

УДК 669.245+669.28

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.114348

Дослідження переробки нікель-кобальтвмісних металургійних відходів екологічно безпечним способом водневого відновлення

С. М. Григор'єв, А. С. Петрищев, Г. А. Шишканова, Т. А. Зайцева,
О. Д. Фридман, О. С. Сергієнко, А. В. Іванченко, О. В. Усенко,
О. Р. Бережна, А. В. Семенчук

Досліджено кінетику водневого відновлення окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву. Цільовий продукт металізації після відновлення при 1273 К мав губчасту мікроструктуру, переважно складався з твердого розчину атомів Ni та Co в γ -Fe. Також виявлено залишок Fe_3O_4 та FeO. Дослідно-промислові випробування підтвердили ефективність використання нової легуючої добавки з паралельною утилізацією техногенних відходів

Ключові слова: окалина, прецизійний сплав, водневе відновлення, фазовий аналіз, мікроструктура, ресурсозбереження, легування

1. Вступ

В останні роки підвищується попит на сталь, леговану рідкісними і тугоплавкими елементами, зокрема Ni та Co. При цьому ціни на відповідні легуючі матеріали на світовому ринку мають тенденцію зростання [1].

Одним із альтернативних джерел одержання легуючих матеріалів Ni та Co є утилізація та повернення у виробництво легованих техногенних відходів. До них відноситься окалина нікель-кобальтвмісних прецизійних сплавів. Обсяги утворення останньої відносно високі і складають 3–4 % мас. від виплавки, а при виробництві дрібносортих заготовок – 9–12 % мас. Специфічна особливість цього виду відходів полягає у високому ступені легованості. Це обумовлює необхідність врахування складного характеру фізико-хімічної взаємодії елементів при розробці технологічних умов утилізації.

В якості способів переробки можливо використовувати твердофазне відновлення вуглецем або воднем, а також відновну плавку в системі рідкофазних реакцій. Вибір способу твердофазного відновлення екологічно більш безпечний, так як потребує менших температур і енергоресурсів. Тобто забезпечується відносно менший викид в навколишнє середовище газоподібних продуктів реакцій.

Отже, актуальною є проблема ресурсо- та енергозбереження із зниженням втрат Ni та Co при переробці та використанні окалини прецизійних сплавів у сталеплавильному виробництві. Стратегічним напрямком у вирішенні цієї проблеми є розвиток уявлень щодо механізму відновлення оксидної нікель-кобальтвмісної сировини. Разом з цим значимою є проблема поліпшення екологічної безпеки навколишнього середовища в промислових регіонах. Досягти позитивних результатів у вирішенні цієї проблеми можливо заміною ресурсо-

та енергомістких технологій виплавки тугоплавких легувальних матеріалів на сучасні методи твердофазної металізації в порошковій металургії.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

З переліку способів твердофазного відновлення оксидної техногенної сировини в порошковій металургії можна виділити вуглецевотермічне та водневе. Вуглецевотермія технологічно простіше і економічно більш приваблива. Авторами роботи [2] виконане термодинамічне моделювання хімічних і фазових перетворень в системі $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$ при температурах 573–1773 К. Визначено, що Fe з оксиду в основному переходить в $\alpha\text{-Fe}$. Ступінь переходу Fe збільшується з 28,9 % при 1173 К до 99,05 % при 1773 К. Ступінь переходу Ni та Co при відновленні з оксидів в металеві фази наближається до 100 % в температурному інтервалі 573–1273 К. Подальше підвищення температури до 1773 К призводить до відчутного збільшення втрат Ni та Co сублімацією в газову фазу і зменшення ступеня вилучення цих елементів. Але в продуктах відновлення можлива присутність залишкового вуглецю, пов'язаного в оксикарбідних і карбідних сполуках [3]. Підтверджено утворення карбідів Fe [4] паралельно з відновленням в процесі вуглецевотермії оксидної сировини. Дослідження термодинамічних закономірностей вуглецевотермічного відновлення в системі Co--O--C [5] вказують, що з підвищенням температури відбувається першочерговий перехід вищих оксидів до нижчих. Також в роботі [5] зазначено про імовірність реакцій карбідоутворення разом із відновленням до Co вільного. В свою чергу, нікель-кобальтвмісні прецизійні сплави, такі як 29НК [6, 7], мають жорсткі обмеження по вуглецю. Враховуючи це, використання вуглецевотермії для відновлення та рециркуляції окалини прецизійних сплавів може викликати технологічні ускладнення, а в деяких випадках взагалі неможливе. Більш раціонально в даному випадку обрати водневе відновлення.

В роботі [8] досліджено термодинамічні закономірності відновлення в системі Ni--Co--O--H в температурному інтервалі 300–2000 К. Визначено термодинамічну ймовірність відновлення оксидів Co та Ni, які можуть бути присутні в якості компонентів окалини прецизійних сплавів. При цьому NiO має більшу схильність до водневого відновлення, ніж CoO.

Дослідження відновлення NiO при температурах 543–1593 К виконали автори роботи [9]. Визначено, що при 543–773 К продуктами реакцій була суміш Ni та NiO. При 1173–1593 К значно підвищилась швидкість реакцій і досягнуте повне відновлення до Ni. Структура спечена, дрібнопориста. З врахуванням вищезазначеного доцільнішим для дослідів є вибір другого інтервалу відносно високих температур.

В роботі [10] досліджено водневе відновлення оксидів заліза, що можуть бути компонентами окалини прецизійних сплавів. Визначено, що повне відновлення відносно невеликих зразків Fe_2O_3 до Fe при швидкості нагріву 500 °C/год протікає до досягнення температури 420 °C. Підвищення щільності матеріалу зразків призводить до суттєвого зменшення швидкості відновлення – температури теплової обробки сягали значень вище 900 °C. Це свідчить про суттєве значення газообміну між продуктами реакцій і гальмування останнього з під-

вищенням щільності зразків, що слід враховувати при відновленні окалини прецизійних сплавів.

Твердофазне відновлення окалини воднем з отриманням залізного порошку розглянуто в роботі [11]. Основу окалини складала Fe_2O_3 та FeO . Повне відновлення було досягнуто після обробки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Температура відновлення $1100\text{ }^\circ\text{C}$ призвела до активізації спікання часток. Тобто схожі закономірності можуть проявлятися при відновленні оксидної залізовмісної частини окалини прецизійних сплавів. На це слід зважати при проведенні дослідів.

З проведеного аналізу літературних даних впливає наявність значимих результатів в дослідженнях процесів водневого відновлення Fe, Ni та Co на прикладі окремо взятих оксидів [8–10]. Також є здобутки стосовно нелегованих залізовмісних оксидних техногенних відходів [11]. Однак недостатньо досліджено механізм протікання процесів під час водневого відновлення комплексно легованої оксидної техногенної сировини, якою є окалина нікель-кобальт-вмісних прецизійних сплавів. Паралельна участь в процесі оксидних з'єднань Ni, Co та Fe, а також інших домішок в складі високолегованої окалини, може суттєво впливати на протікання відновлення. Також це може вплинути на мікроструктуру та фазовий склад кінцевих продуктів металізації. Дослідження в цьому напрямку можуть забезпечити зменшення втрат Co та Ni сублімацією оксидних з'єднань під час відновлення техногенної сировини та подальшого використання металізованої легуючої добавки. Виходячи з вище зазначеного, є доцільним комплексне дослідження кінетики водневого відновлення окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву, а також фазового складу та мікроструктури продуктів металізації.

3. Ціль та задачі дослідження

Мета роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних особливостей утилізації окалини нікель-кобальтвмісних прецизійних сплавів методом водневого відновлення. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Co та Ni при переробці оксидних техногенних відходів і використанні отриманих металізованих легуючих добавок у сталеплавильному виробництві.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

- дослідити кінетичні закономірності водневого відновлення окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву при різних температурах;
- дослідити фазовий склад та мікроструктуру металізованої окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву з різним ступенем відновлення, щодо визначення механізму протікання перетворень під час теплової обробки.

4. Матеріали і методи дослідження кінетики відновлення та продуктів металізації окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

Вихідна сировина – окалина прецизійного сплаву наступного хімічного складу, % мас.: C – 0,023; Si – 0,230; Mn – 0,305; S – 0,015; P – 0,015; Cr – 0,076;

Ni – 21,990; Co – 13,390; Cu – 0,150; Al – 0,150; Ti – 0,076; O – 24,400; Fe – за-
лишок.

Дослідження кінетики відновлення виконані на універсальній термограві-
метричній установці проточного типу (рис. 1).

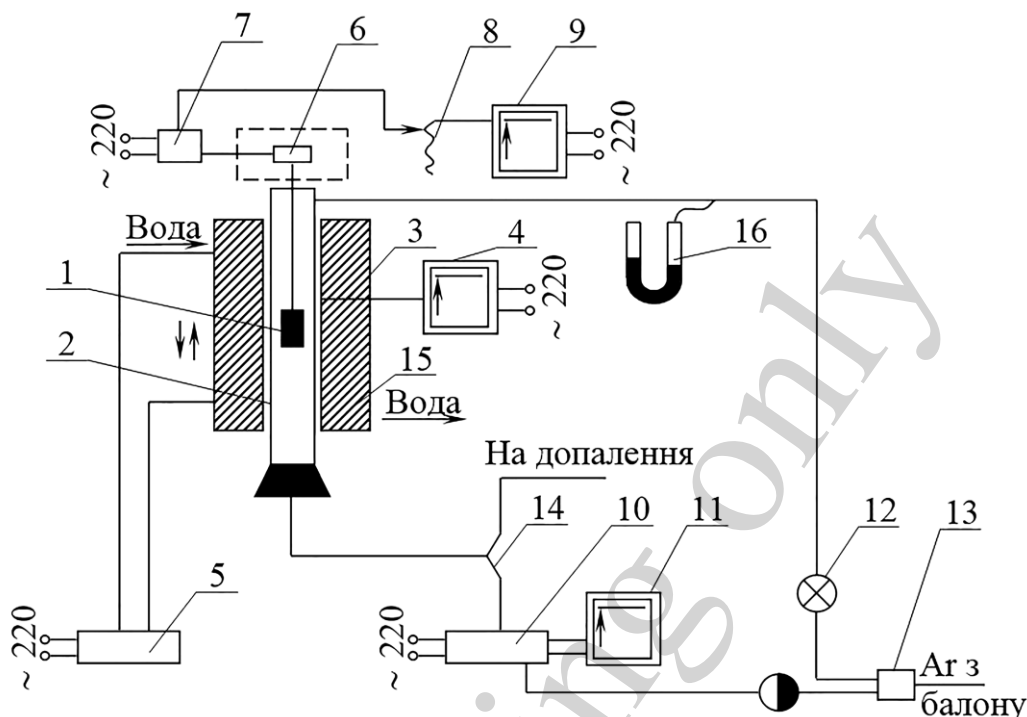


Рис. 1. Схема термогравіметричної установки: 1 – зразок; 2 – реакційна труба;
3 – термопара; 4 – потенціометр КСП2-003; 5 – блок керування піччю;
6 – механотрон 6МХ8Б; 7 – електронний блок; 8 – регулювальні опори МКЛ-49;
9 – потенціометр КСП-4; 10 – хроматограф ЛХМ-80; 11 – потенціометр КСП-4;
12 – регулювальні крани; 13 – газовий редуктор; 14 – трійник; 15 – піч опору;
16 – манометр

В якості відновника використовували осушений H_2 , що отримували з гене-
ратора водню "Водень-1" (Україна) та подавали реакційної зони через регулю-
вальні крани (рис. 1). Захисний газ для продувки системи – Ar згідно
ГОСТ 10157-79.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків проводили на дифрактомет-
рі "ДРОН-6" (Росія).

Фотографії мікроструктури зразків були отримані на растровому елект-
ронному мікроскопі "РЕМ-106И" (Україна).

4. 2. Методика проведення дослідів та визначення показників власти- востей зразків

Температурний інтервал кінетичних досліджень – 673–1573 К; Час прове-
дження – 180 хв.; витрата водню – 9 л/год; лінійна швидкість потоку газу –
 $8 \cdot 10^{-3}$ м/с. Впродовж досліджень виконувалося безперервне вимірювання зміни
маси зразків. Для перевірки відсутності сублимації розраховували масу кисню

окаліни, який прореагував з воднем, і порівнювали зі зміною маси зразка за час дослідю.

Зразки для проведення фазового аналізу та дослідження мікроструктури піддавали ізотермічній обробці при температурі 1273 К в атмосфері водню. Досліди зупиняли через задані проміжки часу і отримували продукт з різним ступенем відновлення.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначали методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Co K_α ($\lambda=0,178897 \text{ \AA}$) із Fe фільтром. Вимірювання виконувались при напрузі на трубі $U=30 \text{ кВ}$ та анодному струмі $I=10 \text{ мА}$. Склад фаз визначався за допомогою комплексу програм PDWin 2.0 (Росія).

Дослідження мікроструктури зразків виконувався при прискорювальній напрузі 20 кВ і струмі електронного зонда 52–96 мкА. Робоча відстань до досліджуваної поверхні становила 10,5–10,7 мм.

5. Результати досліджень водневого відновлення окаліни нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву

Обробка при температурі 673 К забезпечила ступінь відновлення 12 % (рис. 2, крива 1). Подальше підвищення температури теплової обробки до показників 723 К, 773 К та 823 К характеризувалося підвищенням ступеня відновлення отриманого продукту до 16 %, 23 %, 38 % відповідно (рис. 2, криві 2–4).

Обробка при 1273 К забезпечила більшу швидкість відновлення. На 100 хв. ступінь відновлення склав 94 % (рис. 2, крива 5). Далі процес протікав в дифузійній області з явно вираженим зниженням швидкості відновлення. У підсумку було досягнуто ступінь відновлення 99 %.

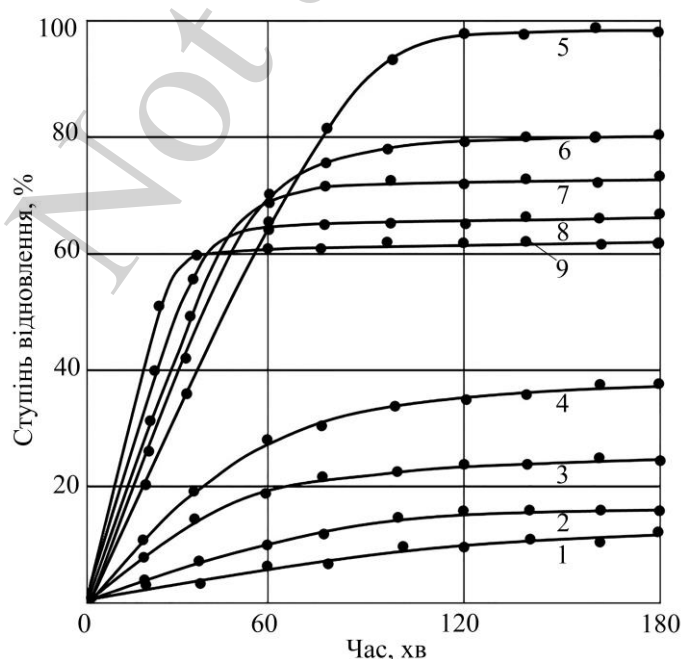


Рис. 2. Кінетика водневого відновлення окаліни нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву при різних температурах: 1 – 673 К; 2 – 723 К; 3 – 773 К; 4 – 823 К; 5 – 1223 К; 6 – 1423 К; 7 – 1473 К; 8 – 1523 К; 9 – 1573 К

При 1423 К, 1473 К, 1523 К, 1573 (рис. 2, криві 6–9) початковий період видалення кисню протікав з відносно високою швидкістю. Далі процес протікав зі значно меншою швидкістю, щодо результатів, отриманих в попередньому випадку. Впродовж 180 хв. теплової обробки ступінь відновлення складав 80 %, 72 %, 66 %, 61 % відповідно.

Маса вилученого кисню у всіх дослідах практично дорівнювала зменшенню маси зразка за час експерименту, що свідчить про відсутність сублимації легуючих елементів за умов проведення дослідів.

Окалина представлена Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO з, вірогідно, розчиненими там атомами Ni та Co (рис. 3). При 12 % відновлення спостерігалася поява фази FeNi та зникнення прояву Fe_2O_3 . При ступені відновлення в інтервалі від 23 % до 92 % на дифрактограмах проявлялася фаза $\gamma\text{-Fe}$.

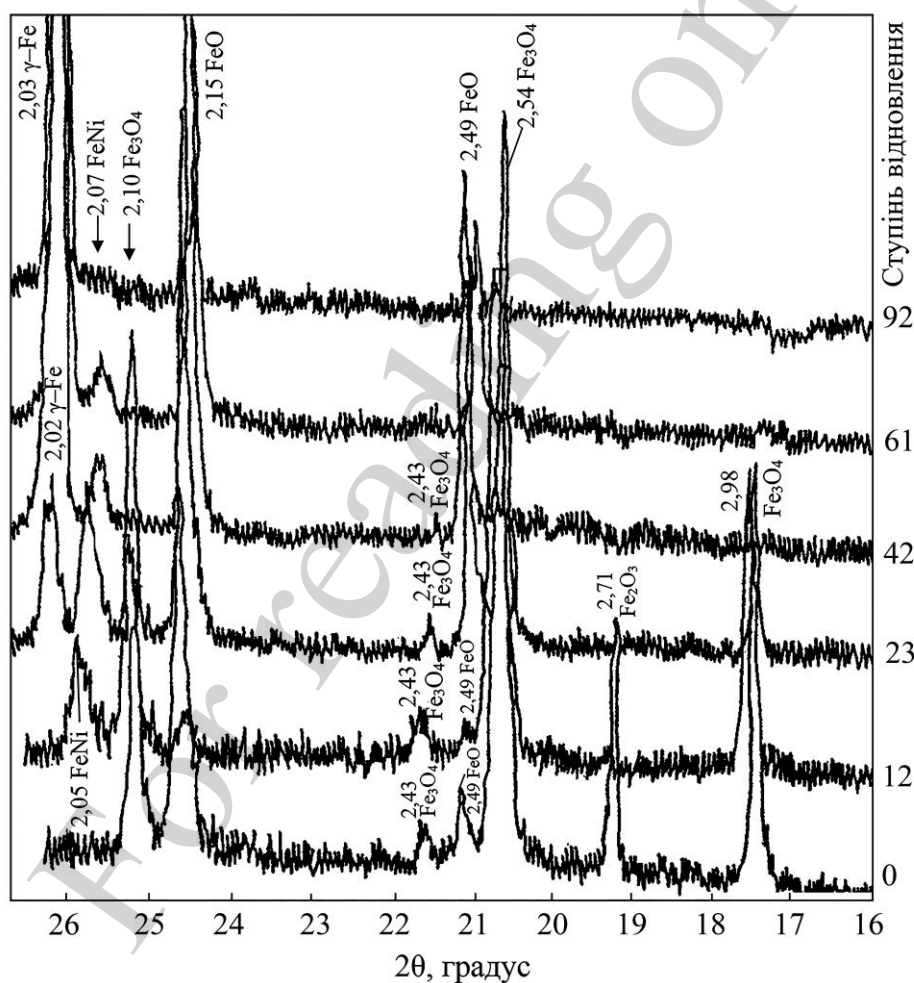


Рис. 3. Ділянки дифрактограм зразків окалини прецизійного нікель-кобальтвмісного сплаву з різним ступенем відновлення. Цифри біля дифракційних максимумів відповідають параметрам кристалічної ґратки

Із зростанням ступеня відновлення від 23 % до 92 % інтенсивність прояву Fe_3O_4 , FeO та FeNi знижувалася, а $\gamma\text{-Fe}$ – зростала. Продукт теплової обробки із

ступенем відновлення 92 % складався з твердого розчину атомів Ni і Co в γ -Fe, а також залишкових FeO і Fe₃O₄.

Мікроструктура зразків неоднорідна з присутністю часток різного розміру (рис. 4). Після обробки при 673 К процеси спікання частинок мали відносно невисокий рівень (рис. 4, *a*). Зразки, відновлені при 1273 К, мали губчасту мікроструктуру (рис. 4, *б*), чітко проявлявся деякий ступінь спікання часток.

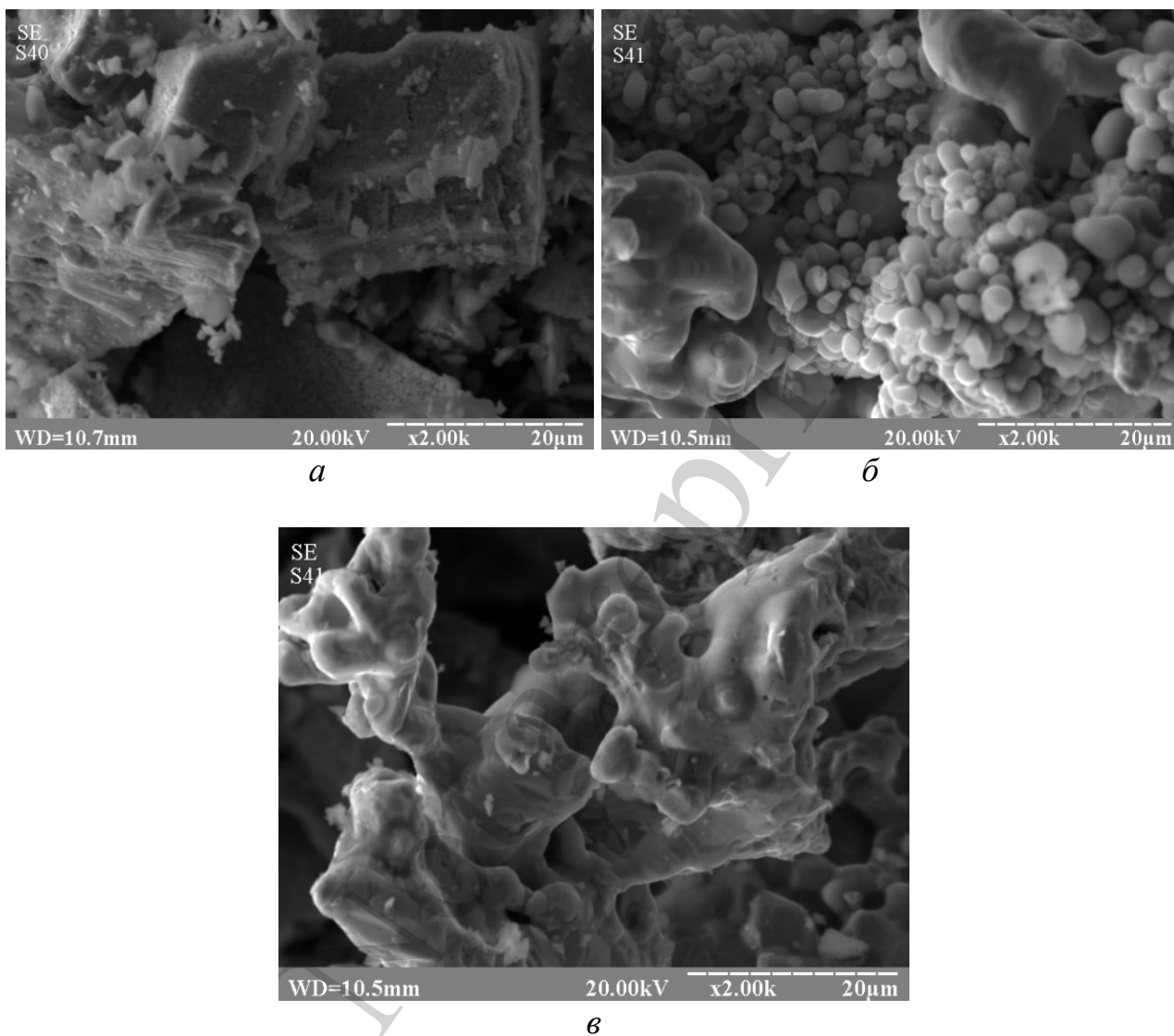


Рис. 4. Фотографії мікроструктури металізованої окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву після водневого відновлення при різних температурах із збільшенням $\times 2000$: *a* – 673 К, *б* – 1273 К, *в* – 1573 К

Відновлення при 1573 К призводить до утворення спеченої мікроструктури поверхневого шару (рис. 4, *в*). На відміну від двох попередніх випадків, важко розрізнити окремі частки – спостерігався майже суцільний спечений шар.

6. Обговорення результатів дослідження водневого відновлення окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву

Проведені кінетичні дослідження (рис. 2) вказують, що обробка при 673–823 К не забезпечує достатньо високого ступеня відновлення. Практичний інтерес має теплова обробка при 1273 К з досягненням ступеня відновлення 99 %. Це добре узгоджується з результатами робіт [10, 11], де в схожих умовах було досягнуто найбільш ефективні показники відновлення. Підвищення температури обробки від 1423 К до 1573 К супроводжується зниженням ступеня відновлення зразків від 80 % до 61 % відповідно. Це може бути обумовлено утворенням поверхневих “блок-шарів” спечених часток, що наглядно підтверджується мікроскопічними дослідженнями (рис. 4). Внаслідок цього ускладнюється газообмін, що переміщує процес відновлення із кінетичної у дифузійну область. Стає очевидним, що подальше підвищення температури відіграє негативну роль у досягненні підвищення швидкості і ступеня відновлення. Схожі закономірності прослідковуються в роботі [11], де підвищення температури з 1273 К до 1373 К супроводжувалося суттєвою активізацією спікання.

Визначено, що окалина нікель-кобальтвмісного сплаву на відміну від нелегованої окалини [11] додатково мала в своєму складі фазу Fe_3O_4 . Атоми Ni та Co, напевне, частково заміщували атоми Fe в оксидах. Наявність легуючих елементів обумовило більш складний характер фазових перетворень, ніж в роботі [10] (рис. 3). Кінцевий продукт відновлення складався з γ -Fe та деякої частки залишкових оксидів Fe_3O_4 та FeO. На проміжних етапах утворювався FeNi, але в цільовому продукті переважна кількість Ni та Co, судячи з дифрактограм, знаходилися в твердому розчині γ -Fe. Досягнення відновлення оксидних нікель- та кобальтвмісної складових в цільовому продукті після теплової обробки при 1273 К добре узгоджується з результатами робіт [8, 9].

Результати фазових рентгеноструктурних досліджень (рис. 3) свідчать про відсутність утворення в процесі відновлення з'єднань та фаз схильних до сублімації. Тобто немає потреби створення спеціальних умов, що запобігають випаровуванню та втраті легуючих елементів з газовою фазою. Це також зумовлює підвищення ступеня використання легуючих елементів.

В якості недоліка можна зазначити відсутність рентгенівського мікроаналізу. Його використання дало б можливість більш глибоко розкрити природу фаз та включень на фотографіях мікроструктури.

Розвиток даного дослідження можливий в напрямку реалізації регулювання хімічного та фазового складів отриманої легуючої добавки шляхом додавання в шихту оксидів цільових легуючих елементів. Це, з одного боку, дасть можливість зменшити витратні коефіцієнти при використанні металізованого продукту за рахунок підвищення легованості. З іншого боку, відкриється перспектива розширення марочного асортименту сплавів для використання легуючої добавки. Труднощі при спробі розвивати це дослідження полягають у відсутності достатньої бази експериментальних даних щодо фізико-хімічних закономірностей водневого відновлення в складнолегованих системах. Це свідчить про необхідність проведення додаткових дослідів для визначення взаємодії компле-

ксу легуючих елементів з відновником та зменшення їх втрат під час теплової обробки.

Дослідно-промислові випробування металізованої окалини, як шихтової добавки, при виплавці прецизійних сплавів типу 29НК здійснювали в індукційній печі “ІСТ-7” на базі заводу ПАТ “Дніпроспецсталь” (Україна). Загальна кількість виплавленого сплаву сягала 105 т. Завантаження виконували на подину печі “під завалку”. Присадка мала вигляд брикетів округлої форми щільністю 4,7–5,3 г/см³ з розмірами сторін: довжина та ширина – 60 мм, товщина – 40 мм. Температура тигля печі під час завантаження (після зливу попередньої плавки) складала 1450–1500 °С. Температура розплаву під час розчинення металізованої легуючої добавки складала 1540–1600 °С. Використання металізованої окалини здійснювали у кількості від 25 до 90 кг/т, що дозволило скоротити витрату металевих Ni та Co на 2,6–9,9 % від маси відповідних легуючих матеріалів. Засвоєння легуючих елементів з металізованого легуючого матеріалу було в межах 94–97 %. Відносно високий ступінь засвоєння було забезпечено відсутністю з’єднань із схильністю до сублимації та губчастою структурою, яка обумовлює більш швидке розчинення легуючої добавки в розплаві металу.

7. Висновки

1. Кінетичними дослідженнями встановлено, що найвищий ступінь водневого відновлення нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву (99 %) досягається тепловою обробкою при 1273 К. Це обумовлено активізацією відновних процесів та достатнім рівнем пористості, що забезпечує задовільний газообмін в зонах реакцій.

2. Встановлено, що з підвищенням ступеня відновлення окалини нікель-кобальтвмісного прецизійного сплаву до 92 % основні фази зазнали перетворень з Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO до твердого розчину атомів Ni та Co в γ-Fe. Частка невідновленої оксидної складової в кінцевому продукті представлена Fe₃O₄ та FeO. Виявлено присутність FeNi при ступені відновлення від 12 % до 61 %. Мікроструктура продуктів металізації окалини неоднорідна, складалася із часток з різним розміром, рівнем спікання, в залежності від температури обробки.

Утворені фази в досліджуваному інтервалі температур не мали помітної схильності до сублимації, що забезпечило скорочення втрат легуючих елементів при отриманні високолегованої металізованої окалини. Випробування останньої при виплавці прецизійних сплавів підтвердило технологічність і ефективність рециркуляції легуючих елементів. Разом з цим утилізація відходів виробництва забезпечує зниження техногенної напруженості промислових регіонів і підвищення екологічної безпеки навколишнього середовища.

Література

1. Юзов, О. В. Тенденции развития мирового рынка стали [Текст] / О. В. Юзов, А. М. Седых // Сталь. – 2017. – № 2. – С. 60–67.
2. Колесников, А. С. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе Fe₂O₃–NiO–CoO–C [Текст] / А. С. Колесников, С. П. Назарбекова, К. С. Байболов, Ш. А. Джолдасова // Известия вузов. Цвет-

ная металлургия. – 2017. – № 3. – С. 37–44. doi: 10.17073/0021-3438-2017-3-37-44

3. Ryabchikov, I. V. Reactions of metal oxides with carbon [Text] / I. V. Ryabchikov, B. F. Belov, V. G. Mizin // *Steel in Translation*. – 2014. – Vol. 44, Issue 5. – P. 368–373. doi: 10.3103/s0967091214050118

4. Mechachti, S. Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale [Text] / S. Mechachti, O. Benchiheub, S. Serrai, M. Shalabi // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. – 2013. – Vol. 4, Issue 5. – P. 1467–1472.

5. Петрищев, А. С. Термодинамическое равновесие в системе Co–O–C применительно к металлзации кобальтосодержащего оксидного сырья [Текст] / А. С. Петрищев // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2012. – № 2. – С. 134–138.

6. Molotilov, B. V. Design of new precision alloys [Text] / B. V. Molotilov, M. P. Galkin, B. A. Kornienkov // *Steel in Translation*. – 2016. – Vol. 46, Issue 9. – P. 675–678. doi: 10.3103/s0967091216090060

7. Саунин, В. Н. Исследования ферромагнитных порошков и покрытий на их основе [Текст] / В. Н. Саунин, С. В. Телегин // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева*. – 2014. – № 1. – С. 72–75.

8. Ковальов, А. М. Аналіз термодинамічної рівноваги в системі Ni–Co–O–C–H стосовно технології металізації металооксидних техногенних відходів прецизійних сплавів типу НК [Текст] / А. М. Ковальов, А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // *Наукові праці Донецького національного технічного університету*. Сер.: Металургія. – 2010. – № 12. – С. 7–15.

9. Manukyan, K. V. Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations [Text] / K. V. Manukyan, A. G. Avetisyan, C. E. Shuck, H. A. Chatilyan, S. Rouvimov, S. L. Kharatyan, A. S. Mukasyan // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, Issue 28. – P. 16131–16138. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04313

10. Теплов, О. А. Rate of the reduction of the iron oxides in red mud by hydrogen and converted gas [Text] / О. А. Теплов, Yu. A. Lainer // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2013. – Vol. 2013, Issue 1. – P. 25–32. doi: 10.1134/s003602951301014x

11. Внуков, А. А. Влияние параметров переработки прокатной окалины на морфологию частиц восстановленного железного порошка [Текст] / А. А. Внуков, А. Н. Головачев, А. В. Белая // *Технологический аудит и резервы производства*. – 2016. – Т. 6, № 1 (32). – С. 4–8. doi: 10.15587/2312-8372.2016.85866