
Раздел 1

ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ, ПЛАВКИ И ОБРАБОТКИ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

УДК 621.745

Т.Д. Комарова, Б.М. Немененок

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

ОТРАБОТАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НЕФТЕХИМИИ – ИСТОЧНИК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Для повышения эксплуатационной надежности отливок из сплавов на основе железа широко используется легирование расплавов никелем, хромом, молибденом, ванадием, которые вводятся в плавильные агрегаты в виде ферросплавов. Учитывая импорт ферросплавов в Республику Беларусь, это приводит к удорожанию продукции. Вместе с тем на ряде смежных производств (предприятия нефтепереработки, электроламповая промышленность и т.д.) образуются отходы с высоким содержанием оксидов данных легирующих элементов, которые в настоящее время только частично используются предприятиями с металлургическим производством [1]. Если отходы, содержащие такие оксиды в количествах 25% и более, ещё используются при выплавке чугуна и стали в электродуговых печах, то более бедные отходы не находят применения и зачастую подлежат захоронению с уплатой предприятиями экологического налога. Это связано с тем, что такие катализаторы в качестве наполнителя содержат более 80% тугоплавкого оксида Al_2O_3 . Добавка таких катализаторов непосредственно в плавильный агрегат усложняет процесс плавки за счет высокой вязкости шлаков, что требует дополнительного расхода извести и плавикового шпата. Это приводит к удлинению процесса плавки и снижению производительности плавильных агрегатов, что в ряде случаев делает процесс не рентабельным. Вместе с тем тугоплавкий оксид алюминия также может быть использован в производстве.

Проведенные исследования химического состава и физических свойств отработанных никель-хромовых катализаторов показали, что катализаторы можно условно разделить на три группы: с высоким содержанием $\text{NiO} > 50\%$ (НХК, НХК с наполнителем); средним – $25\text{--}40\%$ NiO (ГИАП-16, ГИАП-19); низким – $< 20\%$ NiO (ГИАП-6Н). Установлено, что отработанные никель-хромовые катализаторы, которые содержат порядка 70% NiO , легко разрушаемы, что упрощает процесс подготовки их к использованию в качестве легирующих добавок.

Для переработки отработанных катализаторов, содержащих более 50% NiO , возможны два варианта. Первый вариант включает размол отработанного катализатора (ОК), его смешивание с восстановителем Ni (Si , C), связующим (жидким стеклом), флюсующими добавками (CaF_2 , CaO) и брикетирование.

Брикеты после естественной сушки или нагрева до 150°C используются для выплавки легированных чугунов или сталей. Этот вариант прост в осуществлении, не требует печного оборудования для получения ферросплава, но если в процессе работы произошло насыщение катализатора серой, возникает опасность ее перехода в литейный сплав.

Второй вариант предполагает получение из отходов ферросплава (ферроникеля). Как и в первом случае, после прокалки ОК размалывается, смешивается с восстановителем (Al) и оксидом железа и флюсующими добавками, подогревается и поджигается. После завершения СВС-процесса получается ферроникель. Если восстановителем служит углерод, то после смешивания проводится брикетирование и переплав в электродуговых печах с основной футеровкой. В процессе переплава создаются условия для удаления серы. Схемы описанных процессов приведены ниже на рис. 1.

Для переработки отработанных катализаторов, содержащих более 25% NiO , известно три варианта. По первому варианту используется технология, приведенная на рис. 1. Необходимо лишь помнить, что по мере снижения содержания Ni в ОК снижается и эффективность его усвоения в расплаве чугуна, а количество шлака и флюсующих добавок (CaO , CaF_2 , Na_2O) возрастает, что неизбежно приведет к снижению производительности электродуговой печи, увеличению времени плавки и расходу энергии.

Второй вариант (рис. 2) предусматривает включение в схему 1 операции обогащения одним из методов (флотация, отмучивание и др.). К сожалению, в литературе отсутствуют сведения об обогащении ОК физическими методами, но следует ожидать не-

малых трудностей в процессе обогащения, т.к. в отличие от пустой породы руд в катализаторах никель осаждается на Al_2O_3 , а не на смесь оксидов (SiO_2 , FeO , Al_2O_3) из раствора солей. В процессе осаждения и прокалики NiO входит в решетку Al_2O_3 , образуя связи шпинельного типа.

На настоящий момент отсутствуют схемы металлургической переработки ОК, содержащих менее 20% NiO по причине низкой рентабельности процесса.

Исходя из анализа технической литературы по металлургической переработке отходов производства, предложена следующая схема переработки отработанных катализаторов, содержащих менее 20% NiO (рис. 3). Согласно данной схеме в качестве товарного продукта образуется концентрат NiO , который можно использовать для производства ферросплавов или для легирования железоуглеродистых сплавов через шлаковую фазу. После фильтрации образуется также раствор $NaAlO_2$, из которого осаждается $Al(OH)_3$, а после фильтрации и прокалики возможно получение дисперсных частиц Al_2O_3 . Раствор $NaOH$ после выпаривания повторно используется при смешивании с размолотым катализатором.

Для реализации предложенной схемы размолотый отработанный катализатор CaO -10%, NiO -18-20%, Al_2O_3 -70-72% смешивали со щелочью ($NaOH$) в пропорции 60/40, прокачивали при температуре $1000^\circ C$, заливали водой в объемном соотношении 1:4 и помещали в автоклав, после чего в автоклаве смесь нагревали до $125^\circ C$ под давлением 2 атм. Время выдержки изменяли от 1 до 4 ч.

После выдержки в горячем состоянии полученный раствор фильтровали и промывали горячей водой на фильтре. Полученный осадок высушивали и прокачивали при температуре $400^\circ C$ с целью удаления воды.

Таким образом, для получения ультрадисперсного гидроксида алюминия требуется:

- раствор алюмината плотностью 1210 кг/м^3 ;
- механическое перемешивание раствора;
- добавка затравки в количестве более 25% от находящегося в растворе $Al(OH)_3$;
- проведение процесса декомпозиции на всех стадиях при постоянной температуре порядка $20^\circ C$;
- турбулентный характер движения питающей среды за счет подбора скорости и конструкционных особенностей мешалки;

-- введение ПАВ (0,66% от массы образующегося $\text{Al}(\text{OH})_3$) в зависимости от цели получения порошка гидроксида алюминия с ультрадисперсными кристаллами или агломератами.

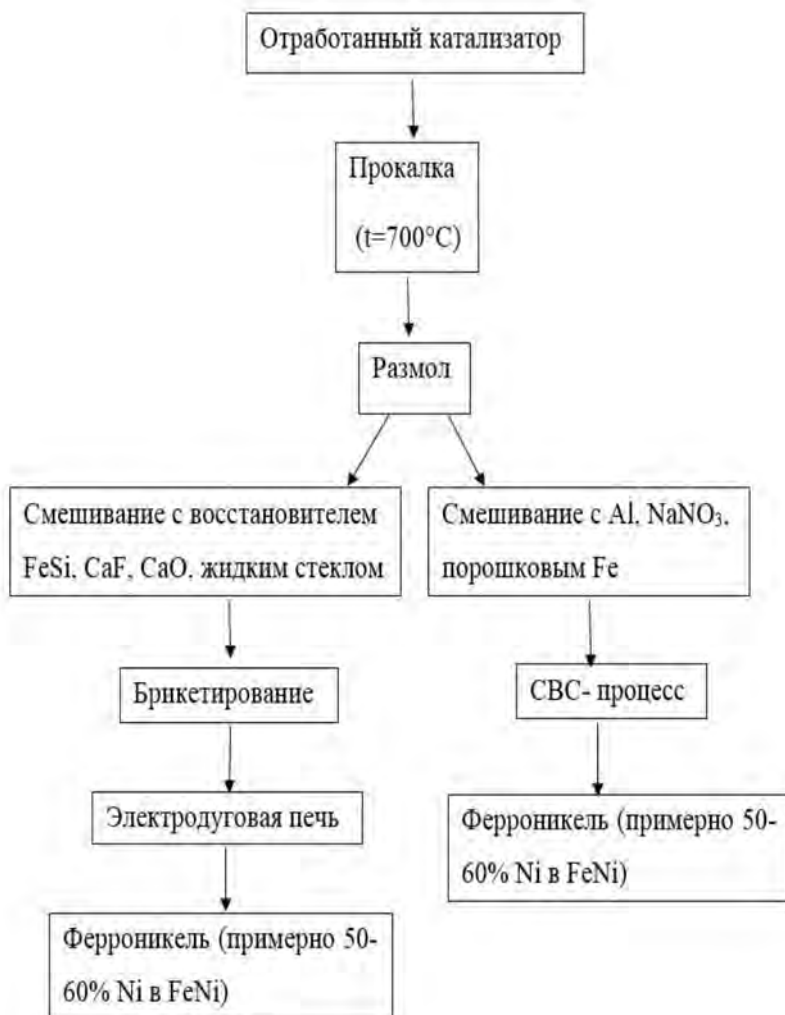


Рис. 1. Схема технологического процесса переработки отработанных катализаторов, содержащих более 50% NiO

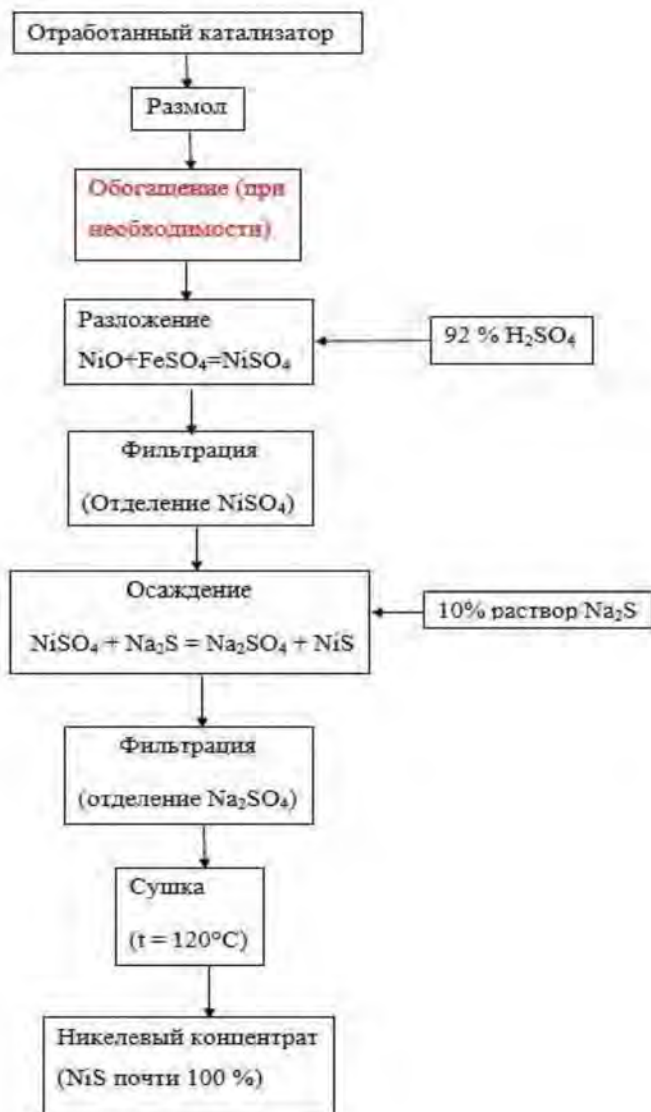


Рис. 2. Схема технологического процесса переработки отработанных катализаторов, содержащих более 25% NiO

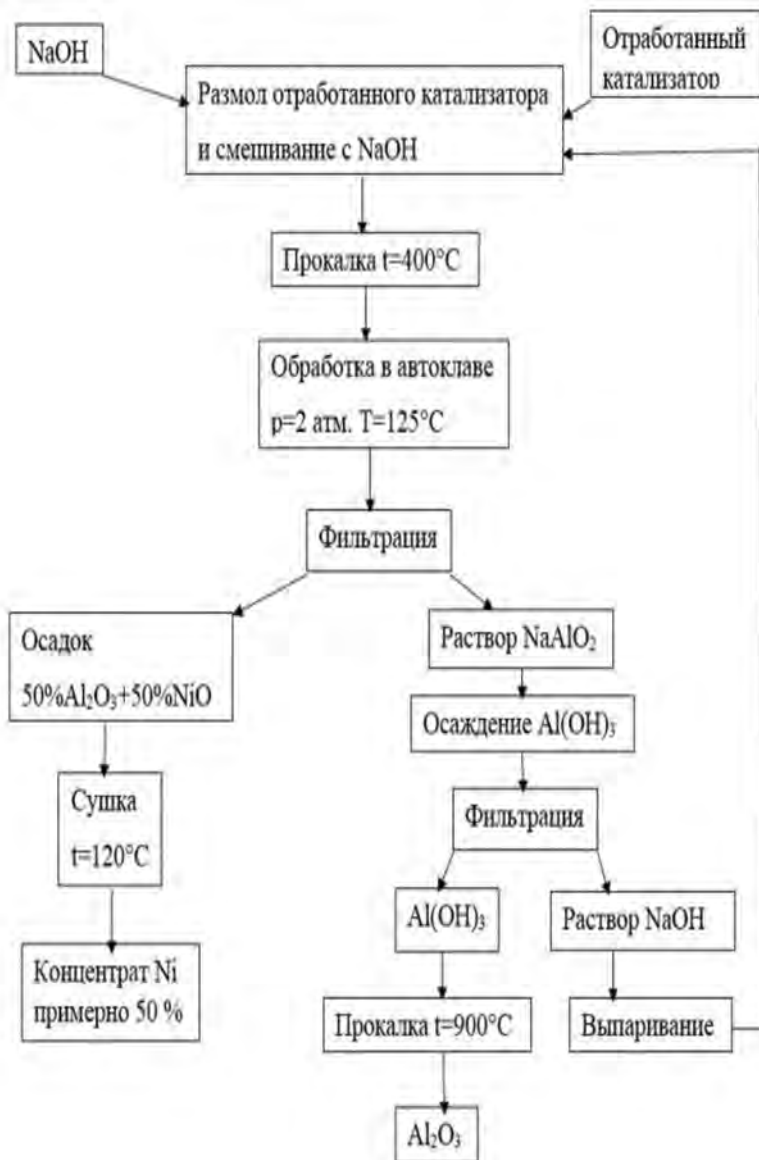


Рис. 3. Схема технологического процесса переработки отработанных катализаторов, содержащих менее 20% NiO

Согласно данной схеме в качестве товарного продукта образуется концентрат NiO , который можно использовать для производства ферросплавов или для легирования железоуглеродистых сплавов через шлаковую фазу. Образующийся после фильтрации раствор NaAlO_2 может быть использован в качестве связующего в составе противопожарных красок, обладающих высокой огнеупорностью.

Выкручивание алюмината натрия позволяет получать $\text{Al}(\text{OH})_3$, после прокалки которого образуются дисперсные частицы Al_2O_3 . Полученные ультрадисперсные частицы оксида алюминия могут использоваться в составе модификаторов в количестве 10–15% с целью повышения эффективности модифицирования в борьбе с отбелом в сером чугуне [2], применяться в зубных пастах, негорючей бумаге, негорючей пластмассе, в виде добавок в резину и как ускоритель твердения бетона. Раствор NaOH после выпаривания повторно используется при смешивании с размолотым катализатором [3].

Предложенная технология позволяет решить сразу несколько проблем, связанных с исключением закупки ферросплавов по импорту, захоронением образующихся отходов и уплатой экологического налога, упрочнением металлических сплавов за счет легирования их цветными металлами, получением ультрадисперсных частиц Al_2O_3 и эффективного связующего материала для противопожарных красок. Реализация данной схемы позволяет повысить рентабельность предприятий, специализирующихся на переработке катализаторов нефтехимического производства.

Список литературы

1. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов / С.Н. Леках [и др.]. – Минск: Навука і тэхніка, 1996. – 173 с.
2. Ультрадисперсные включения в составе модификаторов для серого чугуна / О.С. Комаров [и др.] // Литейное производство. – 2011. - №12. – С. 8 -11.
3. Комарова Т.Д. Безотходная технология переработки отработанных катализаторов нефтехимического производства – вклад в защиту окружающей среды // Экология и защита окружающей среды : материалы науч.-техн. конф., Минск, 19 мая 2016 г. / БГУ. – Минск : БГУ, 2016. – С. 28-32.