

(19) C2 (11) 72297 (13) UA

(98) а/с 8750, м. Харків, 61002
(85) 2002-08-28
(74) Вуліх Олександр Наумович, (UA)
(45) [2005-02-15]
(43) [2002-12-16]
(24) 2005-02-15
(22) 2001-01-18
(12) null
(21) 2002075483
(46) 2005-02-15

(86) 2001-01-18 PCT/AT01/00012

(30) GM 63/2000 2000-01-28 AT

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ХРОМУ ТА/АБО НІКЕЛЮ З РІДКИХ ШЛАКІВ Translated By PlajСПОСОБ УДАЛЕНИЯ ХРОМА И/ИЛИ НИКЕЛЯ ИЗ ЖИДКИХ ШЛАКОВ a method for removing chrome and/or nickel from liquid slags

(56) Заявка UA 98010398, 15.02.2002, бюл. №2 1 EP 0770149 B1, 02.05.1997 2 FR 2121603 A, 25.08.1972 2 DE 2307237 A, 23.08.1973 2 JP 53117601 A, 14.10.1978 2

(71)

(72) АТ Едлінгер Альфред АТ Едлінгер Альфред АТ Edlinger, Alfred

(73) СН ХОЛЦИМ ТЕКНОЛОДЖІ ЛТД. СН ХОЛЦИМ ТЕКНОЛОДЖИ ЛТД. СН HOLSIM TECHNOLOGY LTD.

Изобретение касается способа удаления хрома и/или никеля из жидких шлаков или смесей шлаков, при котором жидкий шлак подают в ванну расплавленного металла, в частности в ванну с железом, и восстанавливают путем внесения углерода или носителей углерода. Внесение носителей углерода в ванну расплавленного металла осуществляется для того, чтобы уменьшить содержание оксидов Cr и/или Ni в шлаке до значения от 0,8% масс. до 0,2% масс. При достижении заданных значений содержания оксида Cr в шлаке добавляют восстановители с более высоким потенциалом восстановления, такие как, например, Al, Ca, Si, Fe-Si или Ca-Si для снижения содержания оксидов Cr и/или Ni до значений ниже 0,15% масс., лучше ниже 0,08% масс.

Винахід стосується способу видалення хрому та/або нікелю з рідких шлаків або сумішей шлаків, при якому рідкий шлак подають у ванну розплавленого металу, зокрема у ванну з залізом, і відновлюють шляхом внесення вуглецю або носіїв вуглецю. Внесення носіїв вуглецю у ванну розплавленого металу здійснюється для того, щоб зменшити вміст оксидів Cr та/або Ni у шлаку до значення між 0,8% мас. і 0,2% мас. При досягненні заданих наперед значень вмісту оксиду Cr у шлаку додають відновники з більш високим потенціалом відновлення, такі як, наприклад, Al, Ca, Si, Fe-Si або Ca-Si для зниження вмісту оксидів Cr та/або Ni до значень нижче 0,15% мас., краще нижче 0,08% мас.

The invention relates to a method for removing chrome and/or nickel from liquid slags, or slag mixtures, whereby the liquid slag is charged onto a metal bath, in particular an Fe-bath, and reduced, by contacting with carbon, or a carbon support. The introduction of carbon into the metal bath is carried out in order to reduce the Cr and Ni oxide content of the slag, to a value between 0.8 wt. % and 0.2 wt. %. On reaching the predetermined Cr oxide content of the slag, reducing agents with greater reducing potential, for example, Al, Ca, Si, Fe-Si or Ca-Si are added to reduce the Cr and Ni oxide content to below 0.15 wt. %, preferably below 0.08 wt. %.

1. Спосіб видалення хрому та/або нікелю з рідких шлаків або сумішей шлаків, при якому рідкий шлак або суміш шлаків подають на ванну розплавленого металу, зокрема заліза, і відновлюють шляхом додавання вуглецю або носіїв вуглецю, причому відновлення проводять двома стадіями, другу з яких проводять з більш високим потенціалом відновлення, ніж першу, який **відрізняється** тим, що внесення вуглецю у ванну розплавленого металу проводять до зниження вмісту оксидів Cr та/або Ni у шлаку до значень між 0,8% мас. та 0,2% мас. і що при досягненні наперед заданого рівня вмісту оксидів Cr та/або Ni у шлаку або суміші шлаків додають відновники з більш високим потенціалом відновлення, такі як, наприклад, Al, Ca, Si, Fe-Si або Ca-Si до зниження вмісту оксидів Cr та/або Ni до значень нижче 0,15% мас., переважно нижче 0,08% мас.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що Fe-Si додають у кількостях від 3 до 15 кг на 1 тонну шлаку, переважно від 6 до 10 кг на 1 тонну шлаку.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що після додавання відновників з більш високим потенціалом відновлення ванну продувають інертним газом.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1, 2 або 3, який **відрізняється** тим, що перше вуглетермічне відновлення проводять протягом від 15 до 30 хв. і друге відновлення - від 3 до 10 хв.

Винахід стосується способу видалення хрому та/або нікелю з рідких шлаків або сумішей шлаку і пилу, при якому рідкий шлак подається у ванну розплавленого металу, зокрема з залізом, і відновлюється шляхом внесення вуглецю або носіїв вуглецю.

Рідкі шлаки сталеплавильного виробництва високоякісної сталі або ферохрому містять, у першу чергу, відносно високу кількість хрому в залежності від їхнього походження і, особливо, від частки і складу використаних при виготовленні сталі добавок скрапу. Оксиди марганцю спостерігаються у відносно великих кількостях. Певні сталеві шлаки мають також високий вміст нікелю і відносно високий - ванадію. У випадку сталевих шлаків з відносно високим вмістом ванадію у патенті EP 770149 було вже запропоновано після першого процесу відновлення з використанням носіїв вуглецю в окремому додатково приєднаному відновлювальному конвертері регенерувати ванадій шляхом застосування відновників з більш високим потенціалом відновлення. З цією метою спочатку весь хром і марганець відновлювали вуглетермічно, для чого шлаки тривалий час обробляли на ванні з розплавленим металом, у яку вводили носій вуглецю, як, наприклад, газ метан. Істотну частку вуглецю, що вводиться, використовували згідно з даним способом відносно довгий час для підтримки необхідних температур.

Застосування окремого і, як правило, окремо опалювального реактора відновлення для відділення ванадію, звичайно, може бути економічним лише в тому випадку, якщо ванадій міститься в досить великій кількості, тобто економічність залежить від ціни регенованого ванадію. Якщо першочерговою метою є максимальне видалення хрому з сталевих шлаків, то при відомому способі потрібний порівняно довгий час обробки і внаслідок цього відносно високі втрати тепла.

Метою винаходу є удосконалення описаного вище способу таким чином, щоб і в тому випадку, коли не може бути досягнута бажана рентабельність шляхом регенерації дорогої металевої сировини, можна було б досягти надійного видалення хрому при одночасному зниженні загального часу обробки. Суть способу згідно з винаходом полягає в тому, що внесення вуглецю у ванну з розплавленим металом здійснюється до зниження вмісту оксидів Cr та/або Ni у шлаку до значення між 0,8% мас. і 0,2% мас, і що при досягненні заданої кількості оксиду хрому в шлаку додаються відновники з більш високим потенціалом, як, наприклад, Al, Ca, Si, Fe-Si або Ca-Si для зниження вмісту оксидів Cr та/або Ni до значення нижче 0,15% мас, краще до значень нижче 0,08% мас. Спосіб згідно з цим винаходом здійснюють із застосуванням тільки одного конвертера, причому завдяки тому, що вугле-термічне відновлення з завантаженням носіїв вуглецю, як, наприклад, вуглеводнів, припиняється у момент, коли шлак має ще такий відносно високий і, як правило, неприйнятний вміст оксидів хрому або нікелю, що він не може бути безпосередньо використаний як речовина, що додається при помелі цементу, час обробки до цього моменту істотно знижується, і завдяки тому, що при досягненні такого наперед заданого відносно високого вмісту оксидів хрому та/або нікелю безпосередньо в той же конвертер додаються відновники з більш високим потенціалом відновлення, вдається завершити спосіб за відносно короткий час і надійно довести вміст оксидів хрому та/або нікелю до значень, нижче заданих граничних значень. За допомогою такого ступінчастого відновлення вдається, природно, знизити у шлаках вміст інших супутніх елементів високоякісної сталі, наприклад, молібдену або ванадію, до некритичних значень.

Перевагою способу проведенні процесу за цим винаходом є те, що добавка Fe-Si вводиться в кількостях між 3 і 15 кг/т шлаку, краще 6-10 кг/т шлаку. Якщо в шлаку містилися інші речовини, відновлювані подібними відновниками, як, наприклад, оксид ванадію, оксид марганцю, оксид нікелю або оксид молібдену, то вони, природно, на цій стадії процесу відновлюються у ванну.

Шлак, який утворився після вуглетермічного відновлення, реагує з внесеним після цього відновником відносно повільно, причому швидкість реакції і, особливо, кінетику реакції можна істотно поліпшити тим, що, як це відповідає кращому подальшому проведенню способу, ванну після додавання відновника з більш високим потенціалом відновлення продувають інертним газом. Завдяки перемішуванню за рахунок введення інертного газу, яким може бути, наприклад, азот або аргон, реакція істотно прискорюється, так що для одержання бажаного вмісту оксидів хрому досить надзвичайно короткого часу обробки.

У цілому особливо ефективно проведення процесу таким чином, що перше вуглетермічне відновлення відбувається за 15-30 хвилин, а друге - за 3-10 хв.

Приклад виконання:

У конвертер з 10 тоннами чавуна завантажують 3 тонни шлаку, який мав у рідкому стані такий склад:

Стальний шлак	
	мас. %
CaO	47,8
SiO ₂	26,3
Al ₂ O ₃	5,9
MgO	8,9
TiO ₂	1,3
FeO	1,7
MnO	1,4
Cr ₂ O ₃	6,7

Вміст оксидів металів був потім знижений шляхом одночасного додавання вугілля і кисню до таких значень:

Вміст оксидів металів після вуглетермічного відновлення	
	мас. %
FeO	1,1
MnO	0,8

Cr_2O_3	0,3
-------------------------	-----

Після цього здійснюється додавання 30кг феросиліцію і продувка через ванну 50м^3 (значення при нормальному тиску) азоту протягом 5 хв. Відновлювальна дія розчиненого у ванні з розплавленим залізом кремнію дала такий кінцевий склад шлаків:

Шлак після сильного відновлення	
	мас. %
CaO	41,6
SiO_2	35,1
Al_2O_3	12,8
MgO	7,5
TiO_2	1,1
FeO	0,8
MnO	0,4
Cr_2O_3	0,07

У цілому двоступінчасте відновлення можна проводити в одному конвертері, причому при вихідному вмісті оксиду хрому 6,7% мас, наприкінці вуглетермічної реакції після обробки протягом 20 хв. вміст оксиду хрому був 0,3% мас. У наступному кремнійтермічному відновленні протягом 5 хв. вдалося знизити вміст оксиду хрому від 0,3% мас. до 0,07% вага. Завдяки порівняно короткому часу обробки вдалося істотно знизити втрати тепла і у більшій мірі використати добавку носіїв вуглецю для відновлення.