



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**Белорусский национальный
технический университет**

**О. С. Комаров
Д. О. Комаров
Н. И. Урбанович**

**ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

**Минск
БНТУ
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

О. С. Комаров
Д. О. Комаров
Н. И. Урбанович

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Минск
БНТУ
2018

УДК 621.74, 693.13

О. С. Комаров, Переработка и использование отходов, содержащих цветные металлы / О. С. Комаров, Д. О. Комаров, Н. И. Урбанович. – Минск: БНТУ, 2018. – 114 с. – ISBN 978-985-583-197-7.

В монографии представлено обобщение результатов исследований технологий переработки ряда металлосодержащих отходов, выполненных коллективом научных работников БНТУ в составе: д-ра техн. наук, профессора О. С. Комарова, доцента, канд. техн. наук В. И. Волосатикова, доцента, канд. техн. наук И. Б. Проворовой, инженера Д. О. Комарова и доцента, канд. техн. наук Н. И. Урбанович. Основное внимание в издании уделено технологии и научным основам рециклинга в промышленном обороте ценных металлов, содержащихся в отработанных катализаторах нефтехимических производств, использованию отходов электродисковой обработки отливок из высокохромистого чугуна, извлечению хрома из отходов шлифования кож и меди из отходов травления плат.

Неординарные технологические приемы переработки и использования металлосодержащих отходов, разработанные в процессе исследований технологий, могут быть полезны для научных и инженерных работников, а также для студентов при изучении дисциплин экологической и металлургической направленности.

Табл. 34. Ил. 42. Библиогр. 52 назв.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 3 от 24.03.2017)

Р е ц е н з е н т ы:

д-р техн. наук, профессор *Б. М., Неменёнок*;
канд. техн. наук, доцент *А. И. Гарост*

ISBN 978-985-583-197-7

© Комаров О. С., Комаров Д. О.
Урбанович Н. И., 2018

© Белорусский национальный
технический университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. ПЕРЕРАБОТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	6
1.1. Металлургическая переработка отходов кожевенного производства.....	6
1.1.1. Анализ стабильности состава отходов.....	6
1.1.2. Подготовка хромсодержащих отходов.....	8
1.1.3. Анализ газовой фазы, образующийся при утилизации отходов.....	10
1.1.4. Брикетирование отходов.....	11
1.1.5. Плавка брикетов.....	12
1.2. Производство феррохрома алюминотермическим способом.....	14
1.2.1. Общая характеристика способа.....	14
1.2.2. Оптимизация состава шихты и температурных условий СВС процесса.....	18
1.2.3. Технологическая схема переработки накопленных отходов.....	22
1.2.4. Технология получения пигмента.....	23
1.3. Технология использования отходов электроэрозионной обработки высокохромистого чугуна.....	24
1.3.1. Устройство и принцип работы электроэрозионного станка.....	26
1.3.2. Фракционный и гранулометрический состав отходов.....	27
1.3.3. Изготовление и плавка брикетов.....	29
2. ПЕРЕРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ.....	32
2.1. Состав катализаторов.....	32
2.2. Анализ существующих процессов извлечения металлов.....	33
2.3. Разработка способа подготовки и ввода в расплав отработанных катализаторов.....	37
2.4. Исследование кинетики растворения брикетов.....	39
2.5. Выбор связующей композиции для брикетов.....	42
2.6. Кинетика перехода никеля из шлаковой фазы в расплав.....	45
3. ПЕРЕРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ СО СРЕДНИМ И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ.....	55
3.1. Исследование параметров легирования чугуна за счет отработанного катализатора со средним содержанием никеля.....	55

3.2 Исследование кинетики легирования чугуна никелем через шлаковую фазу за счет отработанного катализатора	60
3.3. Опытно-промышленная плавка	64
3.4. Переработка и использование отработанных катализаторов с низким содержанием никеля	66
3.4.1. Проверка возможности обогащения	67
3.4.2. Оптимизация параметров технологии обогащения	69
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЬ-И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	73
4.1. Анализ отходов	73
4.2. Разработка лабораторного варианта технологии использования медьсодержащих отходов	74
4.2.1. Исследование параметров легирования чугуна за счет медно-магниевого катализатора	78
4.2.2. Исследование процесса легирования чугуна медью при плавке в вагранке	82
4.2.3. Опытно-промышленная плавка на ОАО «МАЗ»	88
4.2.4. Опытно-промышленная плавка на ОАО «Могилевский завод «Строммашина»	89
4.3. Технология переработки катализаторов, содержащих медь и цинк	92
5. ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	98
5.1. Молибденсодержащие катализаторы	98
5.2. Анализ возможных методов обогащения	102
5.3. Гидрометаллургическая технология переработки кобальт-молибденового катализатора (АКМ)	104
5.4. Переработка отходов висмут-молибденового катализатора	107
Литературные источники	109

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современное машиностроение предъявляет все более растущие требования к качеству и прочностным характеристикам конструкционных материалов и, в частности, к литым заготовкам. Частично требования удовлетворяются за счет совершенствования технологии изготовления отливок, но этот ресурс исчерпал свои возможности, в связи с чем на повестку дня ставится вопрос об использовании экономнолегированных сплавов, применение которых позволит повысить прочностные характеристики. Легирование литейных сплавов можно осуществлять за счет применения ферросплавов, содержащих хром, никель, молибден, кобальт и другие металлы, что заметно удорожит отливки. Применение металлосодержащих отходов смежных производств позволило бы решить проблему роста цены, но нестабильность эффекта от их применения приводит к тому, что часть из них захоранивается, а часть по низким ценам продается за рубеж.

Анализ отходов Республики Беларусь, содержащих ценные металлы, показал, что наиболее перспективными в плане использования для нужд литейного производства являются отработанные катализаторы, содержащие Ni, Mo, Co, W, Cu, медьсодержащие отходы травления плат, хромсодержащие отходы шлифования кож, стружка легированных сплавов и другие.

Задача заключалась в том, чтобы разработать такие технологии их подготовки или переработки, которые позволили бы получать кондиционный продукт, удобный для легирования литейных сплавов. Трудности при решении этой задачи заключались в том, что для переработки названных отходов нельзя использовать известные в металлургии технологии в связи с тем, что состав исходного продукта не соответствует составу руд. Кроме того, в Беларуси отсутствуют и сами руды и технологии их переработки. Таким образом, разрабатываемые технологии должны быть ориентированы, во-первых, на сравнительно небольшие объемы переработки, а во-вторых, на возможности и нужды белорусского машиностроения и, в частности, литейных цехов.

1. ПЕРЕРАБОТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

1.1. Металлургическая переработка отходов кожевенного производства

1.1.1. Анализ стабильности состава отходов

Ежегодный объем образования экологоопасных хромосодержащих отходов на МПКО (п. Гатово) и ОАО «Бобруйский кожевенный комбинат» составляет около 6 тыс. тонн, объем накопленных "чистых" (не смешанных с другими) отходов – около 20 тыс. тонн. Содержание хрома в отходах, достигает 5%. Ежегодно объем токсичных отходов увеличивается на 300 тонн, нанося непоправимый ущерб окружающей среде.

Переработка названных отходов позволит улучшить экологию и сэкономить валюту, расходуемую на закупку феррохрома.

Разработана технология углетермического метода переработки отходов, позволяющая 80% хрома, содержащегося в отходах, перевести в металл, а оставшиеся 20% – в безвредный стекловидный шлак, который после переработки в гранулы или в шлаковату может быть использован как строительный материал или для отсыпки полотен дорог.

Технология отработана на уровне лабораторных установок и ее промышленное использование опробовано на ОАО «Бобруйский кожевенный комбинат».

Проведен анализ стабильности содержания основных элементов в отходах кожевенного производства по данным статотчетности и физико-химических исследований. Пригодность кожевенных отходов для дальнейшей переработки в железо-хромистый сплав оценивалась по содержанию оксидов хрома в шламе.

Анализ содержания оксида хрома в отходах проводился объемным методом. Метод основан на разложении материала сплавлением со смесью равных частей по массе безводного углекислого натрия, безводного тетраборнокислого натрия и углекислого калия. Хромовую кислоту титруют раствором соли Мора, используя в качестве индикатора щелочной раствор фенолантраниловой кислоты.

В качестве объектов для физико-химических исследований были использованы хромосодержащие отходы кожевенных производств г.

Бобруйска, из которых взяты пробы в процессе непрерывного производства недельной работы кожевенного комбината. Отбор проб производился в течение дня с периодичностью в час.

Результаты исследований хромосодержащих отходов кожевенного производства г. Бобруйска:

1) ил очистных сооружений: содержание оксида хрома – 5,1 – 5,4% (среднее – 5,25%),

2) кек хромовый обезвоженный: содержание оксида хрома – 16,9 – 18,4% (среднее – 17,6%),

3) мездра: содержание окиси хрома – 2,0 – 2,2% (среднее – 2,1%).

Отклонение средних значений содержания оксида хрома в пробах от предельных составляет 5 – 8%. Анализ стабильности содержания основных элементов показывает возможность дальнейшего использования кожевенных отходов при производстве хромистых сталей и хромистого чугуна. На рисунке 1.1 приведена схема процесса переработки и утилизации шлама.

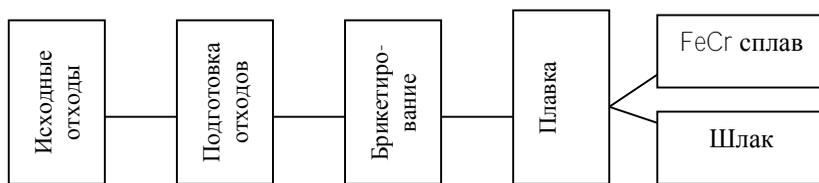


Рисунок 1.1. – Схема технологического процесса

Как видно из рисунка 1.1, на конечной стадии получается железо-хромистый сплав и шлак, в котором находятся в связанном не выщелачиваемом состоянии все вредные элементы хромосодержащих отходов. Так как технологический процесс переработки и утилизации отходов кожевенных производств весьма сложный, для простоты изложения его можно разделить на три стадии: подготовка исходного сырья, изготовление брикетов, плавка хромосодержащего сплава.

1.1.2. Подготовка хромосодержащих отходов

Первая стадия – подготовка хромосодержащих отходов кожевенного производства к брикетированию. Она включает в себя предварительную сушку, высокотемпературную обработку и размол. Сырьем для первой стадии процесса являются: свежие отходы кожевенного производства имеющие влажность 76,5 %, зольность 13,4 %, органическая составляющая 10,1 %.

Подготовка отходов осуществлялась на экспериментальной установке для переработки (пиролиза) отходов кожевенной промышленности. Процесс начинается с сушки отходов. В сушильную камеру 1 установки загружаются свежие отходы (рисунок 1.2). Камера герметизируется и в неё подается охлажденный до 300 °С воздух от газовой горелки из топки. Процесс сушки завершается полным удалением влаги с образованием твердого остатка в количестве 14 % от веса исходных отходов (смесь полукокса с Cr_2O_3). Объем отходов уменьшается в несколько раз. Твердый остаток извлекается в накопительный бункер. Операция повторяется до накопления твердого остатка достаточного для полной загрузки капсулы пиролиза. Капсула 2 пиролиза загружается твердым остатком, накрывается крышкой 3 для герметизации и устанавливается в топку 8. Осуществляется полный пиролиз полукокса. Твердые подготовленные отходы загружаются в шаровую мельницу. Помол ведется в течении 5-10 минут. Молотые подготовленные отходы складываются в накопительные бункера. Химический состав подготовленных отходов кожевенного производства приведен в таблице 1.1.

Таблица.1.1

Химический состав подготовленных отходов

Элемент	Si	K	Ca	Cr	Mn	Fe	S	C
Количество, %	1,15	0,07	4,42	70,11	1,07	0,95	0,08	4,6

Элементы находятся в виде оксидов (2% – Cr металлический), водорастворимых солей нет. Для получения температуры 700 – 900 °С в топке 8 монтируется горелка низкого давления 4 типа ГНП-3 с воздухоподом подачи воздуха вентилятором типа Ц4-70. В верхнее от-

верстие шахты печи устанавливается капсула, от которой по газопроводу через фильеру муфты и краны пиролизный газ поступает в топку на горение. Капсула вместе с крышкой устанавливается и снимается краном 6 после рассоединения муфты. Соединение крышки с капсулой осуществляется через специальный кольцевой затвор, обеспечивающий герметичность системы. Муфты с уплотнительными кольцами обеспечивают быстрый разъем газовых труб с целью демонтажа капсулы для очередной загрузки «жеком». Дымовые газы удаляются из камеры топки через сушильную камеру вентилятором 7 типа Ц4-70 по воздуховодам 9 со встроенными шиберами 5 для регулирования разряжения в топке и разбавления дымовых газов с целью снижения температуры перед вентилятором. Опытная установка оборудована автоматикой безопасности, обеспечивающей прекращение подачи газа при: недопустимом отклонении давления газа от заданного (60-100 мм.в.ст.); погасании пламени у горелки; уменьшении разряжения в топке ниже 2 мм. водяного столба; понижении давления воздуха, подаваемого на горение (60-100 мм.в.ст).

Опытная установка оснащена термоэлектрическими преобразователями ТХА-0806 ХА1 для измерения температуры: в самой топке, внутри капсулы, в сушиле перед вентилятором для измерения температуры отходящих дымовых газов.

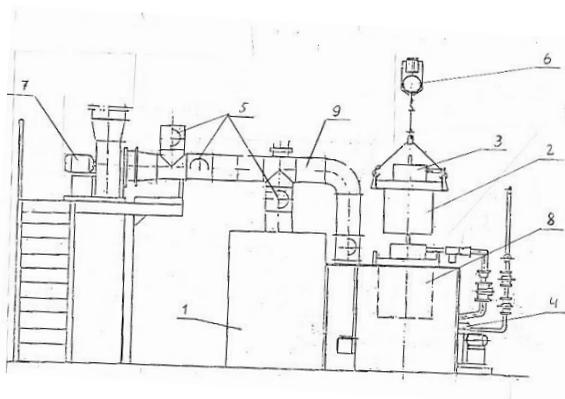


Рисунок 1.2. — Установка сушки и пиролиза отходов кожевенного производства:

- 1 — сушильная камера, 2 — капсула, 3 — крышка капсулы, 4 — горелка,
5 — шибер, 6 — кран, 7 — вентилятор, 8 — топка, 9 — трубопроводы

1.1.3. Анализ газовой фазы, образующейся при утилизации отходов

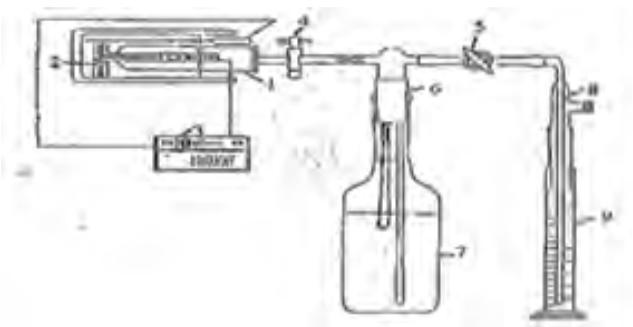


Рисунок 1.3. – Схема прибора-анализатора газов:
1 – реактор, 2 – трубчатый нагреватель, 3 – потенциометр, 4 – кран, 5 – кран,
6 – пробка, 7 – емкость, 8 – пробка, 9 – мерный цилиндр

Количество выделившегося в процессе сушки газа определяли с помощью прибора, изображенного на рисунке 1.3. В реактор 1 помещали лодочку с навеской исследуемого образца.

Реактор помещали в трубчатый нагреватель 2 с термопарой, присоединенной к потенциометру 3. Реактор плотно закрывали пробкой с отводом к крану 4, который в свою очередь присоединяется к короткому отводу пробки 6, длинный отвод соединяется с краном 5. Затем пробку 6 прочно закрепляли в емкости 7, заполненной дистиллированной водой. При этом конец длинного отвода должен находиться не далее 10 мм от дна емкости 7, а короткий не должен быть выше уровня воды. К крану 5 присоединяли длинный отвод пробки 8 мерного цилиндра.

При нагревании в реакторе 1 исследуемого образца выделяющиеся газы вытесняют воду из сосуда 7 в сосуд 9 с учетом того, что пары воды конденсируются в воде сосуда 7 и не приводят к вытеснению воды в сосуд 9. Это дает возможность достаточно надежно определить долю воды в составе газовой фазы. После завершения процесса газовой выделения краны 4 и 5 перекрывают и проводят химический анализ газовой фазы. Состав собранных газов определяли на газовом хроматографе. Содержание хлора определяли по реакции с нитратом серебра. Общее количество газов составило 90% от массы образцов «кека».

Таблица 1.2

Состав газовой фазы

Компонент	Содержание, %
Вода	95,3
Сероводород	0,31
Оксид серы (4+) SO ₂	0,22
Оксиды азота	0,17
Двуоксид углерода	2,0
Оксид углерода	< 0,1
Хлор	следы
Неопределенные примеси	1,9

Таким образом, газы, образующиеся в процессе сушки хромсодержащих отходов, не представляют опасности для окружающей среды.

1.1.4. Брикетирование отходов

Вторая стадия переработки хромсодержащих отходов – получение брикетов. Она включает в себя перемешивание хромсодержащих отходов с восстановителем, жидким стеклом, катализатором отверждения жидкого стекла и брикетирование смеси.

Необходимые компоненты смеси взвешиваются в соответствии с их процентным содержанием в брикете, после чего все взвешенные компоненты загружаются в лабораторные бегуны и перемешиваются в течение 5 мин. Затем в необходимом количестве добавляется жидкое стекло и вся смесь перемешивается в течение 5 мин. Готовую смесь перегружают в емкость, из которой в дальнейшем при помощи специального мерного совка загружается пресс-форма для изготовления брикета.

Части пресс-формы очищаются от остатков смеси и протираются ветошью с минеральным маслом. Затем пресс-форму собирают, соединяя основание и матрицу. В образовавшуюся полость формы при помощи мерного совка засыпается свежеприготовленная порция смеси, после чего в полость формы вставляется пуансон. Готовую к прессованию форму ставят на стол гидравлического пресса и прессуют с усилием до 7 т/см². Усилие прессования контролируется по манометру, расположенному на щите управления гидравлическим

прессом. Спрессованный брикет извлекают из пресс-формы нажатием на пуансон после удаления основания. Извлеченный брикет помещают на поддон, где он сохнет и набирает прочность. Далее цикл изготовления брикета повторяется. Из-за сравнительно небольшой живучести смеси, она должна быть использована в течение 10-15 мин. после приготовления. Методом выборочного контроля проводили проверку качества брикета. Отобранные брикеты проходят контроль на механическую прочность. Определяющим свойством является ударная прочность. Брикет сбрасывали с высоты 1.5 метра на бетонный пол. Если брикет разрушился, то его свойства считаются удовлетворительными при суммарной массе трех наибольших кусков равной или большей 90 % от массы брикета.

1.1.5. Плавка брикетов

Третья стадия – плавка брикетов в силитовой печи. Процесс переработки брикетов плавлением с целью получения заготовки для выплавки высокохромистого чугуна включает в себя развес шихты, плавление, взвешивание слитка и шлака.

Основные материалы, применяемые при плавлении брикетов приведены в таблице 1.3

Таблица 1.3

Применяемые материалы

№ п/п	Наименование материала	Назначение
1	Брикеты, содержащие отходы кожевенного производства	Получение хромсодержащего сплава
2	Стекло	Шлакообразователь
3	Мел	Шлакообразователь
4	Карбюризатор	Восстановитель хрома из оксидов
5	Чугунный бой	Растворитель хрома

Процесс подготовки и плавления начинается с развеса исходных компонентов. Взвешенная шихта укладывается в графитошамотный тигель. Печь нагревается до 1000 °С. В нагретую печь загружается

тигель с шихтой. Осуществляется дальнейший нагрев печи до заданной температуры. При достижении температуры 1400 °С проводится выдержка в течении 30 минут. По окончании процесса плавки извлекают тигель из печи. После охлаждения проводится выбивка слитка и шлака с последующим их взвешивание.

Полученные слиток и шлак проходят контроль на химический состав. Химический состав слитка полученного по оптимальному варианту шихтовки и проведения плавки представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Химический состав слитка

Элемент	Si	Cr	Mn	Fe	C
Количество, %	1,962	34,031	0,899	основа	4,000

Химический состав шлака представлен в таблице 1.5, а фазовый состав – в таблице 1.6.

Таблица 1.5

Химический состав шлака

Элемент	Na	Al	Si	Cr	Ca	Mn	Fe	O
Количество, %	4,553	5,451	30,584	0,649	6,503	0,217	5,000	46,544

Таблица 1.6

Фазовый состав шлака

Элемент	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MnO ₂	FeO
Количество, %	6,057	10,200	68,488	0,948	8,499	0,343	6,666

Полученные результаты свидетельствуют о практически полном восстановлении хрома и его переходе в расплав чугуна. Хромсодержащие слитки можно использовать в качестве компонента шихты при производстве легированных чугунов и стали.

1.2. Производство феррохрома алюминотермическим способом

1.2.1. Общая характеристика способа

Как следует из таблицы 1.1 после сушки и пиролиза полученный полупродукт содержит порядка 70 % Cr. Фактически это оксид хрома с небольшим количеством примесей в виде оксидов железа, кремния и кальция. Выше приведен вариант применения этого полупродукта с целью получения лигатуры (феррохрома), которая может быть использована при производстве хромсодержащих сплавов. Непременным условием получения лигатуры является необходимость брикетирования смеси полупродукта с восстановителем и связующим с последующей плавкой брикетов вместе с чугуном в электрических печах. Технология производства хромсодержащего сплава может быть упрощена, если для восстановления хрома из оксидов использовать алюминотермию. В этом случае смесь полупродукта, порошкового алюминия и оксида железа засыпается в тигель и поджигается. В результате протекания реакции восстановления хрома и железа получается лигатура феррохрома.

Скорость проплавления алюминотермической шихты зависит от условий проведения плавки, в частности она различна при плавке с верхним и нижним запалом. Зависимость скорости проплавления шихты при выплавке металлического хрома от способа плавки и крупности алюминия [1] приведена в таблице 1.7.

Таблица 1.7

Скорости проплавления шихты

Крупность алюминиевого порошка, мм	0,6-0,8	0,4-0,5	0,3-0,4	0,1-0,25	0,05
Скорость проплавления, г/см ² мин.					
Верхний запал	13	20	–	24	35
Нижний запал	9	12	15	–	19

Плавка с верхним запалом характеризуется более высокими скоростями процесса, так как в этом случае в процессе плавки капли образующегося расплава, опускаясь под действием силы тяжести, могут проникать в толщу неплотной шихты и инициировать распространение реакции в нижележащих слоях, что значительно увеличивает поверхность, на которой одновременно протекают восстановительные процессы.

Скорость процесса зависит от степени уплотнения шихты. Брикетирование шихты способствует не только улучшению кинетических условий протекания металлотермических процессов, но и повышению технико-экономических показателей производства металла. Одним из наиболее важных технологических факторов, регулирующих скорость проплавления алюминотермических шихт является количество восстановителя в шихте и его крупность (дисперсность). Для достижения максимального выхода металла крупность восстановителя должна быть близкой к крупности восстанавливаемого оксида, причем выход металла тем больше, чем выше дисперсность компонентов шихты. Однако необходимо учитывать, что переизмельчение шихтовых материалов алюминотермической плавки приводит к повышенному выносу шихтовых материалов и выбросам расплава во время плавки. Поэтому при проведении плавки экономически нецелесообразно измельчать восстанавливаемые оксиды до размера менее 0,3 мм.

Размер алюминиевого порошка следует выбирать с учетом крупности оксидной части шихты, при этом равенство размеров компонентов допустимо в том случае, если оно обеспечивает необходимые условия для нормальной скорости проплавления шихты. Величина зерна восстановителя определяет скорость и полноту осаждения восстанавливаемого металла, а применение мелких фракций алюминиевого порошка может явиться причиной повышенных потерь металла в корольках, остающихся в шлаке.

Влияние добавки флюсов на скорость проплавления алюминотермических шихт определяется их технологической ролью в процессе восстановления. Основной целью введения в состав шихты наиболее распространенной флюсующей добавки (оксида кальция) является получение после окончания восстановительных реакций шлакового расплава с определенными физико-химическими характеристиками с целью наиболее полного разделения металлической и шлаковой фаз.

Плавясь в ходе процесса за счет тепла экзотермических реакций, оксид кальция уменьшает температуру расплава, а, следовательно, и скорость проплавления шихты. Влияние этих двух факторов (улучшение условий формирования слитка металла и ухудшение условий протекания восстановительных реакций) обуславливает наличие оптимального количества СаО в шихте, которое для внепечного процесса, как правило, не превышает 20% от массы восстанавливаемых оксидов.

Иное влияние на скорость проплавления шихты оказывают добавки плавикового шпата. Роль плавикового шпата как активатора алюминотермического восстановления можно объяснить, в первую очередь его способностью растворять глинозем и снижать температуру плавления расплава. Это, во-первых, должно способствовать удалению твердой оксидной пленки с восстановителя и, во-вторых, облегчить растворение глинозема, получаемого в результате реакций, что особенно важно в начальных стадиях восстановления, когда температура реагентов еще не достигла точки ликвидуса образующегося шлака.

В связи с тем, что применение порошка чистого алюминия значительно удорожает шихту, можно использовать порошки силуминов, однако при этом количество тепла, необходимого для успешного проведения процесса восстановления хрома из оксида, может быть недостаточным, в связи с чем потребуются дополнительное введение в шихту оксида железа. В этом случае будет получен не чистый хром, а ферросплав.

По сравнению с легированием чистыми металлами применение для этой цели ферросплавов и лигатур экономически более выгодно, так как стоимость их значительно ниже стоимости чистых металлов. Кроме того, ферросплавы имеют более низкую температуру плавления. Таким образом, применение ферросплавов и лигатур для легирования сплавов имеет по сравнению с применением чистых металлов не только экономические, но и существенные технологические преимущества, в связи с чем они наиболее распространены для легирования как черных, так и цветных сплавов.

Для проведения экспериментов опробовали два вида экспериментальных установок: с подогревом шихты (рисунок 1.4), без подогрева шихты (рисунок 1.5).

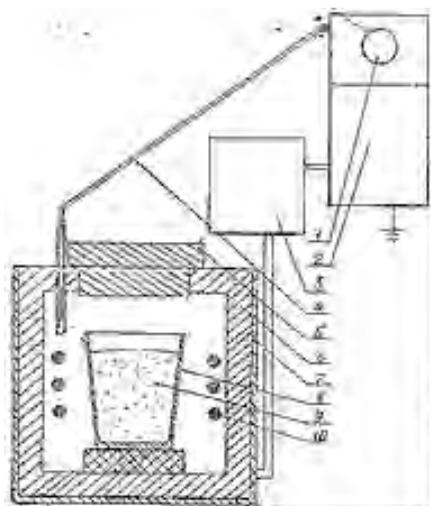


Рисунок 1.4. – Установка подогрева шихты:

- 1 – потенциометр; 2 – электрический шкаф; 3 – трансформатор;
 4 – платинородий–платиновая термопара; 5 – крышка; 6 – футеровка печи;
 7 – кожух печи; 8 – тигель; 9 – шихта; 10 – силитовые нагреватели

Установка для проведения СВС – процесса с подогревом шихты представляет собой лабораторную печь с силитовыми нагревателями 10 (рисунок 1.4), в которую помещается графито-шамотный тигель 8, с шихтой 9. Печь вместе с тиглем нагревается до температуры начала реакции. Контроль температуры в печи производится потенциометром 1 и платина- платинородиевой термопарой 4. Кроме того, для подачи электроэнергии в комплект экспериментальной установки входит электрический шкаф 2 и трансформатор 3. После прохождения реакции тигель достают из печи и, охладив до приемлемой температуры, выбивают. Полученные материалы взвешиваются на аналитических весах, и результаты после проведения химического анализа служат исходными данными для оценки полноты протекания процесса восстановления металлов.

При проведении экспериментов без нагрева шихты предлагается следующая схема работы. Тигель (рисунок 1.5) из нержавеющей стали 1 футеруется двумя слоями огнеупорной обмазки. Слой 2 из смеси песка и жидкого стекла. Следующий слой 3 состоит из доломитовой муки и жидкого стекла (2,0-2,5%). Он наносится на первый

футеровочный слой. После высыхания обоих слоев, в тигель загружается шихта 4, которая поджигается с помощью специальной таблетки 5, составленной из легко воспламеняющихся и создающих большую температуру горения материалов. После прохождения реакции проводится анализ результатов.

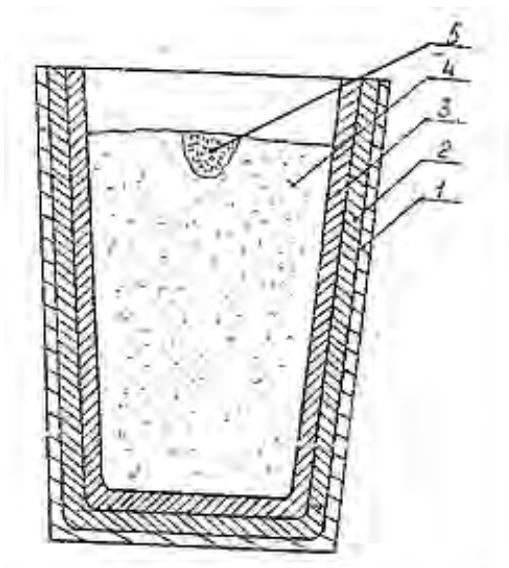


Рисунок 1.5. – Схема установки без подогрева:
1 – тигель; 2 – футеровка (песок-жидкое стекло);
3 – футеровка (доломитовая мука-жидкое стекло);
4 – шихта; 5 – инициирующая таблетка

1.2.2. Оптимизация состава шихты и температурных условий СВС-процесса

Для проведения экспериментов использовали матрицу планирования состоящую из 16 опытов. Для этого выбрали семь управляемых факторов, характеризующих состав исходного материала – процентное содержание алюминия, нитрата натрия, оксида железа (III), оксида хрома (III), фторида кальция, оксида кальция, а также температуру подогрева шихты. Диапазоны варьирования управляемых факторов приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8

Диапазоны варьирования управляемых факторов

Название фактора	Al, %	NaNO ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Cr ₂ O ₃ , %	CaF ₂ , %	CaO, %	T, °C
Верхний уровень, (+1)	30,6	8,0	21,6	47,5	1,85	5,5	350,0
Нижний уровень, (-1)	22,6	4,0	18,0	37,5	0,85	2,5	20,0
Нулевой уровень, (0)	26,6	5,7	19,8	42,5	1,35	4,05	250,0

В связи с низким содержанием оксида хрома в отходах их использование напрямую для проведения алюминотермии не представляется возможным. Поэтому отходы подвергались предварительной подготовке, заключающейся в сушке и пиролизе.

Кроме того, для исключения присутствия влаги составляющие шихты для проведения процесса алюминотермии предварительно подвергались просушиванию. Температуры предварительной сушки компонентов представлены в таблице 1.9.

Подготовленные шихтовые материалы смешивали вручную до однородной консистенции и засыпали в футерованные тигли. Для проведения процесса алюминотермии использовали стальные футерованные тигли, которые футеровали путем набивки по шаблону готовой смесью и помещали в термическую печь для отверждения при температуре 120 °C.

Таблица 1.9

Температура предварительной сушки компонентов шихты

№ п/п	Составляющие шихты	Температура предварительной сушки, °C
1	NaNO ₃	80
2	Al	200
3	Fe ₂ O ₃	500
4	CaF ₂	200
5	CaO	200

Для инициирования процесса применяли запальную смесь, состав которой представлен в таблице 1.10.

Таблица 1.10

Состав запальной смеси

№ п/п	Элементы, составляющие запальную смесь	Содержание, %
1	Мелкодисперсный Al	30
2	NaNO_3	30
3	Fe_2O_3	30
4	KMnO_4	10

В связи с невозможностью замера температуры непосредственно при проведении экспериментов, предложен аналоговый вариант зависимости температуры прогрева тигля от времени его выдержки в печи, предварительно разогретой до 800 °С. Полученные данные представлены на рисунке 1.6.

График использовался для определения времени выдержки тигля в печи до требуемой температуры разогрева шихты.

Подготовленную шихту засыпали в футерованный тигель и уплотняли. В зависимости от требуемой температуры проведения процесса алюминотермии тигель с шихтой помещали в печь на время определенное по зависимости представленной на рисунке 1.6. Разогретый тигель с шихтой извлекали из печи и ставили на стенд для проведения процесса алюминотермии.

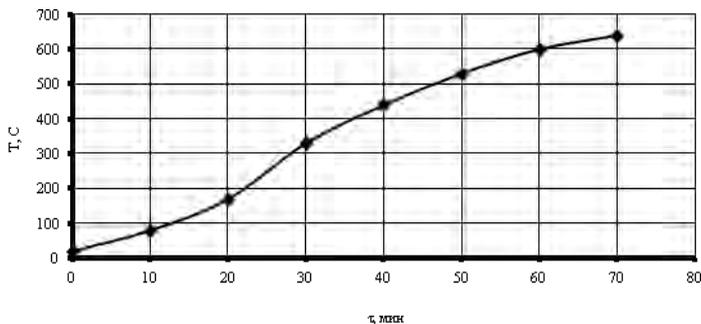


Рисунок 1.6. – Зависимость температуры шихты от времени выдержки тигля в печи

Так как процесс восстановления проходит бурно и возможен всплеск металла, тигель накрывали асбестовым листом. Время протекания процесса – в пределах 2-3 минут.

После проведения эксперимента полученные слитки феррохрома и шлак взвешивали для определения выхода годного и определяли их состав.

Планирование экспериментов и обработку их результатов проводили по известной методике [2].

После проведения математической обработки экспериментальных значений получили коэффициенты регрессии семи управляемых факторов, характеризующих процентное содержание Al, NaNO_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaF_2 , CaO в составе шихты и температуры на массу слитка ($m_{\text{сл}}$) и содержание в нем Cr (таблица 1.11).

Наибольшее отрицательное влияние на содержание Cr в слитке оказывает увеличение Cr_2O_3 в шихте, а наибольшее положительное – предварительный прогрев шихты.

Остальные факторы влияют незначительно. На массу слитка повышенное содержание Cr_2O_3 так же влияет отрицательно, а положительно – температура и содержание Al. Следующими по значимости факторами являются содержание NaNO_3 и CaF_2 .

В то же время нежелательное содержание Al в слитке снижается по мере повышения температуры подогрева шихты.

Таблица 1.11

Результаты расчетов по рототабельному плану

	Управляемые факторы						
	Al, %	NaNO_3 , %	Fe_2O_3 , %	Cr_2O_3 , %	CaF_2 , %	CaO , %	T, °C
Коэффициенты регрессии							
$m_{\text{сл}}$	19,0125	8,825	-1,7375	-15,7375	11,175	0,2625	42,575
Al	1,95625	-0,11875	-0,40625	-0,61875	-0,39375	-0,90625	-1,58125
Cr	-0,61875	-0,48125	-0,61875	-9,53125	-0,05625	0,34375	1,84375

По результатам проведенной серии экспериментов и химического анализа слитков и шлака установлено, что оптимальное соотношение

компонентов и температуры предварительного подогрева шихты соответствует: Al – 22,6 %; NaNO_3 – 4,0 %; Fe_2O_3 – 21,6 %; Cr_2O_3 – 47,5; CaF_2 – 1,65; CaO – 5,5; T – 350 ° C. При этом содержание основных элементов в слитке феррохрома составляет: Cr – 34,2 %; Al – 2,3 %; C – 0,6 %, Fe – остальное.

1.2.3. Технологическая схема переработки накопленных отходов

На полигоне захоронения кожевенных отходов Бобруйского кожевенного комбината в бетонированном бассейне скопилось свыше 20 000 тонн кека. От свежееобразующихся отходов шлифования кож он отличается более высокой концентрацией оксида хрома и наличием посторонних предметов. Повышение концентрации хрома связано с испарением влаги и разложением органики. С целью исключения транспортных расходов переработку отходов целесообразно организовать в непосредственной близости от бассейна. Ориентировочная схема технологического процесса получения феррохрома из отходов приведена на рисунке 1.7.

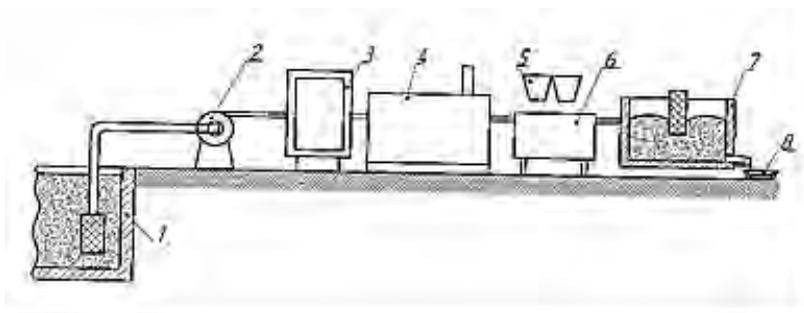


Рисунок 1.7. – Схема переработки накопленных отходов:

- 1 – бассейн с отходами, 2 – шламовый насос,
- 3 – сушило, 4 – установка пиролиза отходов,
- 5 – бункера с сыпучими материалами, 6 – смеситель,
- 7 – электрическая печь для выплавки феррохрома, 8 – изложницы

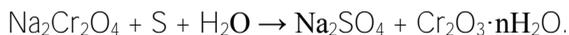
Из бассейна 1 кек шламовым насосом 2 или ковшовым элеватором подается на сушилку 3 и пиролиз 4. В смесителе 6 прошедший пиролиз

кек смешивается с флюсующими добавками, чугунной стружкой и карбюризатором, подаваемыми из бункеров 5, после чего смесь поступает в электрическую печь 7 для выплавки феррохрома, который разливается по изложницам 8.

1.2.4. Технология получения пигмента

Известно, что оксид хрома (Cr_2O_3) широко используется в качестве пигмента при производстве красок. В лаборатории БНТУ разработан вариант переработки отходов шлифования кож с целью получения пигмента. В соответствии со схемой процесса (рисунки 1.8) жидкие отходы в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{SO}_4$ в смесителе 1 смешиваются с содой (Na_2CO_3) и подаются на пресс-фильтр 2 и далее в печь 4 для сушки и выжигания органики. На схеме не приведена система улавливания и нейтрализации отходящих из печи газов. Полученный после прокаливания в печи 4 полупродукт имеет темно-зеленый цвет и без дальнейшего осветления не может быть использован в качестве пигмента. Опробованы два варианта осветления, которые сводились к попытке максимально удалить примеси. В соответствии со схемой осветления, обозначенной буквой А, полупродукт, полученный после прокаливания, обрабатывается слабым раствором соляной кислоты 5 и промывается водой. В результате в приемник 6 удаляются растворимые хлористые соли, а полупродукт после сушки 7 и, если необходимо, размол 8 поступает в приемник 9. Такая обработка дает заметное осветление пигмента, но ее недостаток заключается в частичном уносе хрома при обработке соляной кислотой.

Вариант Б предполагает смешивание Cr_2O_3 со щелочью (NaOH) 10 и при температуре 950°C спекание в печи 11. При этом в соответствии с реакцией: $\text{NaOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ образуется растворимый в воде продукт. На поз. 12 его растворяют в воде и в автоклаве 13 в смеси с серой выдерживают в течение 30 минут при температуре 160°C . В автоклаве протекает реакция:



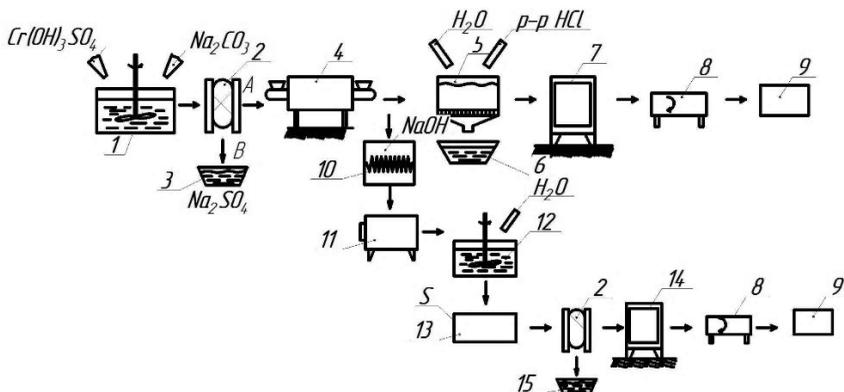


Рисунок 1.8. – Схема получения пигмента

- 1 – смеситель, 2 – пресс-фильтр, 3 – приемник жидкости,
 4 – печь для прокалики, 5 – ёмкость для обработки кислотой,
 6 – приемник раствора соли, 7 – сушило, 8 – мельница,
 9 – ёмкость с пигментом, 10 – смеситель, 11 – печь, 12 – мешалка,
 13 – автоклав, 14 – сушило, 15 – ёмкость для раствора

После отжима на фильтрпрессе 2, сушки 14 и, если необходимо, размола получается осветленный пигмент. Следует отметить, что даже после осветления пигмент имеет темно-зеленый цвет. Краска на его основе имеет хорошую укрывистость, легко наноситься на любые поверхности и может быть использована в качестве грунтовки. Обе схемы в качестве побочного продукта (или отхода) дают раствор солей (поз. 6 и 15).

1.3. Технология использования отходов электроэрозионной обработки высокохромистого чугуна (ВХЧ)

В Республике Беларусь отливки из высокохромистого чугуна в основном производятся на двух заводах: Бобруйском машиностроительном – 640 тонн в год и Солигорском заводе УПП «Универсал-Лит» – 200 тонн в год. Все литье Бобруйского машиностроительного завода обрабатывается электроэрозионным способом, а затем проходит механическую обработку (2/3 припуска снимается электроэрозионным способом, 1/3 механическим). Большая часть литья Солигор-

ского завода «Универсал-Лит» обрабатывается лезвийным инструментом. В среднем с припуском уходит до 12 % ВХЧ, т.е. на Бобруйском машиностроительном заводе ежегодно образуется 70 т отходов электроэрозионной обработки и стружки после механической обработки. При этом отходы электроэрозионной обработки шли в отвал, а стружка смешивается со стружкой серого чугуна и поступает на предприятия вторчермета, в результате чего легирующие элементы безвозвратно теряются

Продукты электроэрозионной обработки представляют собой металлические шарики диаметром 2,5 – 0,1мм, загрязненные песком, маслом и оксидами. Содержание влаги в них составляет 15-20 %.

Только ОАО «Бобруйский машиностроительный завод» закупает за пределами Республики Беларусь более 300 тонн феррохрома в год, а также никель и ферромарганец. Разработка технологии переработки отходов, образованных после механической и электроэрозионной обработки отливок из ВХЧ позволяет на 10-12% уменьшить закупки феррохрома, ферромарганца и никеля, что способствует снижению себестоимости литья, а также предотвращению попадания отходов в окружающую среду.

1.3.1. Устройство и принцип работы электроэрозионного станка

Электроэрозионная обработка основана на тепловом действии электрических разрядов, возбуждаемых между электродом- инструментом и обрабатываемой заготовкой [3].

Энергия электрического тока преобразуется в зоне обработки в тепловую, определяющую объем и характер удаления «стружки» – в жидком или парообразном состоянии.

Электроэрозионным методом обрабатывают обычно трудно обрабатываемые традиционными методами материалы и детали сложной формы. Электроэрозионный станок (рисунок 1.9) состоит из следующих элементов: собственно станка 1 с рабочей ванной 2, в которой находится стол 3 для установки обрабатываемой детали 4; регулятора подачи инструмента 5; источника питания 6 – генератор импульсов (ГИ); системы снабжения 7 рабочей жидкостью, состоящей из насосов, фильтров, бака и т.п.; электрода- инструмента 8.

Система охлаждения служит для регулирования расхода и очистки рабочей жидкости, подаваемой непосредственно в межэлектродный промежуток (рабочую зону) и ванну станка с целью охлаждения и облегчения удаления продуктов процесса.

Система снабжения рабочей жидкостью представляет собой набор устройств, позволяющих быстро наполнять и сливать рабочую жидкость в ванне станка, поддерживать соответствующий уровень жидкости в ванне во время обработки и ее температуру, проводить очистку от продуктов эрозии (фильтровать), осуществлять прокачку рабочей жидкости через межэлектродный зазор.

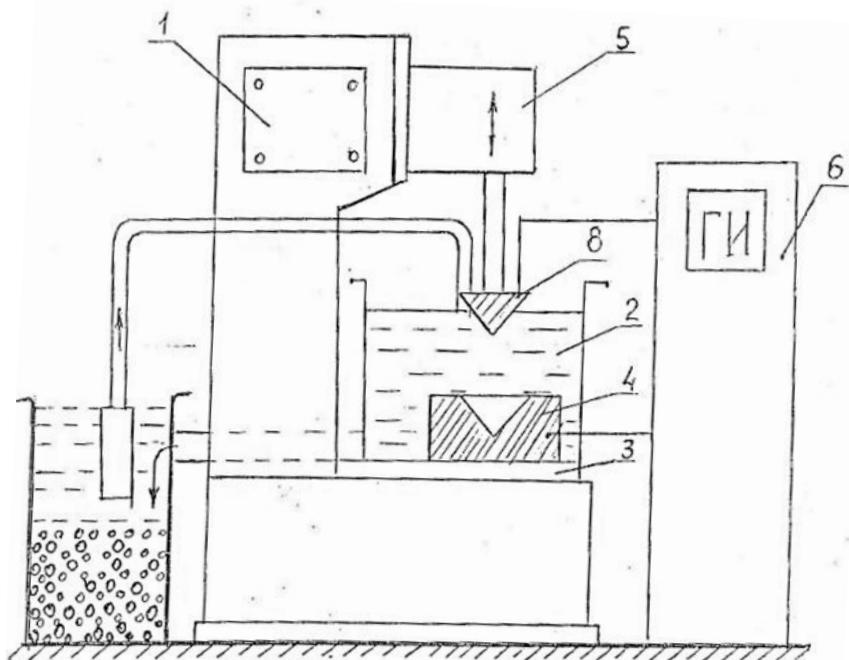


Рисунок 1.9. – Схема электроэрозионного станка:
1 – станок, 2 – рабочая ванна, 3 – стол, 4 – электрод-изделие,
5 – регулятор подачи, 6 – генератор, 7 – система снабжения,
8 – электрод-инструмент

1.3.2. Фракционный и гранулометрический состав отходов после электроэрозионной обработки отливок из ИЧХ

С целью определения гранулометрического состава использовали стандартную методику по ГОСТ 23409.12-78 и ГОСТ 23409.26-78 «Пески формовочные, смеси формовочные и стержневые, методы испытаний». Навеску для проведения испытаний брали из сливных емкостей. Затем взятую навеску высыпали на противень и сушили при температуре 220⁰С в течение 3 часов. После сушки взвешивали высушенную смесь и определяли исходное содержание влаги в отходах. Результаты испытаний представлены в таблице 1.12.

Таблица 1.12

Результаты испытаний

m навески, г	m после сушки, г	Δm потеря массы, г	Содержание влаги, %
2300	1927	373	16

Таким образом, содержание влаги в отходах составляет порядка 16 %. Следует отметить, что в процессе сушки при 220⁰С выделение дыма вследствие испарения масла не наблюдали.

В таблице 1.13 представлены результаты исследования на гранулометрический состав. Навеска сухой смеси составляла 1927 грамм.

Из таблицы 1.13 видно, что основной процент (72 %) составляет металлическая фракция, состоящая из шариков диаметром от 0,2 мм до 2,5 мм и выше. Смесь фракций размером ниже 0,2 мм (~28 %) не целесообразно использовать для брикетирования т.к. она состоит в основном из песка и оксидов и очень мелких металлических частиц. Эту смесь предполагается пропускать через магнитный сепаратор, после чего песок и оксиды отправлять в отвал, а мелкую металлическую фракцию использовать для нанесения плазмой износостойких покрытий.

Для определения содержания индустриального масла в отходах электроэрозионной обработки высокохромистого чугуна предварительно высушенную при t =100 °С навеску массой

186,26 г залили растворителем «Нефрас» марки С2-80/120, объемом равным 200 см³. Образец находился в растворителе при комнатной температуре в течение 6 часов при периодическом перемешивании.

Таблица 1.13

Результаты исследования на гранулометрический состав

Номер сетки	Размер сторон ячейки сетки в свету, мм	Остаток на сетке, г	Остаток на сетке, %
2,5	2,5	180	3,2
1,6	1,6-1	260	7,4
0,63	0,63	825	36
0,4	0,4	377	13,4
0,315	0,315	205	4,5
0,2	0,2	265	7,6
0,16	0,16	172	2,8
0,1	0,1	227	5,6
0,063	0,063	227	5,6
0,05	0,05	192	3,8
тазик	--	295	9,2

После декантации верхнего слоя растворителя образец отфильтровали, промыли и просушили. Масса высушенного образца составила 185,53 г.

Содержание индустриального масла в образце определяется по формуле

$$\varpi = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса образца до обработки растворителем, г;

m_2 – масса образца после обработки растворителем, г;

ϖ – содержание индустриального масла в образце, %.

Следовательно:

$$\varpi = \frac{186,26 - 185,53}{186,26} \cdot 100\% = 0,39\%$$

Результаты исследований показали, что 72 % составляет фракция, состоящая из шариков $d = 0,2$ мм и выше, 28 % – фракция $d < 0,2$ мм, 0,5 % – содержание масла. Такое содержание масла при переплавке не будет давать обильного газовыделения.

1.3.3. Изготовление и плавка брикетов

С целью уменьшения угара при плавке отходов электроэрозионной обработки целесообразно изготовить из них брикеты.

В работах [4,5] предложено использовать для брикетирования связующие материалы. Так инженеры В.И.Зингер и Н.И.Рябинов предложили брикетирование стружки с применением глины, мела, древесного угля и воды. Смесь для брикетирования имеет следующий состав: на 100 весовых частей стружки, 4 весовые части глины, 8 – мела, 1- древесного угля и 10 – воды. [4]. Удельный вес такого брикета составил $2,2$ кг/дм³.

Профессор Е.П.Бабиц предлагает для брикетирования в качестве связующего материала портландцемент или его смесь со свежегашеной известью-пушонкой [6]: на 5 весовых частей стружки берется 1 весовая часть цемента и 1,0 – 1,5 весовых частей воды. Средний удельный вес брикета равняется $2,8$ кг/дм³. Позднее Е.П.Бабиц заменил цемент камнеугольным пеком и алебастром.

Н.А.Ярхо разработал способ изготовления брикетов из смеси стружки и жидкого стекла. Брикеты получали смешиванием стружки с жидким стеклом и последующим прессованием вручную и сушкой при температуре 180-200 °С в течение 2-3 часов. Удельный вес их составляет $2,5$ кг/дм³.

Общий угар брикетов, изготовленных по методу В.И. Зингера и Н.И. Рябинова, составил 55 %, при угаре углерода 33 %, кремния 93 %, марганца 92 %. Содержание оксидов железа в ваграночном шлаке составило 40-50 %. Металл, выплавленный с применением этих брикетов, имел пониженную жидкотекучесть [5].

Высокий угар и понижение жидкотекучести металла можно объяснить тем, что при изготовлении брикетов вводили 10 % воды. Это привело к окислению стружки и образованию большого количества оксидов железа в брикетах еще до их употребления.

Общий угар брикетов, изготовленных по способу Е.П. Бабица составляет 17 %, при этом угар углерода – 32 % и кремния 82 %.

Снижение угара у этих брикетов, по сравнению с брикетами В.И.Зингера и Н.И.Рябинова, можно объяснить тем, что связующий раствор проникает в металлическую стружку и покрывает всю ее поверхность. Химические процессы, происходящие при отвердевании цементного раствора, способствуют предотвращению окисления стружки во время плавки.

Лучшие результаты по общему угару получены при переплавке брикетов, изготовленных по способу Н.А.Ярхо. Общий угар составляет 11 %, угар углерода 29 %, кремния 67 %, марганца 75 %. По мнению авторов [5], применение таких брикетов не ухудшает литейных свойств чугуна. Металл на желобе вагранки имеет температуру на 20 – 30 °С выше, механические свойства отливок улучшились на 30 – 40 %.

Из литературного обзора следует, что наилучшими свойствами по всем параметрам обладают брикеты, изготовленные по способу, предложенному Н.А.Ярхо. Поэтому нами был взят за основу брикетирования электроэрозионных отходов данный способ. Он является наиболее приемлемым для условий Бобруйского машиностроительного завода, не требует дорогостоящего оборудования и может быть применен на имеющемся на заводе оборудовании и материалах, а также по технологическим параметрам легко вписаться в принятую на БМСЗ технологию производства отливок.

Для формообразования брикетов изготовлена технологическая оснастка, по которой брикеты изготавливали вручную с помощью пневмотрамбовки.

Согласно принятой технологии для изготовления брикетов применяются следующие материалы: отходы после электроэрозионной обработки (высушенные и отгалтованные), стружка после механической обработки ИЧХ28Н2, стекло натриево-жидкое для литейного производства. Для получения брикетов брали 50 весовых частей отходов и 50 весовых частей стружки и все перемешивали в течение 5 мин. Далее в смеситель заливали 6-8 весовых частей жидкого стекла и снова перемешивали в течение 5 мин. Брикеты формовали с помощью пневмотрамбовки в оснастке для получения брикетов. После срезания излишков смеси очистным скребком брикеты выкладывали на сушильную плиту и подавали в печь. Время сушки 3-4 часа. Температура сушки 110 °С. Готовые брикеты транспортировали в цех для переплавки.

Размер брикетов определяется размером формы для брикетирования и составляет $D_f = 155\text{мм}$; $H = 70\text{мм}$. Набивка формы пневмотрамбовкой обеспечивает плотность брикета до $4,9\dots 5,3\text{ г/см}^3$, что удовлетворяет требованиям ГОСТа.

Испытания прочности брикетов на сжатие в сухом состоянии осуществляли по методике, описанной в ГОСТ 23409.7-78. Для ее определения использовали стандартный образец размером $D=50\text{мм}$; $H=50\text{мм}$. Металлическую неразъемную гильзу заполняли смесью, состоящей из 61 % чугуновой стружки, 30 % отходов электроэрозионной обработки и 9 % жидкого стекла. Смесью уплотняли с помощью лабораторного копра трехкратным ударом груза. После сушки образца в электропечи при $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ испытывали его на лабораторной установке Р20. Предел прочности на сжатие по результатам испытания 3-х образцов в сухом состоянии составил $25,4\text{ кгс/см}^2$.

Плавки, проведенные в литейном цехе Бобруйского машиностроительного завода, показали, что использование в составе шихты 10 – 11 % брикетов не увеличивает продолжительность рабочего цикла и обеспечивает получение высокохромистого чугуна требуемого состава и свойств.

2. ПЕРЕРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

2.1. Состав катализаторов

В республике Беларусь на ПО «Азот», «Нафтане» и Мозырьском НПЗ используется большое количество катализаторов с различным содержанием никеля. В качестве примера в таблице 2.1 приведены наиболее часто используемые никельсодержащие катализаторы.

Таблица 2.1

Никельсодержащие катализаторы

№ п/п	Марка катализатора	Содержание, %				
		NiO	MoO ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	НКХ	61	–	27	12	–
2	НКХ с разбавителем	50	–	20	30	–
3	НКМ-1	41	–	15	44,0	–
4	ГИАП-16	28	–	–	60,0	–
5	ГО-117	5,5	21	–	63,5	–
6	ГО-30	4,5	18	–	77,5	–
7	Ni на кизельгуре	40	–	–	–	60
8	URL-205	2,2	6,0	–	91	–

Анализ приведенных в таблице 2.1 составов отработанных катализаторов показывает, что в первом приближении их можно разбить на три группы: первая группа – катализаторы с высоким содержанием никеля (>40 %NiO); вторая группа – со средним содержанием никеля (20-30 % NiO) и третья группа – с низким содержанием никеля (5-15 % NiO).

При столь широком разбросе содержания никеля в различных марках катализаторов не может быть единой технологии их переработки и использования. Основой большинства катализаторов является γ -Al₂O₃, у которого температура плавления свыше 2000 °С, в связи с чем прямое использование с целью легирования железоуглеродистых сплавов возможно только в случае высокого содержания никеля

в катализаторе. По мере роста количества Al_2O_3 в составе катализатора увеличивается вязкость шлака, для снижения которой надо вводить в шлак SiO_2 , CaO и CaF_2 . Результатом этого является рост количества шлака, увеличение расхода электроэнергии и снижение производительности плавильных агрегатов.

2.2. Анализ существующих процессов извлечения металлов

Так как отработанные никельсодержащие катализаторы являются многокомпонентными системами, гидрометаллургические схемы их переработки многостадийны и различаются по виду растворителя на стадии выщелачивания.

Характерным примером выщелачивания никеля может служить способ обработки отработанного катализатора серной кислотой, в которую добавляется горячая вода для увеличения растворимости компонентов, с последующей экстракцией ценных металлов [7].

Кроме того, никель извлекают из отработанного катализатора прямым выщелачиванием серной кислотой в присутствии небольшого количества пересульфата для получения содержащего сульфат никеля раствора и оксида алюминия в твёрдом остатке. К полученному раствору добавляют известь для осаждения железа и других примесей, а затем осуществляют кристаллизацию сульфата никеля или осаждение гидроксида никеля [8].

Наряду с серной кислотой в качестве растворителя при переработке отработанных катализаторов может быть использована азотная кислота. В результате выщелачивания образуется смешанный раствор нитрата никеля и алюминия, который подвергают частичному выпариванию и охлаждению с последовательным выделением моногидрата нитрата алюминия и гексагидрата нитрата никеля. После прокалки получают основные нитраты никеля и алюминия [9].

При переработке двух и более компонентных отработанных катализаторов (никель, ванадий и молибден) осуществляют их поэтапное выщелачивание с образованием никель-молибден содержащего раствора и ванадиевого осадка. На следующей стадии из полученного раствора поочередно извлекается молибден и никель [10].

Аналогично осуществляется процесс извлечения ценных металлов из отработанного катализатора, содержащего никель, молибден,

ванадий и кобальт. Способ осуществляется прокалкой отработанного катализатора в щелочной среде, выщелачиванием части компонентов горячей водой с последующим выщелачиванием в кислой среде твёрдых продуктов, содержащих основную часть кобальта и никеля. Затем постадийно проводят окончательную экстракцию металлов из растворов [11].

Известен способ переработки отработанных катализаторов на алюминиевом носителе, содержащих никель, ванадий и молибден, включающий стадии: обжиг в смеси с содой; выщелачивание молибдена и ванадия водой; выщелачивание остатков азотной кислотой; магнитную сепарацию и восстановление концентрата, состоящего из магнитных никель-алюминиевых азотных соединений [12].

Процесс выщелачивания, применяемый для никельсодержащих отработанных катализаторов, может быть направлен на растворение сопутствующих металлов с концентрированием никеля в твёрдом остатке. Для этого, в качестве растворителя, используют щёлочь, а переведенные в раствор металлы (ванадий или молибден) осаждают серной или азотной кислотой [13].

Выщелачивание многокомпонентных отработанных катализаторов зависит от аппаратного обеспечения перерабатывающего предприятия и может вестись с использованием как кислоты при $\text{pH} \leq 5$, так и щёлочи при $\text{pH} \geq 10$ с переводом никеля в раствор и его экстракцией или получением твёрдого концентрата соответственно [14].

На основании анализа существующих методов извлечения и использования твердых металлосодержащих отходов предложен реагентный способ переработки отработанных катализаторов с целью извлечения никеля. Получение никеля из отработанных каталитических комплексов протекает в две стадии. На первой – производят выщелачивание никеля из катализатора раствором соляной кислоты с концентрацией 20 – 30 % (масс.). На второй, полученную соль обрабатывают 30 % раствором формиата натрия, с последующим разложением формиата никеля. Степень извлечения никеля составляет 94 % [15]. В странах, имеющих металлургическую промышленность, широко используются способы пирометаллургического извлечения никеля из отработанных катализаторов.

Пирометаллургический метод переработки никельсодержащих отработанных катализаторов может применяться как заключительная стадия после выщелачивания и как самостоятельный процесс.

Известен способ получения никельсодержащего концентрата из отработанного катализатора на тугоплавкой основе (Al_2O_3) с низким содержанием никеля, который подвергают размолу и смешивают с гидроксидом натрия в соотношении 1:1. После прокалки при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов смесь охлаждают и смешивают с водой в соотношении 1:3. Полученную смесь обрабатывают в автоклаве при давлении 2 атмосферы и температуре $115\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. После фильтрации, промывки и сушки получают никелевый концентрат за счет перехода большей части оксида алюминия в раствор в виде алюмината натрия [16].

Никелевый концентрат можно использовать в качестве сырья для производства никелевой лигатуры, применяемой при выплавке специальных железоуглеродистых сплавов [17].

Разработан способ производства ферроникеля, включающий: кислотное выщелачивание; осаждение гидроксидов никеля и железа в щелочной среде с последующей восстановительной плавкой на ферроникель [18].

Кроме того, описан способ извлечения никеля, молибдена и кобальта и их смеси из отработанных или регенерированных катализаторов на основе оксида алюминия в электродуговой печи, содержащей расплав чугуна, покрытый жидким шлаком. Отработанные или регенерированные катализаторы добавляют в расплав, находящийся в электродуговой печи, затем вводят дозируемую известь для получения шлака с соотношением CaO к Al_2O_3 между 0,7 и 1,3. Далее перемешивают расплав подачей газа для предотвращения образования корок и ведут плавку катализаторов в печи с получением жидкого ферросплава [19].

Для многокомпонентных отработанных катализаторов применяют также восстановительную плавку коксом и ферросилицием под основным шлаком. При этом получают ферроникель, а 99 % фосфора и 98 % ванадия переходят в шлак [20].

Предложена технология выплавки сплавов ферроникеля из отработанных никельсодержащих катализаторов. Процесс плавки прово-

дился в плазменной печи с кислой и основной футеровкой. В качестве шихтовых материалов использовали отходы СтЗ и отработанные никельсодержащие катализаторы, известь, плавиковый шпат и электродный бой. В начале каждой плавки в печи наводили жидкую ванну расплавлением шихтовой заготовки СтЗ, после чего загружали катализаторы, флюс и электродный бой в расчетных пропорциях. В результате плавки происходило достаточно высокое извлечение никеля в железоуглеродистый расплав из отработанных катализаторов, но при этом наблюдался повышенный расход извести. Это необходимо для переплава катализаторов с высоким содержанием оксида алюминия с целью получения жидкоподвижного шлака при общепринятых температурах сталеплавильных процессов. Кроме того, происходит унос порошкообразной извести из печи в результате электродинамического воздействия дуги на металл в момент подачи на поверхность жидкой ванны [21].

Загрязнённые тяжёлыми нефтепродуктами отработанные комплексные катализаторы подвергаются промывке легкими нефтепродуктами, затем они брикетируются и плавятся в индукционной печи на никель-молибденовый ферросплав, а ванадий, содержащийся в шлаке, восстанавливается ферросилицием и/или алюминием с образованием ванадиевого концентрата [22].

Из приведенного выше обзора методов переработки никельсодержащих материалов можно сделать вывод, что для катализаторов с высоким содержанием никеля можно предложить два варианта использования. В соответствии с первым вариантом катализатор прокаливается с целью удаления влаги и летучих примесей, после чего размальывается, смешивается с восстановителем (углем или ферросилицием) и связующим (жидким стеклом), брикетируется и после сушки добавляется в шихту в качестве легирующей добавки.

Второй вариант предусматривает смешивание после прокалики и размола с порошковым алюминием и оксидом железа. После проведения СВС-процесса получается ферроникель. Последний может быть получен в результате плавки в электродуговой печи смеси катализатора с чугуном и восстановителем.

2.3. Разработка способа подготовки и ввода в расплав отработанных катализаторов

Для легирования чугунов никелем и хромом рекомендуется применять катализаторы, содержащие $\text{NiO} > 50\%$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 27\%$, так как по мере снижения Ni и Cr в отработанных катализаторах снижается эффективность усвоения в расплаве чугуна, а количество шлака и флюсующих добавок возрастает, что неизбежно приведет к снижению производительности электродуговой печи, увеличению времени плавки и расходу энергии. Поэтому при разработке технологии подготовки и ввода отработанных катализаторов в расплав будем ориентироваться на катализаторы, содержащие $\text{NiO} > 50\%$.

Для определения возможности использования никель-хромового катализатора с отношением $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 71/27$ в качестве легирующей добавки взамен Ni (ферроникеля) первоначально провели серию экспериментов по определению наиболее рационального метода его ввода. Следует отметить, что перед употреблением катализатора в качестве добавки его просушивали при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$, вводили добавку катализатора в натуральном виде вместе с шихтой под завалку, в виде размолотого порошка, в брикете, а также на зеркало расплава. Брикет изготавливали путем смешивания порошка катализатора, стружки серого чугуна и жидкого стекла в количестве 45, 45 и 10 %, соответственно, и прессования смеси. В качестве основы использовали готовый сплав высокохромистого чугуна одного и того же химического состава (% по массе): 3,34C; 18,5 Cr; 0,88 Mn; 0,66 Si; 0,49 Mo; 0,57 Ni; 0,23V; 0,85W; 0,2Cu, остальное Fe. Расплав получали путем плавления металлозавалки в тигле ТГЗ в лабораторной силитовой печи. Контроль температуры рабочего пространства печи осуществляли с помощью платинородий–платиновая термопары. После расплавления шихты расплав тщательно перемешивали, так как на дне тигля оставался неусвоенным катализатор. После перемешивания расплав выдерживали в течение 20 минут, и разливали в графитовые изложницы. Разливку осуществляли при температуре $1450 - 1460\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.2, из которой следует, что небольшие добавки катализатора усваиваются в расплаве высокохромистого чугуна достаточно хорошо независимо от того введены они под завалку в виде порошка или в натуральном виде.

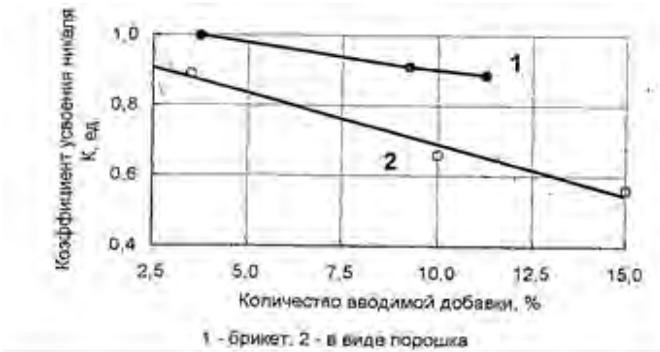


Рисунок 2.1. – Влияние величины добавки катализатора на коэффициент усвоения никеля

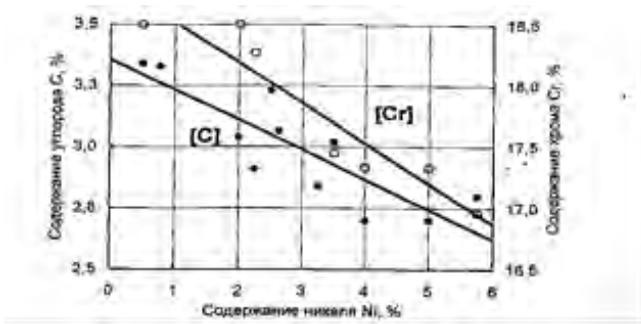


Рисунок 2.2. – Изменение химического состава чугуна по мере увеличения содержания никеля

Наилучший эффект достигается при вводе катализатора в виде брикета. Низкий коэффициент усвоения никеля при вводе катализатора на зеркало расплава обусловлен временным фактором и несовершенством технологии. Насыщение расплава никелем через шлаковую фазу в данной работе не исследовалось. Экспериментальные зависимости коэффициента усвоения Ni от величины добавки катализатора и метода его ввода представлены на рисунке 2.1. С увеличением добавки коэффициент усвоения никеля снижается. Ввод катализатора в виде брикета является более предпочтительным. Наличие дополнительного количества восстановителя (углерода, находящегося в стружке) способствует более полному

восстановлению никеля из его оксида. Изменение химического состава чугуна по мере увеличения количества вводимого катализатора представлено на рисунке 2.2. С увеличением содержания никеля в составе высокохромистого чугуна снижается количество углерода и хрома. Невысокое содержание Cr_2O_3 в составе катализатора (27 %) и большой разброс данных химического анализа экспериментальных образцов не позволяет судить о наличии факта восстановления хрома.

Поэтому представляет интерес использования отработанного никель-хромового катализатора в качестве легирующей добавки для серых чугунов, где содержание хрома в химическом составе не лимитируется, или для высокохромистого чугуна, в котором хром является основным легирующим элементом.

Таблица 2.2

Методы ввода никель-хромового катализатора

№ п/п	Метод ввода добавки никель-хромового катализатора	Количество добавки, %	Содержание никеля (Ni), %	Коэффициент усвоения (K)
1	Исходный сплав	–	0,57	–
2	Под завалку в натуральном виде	3,5	2,3	0,89
3	На зеркало в натуральном виде.		1,01	0,41
4	Под завалку в виде порошка		2,37	0,86
5	В брикете	2,7	2,09	0,99

2.4. Исследование кинетики растворения брикетов

Для определения кинетики растворения брикетов из отработанного никель-хромового катализатора в расплаве высокохромистого чугуна проведена серия лабораторных плавок. В качестве показателя скорости растворения брикета бралась степень усвоения Ni расплавом.

Брикеты изготавливали путем смешивания порошка катализатора, стружки серого чугуна и жидкого стекла в количестве 45,45

и 10 %, соответственно, и последующего прессования смеси. Вес одного брикета составил 120 г. При содержании 60 % оксида никеля в никель-хромовом катализаторе в брикете его содержание составляет, примерно, 32 г или 25 г никеля.

Растворение брикета проводили в расплаве высокохромистого чугуна одного и того же химического состава (% по массе): 3,34 С; 18,5 Сr; 0,88 Мп; 0,66 Si; 0,49 Мо; 0,5 Ni; 0,23V; 0,85W; 0,2 Cu; остальное Fe.

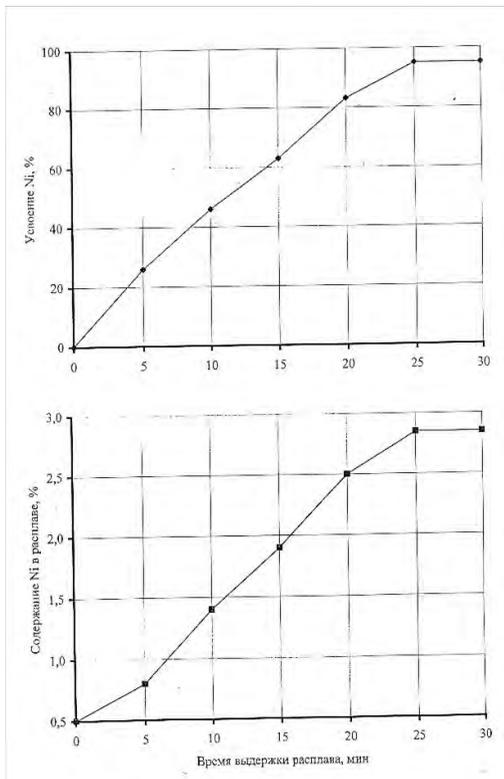
Для имитации условий выплавки в дуговой печи под горячим шлаком плавку проводили в печах сопротивления с силитовыми нагревателями. Масса одной плавки составляла 1 кг, ее проводили в графитовых тиглях ТГ-3. Технология эксперимента включала: загрузку тигля с навеской сплава в разогретую до 1450 °С печь, расплавление и выдержку расплава в течение 10 мин, введение в него брикета и выдержку в течение определенного времени. В конце каждой плавки расплав интенсивно перемешивали. Полученные расплавы с интервалом 5 мин. сливали в изложницу. Затем проводили анализ состава сплавов спектральным методом.

На рисунке 2.3 представлены экспериментальные результаты по кинетике растворения брикета. Установлено, что растворение брикета имеет прямо-пропорциональную зависимость от времени выдержки его в расплаве. Полное растворение брикета в расплаве произошло через 25 мин. Максимальное содержание Ni в расплаве достигается при полном расплавлении брикета, и степень усвоения никеля из брикета при этом составляет 95 %.

Расчет коэффициента усвоения хрома в расплаве высокохромистого чугуна не представляется возможным, т.к. в его состав входит хром в пределах 25 – 30 %.

Хром, вносимый 10 процентами брикетов, соизмерим с погрешностью на химический состав по хрому.

Легирующую добавку (2 кг) в виде брикетов загружали в печь под металозавалку. Химический состав полученного сплава представлен в таблице 2.3. Как видно из результатов эксперимента, наряду с восстановлением никеля из катализатора, происходит и переход хрома в расплав. По данным расчета коэффициента усвоения никеля как в сером чугуне, так и в высокохромистом чугуне составляет 0,95 – 0,99, а для хрома – 0,68.



а

б

Рисунок 2.3. – Влияние времени выдержки расплава на степень усвоения (а) и содержание никеля в расплаве (б)

Таблица 2.3

Химический состав исследуемых сплавов

№ п/п	Наименование	Содержание элементов, %						
		C	Si	Ni	Mn	Cr	Ti	Cu
1	Исходный серый чугун (СЧ-18)	2,2	2,78	0,08	0,84	0,28	0,02	0,2
2	Чугун с добавкой катализатора	2,0	2,44	1,79	0,58	0,78	0,01	0,2

Таким образом, проведенные лабораторные испытания по определению кинетики растворения брикетов из отработанного никель-хромового катализатора в расплаве высокохромистого чугуна показали, что степень растворения брикета имеет прямо-пропорциональную зависимость от времени выдержки его в расплаве. Максимальное содержание Ni в расплаве достигается при полном расплавлении брикета, и степень усвоения никеля из брикета в высокохромистом чугуне составляет 95 %, а хрома 68–70%.

2.5. Выбор связующей композиции для брикетов

Связующая композиция состоит из самого связующего, отвердителя или катализатора отверждения, а также может включать специальные модифицирующие добавки для достижения определенных служебных характеристик самого связующего.

Связующее является основой композиции, образуя при затверждении мосты между частицами компонентов, составляющих брикет и должно обладать как высокой собственной прочностью (когезионной), так и адгезией к компонентам.

Отвердитель или катализатор – компонент, который вызывает отверждение связующего, но сам при этом не обладает связующими свойствами. Отвердитель вступает в прямое (углекислый газ в CO_2 -процессе) или косвенное (путем разложения, например, при гидролизе сложных эфиров в смесях с жидким стеклом) химическое взаимодействие со связующим материалом. Катализатор обеспечивает отверждение связующего в результате изменения pH среды.

Связующие по исходной химической природе делятся на органические и неорганические, в том числе водорастворимые и неводорастворимые.

Органические и неорганические связующие принципиально отличаются своим поведением при нагреве. Органические связующие разлагаются в интервале температур свыше 300 °С с выделением газовой фазы (CO, CO_2 , углеводороды, мономеры и пр.) и образованием твердого коксового остатка. Неорганические связующие могут претерпевать при нагреве (после испарения воды, в основном заканчивающегося при 300 °С) различные химические изменения, как правило, не сопровождающиеся газификацией и завершающиеся переходом в устойчивую форму оксида или соли.

Отмеченные особенности поведения органических и неорганических связующих при нагреве обуславливают некоторые различия в их технологических свойствах. Неорганические связующие более термостойки, менее газотворны и более благоприятны в санитарно-гигиеническом отношении.

Важнейшее преимущество органических связующих заключается в их способности отверждаться с образованием прочных структур. В результате этого расход лучших органических связующих составляет 0,8 – 1,2 мас.ч. на 100 мас.ч. основного компонента, что в 3 – 4 раза ниже, чем для неорганических связующих. Но органические связующие имеют основной недостаток – повышенную газотворность, ухудшающую санитарно-гигиенические условия труда.

В связи с вышесказанным, наиболее приемлемым связующим для брикета будет являться неорганическое соединение водного раствора щелочных силикатов – жидкое стекло. Жидкое стекло к тому же находит применение в литейном производстве и не является дефицитным материалом.

Наибольшее практическое значение имеют отвердители: углекислый газ (CO_2), сложные эфиры, материалы на основе двухкальциевого силиката и антипирен из нефелина. Для отверждения брикетов применение CO_2 как отвердителя будет являться экономически и технически неоправданным, т.к. через каждый брикет необходимо будет пропускать CO_2 .

Жидкие отвердители сложно-эфирного типа имеют характерный эфирный запах. Их применение из-за высокой активности ограничено по температурному фактору: при температуре смеси $\geq 27^\circ\text{C}$ живучесть смеси становится менее 3 минут.

Отвердителями на основе двухкальциевых силикатов являются побочные продукты производства: феррохромовый шлак (ФХШ), нефелиновый шлак, электропечные, мартеновские шлаки, зола сжигания сланцев, зола сжигания торфа.

Продуктом реакции двухкальциевых силикатов с жидким стеклом является гидросиликат $(\text{Na}_2\text{O})_m (\text{CaO})_n (\text{SiO}_2)_p (\text{H}_2\text{O})_q$. Поставляемый ФХШ (ТУ 14-11-95-74) должен удовлетворять следующим требованиям: массовая доля $\text{CaO} \geq 48\%$; влажность $\leq 1,5\%$. Транспортирование и хранение ФХШ должно исключать возможность его увлажнения.

К технологическим свойствам брикетов относятся предел прочности в сыром состоянии (сырая прочность) и осыпаемость брикетов в сухом состоянии.

С целью определения влияния количества жидкого стекла на сырую прочность брикета были проведены опыты на брикетах, состоящих из следующих компонентов (% по массе):

катализатор размолотый – 45;

стружка чугунная – 55;

отвердитель – 5 сверх 100%;

жидкое стекло в количестве от 1 до 14 % сверх 100%.

Изготавливали по три брикета, указанного состава с разным количеством жидкого стекла, которое добавлялось сверх 100% от массы катализатора со стружкой.

Предел прочности брикетов на сжатие в сыром состоянии определялся по методике ГОСТ 23409.7-78. Для его определения использовали стандартный образец размером $D = 50\text{ мм}$, $H = 50\text{ мм}$. Металлическую неразъемную гильзу заполняли вышеуказанной смесью. Смесью уплотняли с помощью лабораторного копра трехкратным ударом груза. Сырой образец устанавливали в приспособление прибора модели 084М и нагружали до разрушения. Результаты экспериментов показали, что при содержании в смеси связующего от 2 до 10 %, сырая прочность ($\sigma_{сж}$) монотонно возрастает, а превышение этого предела не дает прироста прочности. Это явление обусловлено тем, что при прессовании брикетов с содержанием жидкого стекла $>10\%$, происходит выдавливание его избыточного количества из смеси и оно не оказывает связующего эффекта. С целью определения оптимального количества жидкого стекла на осыпаемость брикетов, которую определяли по ГОСТ 2787-75, были изготовлены брикеты с разным содержанием жидкого стекла (масс.): 3%, 5%, 7%, 9%. Осыпаемость брикетов определяли методом трехкратного сбрасывания сухих брикетов с высоты 1,5 м на бетонную плиту. Результаты опытов представлены в таблице 2.4. В связи с тем, что в состав брикета входит отвердитель, брикеты не подвергали термообработке и сушке, а выдерживали их на воздухе в течение 1 часа. В результате выдержки брикеты приобрели необходимую прочность.

Таблица 2.4

Влияние количества жидкого стекла на осыпаемость брикетов

№ п/п	Количество жидкого стекла, %	Осыпаемость
1	3	10,2
2	5	9,5
3	7	9,5
4	9	9,4

Результаты экспериментов, представленные в таблице 2.4, показали, что наиболее низкую осыпаемость имеют брикеты, содержащие 5 % и выше жидкого стекла.

Таким образом, наилучшие результаты по сырой прочности имеют брикеты, содержащие 8 – 10 % жидкого стекла, а по осыпаемости – содержащие 5 % жидкого стекла и выше.

2.6. Кинетика перехода никеля из шлаковой фазы в расплав

Металлургические реакции в большинстве случаев являются сложными многостадийными процессами, протекающими на границе металл-шлак-газовая фаза. Любой гетерогенный процесс включает стадии химического превращения и переноса веществ в процессе реакции.

Изучение кинетики гетерогенных реакций сводится, как правило, к последовательному решению задач по установлению лимитирующей стадии и определению её количественных характеристик (константы скорости процесса, коэффициента диффузии, коэффициента массопередачи, влияния температуры и др.) [23].

Константа скорости химической реакции определяется по уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (2.1)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель (константа скорости при абсолютной температуре $T = \infty$ или $E = 0$);

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура, К.

Энергия активации характеризует разность уровней внутренней энергии реагирующих веществ, необходимую для эффективного столкновения частиц $E_{эф}$. Таким образом, энергия активации представляет собой энергетический барьер, через который система должна перейти на пути из исходного состояния в конечное.

При низких температурах энергия активации имеет значительную величину (более 400 кДж/моль), так как средний уровень внутренней энергии молекул намного меньше $E_{эф}$ [23]. Это обуславливает малую скорость химической реакции. При высоких температурах, характерных для реальных условий плавки железоуглеродистых сплавов, средний уровень энергии молекул равен, а часто даже превышает $E_{эф}$. Следовательно, скорость реакции должна при этом резко возрастать. На практике наблюдается сравнительно небольшое влияние температуры на скорость процессов, протекающих при плавке железоуглеродистых сплавов. Это обусловлено тем, что большинство гетерогенных процессов лимитируется не химическими, а диффузионными стадиями, константы скорости которых относительно мало растут с увеличением температуры.

Процесс перемещения компонента в данной фазе (массоперенос) осуществляется молекулярной или конвективной диффузией. Перемещение компонента через границу раздела фаз (массопередача) является результатом химического взаимодействия. Молекулярная диффузия наблюдается в неподвижной среде или в направлении, перпендикулярном ламинарному потоку, конвективная – в движущейся турбулентно среде или вдоль ламинарного потока. Конвективная диффузия включает в себя молекулярную, которая происходит в микрообъектах расплава [24].

Количественные характеристики молекулярной диффузии описываются двумя уравнениями Фика [25]. Согласно первому уравнению Фика, скорость диффузии $\frac{dm}{d\tau}$ пропорциональна площади поперечного сечения и градиенту концентрации:

$$\frac{dm}{d\tau} = - DS \frac{dc}{dx}, \text{ моль/с,} \quad (2.2)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
 S – площадь поперечного сечения, м^2 ;
 $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации, $\text{моль}/\text{м}^4$.

Для определения скорости изменения концентрации вещества dc/dt используются второе уравнение Фика:

$$\frac{d\bar{n}}{d\tau} = D \frac{\partial^2 \bar{n}}{\partial x^2}, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) можно использовать для вычисления коэффициента диффузии по экспериментальным данным.

Для определения приближенного коэффициента диффузии используется формула Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta N_A}, \quad (2.4)$$

где r – радиус диффундирующей частицы, м ;
 η – динамическая вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$;
 N_A – число Авогадро, моль^{-1} .

Значения коэффициентов диффузии, вычисленные по формуле (2.4), удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [26]. По этой же формуле решают и обратную задачу – по заданному значению коэффициента диффузии определяют радиус диффундирующей частицы.

Коэффициент диффузии зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}, \quad (2.5)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, $\text{м}^2/\text{с}$;
 E_D – энергия активации диффузии, $\text{Дж}/\text{моль}$.

Увеличение коэффициента диффузии при повышении температуры связано с уменьшением динамической вязкости η , температурная зависимость которой определяется соотношением (2.4):

$$\eta = \eta_0 e^{E_\eta / RT}, \text{ Па}\cdot\text{с}, \quad (2.6)$$

где η_0 – постоянная, Па·с;

E_η – энергия активации вязкого течения жидкости, Дж/моль.

Как показывают термодинамические расчеты, основные компоненты чугуна (С и Si) могут служить восстановителями меди и никеля из оксидов, входящих в состав отработанных катализаторов нефтехимического производства. В процессе легирования через шлаковую фазу оксид никеля в виде отработанных катализаторов добавляется в шихту. Модель восстановления металла из оксида и его переход из шлака в чугун, схематично представлена на рисунке 2.4. Процесс восстановления включает в себя следующие этапы:

- конвективная диффузия оксида в объеме шлака (зона I);
- молекулярная диффузия оксида через диффузионный слой шлака, прилегающий к поверхности металла (зона II);
- массопередача оксида в металл (граница зон II – III);
- молекулярная диффузия оксида через диффузионный слой металла в его объем (зона III);
- конвективная диффузия восстановителя в металле (зона IV);
- молекулярная диффузия восстановителя в металле (зона IV);
- реакция восстановления оксида (граница зон II – III и зона IV).

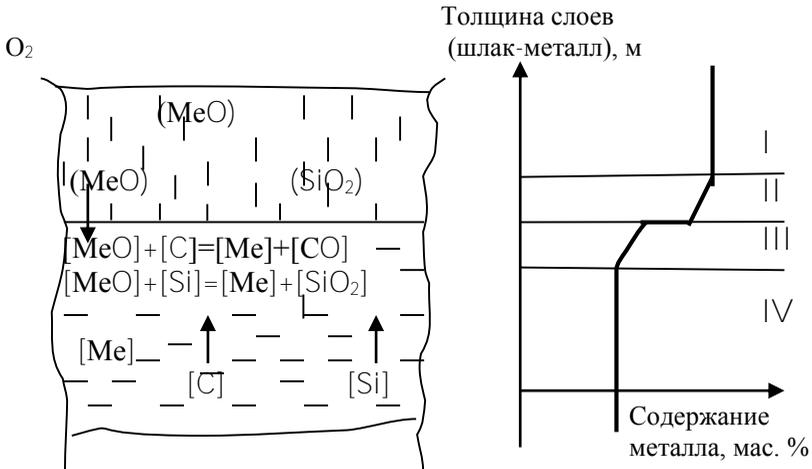


Рисунок 2.4. – Схема восстановления оксида никеля или меди (Me) углеродом и кремнием

Как правило, для восстановления металла из оксида в процессе легирования требуется введение в шлаковую смесь дополнительного количества восстановителя. 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.

Механизм легирования чугуна и распределение концентрации легирующего элемента по высоте шлаковой фазы для различных моментов времени τ представлены на рисунке 2.5 (где C_0 – концентрация оксида легирующего элемента после расплавления шлака, $\tau_2 > \tau_1$).

Как указывалось выше, количественные закономерности диффузии описываются уравнениями Фика.

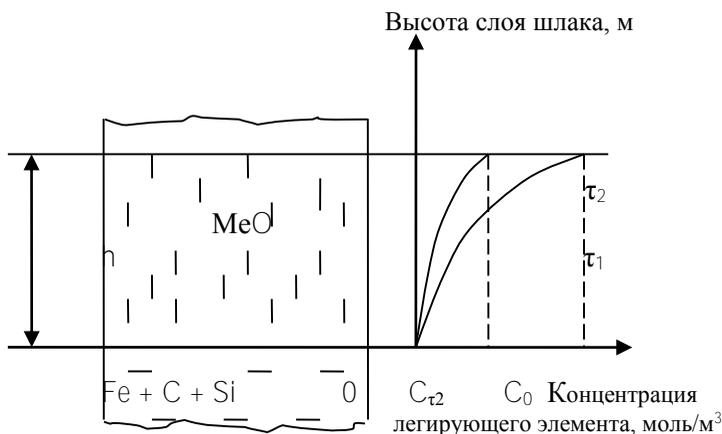


Рисунок 2.5. – Схема легирования чугуна и распределения концентрации легирующего элемента

При оценке степени влияния различных технологических факторов на диффузионный перенос оксида металла из шлака в расплав чугуна в условиях нестационарного гетерогенного процесса для определения скорости гетерогенного процесса, лимитируемого линейной диффузией w , можно использовать менее точную, но более простую зависимость Котреля [25].

$$w = \frac{m}{S\tau} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{C_0}{\sqrt{\tau}}, \text{ моль}/(\text{с}\cdot\text{м}^2). \quad (2.7)$$

где m – количество диффундирующего вещества, моль;

C_0 – начальная концентрация оксида легирующего элемента в шлаке, моль/м³;

τ – время перехода оксида легирующего элемента из шлака в расплав, с;

S – площадь поверхности шлак-расплав, м².

Преобразуя формулу (2.7) и учитывая, что $m = V \cdot C_0$, а объем шлака $V = S \cdot h$, получаем:

$$\tau = \frac{\pi h^2}{D} \quad (2.8)$$

где h – высота слоя шлака, м.

Расчет, выполненный по формуле (2.8) на 10⁻² м слоя шлака при коэффициенте диффузии $D = 10^{-10}$ м²/с [27,28], показал, что для диффузионного переноса оксида металла из шлака в расплав требуется достаточно длительный период времени (~ 10⁶ с). Сокращение времени диффузионного переноса оксида металла из шлака в расплав может быть осуществлено за счет уменьшения расстояния диффузии, путем введения в состав шлаковой смеси чугуновой стружки. При этом диффузия Me и MeO происходит не столько к границе шлак – расплав, сколько к расплавленным каплям чугуна в шлаке (рисунок 2.6).

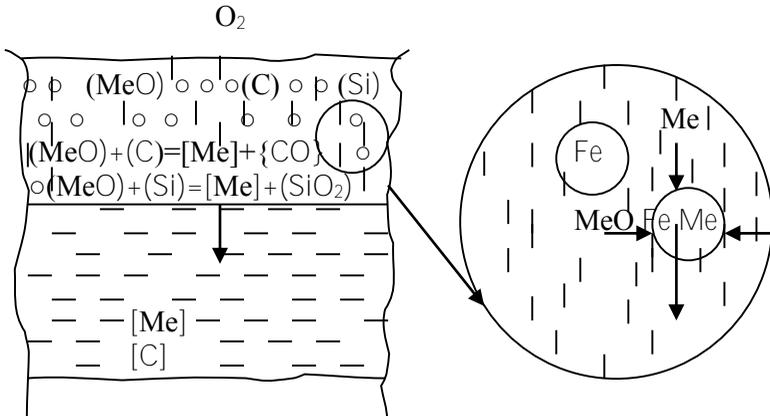


Рисунок 2.6. – Схема восстановления оксидов металлов (MeO) при введении в шлаковую смесь восстановителя и чугуновой стружки

Таким образом, среднее расстояние диффузии резко сокращается. Чем больше капля чугуна в шлаке, при одинаковом его содержании в шлаке, тем оно меньше. На рисунке 2.7 а представлена схема уточненной модели распределения легирующего элемента в шлаке с введением в состав шлаковой смеси чугунной стружки до встречи фронтов диффузии, а на рисунке 2.7 б – после их встречи.

Радиус сферы шлака R вокруг капель (γ) чугуна пропорционален их количеству в единичном объеме шлака (N), $R \sim \frac{1}{2\sqrt[3]{N}}$. Радиус капель чугуна в шлаке определяется величиной добавки чугунной стружки в шлак и числом (N), $r = 3\sqrt[3]{\frac{3m_{добавки}}{4\pi\rho_{чугуна}}}$.

Как следует из рисунка 2.7, механизм перехода Me и MeO из шлака в расплав, в случае наличия в шлаке затравок в виде мелких капель чугуна, отличается от приведенного на рисунке 2.5.

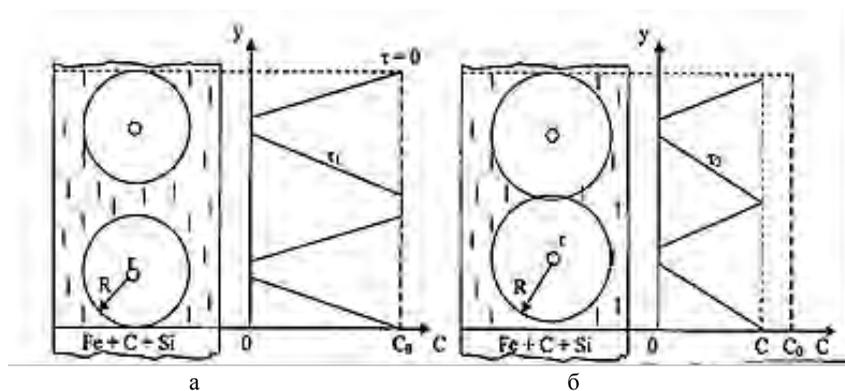


Рисунок 2.7. – Схема распределения легирующего элемента в шлаке до и после встречи фронтов диффузии:

а – до встречи фронтов диффузии; б – после встречи фронтов диффузии

Процесс нестационарной диффузии к капле чугуна радиусом r из сферы шлака радиусом R в первом приближении может быть описан формулой [25]:

$$w = \frac{m}{S\tau} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{C_0}{\sqrt{\tau}} + \frac{DC_0}{R}, \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2). \quad (2.9)$$

Проводя преобразования, получим:

$$\frac{D\tau}{R} + \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} = R, \quad (2.10)$$

откуда:

$$\tau = \frac{R^2(3 \pm \sqrt{5})}{2D}. \quad (2.11)$$

Из формулы (2.11) следует, что время перехода MeO в капли металла зависит от их числа в единичном объеме, которое определяет величину R , и коэффициента диффузии D .

Параллельно с процессом диффузии MeO из шлака в капли расплавленного чугуна идёт седиментация капель на границу шлак – металлическая ванна. Если скорость седиментации превышает скорость диффузионного переноса MeO в капли чугуна в шлаке, то их наличие в нём не может дать желаемого результата по ускорению процесса легирования.

Скорость седиментации капель можно определить по уравнению Стокса [29]:

$$v = \frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho' - \rho}{\eta}, \quad (2.12)$$

где v – скорость перемещения капли;

ρ' и ρ – плотность чугуна и шлака;

g – ускорение свободного падения.

Задаваясь толщиной слоя шлака, можно рассчитать время перехода различных по размеру капель чугуна в расплав.

Уравнение (2.12) справедливо только для условий ламинарного движения частиц. В металлургических процессах с участием жидких и газообразных фаз молекулярная диффузия в чистом виде встречается сравнительно редко, так как шлак не является неподвижной расплавленной массой. Как правило, за счет наличия пу-

зырьков СО, а также конвективных потоков происходит перемешивание шлака. Следовательно, имеет место конвективная диффузия, когда на молекулярную диффузию накладывается перенос вещества потоком. Конвективные потоки резко увеличивают скорость диффузии, которая лимитирует скорость гетерогенного процесса в целом.

В этом случае математическое описание процесса переноса MeO из шлака в чугун с учетом того, что диффузионный перенос на границе шлак – чугун происходит только в слое толщиной 0,01 – 0,1 мм, может быть представлено следующим уравнением [25]:

$$W = \frac{\partial m}{\partial \tau} = \beta(C_0 - C_S), \quad (2.13)$$

где $\beta = \frac{D}{\delta}$ – коэффициент массопереноса;

δ – эффективная толщина диффузионного слоя (0,01 – 0,1 мм);

C_0 и C_S – начальная концентрация MeO в шлаке и на поверхности шлак – расплав.

Преобразование формулы (2.13) даёт выражение:

$$\ln \frac{m_\tau}{m_0} = -\beta' \tau, \quad (2.14)$$

где $\beta' = \frac{SD}{V\delta}$, так как $\frac{S}{V} = h$, то $\beta' = \frac{D}{h\delta}$;

m_0 и m_τ – количество MeO в шлаке в начальный момент времени и через время τ .

Расчёты, выполняемые по формуле (2.14) для $h = 1$ см; $\delta = 0,01$ мм показали, что диффузионный переход MeO из шлака в расплав происходит за 35 – 40 минут, что сопоставимо с средним временем ведения плавки чугуна. Время перехода MeO увеличивается по мере роста h в соответствии с логарифмической зависимостью (2.14). Схема этого процесса представлена на рисунке 2.8.

В соответствии со схемой (рисунок 2.6) легирование чугуна через шлаковую фазу происходит за счёт диффузии MeO к капелькам чугуна в шлаке и их седиментации в ванну жидкого чугуна. Как следует из формулы (2.11) время перехода Me из шлака в чугун зависит от количества капель чугуна в расплаве шлака и их размеров.

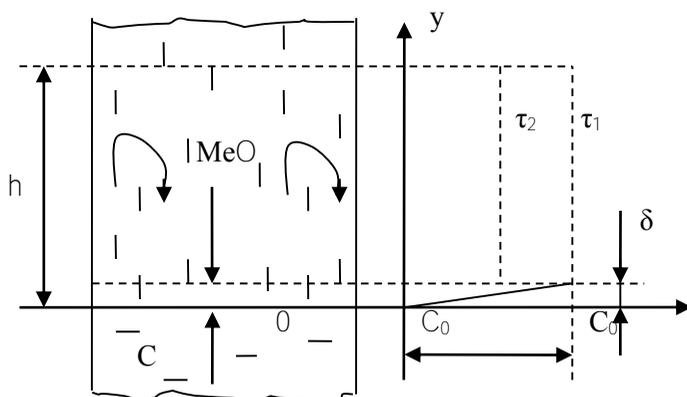


Рисунок 2.8. – Уточненная схема диффузионного легирования чугуна через шлаковую фазу

Таким образом, проведенный анализ закономерностей кинетики легирования чугуна через шлаковую фазу позволил уточнить физическую модель перехода легирующих элементов из шлака в расплав чугуна и разработать рекомендации по размерам частиц затравки в шлаке и их влиянию на механизм легирования.

3. ПЕРЕРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ СО СРЕДНИМ И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

Выше была приведена условная разбивка катализаторов на группы в зависимости от содержания в них оксида никеля. К первой группе отнесены катализаторы с содержанием свыше 40 %NiO. Катализаторы этой группы не нуждаются в обогащении и после размола, смешивания с восстановителем и брикетирования они могут использоваться с целью легирования железоуглеродистых сплавов. Такие технологии использования катализаторов, содержащих NiO в пределах 20-40%, нуждаются в проверке. Высокое содержание Al_2O_3 требует дополнительного ввода в состав легирующей смеси шлакообразующих компонентов, что может отрицательно сказаться на энергозатратах в процессе плавки, количестве шлака и степени усвоения никеля расплавом. В связи с этим, были проведены исследования по изучению влияния параметров технологического процесса плавки (температуры, состава шлака, времени и др.) на восстановление и переход никеля из шлака в расплав.

3.1. Исследование параметров легирования чугуна за счет отработанного катализатора со средним содержанием никеля

Для определения параметров легирования чугуна за счёт отработанного катализатора провели серию экспериментов, в которых плавка осуществлялась в лабораторной силитовой печи. Масса одной плавки составляла 50 г. В качестве шихтовых материалов использовали отработанный никельсодержащий катализатор ГИАП-16 (21,3 % NiO, 60,2 % Al_2O_3 , 12,6 % CaO, 2,13 % SiO_2 , 3,77 % прочее), известь, плавиковый шпат, электродный бой и ваграночный шлак (55 % SiO_2 , 25 % CaO, 15 % Al_2O_3 , 5 % прочее), которые предварительно прокалили и измельчили до размера частиц 0,1 – 0,2 мм. Вышеуказанные ингредиенты смешивали в расчетных пропорциях со стружкой серого чугуна и помещали в тигель (алундовый или кварцевый). Технология эксперимента включала загрузку тигля с навеской смеси в разогретую до заданной температуры печь, расплавление и выдержку расплава в течение определенного времени. После этого тигли извлекали из печи, охлаждали, а затем выполняли микрорентгеноспектральный анализ сплава и шлака. Для анализа

полученных образцов из них изготавливали шлифы высотой и диаметром до 10 мм. Для анализа шлака – прессовали таблетки высотой и диаметром до 10 мм, после чего изготавливали шлифы.

Порошкообразные отходы представляют собой, в основном, оксиды сложного состава, которые являются диэлектриками, и элементный анализ которых вызывает большие трудности. Для избавления от эффекта зарядки на поверхность образца термическим испарением наносили токопроводящую металлическую пленку. Проводящий слой делали как можно тоньше, но сплошным для обеспечения хорошего стекания заряда.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе СЭМ «Nanolab-7» с EDS детектором AN 1000 с относительной погрешностью измерения не более 1 % [30].

В качестве калибровочного элемента выбран Ni, т.к. он всегда может присутствовать в держателе микроскопа вместе с анализируемым образцом.

Количественный микрорентгеноспектральный анализ проводится по программе ZAF-4, позволяющей учитывать поправки, влияющие на интенсивность характеристического рентгеновского излучения.

Перед проведением количественного анализа идентифицировали полученный спектр, т.е. устанавливали, какие элементы присутствуют в данном образце. Для этого подготовленные образцы помещали в микроскоп и получали на экране микроскопа изображение структуры материала. Затем включали анализатор и на экране дисплея получали рентгеновский спектр со всей наблюдаемой поверхности. Полученные пики спектра идентифицировали по элементам. Программа ZAF-4 имеет стандартную систему поиска пика.

Поскольку по объему исследуемых материалов может наблюдаться неравномерное распределение элементов, то для получения достоверных результатов анализ выполняли на десяти участках при минимальном увеличении и усредняли результат.

В процессе проведения лабораторных плавков изучали влияние различных технологических параметров (температуры процесса, времени выдержки расплава в печи, содержания оксида никеля в шихте, основности шлаковой смеси) на степень извлечения никеля из отработанного катализатора.

На рисунке 3.1 представлено влияние температурного режима плавки на содержание никеля в слитке и степень его извлечения из

отработанного катализатора. Плавку осуществляли в кварцевых или алундовых тиглях, время выдержки тиглей в печи составило 20 минут. Шихта состояла из 40 % отработанного катализатора, 40 % чугунной стружки, 16,6 % ваграночного шлака, 2 % электродного боя, 0,8 % извести и 0,6 % плавикового шпата.

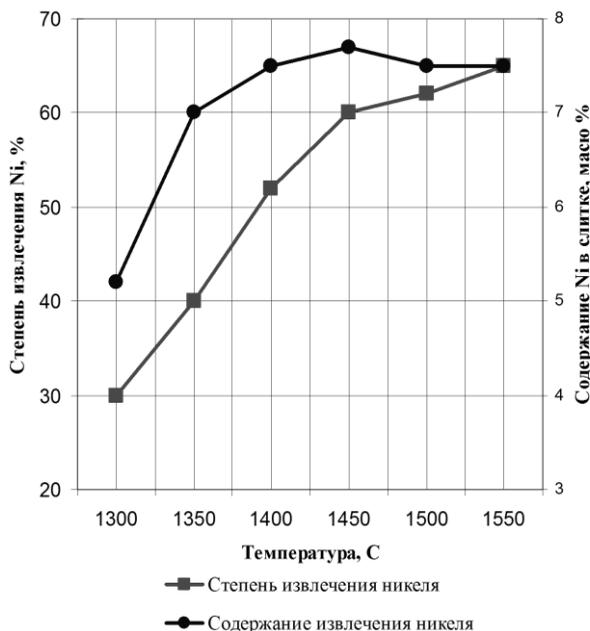


Рисунок 3.1. – Зависимость степени извлечения никеля из отработанного катализатора и содержания никеля в слитке от температуры процесса

Анализ полученных результатов показывает, что повышение температуры плавки способствует увеличению степени извлечения и содержания никеля в слитке, при этом перегрев расплава свыше 1500 °С нецелесообразен. Такая температура легко достигается в электродуговых и индукционных печах.

Результаты экспериментов по влиянию времени плавки на степень извлечения никеля и его содержания в чугуне представлены на рисунке 3.2.

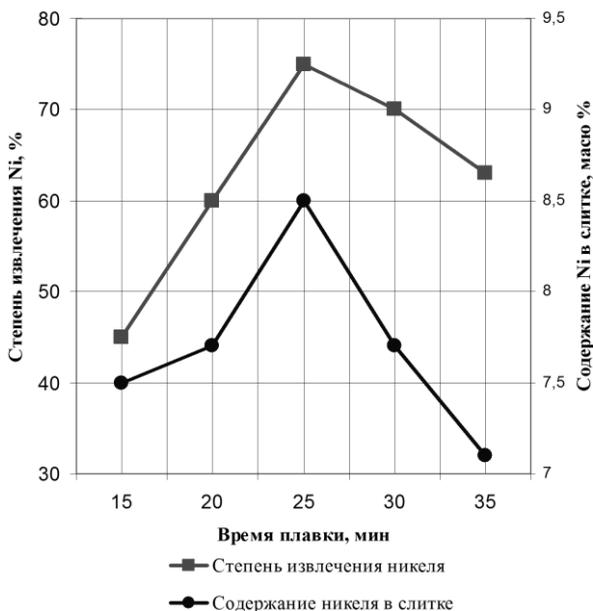


Рисунок 3.2. – Влияние времени плавки на степень извлечения никеля из отработанного катализатора и содержание никеля в слитке

Состав шихты приведен выше. Выдержку расплава в печи осуществляли при температуре 1450 °С. Как видно из рисунка 3.2, максимальная степень извлечения никеля (75 %) достигается при данной температуре в течение 25 минут. Дальнейшее увеличение времени плавки приводит к снижению содержания никеля в слитке, что связано с его окислением и обратным переходом в шлак.

На рисунке 3.3 показаны экспериментальные результаты по влиянию количества оксида никеля в шихте на степень извлечения никеля и его содержания в слитке. Плавку осуществляли в кварцевых тиглях при температуре 1450 °С, время выдержки сплава в печи 25 минут.

Полученные результаты свидетельствуют, что по мере увеличения количества введенного в шлаковую фазу отработанного катализатора (в пересчете на NiO) возрастает степень извлечения никеля. После достижения содержания никеля в шихте 8,5 % наблюдается обратная тенденция.

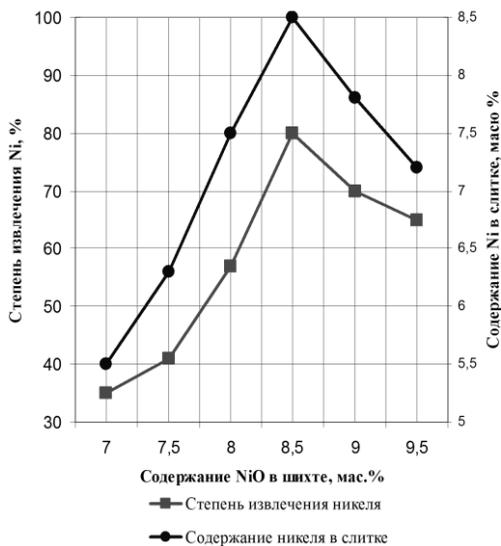


Рисунок 3.3. – Влияние содержания оксида никеля в шихте на степень извлечения никеля и его содержание в слитке

Это объясняется тем, что по мере увеличения содержания катализатора в шихте растет количество вводимого Al_2O_3 , при этом вязкость шлаковой смеси увеличивается, что затрудняет отделение металлических компонентов от шлака.

Для определения влияния основности шлаковой смеси на процесс восстановления оксида никеля из отработанного катализатора изменяли соотношение CaO/SiO_2 в шлаке в пределах 0,8-4, путем увеличения содержания CaO и уменьшения количества ваграночного шлака. Так как температура плавления основного шлака выше, чем кислого, плавку вели при температуре 1500 °С в течение 25 минут. Плавку образцов с кислым и нейтральным шлаком проводили в кварцевых тиглях, а с основным – в алундовых.

На рисунке 3.4 представлены результаты влияния основности шлаковой смеси на степень извлечения никеля из отработанного катализатора и содержание никеля в слитке.

Как видно из рисунка 3.4 максимальная степень извлечения при вышеуказанных условиях (91 %) соответствует основности шлаковой смеси равной 2.

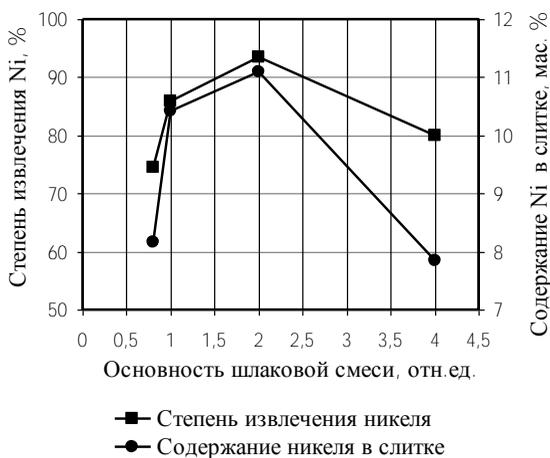


Рисунок 3.4. – Влияние основности шлаковой смеси на степень извлечения никеля из отработанного катализатора и содержание никеля в слитке

Превышение этого предела приводит к повышению вязкости шлака, что затрудняет седиментацию корольков восстановленного никеля и отрицательно сказывается на его извлечении из шлака.

Таким образом, в условиях производства при наличии электропечей можно с высокой эффективностью (степень извлечения свыше 90 %) добиться низкого легирования чугунов за счет использования отработанных катализаторов со средним содержанием NiO без предварительного их обогащения. Кроме того, для интенсификации процесса перехода никеля из шлаковой фазы в расплав необходимо в состав шихты вводить ваграночный шлак и восстановитель, а основность шлаковой смеси поддерживать около 2.

3.2. Исследование кинетики легирования чугуна никелем через шлаковую фазу за счет отработанного катализатора

Кроме определения технологических параметров легирования чугуна за счёт отработанных катализаторов, важным для понимания протекающих процессов является исследование кинетики перехода никеля из шлака в металл.

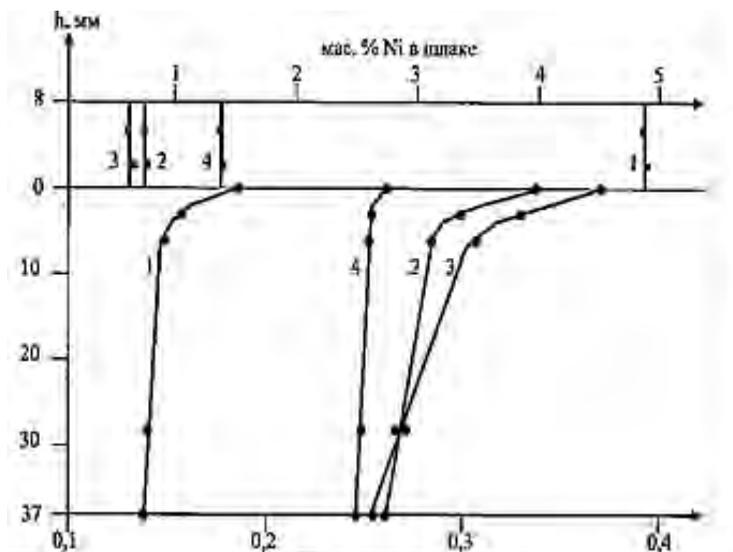
Учитывая, что в отработанном катализаторе ГИАП-16 кроме NiO содержится Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , для исключения влияния на результаты экспериментов факторов, обусловленных введением в состав легирующей смеси дополнительных шлакообразующих компонентов, в опытах по исследованию кинетики использовали никель-хромовый катализатор (НХК) с высоким содержанием оксида никеля.

Эксперименты осуществляли в лабораторной силитовой печи. 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, которые предварительно прокалили и измельчили до размера частиц 0,1 – 0,2 мм. В кварцевые тигли с внутренним диаметром 15,5 мм помещали образцы чугуна, содержащего (% по массе) 3,45 C, 0,18 Ni, 0,29 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 (h). На рисунке 3.5 показано влияние времени выдержки расплава в печи от 5 до 20 минут на распределение никеля между металлом и шлаком.

Сокращение времени выдержки по отношению к экспериментам с отработанным катализатором ГИАП-16 обусловлено отсутствием Al_2O_3 , CaO и SiO_2 в составе отработанного никель-хромового катализатора, что приводит к ускорению процесса перехода никеля в сплав.

В связи с большой разницей концентраций никеля в шлаке и расплаве, на рисунке 3.5 приведены две шкалы: верхняя – содержание никеля в шлаке, нижняя – содержание никеля в металле.

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.



мас. % Ni в слитке
 ■ — Ni в шлаке; ● — Ni в слитке
 1 — 5 мин; 2 — 10 мин; 3 — 15 мин; 4 — 20 мин

Рисунок 3.5. — Влияние времени выдержки расплава на распределение никеля между металлом и шлаком в различных по высоте участках

Для восстановления никеля из оксида необходима диффузия оксида к границе шлак – металл и встречная диффузия восстановителя, при этом диффузионные процессы протекают медленно. С целью изучения возможности интенсификации восстановления никеля, провели дополнительную серию опытов. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.6.

Отработанный никель-хромовый катализатор смешивался с компонентами шлакообразующей смеси и восстановителями: (% от массы отработанного катализатора) 10,7 электродного боя, 10,5 FeSi и 80 чугушной стружки с 10,5 электродного боя. Время выдержки расплава в печи во всех случаях было одинаковым (5 мин).

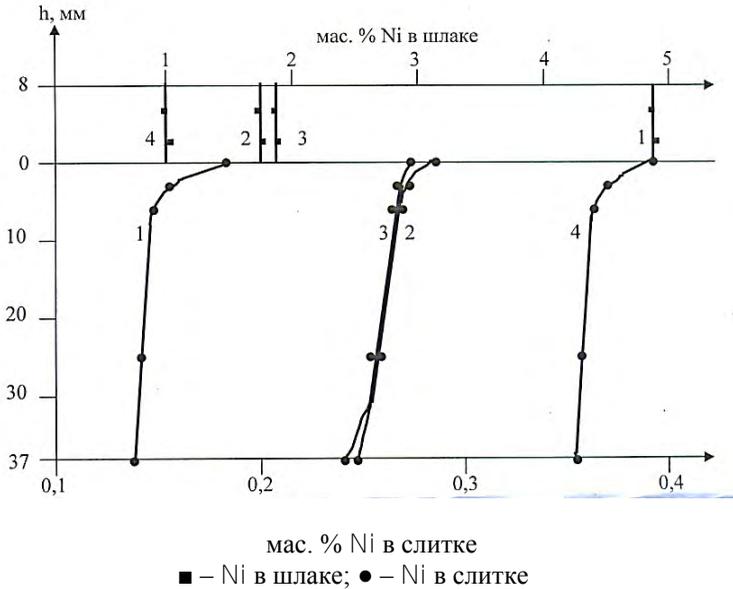


Рисунок 3.6. – Влияние способа введения восстановителей на распределение никеля между металлом и шлаком в различных по высоте участках:
 1 – без добавки восстановителя в шихту;
 2 – введение в шихту электродного боя; 3 – введение в шихту FeSi;
 4 – введение в шихту чугунной стружки с электродным боем

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). Это связано с уменьшением расстояния диффузии. Вместо диффузии к границе шлак – металл происходит 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 отработанных катализаторов. Превышение необходимой выдержки, зависящей от температуры и состава шлака, приводит к обратному

переходу никеля из металла в шлак. Проведение процесса восстановления в шлаке и, особенно, в присутствии капель чугуна обеспечивает интенсификацию восстановления никеля из оксида и его переход из шлака в расплав чугуна.

3.3. Опытно-промышленная плавка

Результаты проведенных экспериментов по легированию чугуна никелем через шлаковую фазу за счёт отработанных катализаторов опробованы в условиях плавки высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 на Бобруйском машиностроительном заводе. Согласно результатам лабораторных исследований для опытно-промышленной плавки выбран следующий состав легирующей смеси: 100 весовых частей отработанного никельсодержащего катализатора (ГИАП-16), 40 частей шлакообразующих материалов (ваграночный шлак), 80 частей затравки (чугунная стружка) и 40 частей восстановителя (электродный бой).

Для получения экспериментальных образцов отливок рабочих колес, дисков и внутренних корпусов насосов шихтовые материалы загружали в печь ДСП-3,0 в следующем процентном соотношении: возврат ИЧХ28Н2 – 32%; никельсодержащий катализатор (в составе легирующей смеси) – 4%; феррохром ФХ 850А – 19 %; феррохром ФХ 100А – 12 %; лом стальной – 30,5 %; ферромарганец ФМН78 – 0,7 %; ферросилиций ФС45 – 1,8 %.

Перед загрузкой в печь шихту взвешивали, а легирующую смесь сушили при температуре 120 °С. Чугун раскисляли алюминием непосредственно в ковше.

Сравнительный анализ химического состава и твердости чугуна, полученного при плавке без катализатора и с использованием в составе шихты отработанного никельсодержащего катализатора (в виде легирующей смеси) представлен в таблице 3.1.

Ковшовая проба соответствует ТУ РБ 7000.67266.057-2002 на этот чугун. Плавку вели в течение 3 часов, повышенного количества шлака не отмечено. Измерение твердости сплава по Роквеллу проводили на приборе ТК2.

Таблица 3.1

Химический состав и твердость чугуна, полученного при лавке по серийной технологии и с использованием легирующей смеси

Основные элементы и твердость (HRC) чугуна ИЧХ28Н2	Содержание основных элементов в чугуне при плавке по серийной технологии, (%) (ТУ РБ 7000.67266.057-2002)	Содержание основных элементов в чугуне при плавке по опытной технологии, (%)
C	2,5 – 3,0	2,89
Si	0,7 – 1,4	0,91
Mn	0,5 – 1,0	0,58
Cr	25,0 – 30,0	27,10
Ni	1,5 – 2,0	1,80
Твердость	45,5 – 59,0	49,0 – 51,0

Твердость сплава так же соответствует техническим условиям на отливки из чугуна ИЧХ28Н2. Визуальный анализ отливок и качество деталей после их механической обработки показал, что применение легирующей смеси взамен гранулированного никеля в составе шихты не оказало влияния на объем усадочных раковин, количество шлаковых и газовых включений, а сами отливки соответствуют ТУ РБ 700067266.057-2002. Микроструктуры отливок полученных при плавке по серийной технологии и с использованием легирующей смеси представлены на рисунке 3.7.

Как следует из структур, приведенных на рисунке 3.7, легирование чугуна за счет использования отработанного никельсодержащего катализатора не привело к существенным изменениям структуры чугуна. Структура карбидов и металлической основы отливок, полученных при плавке по серийной технологии и с использованием легирующей смеси, аналогична.

Как следует из структур, приведенных на рисунке 3.7, легирование чугуна за счет использования отработанного никельсодержащего катализатора не привело к существенным изменениям структуры чугуна. Структура карбидов и металлической основы отливок, полученных при плавке по серийной технологии и с использованием легирующей смеси, аналогична.



a



б

Рисунок 3.7. – Микроструктуры отливок полученных при плавке по серийной технологии (а) и с использованием легирующей смеси (б)

3.4. Переработка и использование отработанных катализаторов с низким содержанием никеля

Катализаторы с содержанием NiO менее 20 % относятся к третьей группе. Их использование в соответствии с приведенной выше технологией (без предварительного обогащения) невозможно в связи с высоким содержанием тугоплавкого Al_2O_3 . В связи с этим необходимо провести анализ возможных технологий обогащения, выбрать наиболее подходящий для условий Республики Беларусь вариант и оптимизировать технологические параметры обогащения.

Анализ проведенных в начале второй главы методов гидрометаллургического выщелачивания никеля из руд показывает, что все они отличаются сложностью, для их осуществления требуется дорогое оборудование, а сами они применимы для руд со сложным составом пустой породы. Для катализаторов характерна простота состава носителя (Al_2O_3) и относительно высокое содержание никеля в виде NiO. В связи с изложенным получение никелевого концентрата можно осуществить не за счет извлечения никеля, а за счет растворения щелочью носителя в соответствии с технологией, широко используемой в практике производства глинозема из бокситов. В этом случае за счет повышения концентрации NiO полученный полуфабрикат переходит во вторую или первую группу в соответствии с рассмотренной выше классификацией, а, следовательно, может быть использован после смешивания с восстановителем (C, Si) и флюсующими добавками для легирования железоуглеродистых сплавов.

3.4.1. Проверка возможности обогащения

Размолотый отработанный катализатор, содержащий (в % по массе) CaO – 10 %, NiO – 18 %, Al_2O_3 – остальное, смешивали со щелочью (NaOH) в пропорции 60/40, прокаливали при температуре 1000 °С, заливали водой в объемном соотношении 1:4 и помещали в автоклав, после чего в автоклаве смесь нагревали до 125 °С под давлением 2 атмосферы. Время выдержки изменяли от 1 часа до 4 часов. После выдержки в горячем состоянии полученный раствор фильтровали и промывали горячей водой на фильтре. Полученный осадок высушивали и прокаливали при температуре 400 °С с целью удаления воды. Химический анализ осадка приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Химический анализ осадка

Химические элементы	O	Ni	Al	Ca	C	Fe	Na
Содержание (% по массе)	36	26,3	22	7,7	5	1,25	1,07

Химический анализ указывает на то, что в результате произошло удаление большей части Al_2O_3 . Учитывая низкое содержание

Na в осадке, из него легко вымывается щёлочь. Принимая во внимание первоначальный химический анализ отработанного катализатора, массу исходной навески, а также состав и массу продукта, можно вычислять количество никеля. Изначально оно составляло 15,78 г. Сопоставив вес осадка (63 г) и химический анализ осадка, получили значение содержания Ni-16,17г. С учетом погрешности методов химического анализа можно считать, что массовое количество Ni не изменилось. Для уменьшения количества получаемых отходов и удешевления процесса выщелачивания никеля проведен эксперимент по осаждению $Al(OH)_3$ из отфильтрованной жидкости. Для этого в жидкость в качестве затравки вводился порошок $Al(OH)_3$ в количестве 1 % по массе от массы раствора. Произошло осаждение белого порошка $Al(OH)_3$ в растворе щелочи. После фильтрации осадок прокалили при $T=400\text{ }^\circ\text{C}$ и отдали на химический анализ. Результаты химического анализа приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Химический анализ осадка

Элемент	O	Al	Ni	C	Si	Ca
Содержание, (% по массе)	51	33	2	6	0,48	0,39

Количество других элементов незначительно. Химический анализ показал, что основным соединением осадка является Al_2O_3 .

Таким образом, можно решить две задачи: возврат щелочного раствора на выщелачивание отработанного катализатора и получение после промывки и прокали Al₂O₃ промышленной чистоты.

Для проверки правильности выбранного решения проблемы легирования чугуна смесью на основе обогащенного ОК проведен следующий эксперимент: 100 г полученного после автоклавирования осадка смешивали со 100 г ваграночного шлака 10 г молотого углеродного боя. Полученной смесью подшихтовывали 1,5 кг лома серого чугуна и помещали тигель в печь, разогретую до 1450 °С. После расплавления и выдержки расплава в печи в течение 30 мин, тигель доставали из печи, охлаждали и проводили химический анализ. Химический состав слитка приведен в таблице 3.4.

Химический состав слитка

Химические элементы	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
Содержание (% по массе)	2,78	2	2	0,51	0,2	0,13	остальное

Эксперимент показал высокую (более 90 %) степень усвоения Ni и возможность производства легирующей смеси для нужд литейных цехов РБ из отработанных никельсодержащих катализаторов со сравнительно низким содержанием Ni.

Серия приведенных выше экспериментов подтвердила техническую целесообразность обогащения отработанных никелевых катализаторов с целью их дальнейшего использования в качестве никелевых концентратов для легирования литейных сплавов. Технологический процесс получения концентрата включает прокалку смеси катализатора и щелочи, автоклавирование и осаждение Al_2O_3 из щелочного раствора. Параметры этих этапов оказывают влияние на степень извлечения никеля, состав концентрата и степень чистоты осаждаемого из раствора Al_2O_3 . С целью оптимизации параметров технологического процесса получения концентрата проведены серии экспериментов, результаты которых описаны ниже.

3.4.2. Оптимизация параметров технологии обогащения

Из приведенной выше технологии можно выделить следующие параметры, влияющие на состав концентрата:

- 1) температура прокалки смеси катализатор-щелочь;
- 2) весовое соотношение катализатор-щелочь;
- 3) соотношение воды и смеси при автоклавировании;
- 4) температура и давление автоклавирования;
- 5) время выдержки раствора в автоклаве.

Так как имеющийся лабораторный автоклав не позволяет поднять температуру выше 125 °С, а давление выше 2 атмосфер, четвертый параметр исследовать не представляется возможным.

С целью изучения влияния температуры прокалки приготовили четыре одинаковых навески смеси катализатор-щелочь в соотношении 1:1 по массе. Каждую из навесок прокачивали при различных

температурах: 1300, 1200, 1100, 900 °С, после чего смешивали с водой в соотношении 1:4 по объему, помещали в автоклав и выдерживали при температуре 125°С и давлении в 2 атмосферы в течение 2-х часов. Химический анализ полученных осадков приведен в таблице 3.5. Учитывая, что аналогичный опыт при температуре 1000 °С был описан ранее, он также приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Химический состав осадков

Т °С	Содержание химических элементов							
	С	О	Al	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
900	5,16	38,8	17,43	6,9	1,16	23,63	3,05	2,56
1000	5,1	36	22	7,7	1,25	26,3	3,2	2,4
1100	5,36	43,56	14,32	4,62	1,96	22,74	3,4	2,4
1200	6,73	46,64	12,3	7,75	1,38	19,95	2,7	1,46
1300	8,39	48,4	10,62	10,31	2,47	12,62	3,8	2,06

В таблице не указаны элементы, значения которых менее 1 %.

Проведенные эксперименты показали, что спекание компонентов смеси необходимо проводить при температуре 900 – 1100 °С. Снижение содержания щелочи в смеси отражается на стоимости конечного продукта и способствует повышению экологической чистоты технологического процесса. Для изучения возможности снижения содержания щелочи выбрали разные весовые соотношения отработанный катализатор /щелочь. Полученные химические анализы осадков приведены в таблице 3.6. Прокалку смеси проводили при температуре 1200 °С, время автоклавирования составило 2 часа, соотношение смеси и воды 1:4 по объему.

Таблица 3.6

Химический состав осадков

Соотношение катализатор/щелочь	Содержание химических элементов							
	С	О	Al	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
1/1	6,73	46,64	12,3	7,75	1,38	19,95	2,7	1,46
1/0,75	6,8	39,9	21,6	7,1	1,12	19,1	2,5	0,5
1/0,5	8	41,4	24,34	7	0,9	17,21	2,6	1,1

Содержание других химических элементов менее 1 %.

Из проведенных опытов очевидно, что снижение содержания щелочи в соотношении приводит к уменьшению содержания Ni и увеличению Al в никелевом концентрате. Таким образом, оптимальным следует принять соотношение катализатора и щелочи 1/1. Уменьшение количества применяемой в процессе обогащения воды влечет за собой снижение себестоимости конечного продукта за счет снижения энергозатрат на ее испарение. В связи с этим проведен сравнительный эксперимент, в ходе которого снижали содержание воды в автоклавируемой смеси в два раза, что привело к снижению содержания никеля в осадке и повышению количества Al в концентрате (таблица 3.7). Для сравнения в таблице 3.7 приведен первый эксперимент из таблицы 3.5.

Таблица 3.7

Химический состав осадков

Соотношение смесь/вода	Содержание химических элементов в осадке							
	C	O	Al	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
1/4	6,73	46,64	12,3	7,75	1,38	19,9 5	2,7	1,46
1/2	11,7	36	23	7	0,9	16,4	2,5	0,86

Время выдержки при автоклавировании влияет как на стоимость конечного продукта в связи с расходом электроэнергии, так и на пропускную способность автоклава. Увеличение времени автоклавирования может быть оправдано при значительном увеличении содержания Ni в осадке.

В связи с вышесказанным, проведен эксперимент с увеличением выдержки при автоклавировании в 2 раза и 4 раза. Полученный химический анализ осадка приведен в таблице 3.8. Для сравнения в ней приведены результаты первого эксперимента из таблицы 3.5.

Из таблицы 3.8 следует, что хороший результат достигается уже при выдержке в течение 4 часов (соотношений Ni/Al в осадке 3,48).

На рисунке 3.8 приведена технологическая схема получения никелевого концентрата на базе отработанного катализатора с низким содержанием никеля.

Таблица 3.8

Химический состав осадков

Время автоклавирования, час	Содержание химических элементов в осадке							
	C	O	Al	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
2	6,73	46,64	12,3	7,75	1,38	19,95	2,7	1,46
4	7,14	28,04	6,16	6,23	1,93	21,48	5,5	1,97
8	7,2	29,53	12,79	11,67	2,62	35,86	2,82	1,5

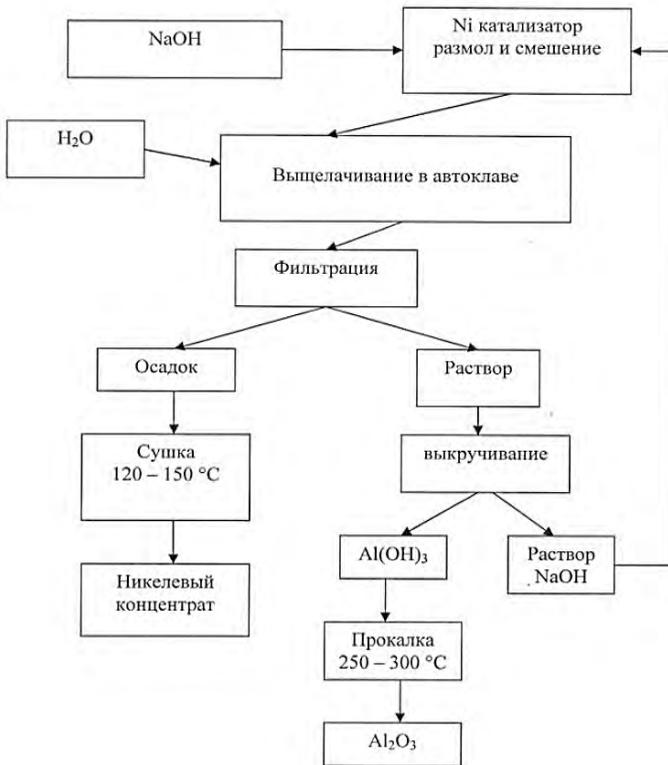


Рисунок 3.8. – Технология переработки катализатора с низким содержанием никеля

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЬ- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

4.1. Анализ медь- и цинксодержащих отходов

Медь- и цинксодержащие отходы отличаются многообразием по составу компонентов и по происхождению. Особую группу составляют отработанные катализаторы, которые выпускаются на базе оксида алюминия, магния или цинка. К чисто медьсодержащим можно отнести отходы, образующиеся при травлении плат. Поглотитель на базе оксида цинка и отходы, образующиеся при цинковании (изгарь и гартцинк) относятся к цинксодержащим отходам. В таблице 4.1 приведены наиболее характерные представители различных видов отходов и их состав.

Таблица 4.1

Медь- и цинксодержащие отходы

№ п/п	Наименование отходов	Содержание компонентов, %				
		CuO Cu(OH) ₂	ZnO	MgO Mg(OH) ₂	Al ₂ O ₃	Другие
1	Катализаторы МЦД	50	24		ост	
2	КСУ-МНЦД	45	25		ост	
3	МТК	54	11		ост	
4	НТК-9	45	27		ост	
5	ГИАП-10		93		ост	
6	Медно-магниевый	49		35	ост	
7	Медно-магниевый	40		35	ост	
8	Медно-магниевый	87		13		
9	Отходы травления плат	90				5Cl
10	Изгарь		70-90			2-7Cl
11	Гартцинк		90			4-8 Fe

В связи с большим разнообразием составов отходов не представляется возможности разработать универсальную технологию их переработки. Для каждой из групп, представители которых приведены в таблице 4.1, необходимо разработать оптимальный вариант технологии, в которой учтены особенности состава отходов.

Наиболее простой представляется технология переработки и использования медно-магниевого отработанного катализатора и отходов травления плат, в которых медь присутствует в виде оксидов, а содержание других металлов, кроме MgO в катализаторе, находится на минимальном уровне. Следует учесть, что наряду с CaO оксид магния относится к флюсующим добавкам при выплавке чугунов и сталей и, в следствие этого, он не является помехой при использовании отходов в качестве носителя меди для легирования чугуна с целью повышения его свойств.

4.2. Разработка лабораторного варианта технологии использования Cu -содержащих отходов

Известен способ легирования чугуна медью, включающий введение в расплав чугуна металлической меди, не оказывающей заметного влияния на эвтектическое превращение при кристаллизации расплава, но способствующей перлитизации металлической основы.

Применение данного способа в полном объеме является нецелесообразным из-за высокой стоимости металлической меди, используемой в качестве легирующей добавки.

Альтернативой приведенному способу является легирование чугуна медью с использованием медно-магниевого отработанного катализатора (ОК). Известен [53] способ введения ОК, включающий перегрев расплава чугуна до заданной температуры, введение медно-магниевого ОК и активное перемешивание расплава. Степень усвоения меди при введении ОК в зависимости от величины добавки колеблется в пределах 50-60 %. Увеличение величины добавки ОК сопровождается повышением содержания меди в чугуне (от 0,16 до 0,55 % от массы чугуна), но при этом наблюдается снижение степени усвоения меди.

Недостатком этого способа является достаточно низкая степень усвоения меди из ОК, что связано с высокой температурой плавления оксида магния. Кроме того, введение таким способом легирующей

добавки на производстве при больших объёмах печей связано с определёнными неудобствами. Для улучшения способа введения и повышения степени усвоения Cu был поставлен ряд экспериментов, которые показали, что наиболее приемлемым решением является введение медно-магниевого ОК в металлозавалку. С целью увеличения степени усвоения меди ОК смешивается с ваграночным шлаком и углеродсодержащим материалом (электродным боем, карбюризатором, отсевом кокса, древесным углём и т.п.). Введение ваграночного шлака в состав шлакующей смеси облегчает образование легкоплавкого шлака, связывающего MgO, а карбюризаторы ускоряют процесс восстановления меди из оксида.

С целью проверки способа был поставлен в лаборатории следующий эксперимент в силитовой печи.

В качестве дополнительных материалов использовали медно-магнийевый ОК (65 % CuO, 35 % MgO), ваграночный шлак (41 % CaO, 22 % Fe₂O₃, 21 % SiO₂, 11 % MnO₂ и 5 % прочих), электродный бой, которые предварительно измельчали до размера частиц 0,5-1 мм. В тигель ёмкостью 1 кг помещали 450 г серого чугуна. Шлаковые материалы, смешанные в расчетных пропорциях (10 г ОК, 10 г ваграночного шлака, 1,5 г электродного боя), загружали сверху, после чего тигель устанавливали в разогретую до температуры 1450 °С печь и выдерживали в течение 45 мин. После выдержки в печи тигель извлекали, охлаждали, а затем проводили химический анализ сплава. Результаты анализа представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Химический состав слитка

Элемент	C	Cu	Si	Mn	Cr	S
Содержание, %	3,40	0,65	2,20	0,35	0,08	0,06

Степень усвоения меди из ОК составила 75 %. В результате разработана технологическая схема получения легирующей смеси (рисунк 4.1).



Рисунок 4.1. – Технология переработки Cu-Mg катализатора

Результаты лабораторных испытаний показали, что для улучшения усвоения Cu надо вводить ОК не в виде размолотого катализатора на поверхность расплавленного металла, а в виде смеси в шихту, так как в этом случае ускоряется восстановление Cu и переход её в шлак и далее – в расплав чугуна.

Наличие в составе катализатора тугоплавкого оксида магния требует введение в легирующую смесь дополнительных шлакообразующих веществ, в качестве которых можно использовать ваграночный шлак. Для отработанного медно-магниевого катализатора необходимо рассчитать количество восстановителя только на оксид меди, оксид магния растворяется в шлаке. Как правило, железоуглеродистые сплавы, легируемые медью, плавят в индукционных тигельных печах. Распределение меди между шлаком и чугуном для этого плавильного агрегата: в сплаве – 96% в шлаке – 4% [51].

Количество углерода, необходимое для восстановления CuO, содержащегося в отработанном медно-магневом катализаторе, кг на 100 кг отходов, в соответствии со стехиометрией и степенью перехода элемента в сплав:

$$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \quad 87 \cdot 0,96 \cdot 12/80 = 12,53.$$

Из отходов переходит в сплав, кг:

$$\text{Cu} \quad 87 \cdot 0,96 \cdot 64/80 = 66,82.$$

При получении легированного чугуна сплав науглероживается в среднем до 3,2 % С. Следовательно, восстановитель должен внести углерода:

$$12,53 + 66,82 \cdot 0,034 = 14,8 \text{ \% от массы отходов.}$$

Кроме этого, при расчете состава шихты для проведения экспериментов необходимо учитывать состав углеродсодержащего материала и его угар. Использованный в опытах отработанный медно-магний-ный катализатор содержит 13 % MgO, температура плавления которого 2825 °С. Согласно диаграмме состояния системы CaO-MgO-SiO₂ [52], наименьшая температура плавления (1320 – 1350 °С) соответствует соотношению в системе CaO-MgO-SiO₂ 1:0,35:1,4 или 1:0,26:2. Для перевода содержащегося в отработанном катализаторе MgO в легкоплавкое соединение необходимо внести дополнительное количество CaO и SiO₂. Дешёвыми источниками этих компонентов могут быть ваграночный шлак и мел, состав которых приведен в таблице 4.3. При этом необходимо выбирать ваграночный шлак без дополнительных тугоплавких соединений (Al₂O₃ и др.).

Таблица 4.3

Состав дополнительных шихтовых материалов в пересчете на основные шлакообразующие компоненты

Материал	Химический состав, %				
	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Ваграночный шлак	41	–	21	11	22
Мел	56	–	–	–	–

Учитывая более сложный состав ваграночного шлака (4-х компонентная система) и его низкую температуру плавления (порядка 1300 °С),

к отработанному медно-магниевого катализатору следует добавить на 100 массовых частей – 50 частей ваграночного шлака и 2 части мела.

Как отмечалось в главе 3, для расширения температурного интервала, в пределах которого шлаки остаются жидкотекучими, в состав легирующей смеси необходимо ввести 1 – 1,5 % CaF_2 в виде плавикового шпата.

4.2.1. Исследование параметров легирования чугуна за счет медно-магниевого отработанного катализатора

Известно, что коэффициент распределения меди между шлаком и металлическим расплавом зависит от температуры и состава шлака, но обычно имеет низкое значение, что соответствует почти 100%-ной степени его извлечения при использовании углерода и кремния в качестве восстановителей [51]. Но равновесное распределение меди между шлаком и металлом достигается при длительной выдержке в защитной или восстановительной атмосфере.

В реальных условиях атмосфера окислительная, а время выдержки ограничено, в связи с чем, для определения параметров перехода меди из шлаковой фазы в чугун провели серию экспериментов, в которых плавку осуществляли в лабораторной силитовой печи. В качестве легирующей смеси использовали отработанный медно-магниевого катализатор (87 % CuO), ваграночный шлак (41 % CaO , 21 % SiO_2 , 11 % MnO_2 , 22 % Fe_2O_3), мел, хлорид натрия и плавиковый шпат, которые предварительно прокалили и измельчили до размера частиц 0,1 – 0,2 мм. В кварцевые тигли с внутренним диаметром 15 мм помещали образцы чугуна, содержащего (% по массе): 3,2 C; 2,5 Si; 0,5 Mn; 0,12 Cr. Шлаковые материалы и восстановитель (древесный уголь), смешивали из расчета 1 % содержания Cu в чугуне, при условии её полного восстановления и перехода в чугун. Смесь загружали сверху на навеску чугуна, после чего тигли устанавливали в разогретую до температуры 1450 °C печь и выдерживали в течение 5, 10, 15 или 20 мин с момента окончания плавления чугуна в тигле. После выдержки в печи тигли извлекали, охлаждали, а затем проводили химический анализ сплава на содержание меди в различных по высоте участках. В процессе проведения лабораторных плавок изучали влияние времени выдержки расплава в печи и основности шлака на переход меди из шлака в металл.

На рисунке 4.2 показано влияние времени выдержки расплава в печи от 5 до 20 минут на распределение меди по высоте слитка. Высота слитков составляла 50 мм, а химический анализ проводили на высоте 5, 20, 30 и 45 мм от верхней точки слитка (граница раздела шлак-металл).

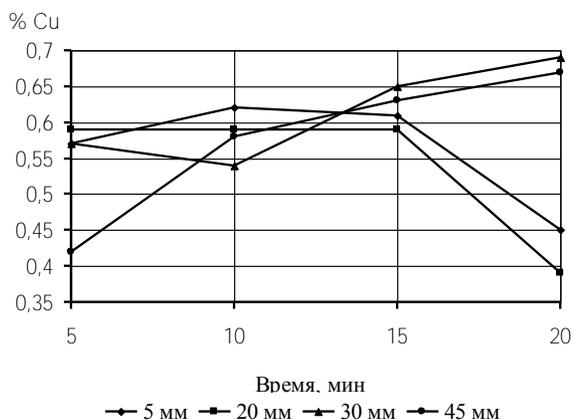
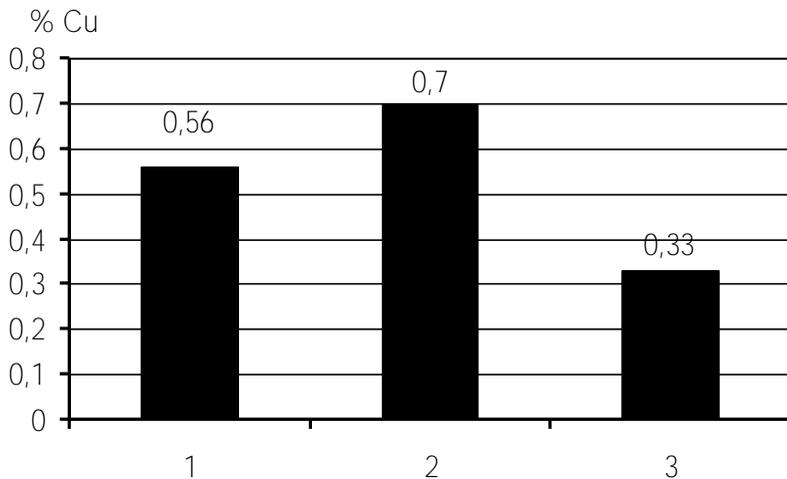


Рисунок 4.2. – Влияние времени выдержки после расплавления на содержание меди в различных по высоте слоях слитка

Анализ полученных результатов показывает, что выдержка в течение 10 – 15 минут обеспечивает максимальный переход меди в чугун и её равномерное распределение по высоте. Дальнейшая выдержка расплава под шлаком приводит к обратному процессу, в ходе которого медь окисляется на поверхности шлака кислородом атмосферы и происходит её обратный переход из металла в шлак. Выдержка в течение 5 минут недостаточна для диффузии меди в нижние слои слитка. Верхние слои насыщаются медью уже в процессе плавки и непродолжительной выдержки. Состав шлака и его вязкость оказывает влияние на коэффициент распределения меди между шлаком и металлом, а так же на скорость диффузионного переноса оксида меди в шлаке. Для проверки этого влияния в состав шлака дополнительно вводили 1,2; 3,6 и 4,8 % (от навески чугуна) смеси CaCO_3 и CaF_2 с соотношением 4:1 (рисунок 4.3).



1 – 1,2 %($4\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$); 2 – 3,6 %($4\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$); 3 – 4,8 %($4\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$)

Рисунок 4.3. – Влияние основности шлака на усвоение меди чугуном при времени выдержки $\tau = 15$ мин.

Из рисунка 4.3 следует, что увеличение основности шлака вначале положительно влияет на среднее содержание меди в слитке, а затем увеличение количества шлака и его вязкости снижает степень легирования чугуна через шлаковую фазу.

Как показано выше, введение в состав легирующей смеси затравок в виде молотой чугунной стружки существенно ускоряет переход Ni из шлака в чугун и увеличивает степень его извлечения из отработанного катализатора. Данные результаты можно перенести на процесс легирования чугуна медью.

Результаты экспериментов по изучению влияния дополнительно введенной в состав шлаковой смеси затравки (чугунной стружки) на переход меди из шлаковой фазы в металл представлены на рисунке 4.4, время выдержки расплава в печи во всех случаях было одинаковым (15 мин). Количество чугунной измельченной стружки, добавляемой в шлак, составило 3 % от массы слитка.

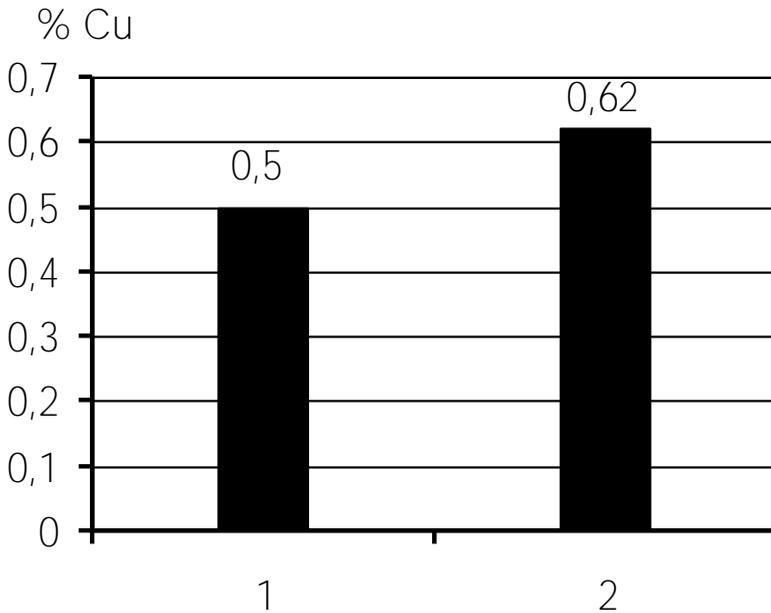


Рисунок. 4.4. – Влияние количества чугуновой стружки в шлаке на среднее содержание меди в слитке:
 1 – без затравки; 2 – 3 % чугуновой стружки

Как видно из рисунка 4.4 введение в состав легирующей смеси мелкоизмельчённой чугуновой стружки (затравки) способствует более полному переходу меди из шлака в металл, что подтверждает теоретические расчёты, приведенные в главе 3.

Анализ полученных результатов показывает, что введение затравки в состав шлаковой смеси приводит к ускорению перехода меди из шлака в металл. Это связано с уменьшением расстояния диффузии. Вместо диффузии к границе шлак – металл происходит диффузия к границе шлак – капли расплавленного в шлаке чугуна и дальнейшая седиментация капель с растворенной медью в расплав. Кроме того, капли чугуна осуществляют восстановление меди уже в шлаке.

4.2.2. Исследование процесса легирования чугуна медью при плавке в вагранке

Известно, что вагранка имеет ряд достоинств: высокая производительность, высокий КПД и др. Однако имеются и недостатки. Так, выплавка низколегированного чугуна в вагранке связана с большими трудностями. Основной маркой чугуна, выплавляемого в вагранках, является СЧ20. При необходимости повышения марки используют два способа: снижают углеродный эквивалент или легируют такими элементами как никель и медь. Первый метод может быть использован для крупных толстостенных отливок, так как снижение содержания углерода и кремния неизбежно приведет к отбелу в тонкостенных мелких отливках. Второй метод характеризуется универсальностью и независимо от развеса отливок обеспечивает перлитную основу, что позволяет применять его, не снижая углеродного эквивалента. Введение лигатуры в серый чугун обеспечивает изготовление отливок с требуемыми служебными характеристиками без дефектов с высокой прочностью и твердостью, а, следовательно, с высокой износостойкостью.

Использование металлической меди в вагранке не целесообразно в связи с её низкой температурой плавления, что приводит к большой потере при прохождении окислительной зоны вагранки. Для ваграночной плавки характерно образование большого количества газов, что приводит к выносу из печи мелких частиц шихтовых материалов. Таким образом, введение в металлизавалку легирующей медьсодержащей добавки возможно только в виде достаточно крупных конгломератов. Одним из методов окусковывания шихтовых материалов является брикетирование. В связи с этим, были изготовлены брикеты по известной технологии холодного брикетирования на жидком стекле с отвердителем.

Для исследования времени прогрева брикета приготовили смесь, содержащую (в процентах по массе): 40 отработанного и измельченного до 0,1 – 0,2 мм катализатора; 40 чугушной стружки; 4 электродного боя; 4 жидкого стекла и отвердителя; 0,6 NaCl; остальное – измельченный ваграночный шлак.

Из приведенной смеси изготовили брикет диаметром 70 мм и высотой 40 мм, в центр которого установили платина-платинородиевую термопару, после чего его поместили в тигель сверху на болванку из серого чугуна.

Зазор между брикетом и стенками тигля засыпали мелким чугуном ломом. Тигель вместе с брикетом установили в разогретую до 1450 °С силитовую печь и с помощью потенциометра фиксировали изменение температуры в центре брикета. Результаты приведены на рисунке 4.5.

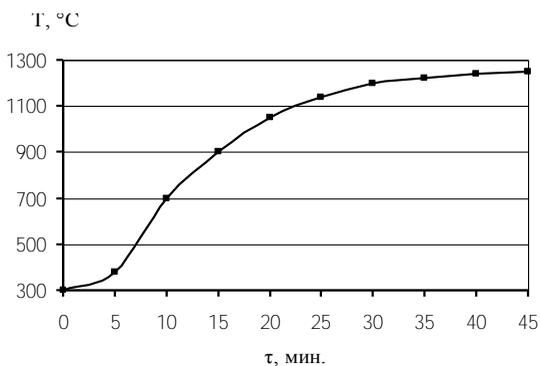


Рисунок 4.5. – Изменение температуры центра брикета при нагреве

Из рисунка 4.5 следует, что в течение 20 – 25 минут температура в центре достигает 1100 °С, 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 в его центральной части до температуры начала плавления чугуна.

Проведены исследования по оценке возможности восстановления меди углеродом и её растворения в каплях чугуна, образовавшегося в брикете в результате плавления чугушной стружки, а также изучены превращения, происходящие в брикете за время его нахождения в плавильной зоне вагранки (≈ 10 минут). В ходе эксперимента брикет, помещённый в графитовый тигель, устанавливали в разогретую до 1450 °С силитовую печь, сверху опускали платина-платинородиевую термопару ПП-10 до соприкосновения с брикетом. При достижении

температуры поверхностного слоя равной 1300 °С брикет выдерживали в печи в течение 10 минут, после чего его вместе с тиглем извлекали из печи. Затем в тигель засыпали сверху и с боков брикета электродный бой для предотвращения окисления металлической составляющей брикета и охлаждали его до комнатной температуры.

На боковых поверхностях и в верхней части брикета образовалась корочка расплавленного шлака, в то время как внутренняя часть представляла собой легко разрушаемый конгломерат. Брикет раздробили и подвергли магнитной сепарации, которая позволила установить, что только небольшая часть образовавшегося при дроблении порошка не магнитна. Внешний вид порошка отделённого магнитной сепарацией, металлических включений и омеднённых корольков чугуна показан на рисунках 4.6, 4.7 и 4.8 соответственно.



Рисунок 4.6. – Порошок отделённый магнитной сепарацией



×0,5

Рисунок 4.7. – Металлические включения, образовавшиеся при восстановлении в брикете



×3

Рисунок 4.8. – Омеднённые корольки чугуна

Шлак, образовавшийся в результате оплавления боковой части брикета содержал крупные корольки омеднённого чугуна (рис. 4.9), а в нижней части вблизи боковых поверхностей в оплавленном шлаке образовались крупные куски чугуна с жёлтой поверхностью.



× 2,5

Рисунок 4.9. – Шлак с вкраплениями корольков

Наиболее крупные из них показаны на рисунках 4.10 и 4.11.



×2,5

Рисунок 4.10. – Слиток омеднённого чугуна с вкраплениями корольков



×4,5

Рисунок 4.11. – Слиток чугуна легированного медью

Проведенные исследования показали, что за время, сопоставимое со временем опускания шихты до плавильного пояса вагранки и временем нахождения шихты в плавильной зоне, происходит восстановление меди углеродом из оксида, ее диффузия в оплавленном шлаке к королькам чугуна и растворение в них. Таким образом, имеются условия для локального создания восстановительной атмосферы внутри брикета. Окислительная атмосфера вокруг брикета не препятствует процессу восстановления меди и ее переходу из шлака в корольки, вместе с которыми она растворяется в расплаве чугуна в горне вагранки. Для определения изменения содержания меди в расплаве чугуна при плавке в вагранке с копильником, примем следующие условные обозначения: Q – производительность вагранки (т/час); h – высота шахты от холостой колоши до загрузочного окна

(м); g – емкость копильника (т); m – масса шихты выше холостой колоши (т); D – внутренний диаметр вагранки (м); ρ – средняя плотность шихты (т/м³).

Масса шихты над холостой колошей (m) может быть рассчитана по формуле:

$$m = \frac{\pi D^2 h \rho}{4}, \text{ т.} \quad (4.1)$$

Время подхода шихты с добавкой меди к плавильному поясу:

$$\tau_0 = \frac{m}{Q} = \frac{\pi D^2 h \rho}{4Q}, \text{ т.} \quad (4.2)$$

Если масса жидкого чугуна в копильнике в этот момент A (тонн), k_0 – содержание меди в расплаве, поступающем в копильник (%), k – содержание меди в расплаве чугуна в копильнике в некоторый момент ($\tau > \tau_0$), а скорость отбора металла из копильника Q_k (тонн/час), то массовый баланс можно представить в виде:

$$Q_k \tau = Q_E k \tau + Ak, \quad (4.3)$$

отсюда:

$$k = \frac{Q_k \tau}{A + Q_E \tau}. \quad (4.4)$$

Время, в течение которого будет достигнута требуемая концентрация k , может быть рассчитано по формуле:

$$\tau = \frac{Ak}{Q_k - Q_E k}, \quad (4.5)$$

Анализ приведенных зависимостей показывает, что чем меньше металла в копильнике (A) и меньше отбор металла из него, тем скорее можно достичь требуемой концентрации (k) меди в чугуне.

Таким образом, установлено, что длительность процесса прогрева брикета до температуры плавления сопоставима со временем опускания шихты в зону плавления. При этом время восстановления меди из оксида и её перехода в чугун примерно соответствует времени нахождения расплавов чугуна и шлака в горне вагранки или копильнике, что создает предпосылки для легирования ваграночного чугуна за счёт использования отработанных медьсодержащих катализаторов.

4.2.3. **Опытно-промышленная плавка на ОАО «МАЗ»**

С целью проверки возможности использования в составе шихты отработанного медьсодержащего катализатора взамен медного лома, проведена опытно-промышленная плавка в цехе ковкого чугуна в индукционной печи средней частоты емкостью 6 тонн на базе Минского автомобильного завода. Для проведения опытно-промышленной плавки на 6 тонн металлозавалки было изготовлено 74,4 кг легирующей смеси на базе медно-магниевого отработанного катализатора. Легирующая смесь имеет следующий состав: 47 весовых частей отработанного медно-магниевого катализатора, 23,5 частей шлакообразующих (ваграночный шлак) и 4 части восстановителя (карбюризатор).

Согласно расчету шихты, произведенному в УГМет, завалка осуществлялась в следующей последовательности:

1. лом стальной – 40 кг на дно печи;
2. легирующая смесь – 24,8 кг;
3. возврат литейного производства – 500 кг;
4. легирующая смесь – 24,8 кг;
5. лом стальной – 960 кг;
6. легирующая смесь – 24,8 кг;
7. чугунная стружка – 1000 кг;
8. лом чугуна – 2100 кг;
9. передельные чугуны – 1400 кг;
10. карбюризатор 44 кг.

Пробы на химический анализ брали после расплавления шихты при температуре равной 1380 °С и при достижении температуры 1520 °С после выдержки расплава в течении 15 мин. Результаты химического анализа чугуна, полученного с использованием легирующей смеси в замен медного представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

**Химический состав чугуна полученного при плавке
с использованием легирующей смеси**

Номер пробы	Химический состав, %					
	C	Si	Mn	S	Cr	Cu
1	3,36	1,75	0,89	0,033	0,10	0,27
2	3,50	1,84	0,88	0,050	0,11	0,38
3	3,47	2,27	0,75	0,048	0,10	0,38
4	3,42	2,23	0,75	0,042	0,10	0,37
5	3,44	2,26	0,75	0,049	0,10	0,37

Твердость – 221 НВ, временное сопротивление разрыву – 260 МПа. Время плавки не отличалось от характерного для 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.

Опытная плавка показала возможность замены медного лома медьсодержащими отходами в составе шихты. Кроме того, введение медьсодержащих отходов не влияет на ход плавки.

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

Для проверки возможности использования легирующей смеси на базе отработанных медьсодержащих катализаторов с целью повышения марки серого чугуна провели опытно-промышленную плавку на ОАО «Могилёвский завод «Строммашина».

В производственном эксперименте на вагранке производительностью 5 тонн/час с копильником емкостью 5 тонн, легированный медью чугун выплавляли после плавки в течение 2-х часов обычного чугуна. Для более эффективного использования легирующей смеси сделали пересыпку коксом, выплавляли и максимально удалили из копильника обычный чугун, после чего начали загрузку шихты с добавкой брикетов, содержащих (% по массе): 100 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 чугуна при условии её 100 % усвоения. Масса брикета 400 г.

Через 20 минут после расчетного начала плавки легированного чугуна были отлиты пробы для испытания на разрыв, химический анализ чугуна и шлака и отбел. Вторая серия проб взята по истечении 30 минут после первой и третья – через 10 минут после второй. Результаты сведены в таблицу 4.5

Таблица 4.5

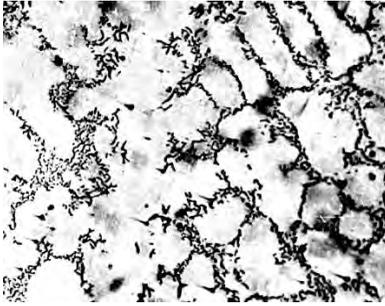
Результаты испытаний

№ пробы	Si в чугуне, %	Si в шлаке, %	σ_b , МПа	h отбела, мм
1	0,42	0,87	252,6	3,1
2	0,48	0,45	299,5	3,0
3	0,39	0,18	225,8	3,2

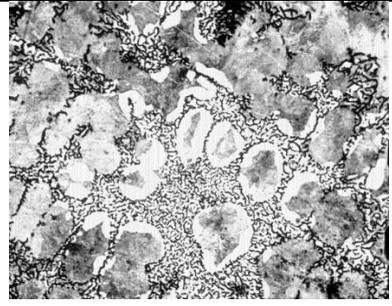
Шихта соответствовала выплавке чугуна марки СЧ20, для которого глубина отбела в пробе находится в пределах 4 – 4,5 мм.

Микроструктуры отливок, полученных при плавке по стандартной технологии и с добавкой брикетов, представлены на рисунке 4.12.

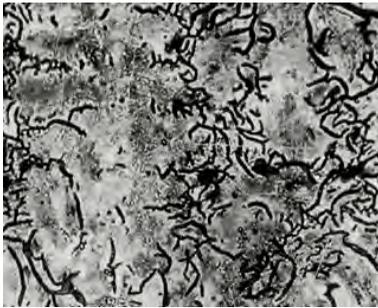
Для повышения марки чугуна на ОАО «Могилёвский завод «Строммашина» снижают углеродный эквивалент с $C_3 = 3,9 \div 4,0$ до $C_3 = 3,6 \div 3,7$. В соответствии с диаграммой Fe-C, это приводит к увеличению количества аустенита и, как следствие, к междендритному расположению графита (рисунок 4.12 а). Структура ветвей аустенита в процессе эвтектоидного превращения становится преимущественно перлитной (рисунок 4.12 б), но металлическая основа в зонах залегания междендритного графита – ферритная. Это неизбежно должно отрицательно сказываться на прочности чугунных деталей и увеличивает опасность появления отбела на поверхности отливок, что подтверждается его величиной в пробах.



а



б



в



г

(x150)

Рисунок 4.12. – Микроструктуры отливок полученных при плавке по серийной технологии:

(а – до травления, б – после травления) и с добавкой медьсодержащих брикетов (в – после травления, г – до травления)

Легирование чугуна медью позволило увеличить прочность чугуна за счет перлитизации металлической основы (рисунок 4.12 в), при этом использование чугуна с повышенным углеродным эквивалентом не только улучшило расположение графита (рисунок 4.12 г), но и снизило вероятность появления отбела.

Производственный эксперимент показал, что для легирования медью ваграночного чугуна с целью повышения его прочности без увеличения отбела целесообразно использовать медно-магниевые отработанные катализаторы. При этом решаются одновременно две проблемы: экологическая – утилизация отходов и техническая – улучшение свойств чугуна. Совершенствование состава брикетов и

технологии их применения при плавке в вагранке позволит повысить степень усвоения меди.

4.3. Технология переработки катализаторов, содержащих медь и цинк

Технология использования медьсодержащих отходов, приведенная выше, и основанная на приготовлении легирующих смесей или брикетов, не может быть применена для отходов, содержащих оксиды меди и цинка. Это связано с низкой температурой возгонки цинка. Поэтому для медь-цинксодержащих отходов в лабораторных условиях опробована технология электрохимического осаждения на катоде отдельно меди и цинка.

Для лабораторных исследований по извлечению меди и цинка использовался отработанный медно-цинковый катализатор марки СММ-У. Его химический состав представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6

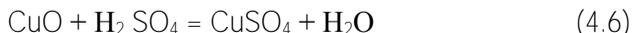
Компоненты	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Средне значение, %	62,14	33,68	3,50	0,68

Для определения необходимого количества раствора провели расчет на 1 кг катализатора исходя из значений растворимости CuSO₄ и ZnSO₄ представленных в таблице 4.7.

Таблица 4.7

Вещество	Растворимость безводного вещества в 100 г раствора (в % по весу) при 20 °С
CuSO ₄	17,2
ZnSO ₄	36,6

Реакции взаимодействия компонентов отработанного катализатора с серной кислотой (Al₂O₃ и SiO₂ не взаимодействуют):



Для CuO , входящего в состав отработанного катализатора:

$M_{\text{CuSO}_4} = 160$ г/моль, $M_{\text{CuO}} = 80$ г/моль, $m_{\text{CuO}} = 621$ г, таким образом:

$m_{\text{CuSO}_4} = 1300$ г, а количество необходимого раствора – 7558 г.

Для ZnO , входящего в состав отработанного катализатора:

$M_{\text{ZnSO}_4} = 160$ г/моль, $M_{\text{ZnO}} = 81$ г/моль, $m_{\text{ZnO}} = 337$ г, таким образом:

$m_{\text{ZnSO}_4} = 693$ г, а количество необходимого раствора – 1893 г.

Общее количество раствора на 1 кг отработанного катализатора с учетом необходимого избытка (5-6 %) – 10 литров.

Отработанный катализатор без предварительной подготовки подается на выщелачивание 10 – 15 % серной кислотой. Подача серной кислоты осуществляется только на первом цикле обработки. Вторая и последующая порции отработанного катализатора обрабатываются оборотной кислотой, образующейся после электролиза раствора CuSO_4 (ZnSO_4). Отработанные катализаторы могут содержать нерастворимые в кислоте компоненты, выпадающие в осадок, которые могут содержать некоторое количество CuO и ZnO , в связи с чем осадок может быть подвергнут повторному выщелачиванию. Образующийся раствор CuSO_4 в воде направляется на позицию электролиза.

После декантации раствор CuSO_4 и ZnSO_4 подается на электролиз. В связи с большим значением электродного потенциала у меди на катоде происходит выделение Cu , а ZnSO_4 остается в растворе до конечной концентрации Cu 0,3 – 0,5 г/л. О завершении осаждения меди можно судить по обесцвечиванию раствора. ZnSO_4 и образующуюся в результате электролиза H_2SO_4 направляют на позицию выщелачивания, а Cu – на промывку.

Осаждение цинка можно осуществлять не на каждом цикле, а после 2-3 циклов осаждения меди.

Установлено, что в зависимости от плотности тока на катоде может выделяться плотный осадок меди или порошковая медь, которая осыпается с катода и оседает на дне ванны. При этом, чем меньше плотность тока, тем мельче порошок.

В таблице 4.8 приведены размеры частиц основной фракции порошка меди, получаемой при различной плотности тока.

Таблица 4.8

Плотность тока, А/м ²	250 – 600	600– 900	900– 1200	1200– 1800	1800– 2400
Размер частиц основной фракции, мкм	плотное покрытие	0,5–3	1–5	2–6	3–10

Пример применения способа. Проверку эффективности способа осуществляли на отработанном медно-цинковом катализаторе (61,45 % CuO; 33,18 % ZnO; 3,5 % Al₂O₃), для чего 800 г отработанного катализатора обрабатывали 10 % раствором серной кислоты в соотношении масс твердого и жидкого как 1:7,5 в течение суток. После декантации получали раствор объемом 5,6 л с содержанием 54 г/л меди и 26,7 г/л цинка. Электролиз проводили при анодной плотности тока 360 А/м² до содержания в растворе 2,7 г/л меди. Концентрация цинка в электролите после электролиза составило 35,4 г/л.

Цинк можно осадить электролизом на цинковом катоде после двух-трех циклов выщелачивания или выделить в осадок добавлением в раствор щелочи до достижения pH = 7 ÷ 8, с последующей прокалкой Zn(OH)₂ до ZnO.

Осадок гидроокиси цинка после промывки на фильтре и прокалки можно использовать в качестве пигмента для красок.

В оставшийся после декантации осадок добавляли 10 % раствор H₂SO₄ в количестве 4,6 л и выдерживали в течение суток. Раствор, содержащий 6,9 г/л меди и 0,3 г/л цинка, расходовали на выщелачивание следующей порции отработанного катализатора.

Для получения плотной катодной меди электролиз проводили при анодной плотности тока 150 А/м², напряжение 6 В. Химический состав полученного металла представлен в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Компонент	Cu	Al	Ca	Si
Средне значение, %	98,11	1,45	0,07	0,37

Для получения плотного катодного цинка электролиз проводили при анодной плотности тока 380 А/м², напряжение 3,5 В. Химический состав полученного металла представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10

Компонент	Zn	Cu	Al	Ca	Si
Средне значение, %	98,6	0,1	0,86	0,26	0,18

Выход меди из отработанного катализатора составил 91%, а цинка – 93%.

Сущность процесса извлечения меди и цинка может быть представлена в виде схемы (рисунок 4.13).

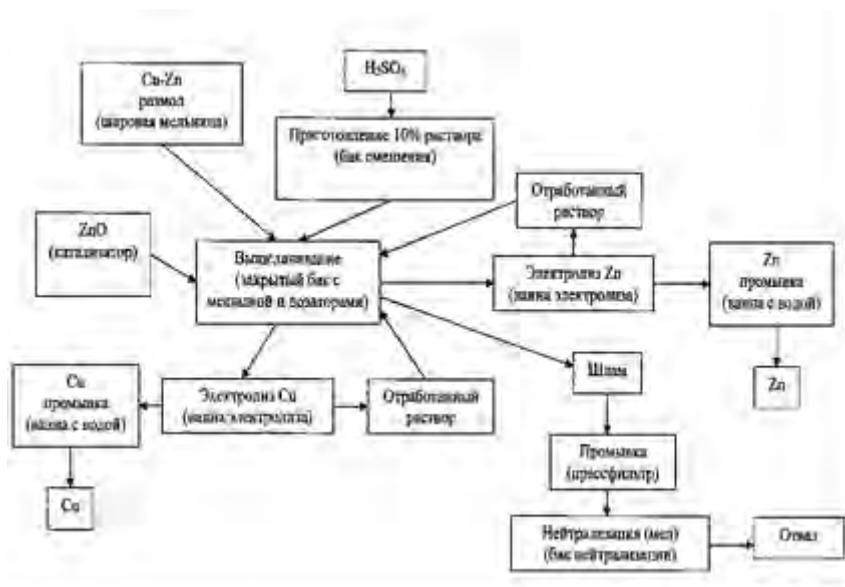


Рисунок 4.13. – Технология переработки Cu-Zn катализатора

В качестве варианта для Cu-Zn катализатора может быть предложена технология, в основу которой положено свойство меди не взаимодействовать с серной кислотой. Последовательность операций этой технологии приведена на рисунке 4.14. После размола Cu-Zn катализатор смешивается с древесным углем и выдерживается в тигельной печи при температуре 700 °С. После охлаждения смесь ZnO и корольков меди поступает на выщелачивание серной кислотой.

Медь от раствора $ZnSO_4$ отделяется на фильтре и поступает на промывку, а раствор $ZnSO_4$ подается на электролиз. На схеме приведен расход угля и кислоты на 100 кг катализатора.

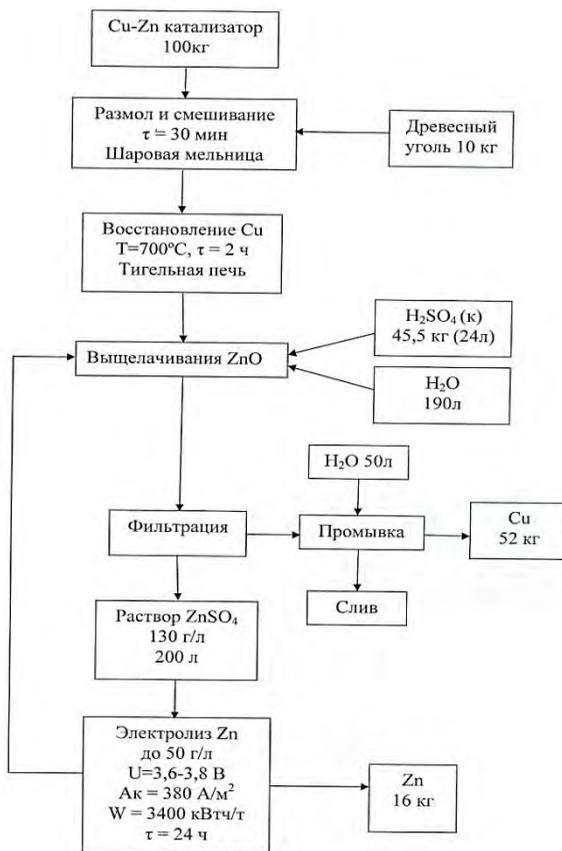


Рисунок 4.14. – Вариант технологии переработки Cu-Zn катализатора

Для отработанного катализатора ГИАП-10, на 93 % состоящего из ZnO , может быть предложен упрощенный вариант применения. Катализатор растворяется в серной кислоте, и после фильтрации подается в гальванические ванны для цинкования стальных изделий. В этом случае необходимо цинковые аноды заменить свинцовыми.

Переработке цинксодержащих отходов, образующихся при горячем цинковании стальных изделий (изгари и гартцинка) в литературе уделяется большое внимание. Для изгари предложена технология, в соответствии с которой на вибромашине производится отсев мелкой фракции ($<2,5$ мм), а крупная фракция, содержащая до 98 % металлических корольков, возвращается в ванну горячего цинкования. Мелкая фракция используется в составе смеси для диффузионного цинкования метизов.

Технология переработки гартцинка предполагает плавление, испарение и окисление паров цинка с последующим их охлаждением и осаждением на тканевые фильтры.

5. ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

5.1. Молибденсодержащие катализаторы

Отработанные молибденсодержащие катализаторы на базе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержат, как правило, свыше 10 % MoO_3 и свыше 3 % NiO или CoO . В таблице 5.1 приведены наиболее характерные представители этой группы катализаторов.

Таблица 5.1

Состав молибденовых катализаторов

№ п/п	Марка катализатора	Содержание компонентов после прокалики, %			
		MoO_3	NiO	CoO	Al_2O_3
1	ГП-534	11,2	3,4	–	остальное
2	НМГ-70	28,3	14,0	–	остальное
3	ГКО-1	20,8	10,5	0,05	остальное
4	ГКД-205	12,6	2,7	–	остальное
5	ГО-70	13,3	–	3,2	остальное
6	ГКД-202	13,1	3,1	0,7	остальное
7	АКМ	10,8	0,2	3,9	остальное

Представляла интерес попытка проверить возможность применения используемого в металлургии технологического процесса с целью извлечения Mo из отработанных катализаторов.

Значительные запасы молибдена заключены в некоторых железистых кварцитах, содержащих ферромолит, тесно связанный с оксидами железа. В России к ним относятся Сорские окисные руды, содержащие 0,05 – 0,07 % Mo , 55 – 60 % SiO_2 , 2 – 3 % Fe . Из таких руд в лучшем случае можно методом флотации получить концентраты, содержащие 0,2 – 0,3 % Mo при извлечении 65-70 %.

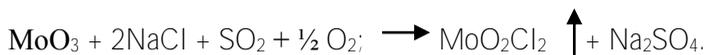
Подобного типа продукты, содержащие окисленный молибден, получают в виде хвостов сульфидной флотации при обогащении руд компании «Клаймакс» в США. Тонкие шламы, выделенные из хвостов, содержат 0,25 – 0,35 % окисленного молибдена, в основном связанного с гетитом.

Предложены различные гидрометаллургические схемы извлечения молибдена из окисленных руд и бедных концентратов [9]. Ниже рассмотрены некоторые из них.

Сернокислотный способ. В результате выщелачивания рудного материала 5 – 10 %-ной серной кислотой при 80 – 90 °С в раствор извлекается 85-90 % Мо. Высокое извлечение в кислые растворы объясняется одновременным растворением оксидов железа, с которыми молибден тесно связан. При осуществлении 3-4 -кратного оборота кислых растворов с промежуточным их подкреплением расход серной кислоты (96 %-ной) составляет 90 – 100 кг/т руды. После нейтрализации растворов известью до pH = 1,2 – 1,5 молибден может быть извлечен из растворов сорбцией на анионообменных смолах. Процесс экономичен при использовании сорбции из пульпы, исключаяющей фильтрацию.

Комбинированная схема. Схема включает обжиг Сорской окисленной руды (или концентрата) с известью с последующим выщелачиванием продукта обжига растворами соды. При обжиге руды с известью при 800 – 850 °С оксиды железа и молибдена реагируют с CaO с образованием феррита кальция и молибдата кальция. При выщелачивании продукта обжига 2 – 3 %-ным раствором соды при твердое/жидкое = 1:2,5 и температуре 90 °С в раствор извлекается 80 – 85 % Мо. При переработке концентрата, содержащего 0,3 % Мо, растворы содержат, г/л: Мо 0,4; P 0,0009; SiO₂ 0,006; SO₄²⁻ 12,9. Молибден из них извлекают ионообменным способом, получая аммиачные растворы с концентрацией молибдена 70 – 80 г/л. Технология обеспечивает экономичное извлечение молибдена из окисленных руд и концентратов. Общее извлечение в конечный продукт составляет 77 – 80 %.

Способ хлоридовозгонки. В результате обжига окисленной Сорской руды или бедного концентрата с хлористым натрием в присутствии сернистого газа (например, при добавках пирита в шихту) при 800 – 850 °С 80 – 90 % Мо возгоняется в составе диоксидхлорида MoO₂Cl₂:



При содержании в исходном сырье 0,06 – 0,3 % Мо в шихту вводят ~ 10% NaCl и 3 – 4 % сульфидной серы (в составе пирита). В условиях

окислительной атмосферы в печи железо возгоняется в незначительной степени. Обжиг с возгонкой можно проводить в барабанной печи или печи кипящего слоя, улавливая MoO_2Cl_2 в скруббере с орошением водой. В циркулирующем растворе можно довести концентрацию молибдена до 80 – 150 г/л, затем из раствора выделить октамолибдат аммония. Способ хлоридовозгонки представляет большой интерес, так как в этом случае исключается операция гидрометаллургической обработки больших масс бедной руды или концентрата.

Даже поверхностный анализ используемых в России технологических процессов извлечения молибдена из оксидных руд показывает, что эти процессы отличаются сложностью и их применение оправдано для больших объемов производства. В Республике Беларусь общий объем годового накопления отработанных катализаторов, содержащих Mo, составляет всего 100 – 150 тонн. Кроме того, в рудах пустая порода в основном состоит из SiO_2 , а оксид молибдена связан с оксидом железа. В катализаторах основой является тугоплавкий оксид алюминия, что неизбежно влияет на технологию извлечения.

В связи с выше изложенным необходимо было разработать технологию извлечения молибдена, исходя из специфики исходного сырья и масштабов их переработки.

5.2. Анализ возможных методов обогащения

Большинство катализаторов, используемых при перегонке нефти (ГП 354, НМГ70, ГКО-1, ГО70, АКМ и др) содержат 10 – 25 % оксидов ценных металлов (Ni, Mo, Cu, и др). Переработка отработанных катализаторов с целью извлечения из них этих металлов невозможна без предварительного обогащения. Это связано с тем, что наполнителем катализаторов является Al_2O_3 , температура плавления которого превышает 2000 °С. В настоящее время плавку при таких температурах можно вести в электродуговых печах с графитовой футеровкой, таких печей в Республике Беларусь нет. В связи с изложенным необходимо проводить обогащение, которое может быть выполнено различными методами (отмучиванием, гравитацией, гидрометаллургией, флотацией). Наиболее приемлемым для катализаторов на основе Al_2O_3 представляется обогащение методом

флотации, для чего изготовлена установка, предназначенная для изучения в лабораторных условиях возможности и эффективности обогащения измельченных катализаторов методом флотации

Вторая установка предназначена для исследования возможности разделения оксидов путем возгонки MoO_3 при нагреве измельченных отработанных катализаторов до температуры 900 – 1000 °С. Используется основная особенность оксида молибдена – низкая температура испарения (760 °С). Так как давление паров при этой температуре низкое 0,01 Па, необходим более высокий нагрев до 900 – 1000 °С, в результате чего давление повышается до 0,15 Па и процесс возгонки можно вести без применения вакуума.

В отработанных катализаторах все металлы содержатся в виде оксидов, внедренных в пористые гранулы носителя. Отделение оксидов и является задачей данного исследования. После разделения полученные оксиды можно восстановить различными методами, описанными в предыдущих разделах. Потенциально наиболее вероятным является метод алюминотермии, при котором проще всего получить феррометаллический сплав, который может быть использован в народном хозяйстве Республики Беларусь.

На рисунке 5.1 показано изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия оксида молибдена с различными восстановителями. Как следует из характера изменения ΔG_r° , после обогащения молибден из оксидов можно восстанавливать углеродом, алюминием и кремнием. Практика термического восстановления показала, что наиболее приемлем в качестве восстановителя кремний. Реакция восстановления в этом случае протекает спокойно, без выбросов и испарения оксидов молибдена. Но для проведения процесса получения ферромolibдата необходимо получить концентрат с высоким содержанием MoO_3 . Опыты, проведенные на лабораторной установке по обогащению отработанного катализатора методом флотации, не дали положительных результатов.

Катализатор измельчали до размера частиц 0,8 – 2 мкм, смешивали с водой и пульпу после добавки различных ПАВ продували воздухом. Образующуюся пену собирали, высушивали и проводили анализ порошка и анализ пульпы после ее сушки. Степень извлечения молибдена была низкой, а в концентрате его содержание было в 1,5 – 2,5 раза выше, чем в исходном катализаторе, но количество концентрата было незначительным.

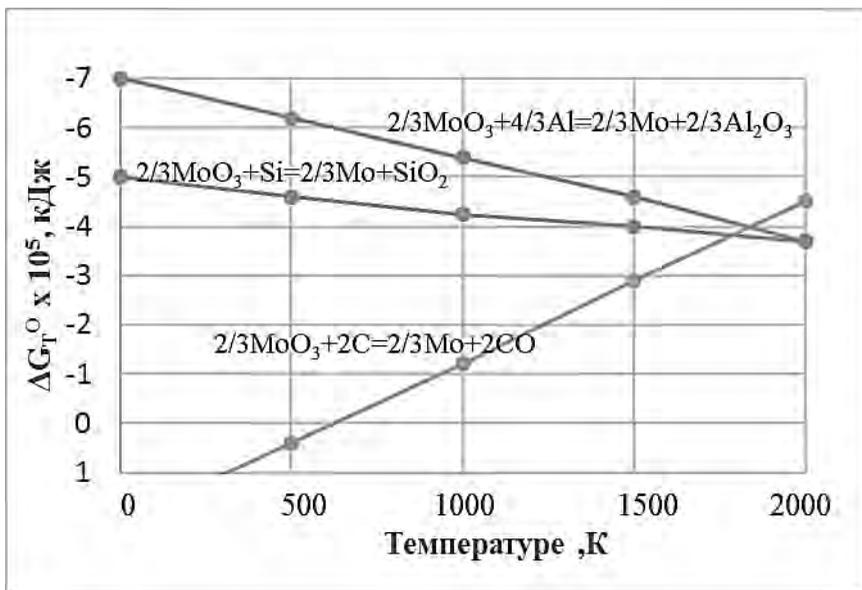


Рисунок 5.1. – Изменение энергии Гиббса для различных восстановителей

Обогащение методом температурной возгонки опробовали на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 5.2. Отработанный катализатор АКМ, содержащий 12 % оксида Мо, помещают в тигель 2. Тигель нагревается в печи 1 до температуры 760 – 900 °С. Нагревание происходит за счет силитовых нагревателей 3. Над тиглем размещена охлаждаемая реторта 5, служащая для осаждения испаряющегося оксида Мо. Замок 4 служит для предотвращения проникновения паров в атмосферу. Для охлаждения реторты 5 на ней укреплен кожух 6 с водой. Через крышку 7 при пониженном давлении происходит отвод образовавшихся при нагревании газов. Оксид молибдена, остывая в реторте 5 ниже температуры испарения (760 °С), осаждается на стенках реторты. После проведения возгонки отработанный катализатор из тигля 2 удаляют и заменяют следующей порцией. Полученный оксид молибдена поступает на дальнейшую переработку с целью получения ферромолибдена.

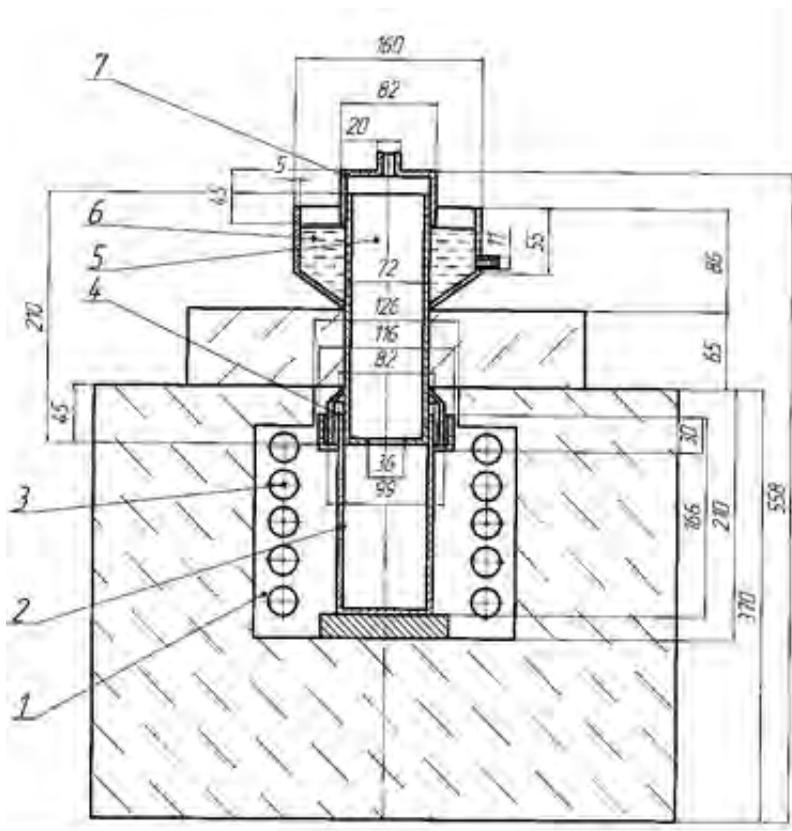


Рисунок 5.2. – Схема возгонки оксида молибдена

Испытания показали, что в процессе выдержки при температуре 900 °С в реторте образуется некоторое количество MoO_3 высокой чистоты, но степень извлечения из катализатора молибдена, как и в случае обогащения флотацией, низкая, в связи с чем этот метод не может быть рекомендован для переработки отходов катализаторов.

Вероятно, сложность отделения MoO_3 от Al_2O_3 связана с тем, что в катализаторе MoO_3 не просто осажден на носителе, но находится с ним в связи в виде шпинели.

5.3. Гидрометаллургическая технология переработки кобальт-молибденового катализатора (АКМ)

В связи с низкой эффективностью извлечения молибдена из отработанных катализаторов флотацией и возгонкой в лабораторных условиях опробованы методы гидрометаллургического выщелачивания молибдена щелочью, аммиаком и содой. На рисунке 5.3 приведена схема технологического процесса выщелачивания молибдена щелочью (NaOH), в соответствии с которой измельченный катализатор обрабатывается горячим ($70 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) раствором щелочи и после выстаивания подается на прессфильтр. Раствор молибдата натрия обрабатывается соляной кислотой, в результате чего оксид молибдена выпадает в осадок, который отфильтровывается и подается на прокалку. Получение товарного ферромолибдена может осуществляться двумя способами. По первому варианту полученный оксид молибдена можно смешать с углем и стальной стружкой и после брикетирования спечь в атмосфере водорода при температуре $700 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате получаются металлизированные брикеты, которые могут быть использованы при производстве молибденсодержащих сплавов.

Второй вариант предполагает смешивание порошка оксида молибдена с дробленным ферросилицием (75 %) и порошковым алюминием. После проведения СВС-процесса получается товарный молибден. Лабораторные эксперименты по оптимизации параметров технологического процесса извлечения молибдена из отработанных катализаторов выщелачиванием NaOH и NH_3OH (схема аналогичная приведенной на рисунке 5.3) показали, что в лучшем случае удается извлечь до 70 % молибдена из отходов катализаторов. Кроме того, выщелачивание этими веществами не позволяет извлекать никель или кобальт, которые содержатся во многих молибденовых катализаторах. В связи с этим разработана технологическая схема выщелачивания натриевой содой (рисунок 5.4)

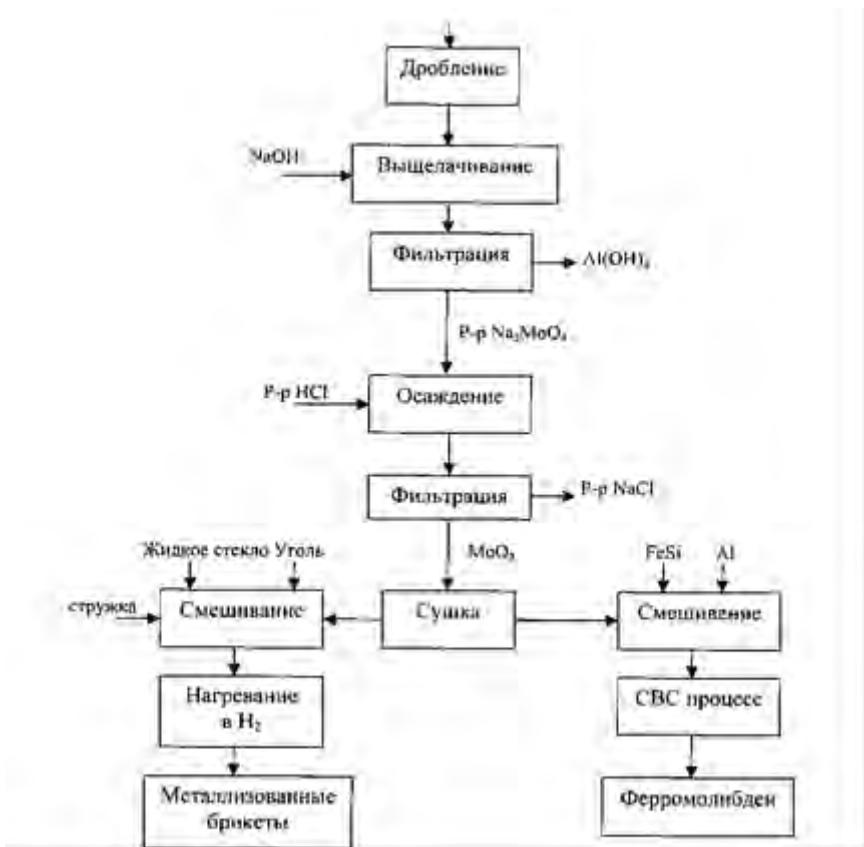


Рисунок 5.3. – Вариант переработки Мо катализатора

Разработан технологический процесс отдельного извлечения молибдена и кобальта (никеля). Измельченный катализатор смешивается с содой и небольшим количеством воды и прокаливается при температуре 700 – 750 °С, после чего заливается водой и выдерживается при температуре 90 – 95 °С с целью образования раствора алюмината натрия. После фильтрации раствор обрабатывается хлористым кальцием и осадок отфильтровывается и высушивается. В результате получается порошок молибдата кальция высокой степени чистоты (99,5 %), который является коммерческим продуктом и, в частности, используется в металлургии для легирования стали.

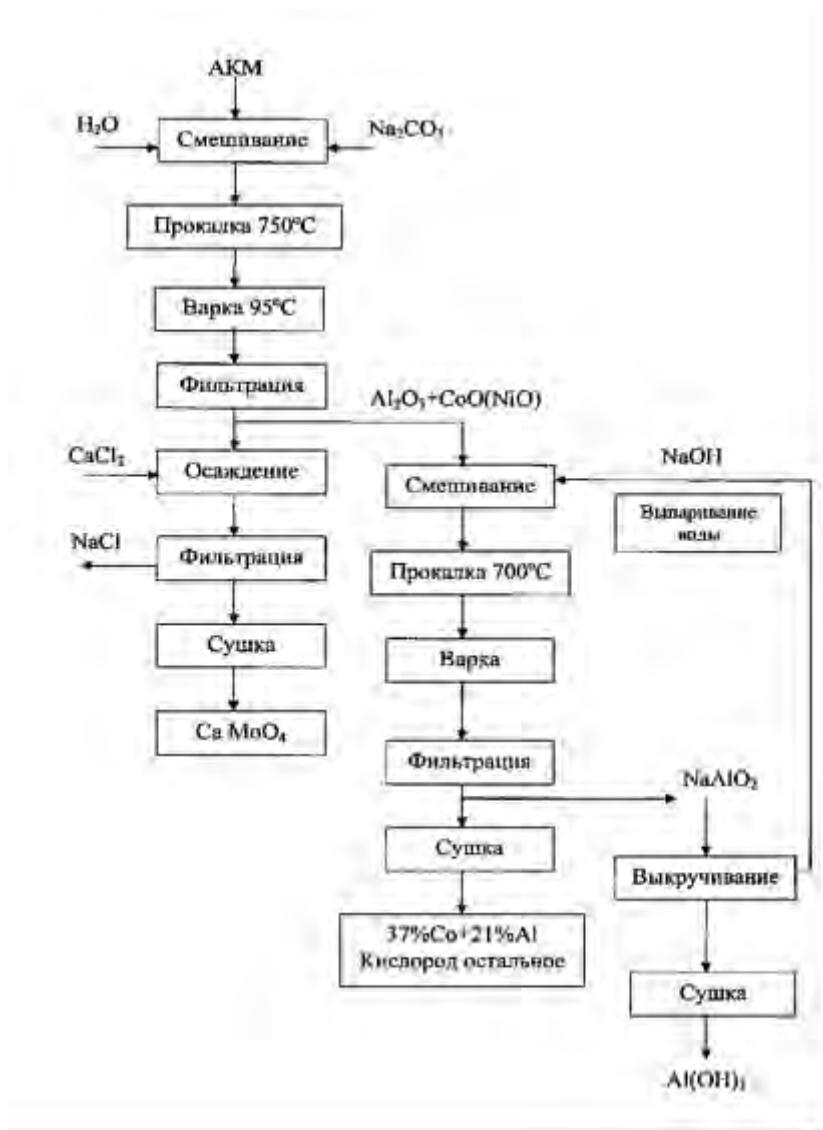


Рисунок 5.4. – Технологическая схема переработки АКМ

Остающийся после отделения алюмината натрия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит оксид кобальта (или никеля) и может быть использован в качестве исходного продукта для получения концентрата, содержащего кобальт (Ni). Для этого необходимо растворить щелочью часть $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В соответствии с разработанной технологией кобальтсодержащий отход смешивается со щелочью, прокаливается при 700 °С и подвергается кипячению. В результате образуется раствор алюмината натрия и концентрат богатый кобальтом. Отфильтрованный алюминат натрия выкручивается, в результате чего в осадок выпадает ультрадисперсный $\text{Al}(\text{OH})_3$. Богатый NaOH -раствор после выпаривания подается на позицию смешивания с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Лабораторные эксперименты показали, что приведенный технологический процесс позволяет извлечь до 90 % молибдена и до 85 % кобальта (никеля).

5.4. Переработка отходов висмут-молибденового катализатора

ОАО «Полимир» (г.Новополоцк) для своих целей изготавливает висмут-молибденовый катализатор, в состав которого входит свыше 10 % молибдена, до 20 % висмута и 4 % Fe. Сложность задачи по переработке отходов этого катализатора заключалась в различии свойств самих металлов и их оксидов, в виде которых эти металлы находятся в катализаторе. Носителем катализатора является SiO_2 , содержание которого в нем порядка 40%. Приведенная выше технология переработки молибденсодержащих катализаторов не может быть использована в связи с наличием оксида висмута и сменой материала носителя. Вместо $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в висмут-молибденовом используется SiO_2 .

Окончательный вариант технологического процесса, опробованного в лабораторных условиях, приведен на рисунке 5.5. В соответствии со схемой измельченный висмут-молибденовый отработанный катализатор смешивается со щелочью и подвергается кипячению. В раствор переходит молибдат натрия и силикат натрия. Раствор отфильтровывается и обрабатывается раствором алюмината натрия. В результате в осадок выпадает силико-алюминат натрия. Его отфильтровывают, а раствор молибдата натрия обрабатывают хлористым кальцием. Фильтрацией удаляют раствор NaCl , и после промывания осадка получают молибдат кальция, который является товарным продуктом.

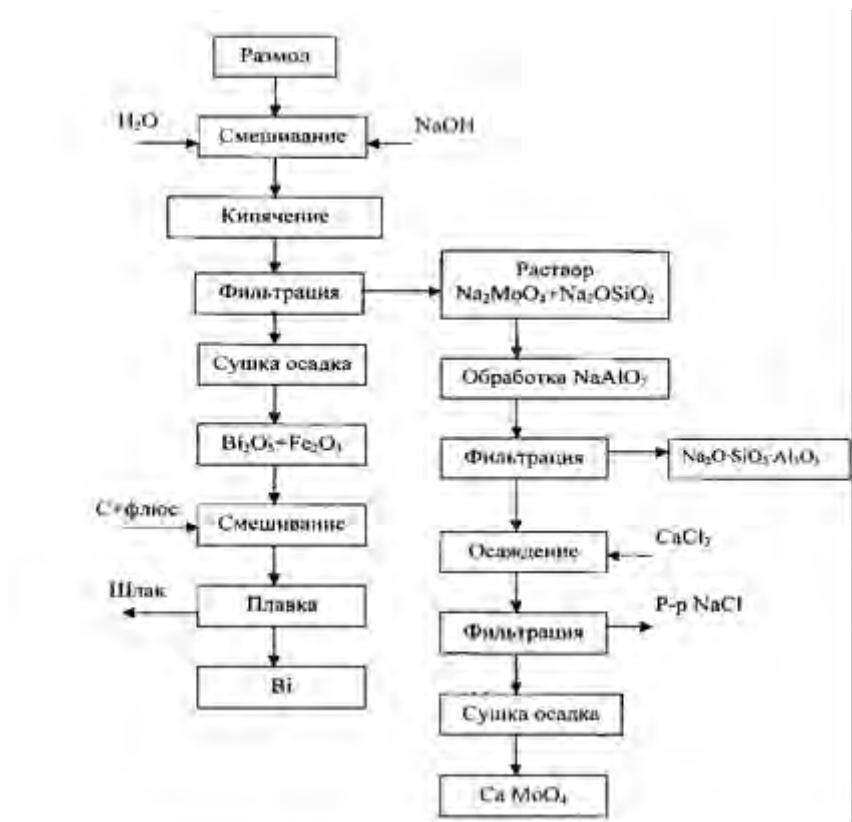


Рисунок 5.5. – Технологическая схема переработки висмут-молибденового катализатора

Осадок, образовавшийся после удаления раствора молибдата натрия и силиката натрия подвергается сушке. Он состоит из смеси оксидов висмута и железа. Его смешивают с углем, флюсами (CaF_2 , Na_2CO_3 и CaO) и нагревают до $1000 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$. В результате образуется шлак и висмут высокой степени чистоты (99,5 %).

Литературные источники

1. Плинер Ю.А., Игнатенко Г.Ф., Восстановление отходов металлов алюминием. М. Металлургия, 1967. – 248с.
2. Лавров В.В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента –Екатеринбург: ГОУВПО УГТУ-УПИ, 2004. -257с.
3. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Физика электроискрового способа обработки металлов. М., : СБТИМЭП. 1946. 250 с.
4. Смирнов А.Н., Челпанов Б.В., Сотников А.А. Исследование процесса плавки чугунных брикетов в вагранке // Научные записки Одесского политехнического ин-та. 1961; Т.35.
5. Мариенбах Л.М., Сухарчук Ю.С. Использование чугунной и стальной стружки в качестве ваграночной шихты // Сб. Рациональное использование стружки // Машгиз, 1953.
6. Бабич Е.И. Рациональное использование стальной и чугунной стружки в вагранке // Литейное дело. 1932, №1
7. Method for preparing basic nickel nitrate and basic aluminum nitrate with spent catalyst: пат. 102180524 (А) Китай, МПК В09В3/00, С01F7/66, С01G53/00 / Xia He; заявитель Xia He – № 20101616197; заявл. 19.12.10; опубл. 14.09.11 // Режим доступа: [http://ru. espacenet. com](http://ru.espacenet.com). – Дата доступа: 25.06.12.
8. Process for metals recovery from spent catalyst: пат. 2009110620 (А1) США, МПК С01G39/02. / Marcantonio Paul J; заявитель Chevron U.S.A. Inc. – № 20080345798; заявл. 29.07.05; опубл. 15.06.10 // Режим доступа: <http://ru. espacenet. com>. – Дата доступа: 25.06.12.
9. Process for recovering molybdenum, vanadium, cobalt and nickel from roasted products of used catalysts from hydrotreatment desulfurization of petroleum: пат. 4145397 (А) США, МПК С01G31/00, С22В3/00, С22В3/14, С22В34/22, С22В34/34, С22В7/00 / Toida Shigeo, Ohno Akira, Higuchi Kozo, Higuchi Heir At Law By Makoto, Higuchi Heir At Law By Yuko; заявитель Marubeni Kk – № 19770821523; заявл. 06.08.76; опубл. 20.03.79 // Режим доступа: <http://ru. espacenet. com>. – Дата доступа: 25.06.12.
10. Method for recovering nickel from spent catalyst: пат. 2006328440 (А) Япония, МПК В09В3/00, В09В5/00, С22В1/02, С22В23/00, С22В3/04, С22В7/00 / Shoji Hiroshi, Kobayashi Chu,

Miyashita Hiroichi, Imamura Masaki, Yano Kimitatsu, Watanabe Yoichi, Koike Koji, Sugimoto Masato; заявитель Sumimoto Metal Mining Co – № 20050149547; заявл. 23.05.05; опубл. 07.12.06 // Режим доступа: <http://ru.espacenet.com>. – Дата доступа: 25.06.12.

11. Method of recovering valuable metals from the VRDS spent catalyst: пат. 2010111787 (A1) США, МПК C22B21/00, C22B34/22, C22B34/34 / Kim Man Joo, Kim Kyung Soo, Kim Kyung Min, Kim Seong Hwan; заявитель Kim Man Joo, Kim Kyung Soo, Kim Kyung Min, Kim Seong Hwan – № 20080530743; заявл. 13.03.2007; опубл. 06.05.10 // Режим доступа: <http://ru.espacenet.com>. – Дата доступа: 25.06.12.

12. Method for separating phosphorus-containing substance from used catalyst: пат. 2005262181 (A) Япония, МПК B01D11/02, B09B3/00, C01B25/36, C01G31/00, C01G39/00, C02F1/58, C22B23/00, C22B3/04, C22B3/44, C22B34/22, C22B34/34, C22B7/00 / Yano Kimitatsu, Koike Koji, Sugimoto Masato; заявитель Nippon Catalyst cycle Kk – № 20040082979; заявл. 22.03.04; опубл. 14.07.10 // Режим доступа: <http://ru.espacenet.com>. – Дата доступа: 25.06.12.

13. Москвичев, С.М. Извлечение никеля из отработанных каталитических комплексов / С.М. Москвичев, Р.Б. Гаджиев, И.П. Петрюк // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: материалы IV Междунар. конф., Томск, 11–16 сент. 2006 г. / Томский Политехн. Ун-т. – Томск, 2006. – Т.1. – С. 110–111.

14. Способ извлечения никельсодержащего концентрата из отработанного катализатора: пат. 16689 Респ. Беларусь, МПК С 22 В7/00/ В.И. Волосатиков, О.С. Комаров, Д.О. Комаров, И.Б. Проворова; заявитель Респ. инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник» – а 20100720; заявл. 30.12.11; опубл. 30.11.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал уласнасці – 2012. – №6. – С. 116.

15. Получение никелевого концентрата из отработанных металлосодержащих катализаторов с низким содержанием никеля / О.С. Комаров [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – №1. – С. 46–48.

16. Method of manufacturing Fe and Ni containing material and cobalt containing material using recycling residue of spent catalyst and method of manufacturing raw material for stainless using the Fe and Ni containing material and method of manufacturing Fe-Ni alloy: пат.

2011107876 (A1) США, МПК C01G51/00, C01G51/04, C01G51/06, C09C1/22, C22B1/00, C22B9/05 / Lee Jae Young; заявитель Res Institute of Ind Science & Technology – № 20080674984; заявл. 21.09.07; опубл. 12.05.11 // Режим доступа: [http:// ru. espacenet. com](http://ru.espacenet.com). – Дата доступа: 25.06.12.

17. Способ извлечения молибдена, никеля, кобальта или их смеси из отработанных или регенерированных катализаторов: пат. 20091139907/02 РФ, МПК C22B7/00, C22C33/04 / Поль Вурт, С.А., Рот, Жан-Люк, Пезановски, Лудивине; заявитель Поль Вурт, С.А., Рот, Жан-Люк, Пезановски, Лудивине – №2462522; заявл. 25.03. 08; опубл. 27.09.12 // RUPAT: база данных российских пат. док. / Федеративный ин-т пром. собственности. – 2012. – Режим доступа:www.fips.ru. – Дата доступа: 10.07.13.

18. Production process for dry method extraction of nickel: пат. 1603439 (A) Китай, МПК C22C1/03, C22C19/03 / Mu Tingyun, Tang Huaying, Zheng Zaichun; заявитель Sichuan Chuantou Emei Group Co. – № 20041081234; заявл. 15.11.04; опубл. 24.05.06 // Режим доступа: [http:// ru. espacenet. com](http://ru.espacenet.com). – Дата доступа: 25.06.12.

19. Method for manufacturing ferroalloy from spent catalyst: пат. 2004035995 (A) Япония, МПК C22B1/00, C22B23/02, C22B34/22, C22B34/34, C22B7/00, C22B9/10 / Numa Katsumi, Fukuoka Hiroshi; заявитель Mettsu Corp Kk, Kashima Kita Electric Power Co – № 20020229278; заявл. 04.07.02; опубл. 05.02.04 // Режим доступа: [http:// ru. espacenet. com](http://ru.espacenet.com). – Дата доступа: 25.06.12.

20. Ильин, В.И. Утилизация цветных металлов из сточных вод промышленных предприятий электролитическим способом / В.И. Ильин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – №6. – С. 25–28.

21. Даценко, В.В. Экологический подход к решению проблемы утилизации отходов гальванических производств / В.В. Даценко, Э.Б. Хоботова. // Экология и промышленность России. – 2013. – февраль. – С. 10–13.

22. Наумов, В.И. Утилизация шламов гальванических производств / В.И. Наумов, А.Л. Галкин, Т.В. Сазоньева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – №6. – С. 11–13.

23. Меджибожский, М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов / М.Я. Меджибожский. – Донецк: Выща шк., 1986. – 279 с.

24. Сидоренко, М.Ф. Теория и технология электроплавки стали: учеб. пособие для вузов / М.Ф. Сидоренко. – М.: Metallurgy, 1985. – 270 с.
25. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учеб. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – 5-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с.
26. Ершов, Г.С. Свойства металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков. – М.: Metallurgy, 1983. – 216 с.
27. Шиняев, А.Я. Диффузионные процессы в сплавах / А.Я. Шиняев. – М.: Наука, 1975. – 227 с.
28. Ершов, Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. – М.: Metallurgy, 1978. – 248 с.
29. Харлашин, П.С. Теоретические основы сталеплавильных процессов: теория, примеры, задачи: учебник для вузов / П.С. Харлашин – ПГТУ, 2010. – 268 с.
30. Тепло- и массообмен : учеб. пособие для вузов в 2 ч / А.П. Несенчук [и др.]; под общ. ред. А.П. Несенчука. – Минск: БНТУ, 2007. – Ч.1 / Б.М. Хрусталева [и др.]. – 2007. – 607 с.
31. Process for recovering molybdenum, vanadium, cobalt and nickel from roasted products of used catalysts from hydrotreatment desulfurization of petroleum: пат. 4145397 (A) США, МПК C01G31/00, C22B3/00, C22B3/14, C22B34/22, C22B34/34, C22B7/00 / Toida Shigeo, Ohno Akira, Higuchi Kozo, Higuchi Heir At Law By Makoto, Higuchi Heir At Law By Yuko; заявитель Marubeni Kk – № 19770821523; заявл. 06.08.76; опубл. 20.03.79 // Режим доступа: <http://ru.espacenet.com>. – Дата доступа: 25.06.12.
32. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальев В.И. Металлургическая переработка вторичного цинкового сырья – М.Гимцветмет, 2004, 213 с.
33. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. Учебник для вузов / М.: Metallurgy., 1988. 784 с.
34. Комаров О.С., Проворова И.Б. и др. Оптимизация процесса получения феррохрома из отходов кожевенного производства.
35. Комаров О.С., Проворова И.Б., Волосатиков В.И., Комаров Д.О. Получение молибдена гидрOMETаллургическим методом из отработанных катализаторов. Весці НАНБ, серія ФТИ, №3, 2005, с. 13-15.

36. Комаров О.С., Урбанович Н.И. и др. Исследование параметров техпроцесса извлечения Ni из Ni-содержащих отходов. Литье и металлургия №3, 2006, с. 54-56.

37. Комаров О.С., Волосатиков В.И. и др. Способ переработки отработанных медь- и цинксодержащих катализаторов. Патент №12273 от 2007.09.12.

38. Комаров О.С. Проблемы освоения гидрометаллургии в Республике Беларусь. Литье и металлургия №2, 2010, с.257-259.

39. Комаров О.С., Комаров Д.О. Получение никелевого концентрата из отработанных катализаторов. Литье и металлургия, №1, 2011, с.46-48.

40. Комаров О.С., Волосатиков В.И., Комаров Д.О. и др. Технология рециклинга в промышленный оборот висмута и молибдена из отработанного катализатора. Литье и металлургия. №2, 2013. с.33-37.

41. 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.

42. 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.

43. 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.

44. 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.

45. 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.

46. 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.

47. 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.

48. 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.

49. Легирование ваграночного чугуна медью за счёт использования отработанных медно-магниевого 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.

50. 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.

51. Нестеренко С.В. Физические свойства металлургических шлаков: справ. Изд. Донецк: Донеччина, 2001, 224 с.

52. Шелудяков Л.Н. Комплексная переработка силикатных отходов / Алма-Ата: Наука, 1985. -172 с.

Научное издание

КОМАРОВ Олег Сидорович
КОМАРОВ Дмитрий Олегович
УРБАНОВИЧ Наталья Ивановна

**ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

Подписано в печать 18.04.2018. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 6,68. Уч.-изд. л. 5,23. Тираж 100. Заказ 193.

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.