

стали 10ХСНД, которая, несмотря на низкую среднюю концентрацию углерода, определяет образование промежуточных относительно высокоуглеродистых комплексов.

Таким образом, анализ микроструктуры свидетельствует о том, что в центробежнолитых трубах из стали 10ХСНД с карбонитридным упрочнением, подвергнутых нормализации с 3-х кратной перекристаллизацией (термоциклирование), наблюдается существенное измельчение ферритного зерна и перлитных колоний, увеличение количества перлита и его более равномерное распределение, что, естественно, обеспечивает общее повышение характеристик механических свойств при нормальной и низкой температуре.

Вывод

Показано, что для достижения на центробежнолитых трубах из стали 10ХСНД показателей механических свойств при нормальной и, особенно, при низкой температуре, предъявляемых к деформированному металлу этой стали, недостаточно подвергнуть сталь карбонитридному упрочнению или термической обработке – необходимо сочетание этих двух воздействий с подбором оптимального режима термической обработки.

На основании результатов опытно-промышленных экспериментов разработана нормативная до-

кументация на выплавку и центробежную разливку стали 10ХСНД с карбонитридным упрочнением. Произведена и принята заказчиком промышленная партия центробежнолитых труб различных размеров из стали 10ХСНД с карбонитридным упрочнением и термоциклической термообработкой.

Библиографический список

1. ГОСТ 19281-89. Прокат из стали повышенной прочности.
2. ГОСТ 6713-91. Прокат низколегированный конструкционный для мостостроения.
3. Кузнецов А.Ф. Строительные конструкции из сталей повышенной и высокой прочности. - М.: Стройиздат, 1975. - 78 с.
4. Теоретические основы и технология оптимального микролегирования электростали азотом, титаном и алюминием / А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев и др. // Зб. наук. пр. «Сучасні проблеми металургії». - Т. 7. - Дніпропетровськ: Системні технології, 2005. - С. 97-107.
5. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна.

Поступила 03.04.2013

УДК 669.432/436

Игнатъев В.С. /к.т.н./
НМетАУ

Наука

Коротеев Е.С., Высоцкий Е.В.,
Денисенко Д.В.
ООО «РЕКС»

Разработка технологии содовосстановительной плавки свинцовой хлоридной пыли

Разработан пирометаллургический способ переработки хлоридной свинцовой пыли путем содовосстановительной плавки в короткобарабанной печи. Установлены оптимальные параметры и материальный баланс процесса. Приведены результаты промышленного опробования процесса в условиях ООО «Укрсплав». Табл. 2. Библиогр.: 3 назв.

Ключевые слова: свинцовая хлоридная пыль, содовосстановительная плавка, короткобарабанная печь

Pyrometallurgical processing method of lead chloride dust developed by soda reduction melting in rotary furnace is studied. The optimal parameters and the material balance of the process were set. The results of industrial testing process were determined in an open society stock "Ukrspav".

Keywords: lead chloride dust, soda reduction melting, rotary furnace

Введение

В настоящее время в металлургии вторичного свинца применяют переплав неразделанного аккумуляторного лома в шахтной печи [1]. При этом на одну тонну лома образуется 80-100 кг свинцовой хлоридной пыли состава, % по массе: Pb 58-65; Cl 12-22; Sb 0,6-1,3; Sn 0,65-1,3; S 4-8.

Свинец в пыли представлен на 65-70 % хлоридом PbCl₂, на 25-30 % сульфатом PbSO₄, на 5-7 % оксидом PbO и сульфидом PbS. Присутствие хлора в ломе связано с наличием в нем поливинилхлоридных сепараторов аккумуляторов. До 70 % хлора из лома возгоняется в виде хлорида PbCl₂. Предотвратить образование летучих хлоридов свинца не удается ни в

одном из существующих способов переработки неразделанного аккумуляторного лома.

Свинцовая хлоридная пыль не может быть переработана путем ее возврата в шихту шахтной плавки. Практика показывает, что добавка пыли в шихту приводит к повышению циркуляционной пылевой нагрузки печи [2]. При этом снижается содержание свинца в шихте, повышается концентрация в ней хлора и серы, снижается производительность печи по черновому свинцу и возрастает выброс вредных веществ в атмосферу.

Постановка задачи

Хлоридная пыль требует специальной технологии переработки, отвечающей следующим требованиям:

- повышение общего извлечения свинца за счет свинца пыли;
- комплексное извлечение составляющих из пыли (Sb, Sn, S);
- обеспечение вывода хлора из основного производства;
- простота и безотходность процесса.

В зарубежной и отечественной практике используют пирометаллургическую переработку свинцовой хлоридной пыли путем обжига в трубчатой вращающейся печи и путем содовосстановительной электроплавки [3].

В трубчатой печи обжигают при 650-850 °С шламы мокрой газоочистки шахтных печей. В состав шихты вводят известняк. Горячий огарок подвергают водной грануляции. Получаемый клинкер содержит 55-65 % свинца, 0,5-2 % хлора, 1-2 % углерода и загружается в шахтную печь в количестве до 40 % от массы шихты. При обжиге из шламов извлекают 50-60 % свинца и 20-40 % серы. Удаление хлора происходит при выщелачивании клинкера водой и не превышает 50 %. Применение клинкера позволяет повысить извлечение свинца при шахтной плавке до 96-97 %, однако степень извлечения хлора явно недостаточна.

Содовосстановительная электроплавка пыли шахтных печей производится в дуговой кессонированной печи с хромомагнетитовой футеровкой. Шихта состоит из пыли (75 %) и соды (25 %), расход кокса составляет до 10 % от массы шихты. Расход электроэнергии на плавку достигает 400-450 кВт·ч/т шихты. Степень извлечения свинца в черновой свинец колеблется в пределах 94-95 %. Хлор переходит в солевой шлак, содержащий 13-16 % Cl₂. Использование электроплавки свинцовой пыли в ОАО «Укрцинк» показало, что недостатками этого процесса являются высокий расход электроэнергии и кокса, разложение отвальных шлаков за счет атмосферных осадков с выделением хлора.

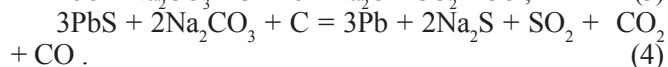
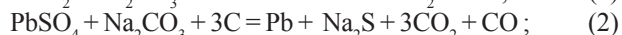
Не обеспечивает высокой степени извлечения свинца и хлора из хлоридной пыли и гидрометаллургический метод [3]. Прямая переработка пыли путем сернокислотного выщелачивания с последующей очисткой сульфатного раствора не обеспечивает извлечения свинца в металл. Сульфатизация предварительно гранулированной пыли серной кислотой пред-

усматривает термообработку гранул при 350 °С. При этом хлор на 60 % переходит в возгоны, а свинец после выщелачивания сульфатного продукта остается в кеке и возвращается в шихту шахтной плавки. Сульфатизация более эффективна, чем сернокислотное выщелачивание, однако связана с большим расходом и потерями серной кислоты, а также с дополнительными потерями свинца при переработке кека.

Известны и другие способы переработки хлоридной пыли: отмывка хлора содовым раствором, плавка с известью, плавка со стальным ломом, плавка с окисно-цинковыми материалами [3]. Все эти способы не обеспечивают высокой степени извлечения из пыли свинца (менее 80 %) и сопровождаются образованием загрязненных сточных вод.

Результаты исследований

В НМетАУ совместно с ООО «Укрсплав» разработан пирометаллургический способ переработки хлоридной свинцовой пыли путем содовосстановительной плавки в короткобарабанной печи. Способ предусматривает проплавление пыли с содой и углеродистым восстановителем с получением вторичного чернового свинца и выводом хлора в солевой шлак в виде хлорида натрия. Учитывая, что главными свинецсодержащими соединениями в пыли являются хлорид, сульфат, оксид и сульфид свинца, основные реакции пирометаллургического процесса имеют вид



Известно [1], что хлорид PbCl₂ плавится при 498 °С, сульфат PbSO₄ – при 866 °С, оксид PbO – при 886 °С, сульфид PbS – при 1100 °С. Сода Na₂CO₃, добавляемая в шихту для связывания хлора и серы, плавится при 845 °С. Таким образом, температура процесса в жидкой фазе должна быть не менее 900 °С. Расчет энергии Гиббса указанных реакций показал, что все реакции, кроме реакции (3), термодинамически возможны, начиная с 900 °С.

Для оценки скорости и степени взаимодействия свинцовой хлоридной пыли с содой в присутствии углерода в лабораторных условиях были проведены исследования кинетики процесса.

Плавку хлоридной пыли проводили в корундовых тиглях. Навеску пыли в смеси с содой и коксовой мелочью после перемешивания загружали в тигель и помещали в нагретую печь. Исследование проводили в интервале температур 900-1200 °С. Общий стехиометрический расход соды и кокса для реакций (1) и (2) составлял 30 и 10 % от массы пыли соответственно. По достижении требуемой температуры в реакционной зоне печи производили выдержку длительностью до 60 мин. По окончании плавки свинец и солевой расплав разливали в изложницу с последующим взвешиванием и химическим анализом твердых продуктов.

Установлено, что при плавке без соды при расходе кокса 10 % от массы пыли при 1100 °С свинец

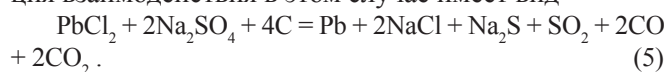
переходит в металл на 58 %. При введении в шихту соды, играющей роль флюса, извлечение свинца существенно повышается и достигает максимума (98,2 %) при расходе соды 32 % от массы пыли. При этом извлечение хлора в шлак составляет 95,8 %. Это значение расхода соды совпадает со стехиометрически необходимым для реакций (1), (2) и (4) и принято в качестве оптимального.

Присутствие в шихте соды без углерода позволяет извлекать в металл 60,5 % свинца, а извлечение хлора в шлак не превышает 80 %. Добавка в шихту углеродистого восстановителя повышает извлечение свинца и хлора. Максимальное извлечение свинца (98 %) и хлора (95 %) обеспечивается при расходе кокса 8-10 % от массы пыли. Этот оптимальный расход коксовой мелочи равен стехиометрически необходимому.

Специальная серия плавов в интервале температур 900-1200 °С при расходе соды 32 % и кокса 10 % показала, что в исследованном интервале рост температуры повышает извлечение как свинца, так и хлора. Максимальное извлечение свинца (98,2 %) достигается при 1150 °С, а хлора (95,8 %) – при 1100 °С. При 1200 °С происходит снижение извлечения этих элементов за счет возгонки хлорида PbCl₂. В качестве оптимального принят интервал температур 1100-1150 °С.

При оптимальном составе шихты и температуре проведены плавки при различной длительности выдержки после расплавления шихты в пределах 10-60 мин. Установлено, что взаимодействие пыли с содой и углеродом интенсивно проходит уже в первые 10 мин. Извлечение свинца при этом достигает 89,6 %, а хлора – 94,4 %. Максимальное извлечение свинца (98,4 %) и хлора (95,5 %) обеспечивается после 30-40 мин выдержки. Выдержка более 40 мин., уменьшает извлечение элементов за счет возгонки PbCl₂.

Учитывая дефицитность соды, изучали возможность ее замены более дешевым сульфатом натрия. Для главного компонента пыли – хлорида PbCl₂ реакция взаимодействия в этом случае имеет вид



Установлено, что даже частичная замена соды сульфатом снижает извлечение свинца и хлора из пыли. Для сохранения извлечения свинца и хлора не ниже 95 % содержание сульфата натрия в смеси с содой не должно превышать 15 %.

Теоретически кальций может связывать хлор, подобно натрию. Реакция взаимодействия карбоната кальция с хлоридом свинца имеет вид



В специальной серии плавов использовали смесь соды с карбонатом кальция, причем доля карбоната в смеси изменялась в пределах 0-100 %. Для получения жидкоподвижного шлака в шихту добавляли кварцевый песок в количестве 40 % от массы карбоната кальция. Все остальные параметры процесса были такими же, как и в плавках с сульфатом натрия.

Установлено, что замена соды карбонатом каль-

ция уменьшает извлечение свинца и хлора из пыли, однако в меньшей степени, чем добавка сульфата натрия. Для сохранения извлечения обоих элементов не ниже 95 % допустимое содержание карбоната кальция в смеси с содой не должно быть более 20 %.

Для изучения распределения компонентов хлоридных пылей между продуктами плавки были проведены балансовые лабораторные плавки с навеской пыли 5 кг при оптимальных параметрах процесса. Переплаваемая пыль содержала 60,1 % Pb и 15,6 % Cl. Усредненные результаты балансовых плавов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Химсостав продуктов плавки хлоридной свинцовой пыли и распределение элементов между ними

Продукты плавки	% от массы пыли	Содержание, % по массе				
		Pb	Cl	Sb	S	Na
Черновой свинец	61,1	97,95/ 97,8*	сл.	1,1/ 93,3	сл.	сл.
Хлоридный шлакоштейновый расплав	62,0	1,2/ 1,2	24/ 95	0,05/ 4,4	6,4/ 89	21,4/ 96
Пыль	3,0	54/ 1,0	17/ 15	0,7/ 2,3	4/ 11	12/ 4

* В знаменателе – степень перехода элемента, %

Из данных табл. 1 следует, что свинец и сурьма практически полностью переходят в черновой свинец, а хлор, сера и натрий извлекаются в основном в хлоридный расплав. Основными компонентами расплава являются хлорид натрия NaCl и сульфид Na₂S. Расплав служит исходным сырьем для последующего извлечения хлора и натрия в виде поваренной соли. Следует отметить высокое содержание натрия в пыли за счет значительного выноса соды. Выход черного свинца составляет в среднем 61 % от массы пыли.

Разработанный пирометаллургический способ переработки свинцовой хлоридной пыли был опробован в промышленных условиях в короткобарабанной печи ООО «Укрсплав».

На этом предприятии колошниковые газы шахтной печи вначале сжигают в камере термического обезвреживания при 850-1100 °С, где обеспечивается полное сгорание оксида углерода и органических соединений. Затем газы охлаждают в башне, смешивают с атмосферным воздухом и направляют в рукавные фильтры тонкой очистки. Хлоридная пыль, собираемая в этих фильтрах, содержит 60-70 % Pb, 16-20 % Cl, 4-8 % S и по мере накопления передается на переработку в короткобарабанную печь.

Короткобарабанная печь ООО «Укрсплав» с полезным объемом 4 м³ имеет хромомagneзитовую футеровку и отапливается газом при удельном его расходе 550 м³/т. Процесс плавки в короткобарабанной печи отличается интенсивным тепло- и массообменом вследствие постоянного вращения печи со скоростью 0,5-2,5 мин⁻¹.

В процессе промышленного опробования содовосстановительной плавки в печи было переработано 70 т свинцовой хлоридной пыли в смеси с содой и

коксом. Общая длительность плавки составляла 6 ч, температура процесса 1100-1150 °С. Среднесуточная производительность печи составила 10 т черного свинца. Результаты опытной компании представлены в табл. 2.

Таблица 2. Баланс по свинцу промышленных плавок свинцовой хлоридной пыли в короткобарабанной печи

Загружено			Получено		
Исходные материалы	т	Pb, % по массе	Продукты плавки	т	Pb, % по массе
Свинцовая хлоридная пыль	70,0	62,0	Черновой свинец	39,25	98,9
Сода кальцинированная	22,4	-	Солевой шлак	42,7	10,0
Коксовая мелочь	4,2	-	Свинцовая пыль	3,2	55,0
Итого:	96,6			82,15	

Из данных табл. 2 следует, что выход свинца из хлоридной пыли в черновой металл в среднем за компанию составляет 89,4 %. На 1 т черного свинца получено 1090 кг солевого шлака и 81,5 кг свинцовой пыли. Черновой свинец практически не содержит хлора, серы и натрия. Эти примеси на 95-96 % переходят в солевой шлак. Извлечение в черновой свинец сурьмы и олова составляет соответственно 95 и 90 %. Освоение содовосстановительной плавки хлоридной свинцовой пыли в короткобарабанной печи в ООО «Укрсплав» позволило повысить общее извлечение свинца из отходов более чем на 3 % и создать малоотходную технологию переработки вторичного свинцового сырья с выводом хлора из производства.

Разработанная технология утилизации пыли намечена к внедрению на новом заводе по переработке отходов аккумуляторного производства и отработанных аккумуляторов – ООО «Рекуперация свинца» («РЕКС»).

Основной продукцией этого завода являются товарный свинец, свинцово-сурьмянистые и свинцово-кальциевые сплавы. Свинец и его сплавы используются в качестве сырья при производстве аккумуляторов, а также для изготовления свинцовых труб и емкостей специального назначения, кабелей, дробы. Выплавка свинца и сплавов осуществляется в двух короткобарабанных печах полезным объемом 5 м³ каждая.

Сопутствующей продукцией являются вторичный полипропилен и кристаллический сульфат натрия. Вторичный полипропилен используется для производства моноблоков аккумуляторов, а сульфат натрия – в производстве стиральных порошков и моющих средств, а также в стекольной промышленности.

Выводы

1. Свинцовая хлоридная пыль шахтной плавки отработанных аккумуляторов при ее возврате в шихту приводит к накоплению хлора в производстве, расстройству технологии, загрязнению окружающей среды.

2. Наиболее эффективной технологией переработки свинцовой хлоридной пыли является содовос-

становительная плавка в короткобарабанной печи, которая предусматривает проплавление пыли с содой и коксом с получением вторичного свинца и выводом хлора в солевой шлак.

3. Термодинамический анализ показал, что взаимодействие в жидкой фазе основных компонентов пыли (PbCl₂, PbSO₄) с содой в присутствии углерода возможно, начиная с 900 °С.

4. Кинетические исследования показали, что процесс начинается с большой скоростью в интервале температур 900-1200 °С и завершается в основном за 30 мин.

5. Шихта оптимального состава должна содержать 32 % соды и 8-10 % кокса от массы хлоридной пыли.

6. Оптимальными параметрами плавки хлоридной пыли являются температура 1100-1150 °С и длительность выдержки расплава в печи 30-40 мин.

7. Плавка при оптимальных параметрах обеспечивает извлечение свинца в металл 98 % и хлора в солевой шлак 96 %.

8. По данным материального баланса средний выход черного свинца из пыли составляет 60 %. Свинец и сурьма практически полностью переходят в черновой свинец, а хлор, сера и натрий – в солевой шлак.

9. Баланс по свинцу промышленных плавок свинцовой хлоридной пыли содовосстановительным процессом в короткобарабанной печи показал, что извлечение в черновой металл свинца из пыли составляет в среднем 89,4 %, а сурьмы и олова – соответственно 95 и 90 %. На 1 т черного свинца образуется 1090 кг солевого шлака и 81,5 кг свинцовой пыли.

10. Хлор, сера и натрий на 95-96 % переходят в солевой шлак в форме хлорида NaCl и сульфида Na₂S. Солевой расплав может быть сырьем для получения поваренной соли путем водного выщелачивания.

11. Освоение содовосстановительного способа переработки хлоридной свинцовой пыли в короткобарабанной печи в ООО «Укрсплав» позволило повысить общее извлечение свинца из отходов более чем на 3 % с выводом хлора из производства.

12. Намечено использование разработанной технологии в ООО «РЕКС», что обеспечит безотходную технологию производства.

Библиографический список

1. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко Я.А. Свинец вторичный. – Донецк: ДонНТУ, 2005. – 245 с.
2. Купряков В.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов – Харьков: «Основа» при ХГУ, 1992. – 397 с.
3. Металургія кольорових металів. Частина 5. Металургія важких металів. Книга 1. Технологія свинцю та цинку / В.П. Грицай, В.М. Бредихін, І.Ф. Червоний та ін. – Запоріжжя, ЗДІА, 2011. – 480 с.

Поступила 01.04.2013