мела. Как отмечалось в главе 3, для расширения температурного интервала, в пределах которых шлаки остаются жидкотекучими, в состав легирующей смеси необходимо ввести 1 - 1,5% (мас.)  $\text{CaF}_2$  в виде плавикового шпата. Для защиты восстановленной из отработанного катализатора меди от излишнего угара при достижении температуры плавления чугуна, а также для облегчения её перехода в сплав через шлаковую фазу, следует, кроме того, добавить хлорид натрия в количестве 0,5 - 1% (мас.)

В процессе проведения лабораторных плавов в силитовой печи при температуре  $1450^\circ\text{C}$  изучали влияние времени выдержки расплава, основности шлаковой смеси и наличия чугунной стружки в шлаке на переход меди из шлака в металл (рисунок 3).



**Рисунок 3 – Влияние времени выдержки, основности шлаковой смеси и чугунной стружки в легирующей смеси на содержание меди в слитке**  
 а – влияние времени выдержки после расплавления (температура  $1450^\circ\text{C}$ );  
 б – влияние основности шлаковой смеси (температура  $1450^\circ\text{C}$ , время выдержки 15 мин); в – влияние чугунной стружки в легирующей смеси (температура  $1450^\circ\text{C}$ , время выдержки 15 мин)

**Рисунок 3 – Влияние времени выдержки, основности шлаковой смеси и чугунной стружки в легирующей смеси на содержание меди в слитке**  
 На рисунке 3 а показано влияние времени выдержки расплава в печи от 5 до 20 минут на распределение меди по высоте образца чугуна. Высота

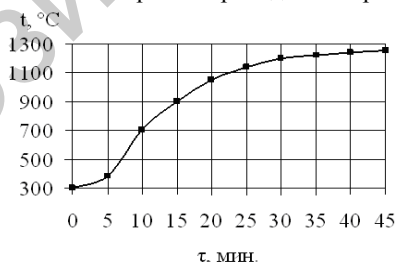
образцов составляла 50 мм, а химический анализ проводили на высоте 5, 20, 30 и 45 мм от верхней точки образца (граница раздела шлак-металл). Установлено, что выдержка в течение 10 - 15 минут обеспечивает равномерное распределение меди в чугуна по высоте образца и её более полное усвоение.

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)  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaF}_2$  в соотношении 4:1, что соответствует основности 2,2, 2,4 и 2,5 отн.ед. (рисунок 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 чугунной стружки в виде затравки в состав шлаковой смеси приводит к интенсификации перехода меди из шлака в металл (рисунок 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 металлизацию 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% чугунной стружки, 4% электродного боя; 4% жидкого стекла и отвердителя, 0,6%  $\text{NaCl}$ , остальное – измельченный ваграночный шлак. Из приведенной смеси изготовили 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  $1450^\circ\text{C}$  силитовую печь. Результаты измерений приведены на рисунке 4.



**Рисунок 4 – Изменение температуры центра брикета при нагреве**

Установлено, что в течение 20 - 25 минут температура в центре брикета достигает  $1100^\circ\text{C}$ , и в нем могут идти 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.

Проведены исследования восстановления меди углеродистым восстановителем из отработанного катализатора и её растворения в каплях чугуна, образовавшегося в брикете в результате плавления чугуновой стружки, а также изучены процессы, происходящие в брикете за время его нахождения в плавильной зоне вагранки. Показано, что за время, сопоставимое со временем опускания шихты до плавильного пояса вагранки (20 - 25 минут) и временем нахождения шихты в плавильной зоне (~ 10 минут), происходит восстановление меди углеродистым восстановителем из оксида, ее диффузия в оплавленном шлаке к королькам чугуна и растворение в них.

**В пятой главе** представлены результаты применения разработанных технологий легирования чугунов через шлаковую фазу на предприятиях Республики Беларусь. Учитывая, что процессы восстановления и усвоения никеля или меди происходят непосредственно в месте контакта легирующей смеси с кусками шихты под металлозавалкой, 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 чугуновой стружкой целесообразно использовать в качестве легирующей добавки при выплавке высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 в электродуговых и индукционных печах. Отработанные медьсодержащие катализаторы с добавлением углеродистого восстановителя, шлакообразующих 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.

*Опытно-промышленная плавка на УПП «Универсал-Лит» г. Солигорск.*

Для проведения опытно-промышленной плавки в индукционной печи ИЧТ-2,5 на 2,5 тонны металлозавалки изготовлено 250 кг легирующей смеси, следующего состава: 45 весовых частей отработанного никель-хромового катализатора, 55 частей чугуновой стружки, 20 частей восстановителя (электродный бой), 10 частей шлакообразующих материалов (ваграночный шлак). Длительность выплавки металла составила 3 часа, что соответствует обычному режиму плавки ИЧХ28Н2. Полученные отливки по качеству, усадочным раковинам, шлаковым включениям и химическому составу, соответствуют техническим условиям ТУ РБ 26-06-163-83. Применение никель-хромового катализатора, как заменителя никеля в составе шихты не повлияло на ход и продолжительность плавки. Коэффициент усвоения никеля в расплаве составил 0,9. Замена в шихтовке металлического никеля на легирующую смесь на базе отработанных никельсодержащих катализаторов не привела к существенным изменениям структуры чугуна.

*Опытно-промышленная плавка на ОАО «Бобруйский машиностроительный завод»*

Для опытно-промышленной плавки выбран следующий состав легирующей смеси: 100 весовых частей отработанного никельсодержащего катализатора (ГИАП-16), 40 частей шлакообразующих (ваграночный шлак), 80 частей затравки (чугунная стружка) и 40 частей восстановителя (электродный бой). Для получения экспериментальных образцов отливок рабочих колес, дисков и корпусов насосов к шихтовым материалом в печь ДСП-3,0 добавили 4% никельсодержащего катализатора (в составе легирующей смеси).

Введение легирующей смеси не влияло на ход плавки, повышенного количества шлака не отмечено. Твердость сплава соответствует техническим условиям на отливки из чугуна ИЧХ28Н2. Визуальный анализ отливок и качество деталей после их механической обработки показал, что применение легирующей смеси на базе отработанного никельсодержащего катализатора взамен гранулированного никеля не оказало влияния на объем усадочных раковин, количество шлаковых и газовых включений, а сами отливки соответствуют ТУ РБ 700067266.057-2002. Легирование чугуна за счет использования отработанного никельсодержащего катализатора не привело к существенным изменениям структуры чугуна.

*Опытно-промышленная плавка на ОАО «МАЗ»*

Для проведения опытно-промышленной плавки низколегированного серого чугуна на 6 тонн металлозавалки изготовлено 74,4 кг легирующей смеси на базе медно-магниевого отработанного катализатора следующего состава: 47 весовых частей отработанного медно-магниевого катализатора, 23,5 частей шлакообразующих (ваграночный шлак) и 4 части восстановителя (карбюризатор). Опытно-промышленная плавка проводилась в индукционной печи средней частоты.

Время и ход плавки не отличались от обычного режима, увеличение количества шлака не наблюдалось. При исследовании микроструктуры цементит не обнаружен. Полученный сплав по качеству и химическому составу соответствуют техническим условиям ТУ РБ 05808729.029-95.

*Опытно-промышленная плавка на ОАО «Могилёвский завод «Строммашина»*

Легируемый медью чугун выплавляли в вагранке производительностью 5 тонн/час с копильником емкостью 5 тонн. Загрузку шихты осуществляли с добавкой брикетов, содержащих на 100 весовых частей медно-магниевого отработанного катализатора – 18 частей чугунной стружки, 30 частей ваграночного шлака, 15 частей отсева кокса. Жидкое стекло и отвердитель (зола торфа) добавляли из расчёта 8% от массы брикета. Всего сделано 5 завалок по 600 - 650 кг с добавкой 60 - 65 брикетов (24 - 26 кг) из расчета содержания 1% меди в чугуне при условии её 100% усвоения. Шихта соответствовала выплавке чугуна марки СЧ20, с глубиной отбела в пределах 4 - 4,5 мм.



Легирование чугуна медью позволило увеличить его прочность за счет перлитизации металлической основы до  $\sigma_b \sim 300$  МПа, при этом использование чугуна с повышенным углеродным эквивалентом улучшило расположение графита и снизило вероятность появления отбела ( $h = 3,0$  мм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. На основе результатов термодинамического анализа восстановления кремнием, углеродом и алюминием никеля и меди из оксидов, входящих в состав отработанных катализаторов, установлено, что наиболее рациональным методом легирования железоуглеродистых сплавов является плавка в интервале температур 1300 - 1550°C с использованием углеродистого восстановителя. Определены коэффициенты активности, распределения и степени усвоения этих элементов в чугуне, содержащем 3,2% С и 2,5% Si [3, 8, 10].

2. Уточнена физическая модель перехода оксидов металла из шлака в расплав чугуна, отличающаяся учетом влияния капель чугуна, находящихся в шлаке. Установлены пути интенсификации процесса перехода оксида металла в расплав. Обоснована необходимость использования в составе шлаковой смеси чугушной стружки в качестве затравки и определен радиус её частиц (0,2 - 0,4 мм) для обеспечения максимально возможной степени извлечения и усвоения расплавом никеля и меди в процессе плавки [7].

3. Установлены основные технологические параметры легирования чугуна никелем за счет отработанных катализаторов с содержанием никеля более 20% в пересчете на NiO. Определено, что для эффективного извлечения никеля из отработанных катализаторов, в состав легирующей смеси должны входить углеродистый восстановитель и шлакообразующие материалы (ваграночный шлак, известь, плакиковый шпат) [1, 2, 3, 4, 14].

4. Получено уравнение регрессии зависимости степени извлечения никеля из отработанного катализатора от количества катализатора (в пересчете на NiO), основности шлаковой смеси, температуры и времени плавки, что позволило определить параметры технологии, обеспечивающие извлечение никеля свыше 93% при количестве вводимого NiO 9%, основности шлаковой смеси порядка 2,5 отн.ед., температуры ведения плавки 1500°C и времени плавки – 30 мин. [10].

5. Установлено, что для усвоения меди чугуном из отработанных катализаторов (порядка 70%) в состав легирующей смеси должны входить углеродистый восстановитель и шлакообразующие материалы (ваграночный шлак, мел, плакиковый шпат, хлорид натрия). Время легирования чугуна за счёт медьсодержащих катализаторов не должно превышать 15 минут при температуре ведения плавки 1450°C. Основность шлаковой смеси для легирования чугуна медью необходимо поддерживать в пределах 2 - 2,4 отн.ед. Установлено, что ведение процесса восстановления в шлаке в

присутствии капель чугуна (заправка – чугунная стружка) обеспечивает интенсификацию восстановления меди из оксида и её переход из шлака в расплав. Для легирования чугунов медью в индукционных печах легирующую смесь необходимо вводить в виде порошка под металлозавалку, а для ваграночной плавки – в виде брикетов. Показано, что за время, сопоставимое со временем опускания шихты до плавильного пояса вагранки (20 - 25 минут) и временем нахождения шихты в плавильной зоне (~ 10 минут), происходит восстановление меди углеродом из оксида, ее диффузия в оплавленном шлаке к королькам чугуна и растворение в них [5, 6, 8, 9, 12, 14].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработаны новые технологии легирования чугунов через шлаковую фазу, позволяющие использовать отработанные никель- и медьсодержащие катализаторы в качестве источника легирующего элемента. Отработанные никельсодержащие катализаторы ГИАП-16 и НХК в составе легирующей смеси использованы в качестве легирующей добавки при выплавке высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 в электродуговых и индукционных печах на ОАО «Бобруйский машиностроительный завод» и УПП «Универсал-Лит» соответственно [4, 9]. Отработанные медьсодержащие катализаторы (медно-магниевого) в составе легирующей смеси или брикетов использованы в качестве легирующей добавки при выплавке низколегированных марок чугуна в индукционных печах или вагранке на ОАО «МАЗ» и ОАО «Могилёвский завод «Строммашина» соответственно [11, 13].

Результаты работы применены в учебном процессе БНТУ на лабораторных занятиях по теме «Распределение легирующих элементов между жидким металлом и шлаком в восстановительных условиях» и практических занятиях по теме «Расчеты коэффициента распределения и степени усвоения легирующих элементов в системе шлак-металл» дисциплины «Теория металлургических процессов».

Результаты работы целесообразно использовать на предприятиях изготавливающих отливки из высокохромистого и серого чугуна, что подтверждено проведением опытно-промышленных плавов в условиях ОАО «Бобруйский машиностроительный завод», УПП «Универсал-Лит» г. Солигорск, ОАО «МАЗ» и ОАО «Могилёвский завод «Строммашина». Расчет экономического эффекта, выполненный по данным ОАО «Бобруйский машиностроительный завод», показал, что использование шихты с применением легирующей смеси на базе отработанного никельсодержащего катализатора обеспечило снижение стоимости материалов на 1 тонну годного литья из чугуна ИЧХ28Н2 по сравнению с базовой стоимостью на 3 501 670 рублей или 21,1% (в ценах 2012 года). Экономический эффект от снижения стоимости материалов на 1 тонну годного литья из чугуна ИЧХ28Н2 за 2010 год составил 96,5 млн. руб. (в ценах 2010 года), а в 1-2 квартале 2012 года – 20,2 млн. руб. (в ценах 2012 года).

## Список публикаций соискателя

### Статьи в рецензируемых журналах и сборниках, включенных в перечень ВАК

1 Отработанный катализатор как источник легирующих элементов / О.С. Комаров, В.М. Садовский, Н.И. Урбанович, И.Б. Проворова // Литье и металлургия. – 2004. – №2. – С. 170–171.

2 Исследование параметров технологического процесса извлечения никеля из никельсодержащих отходов / О.С. Комаров, И.Б. Проворова, Н.И. Урбанович, В.И. Волосатиков // Литье и металлургия. – 2006. – №3. – С. 81–83.

3 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.

4 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.

5 Анализ и разработка методов рециклинга меди из отработанных медьсодержащих катализаторов / О.С. Комаров, И.Б. Проворова, В.И. Волосатиков, Д.О. Комаров, Н.И. Урбанович // Литье и металлургия. – 2009. – №4. – С. 76–78.

6 Легирование ваграночного чугуна медью за счёт использования отработанных медно-магниевых катализаторов / О.С. Комаров, В.И. Волосатиков, И.Б. Проворова, Т.Д. Комарова, Н.Б. Юров, Т.Н. Мельдзюк // Литье и металлургия. – 2011. – №4. – С. 37–39.

7 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.

8 Комаров, О.С. Легирование чугуна медью через шлаковую фазу / О.С. Комаров, В.И. Волосатиков, И.Б. Проворова // Известия НАН Беларуси. Сер. физико-технич. наук. – 2012. – № 4. – С. 9–11.

9 Легирование ваграночного чугуна медью за счет использования медьсодержащих отходов / О.С. Комаров, В.И. Волосатиков, И.Б. Проворова, Т.Д. Комарова // Литье и металлургия. – 2013. – №1. – С. 61–66.

### Статьи в других изданиях

10 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.

## Материалы научных конференций

11 Экономное легирование высокохромистого чугуна за счет использования вторичных ресурсов / О.С. Комаров, В.И. Волосатиков, Д.О. Комаров, И.Б. Проворова // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы V Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15-17 сент. 2010 г. – в 3-х кн. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2010. – кн. 1. – С. 109–110.

12 Волосатиков, В.И. Использование отработанных медно-магниевого катализаторов для легирования ваграночного чугуна / В.И. Волосатиков, О.С. Комаров, И.Б. Проворова // Наука – образованию, производству, экономике: материалы Десятой Междунар. науч.-техн. конф.: в 4 т. / Белорус. нац. тех. ун-т: редкол.: Б.М. Хрусталева [и др.]. – Минск: БНТУ, 2012. – Т. 1. – С. 348.

13 Metal containing wastes retreatment in conditions of Republic Belarus / O.S. Komarov, V.I. Volosatnikov, I.B. Provorova, D.O. Komarov // SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION AND TECHNOLOGY TRANSFER IN THE SPHERE OF POWER EFFICIENCY AND WASTE PROCESSING: BELARUSIAN-GERMAN SEMINAR, MINSK, 10-12 December 2012. – MINSK: BNTU, – 2012. P. 55.

14 Проворова, И.Б. Способы переработки металлосодержащих отходов / И.Б. Проворова // Наука – образованию, производству, экономике: материалы Одиннадцатой Междунар. науч.-тех. конф.: в 4 т. / Белорус. нац. тех. ун-т: редкол.: Б.М. Хрусталева [и др.]. – Минск: БНТУ, 2013. – Т. 3. – С. 361.



## РЭЗІЮМЭ

### Праворава Інэса Багданаўна

#### Тэхналогія легіравання чыгуноў праз шлакавую фазу з выкарыстаннем адпрацаваных нікель- і медзямшчальных каталізатараў

**Ключавыя словы:** металазмяшчальныя адходы, адпрацаваныя нікель- і медзямшчальныя каталізатары, легіраванне праз шлакавую фазу, легіраваны шэры чыгун, высакахромісты чыгун, плаўка.

**Мэта працы:** даследаванне, распрацоўка і выкарыстанне тэхналагічных працэсаў легіравання чыгуноў праз шлакавую фазу за кошт металазмяшчальных адходаў на прыкладзе нікель- і медзямшчальных адпрацаваных каталізатараў.

**Метады даследавання і апаратура:** рэнтгенаўскі фазавы аналіз (дыфрактометр ДРОН-3 з рэгістрацыяй на дыяграмнай стужцы ў  $\text{CoK}_\alpha$  - монахраматызаваным выпраменьванні), мікрарэнтгенаспектральны аналіз (растравы электронны мікраскоп СЭМ Nanolab-7 з EDS дэтэктарам AN 1000).

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** устаноўлены заканамернасці легіравання чыгуноў праз шлакавую фазу нікелем і меддзю за кошт адпрацаваных каталізатараў з выкарыстаннем вугляродзістага аднаўляльнага; удакладнена фізічная мадэль пераходу аксідаў металу са шлаку ў расплаў чыгуну з улікам уплыву кропель чыгуну, што знаходзяцца ў шлаку, якая дазволіла растлумачыць прычыну інтэнсіфікацыі працэсу пераходу аксіду металу ў расплаў, абгрунтавана неабходнасць выкарыстання ў складзе шлакавай сумесі чыгуннай стружкі ў якасці затраўкі; залежнасці ступені здабывання нікелю з адпрацаванага каталізатара ад колькасці каталізатара, асноўнасці шлакавай сумесі, тэмпературы і часу вядзення плаўкі, якія дазволілі вызначыць параметры тэхналогіі, што забяспечваюць здабыванне нікелю больш за 93% пры колькасці ўведзенага  $\text{NiO}$  9%, асноўнасці шлакавай сумесі 2,5 адн. ад., тэмпературы расплаву  $1500^\circ\text{C}$  і часу плаўкі - 30 хвілін; залежнасці ступені засваення медзі з адпрацаванага каталізатара ад асноўнасці шлакавай сумесі, тэмпературы і часу вядзення плаўкі, якія дазволілі вызначыць параметры тэхналогіі, што забяспечваюць засваенне медзі больш за 70% пры асноўнасці шлакавай сумесі 2 - 2,4 адн. ад., тэмпературы расплаву  $1450^\circ\text{C}$  і часу плаўкі – 15 хвілін.

**Ступень выкарыстання:** вынікі выкарыстаны на УПП «Універсал-Літ» і ААТ «Бабруйскі машынабудаўнічы завод» пры вытворчасці адлівак з ИЧХ28Н2 з увядзеннем у склад шыхты адпрацаваных нікельзмяшчальных каталізатараў. За перыяд з 2010 па 2012 гг. на ААТ «Бабруйскі машынабудаўнічы завод» выраблена 157,23 т ИЧХ28Н2. Эканамічны эффект у 2010 годзе - 96,5 млн. руб., у 1 паўгоддзі 2012 года – 20,2 млн. руб. ад зніжэння кошту матэрыялаў на 1 тону прыдатнага ліцця. Праведзены вопытна-прамысловыя плаўкі з выкарыстаннем у складзе шыхты адпрацаванага медзямшчальнага каталізатара на ААТ «МАЗ» і на ААТ «Магілёўскі завод«Строммашына».

## РЕЗЮМЕ

Проворова Инесса Богдановна

### Технологии легирования чугунов через шлаковую фазу с использованием отработанных никель- и медьсодержащих катализаторов

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

**Цель работы:** исследование, разработка и использование технологических процессов легирования чугунов через шлаковую фазу за счет металлосодержащих отходов на примере никель- и медьсодержащих отработанных катализаторов.

**Методы исследования и аппаратура:** рентгеновский фазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3 с регистрацией на диаграммной ленте в  $\text{CoK}_\alpha$  - монохроматизированном излучении), микрорентгеноспектральный анализ (растровый электронный микроскоп СЭМ Nanolab-7 с EDS детектором AN 1000).

**Полученные результаты и их новизна:** установлены закономерности легирования чугунов через шлаковую фазу никелем и медью за счет отработанных катализаторов с использованием углеродистого восстановителя; уточнена физическая модель перехода оксидов металла из шлака в расплав чугуна с учетом влияния капель чугуна, находящихся в шлаке, позволившая объяснить причину интенсификации процесса перехода оксида металла в расплав, обоснована необходимость использования в составе шлаковой смеси чугунной стружки в качестве затравки, зависимости степени извлечения никеля из отработанного катализатора от количества катализатора, основности шлаковой смеси, температуры и времени ведения плавки, позволившие определить параметры технологии, обеспечивающие извлечение никеля свыше 93% при количестве вводимого NiO 9%, основности шлаковой смеси 2,5 отн. ед., температуре расплава 1500°C и времени плавки – 30 минут; зависимости степени усвоения меди из отработанного катализатора от основности шлаковой смеси, температуры и времени ведения плавки, позволившие определить параметры технологии, обеспечивающие усвоение меди свыше 70% при основности шлаковой смеси 2 - 2,4 отн. ед., температуре расплава 1450°C и времени плавки – 15 минут.

**Степень использования:** результаты использованы на УПП «Универсал-Лит» и ОАО «Бобруйский машиностроительный завод» при производстве отливок из ИЧХ28Н2 с введением в состав шихты отработанных никельсодержащих катализаторов. За период с 2010 по 2012 гг. на ОАО «Бобруйский машиностроительный завод» выпущено 157,23 т ИЧХ28Н2. Экономический эффект в 2010 году – 96,5 млн. руб., в I полугодии 2012 года – 20,2 млн. руб. от снижения стоимости материалов на 1 тонну годного литья. Проведены опытно-промышленные плавки с использованием в составе шихты отработанного медьсодержащего катализатора на ОАО «МАЗ» и на ОАО «Могилёвский завод «Строммашина».

## SUMMARY

Provorova Inessa Bogdanovna

### Technologies of doping of cast iron through the slag phase with using of the spent nickel- and copper-containing catalysts

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

**Objective of the work:** research, development and using of technological processes of doping of cast iron through the slag phase due to metal-containing wastes on an example of spent nickel- and copper-containing catalysts.

**Methods of research and equipment:** X-ray phase analysis (a diffractometer DRON-3 with registration on a chart tape in  $\text{CoK}_\alpha$  - monochromatic radiation), microprobe analysis (a scanning electron microscope SEM Nanolab-7 with EDS detector AN 100).

**Results and its novelty:** We have defined regularities of doping of cast iron through the slag phase of nickel and copper due to the waste catalysts with using a carbonaceous reducing agent. We have refined the physical model of transition of metal oxides from the slag into the melt of cast iron considering the effect of cast iron drops in the slag, which helps to explain the cause of the intensification of the process of transition metal oxide into the melt. We have justified the need to use the cast iron chips as a seed in composition of slag mixture; the dependence of extraction degree of nickel from spent catalyst from the amount of the catalyst, from the basicity of the slag mixture, from the temperature and time of melting, which allowed us to determine the parameters of technology, providing extraction of nickel over 93% when the number of input NiO 9% and of basicity slag mixture of 2,5 relative units, the melt temperature - 1500°C and the melting time - 30 minutes; the dependence of absorption degree of copper from the spent catalyst from the basicity of slag mixture, temperature and time of melting it is possible to determine the parameters of technology, providing the absorption of copper more than 70% when the basicity of the slag mixture 2 - 2,4 relative units, melt temperature – 1450 °C and melting time – 15 minutes .

**The degree of utilization:** results are used in the «Universal-Lit» and of «Bobruisk Machine Building Plant» in the production of castings from ИЧХ28Н2 with the introduction of the charge of waste nickel catalysts. During the period from 2010 to 2012 of «Bobruisk Machine Building Plant» released 157,23 tones of ИЧХ28Н2. Economic effect in 2010 – 96,5 million rubles in the first half of 2012 – 20,2 million rubles from the reduction of material cost over 1 ton of good casting. We conducted experimental industrial melting of using a part of the charge of waste copper-containing catalyst of «Maz» and of «Mogilev Plant «Strommashina».

Научное издание

**ПРОВОРОВА** Инесса Богдановна

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

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Подписано в печать 10.11.2014. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 1,28. Уч.-изд. л. 1,00. Тираж 80. Заказ 992.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя  
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.