

УДК 699.4.432

В.М. Косенко, доцент, к.т.н.

О. В. Кубякіна, студент

ВИБІР РАЦІОНАЛЬНОГО СКЛАДУ ФЛЮСІВ ПЛАВЛЕННЯ АКУМУЛЯТОРНОГО БРУХТУ В КОРОТКОБАРАБАННИХ ОБЕРТОВИХ ПЕЧАХ

Запорізька державна інженерна академія

Выполнено критическое рассмотрение наиболее распространенных технологий получения свинца плавкой аккумуляторного лома. По результатам термодинамического анализа полуреакционной плавки показано, что замена флюса карбоната натрия карбонатом кальция способствует повышению экономической эффективности процесса.

Ключевые слова: вторичный свинец, методы получения, аккумуляторный лом, полуреакционная плавка, термодинамический анализ

Виконано критичний розгляд найбільш поширених технологій одержання свинцю плавленням акумуляторного брухту. За результатами термодинамічного аналізу напівреакційного плавлення показано, що заміна флюсу карбонату натрію на карбонат кальцію сприяє підвищенню економічної ефективності процесу.

Ключові слова: вторинний свинець, методи одержання, акумуляторний брухт, напівреакційне плавлення, термодинамічний аналіз,

It is carried out критический consideration of most widespread technologies of receipt of lead by processing of accumulator scrap. By results of thermodynamics analysis for the semireactionary melting was shown, that substituting of flux of sodium carbonate by a calcium carbonate assists the increase of economic efficiency of process.

Key words: secondary lead, methods of receipt, accumulator scrap, semireactionary melting, thermodynamics analysis

Вступ. В об'ємі вторинної сировини, що містить свинець, на частку акумуляторного брухту припадає до 75 % його товарних ресурсів [1]. Тому велике значення має раціональна переробка зазначеної сировини.

Аналіз літературних даних. Незважаючи на появу нових джерел струму (нікель-марганцеві, нікель-кадмієві та ін.) свинцеві акумулятори знаходять широке застосування. Так, у США виготовляють значну кількість свинцевих акумуляторів, причому 89,1 % – з використанням вторинної сировини. У Російській Федерації виробляють близько 50...65 тис. т/рік свинцю із вторинної сировини та з кожним роком поширюють його виробництво [2]. Тенденцію світових лідерів підтримують країни, які розвивають ринок виробництва акумуляторних батарей (КНР, Німеччина, Мексика), у тому числі зі вторинного свинцю – близько 22,7...58,8 %. Слід зазначити, що утилізацію вторинного свинцю активно здійснюють як країни, що мають значні запаси відповідної руди, так і країни, що не мають природних родовищ.

Існують різні технології переробки вторинної сировини, що містить свинець, основними із яких слугують:

- плавлення у котлах;
- плавлення у шахтних печах;
- електротермічне плавлення;

– плавлення у короткобарабанних обертових печах.

Плавлення у котлах є простим та економічним процесом через низьку температуру плавлення свинцю (327,4 °C), та його низьку теплоємність. Суть її зводиться до простого розплавлення свинцевих відходів. Сталеві котли як металургійні агрегати ефективно працюють за температури не вище 600 °C і використовують тільки відсортований брухт, де є відсутніми оксиди, сульфідів та сульфатів свинцю, сурми й олова. Як правило, плавленню у котлах піддають брухт рольного свинцю, фольгу та кабельний брухт [3].

Широкого поширення набув спосіб відновного шахтного плавлення, який полягає в одержанні чорного свинцю шляхом відновлення його оксидів, сульфідів, сульфатів із агломерату й акумуляторного брухту, а також інших матеріалів, що містять свинець, з використанням оксиду вуглецю. Проте такий процес потребує застосування високоякісного коксу, грудкування дрібної сировини та є непридатним для переробки сировини, що містить значну кількість свинцю (більше 60 %). Недоліками його є низький вихід свинцю та значний вихід шлаку.

Переробку акумуляторного брухту електротермічним плавленням у печах здійснюють із додаванням соди (Na_2CO_3), що забезпечує як пониження температури плавлення шлаку, в якому розчинюється хлорид свинцю, так і виконання функції хімічного реагенту. Для відновлення сульфідів свинцю та сурми до шихти вводять залізний флюс. Сульфід заліза разом із сульфідами натрію та свинцю утворюють штейн із щільністю близькою до щільності шлаку, що суттєво знижує міру витягання свинцю та сурми до чорного свинцю [4].

На ЗАТ «Свинець» (Україна) застосовують технологію содово-відновлювального плавлення в короткобарабанних обертових печах з використанням як флюсів соди (Na_2CO_3) та залізної стружки. Вторинну сировину, що містить свинець, сплавляють із содою та здійснюють відновлення сполук свинцю вуглецем коксу за температури 1100...1200 °C з використанням підігрітого дуття [5].

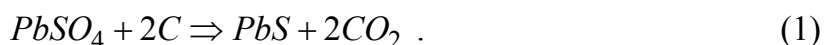
Технологія характеризується високою мірою витягання свинцю (94...95 %), що сягається завдяки повному контакту компонентів шихти у процесі обертання короткобарабанної печі, а також підвищеній температурі в її робочому об'ємі та повнішому протіканню реакцій відновлення та взаємодії компонентів шихти.

Недоліками технології слугують утворення шлако-штейнового розплаву та значні втрати з ним свинцю, значні витрати відновника, а також наявність хімічно пов'язаної сірки у шлако-штейновому розплаві [6].

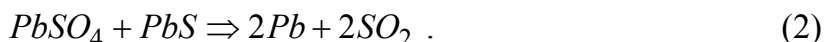
Деякі із зазначених недоліків усунено у технології електроплавлення, розробленої в інституті «Гинцетмет» (Російська Федерація) [7]. Зокрема, плавлення здійснюють без участі соди, тобто сягають мінімального виходу шлаку та відсутності штейнової фази, а також значного зниження витрат на придбання відновника. Проте наявність суттєвих енергетичних витрат на проведення процесу не призводить до зниження собівартості продукції.

Для короткобарабанної обертової печі запропоновано реалізацію принципу реакційного плавлення [8], який застосовують для переробки рудної сировини, що є багатою на свинець, але зважаючи на переробку вторинної сировини із значним вмістом цього металу немає необхідності здійснювати часткове випалення.

Завдання одержання сульфідів свинцю спричинює необхідність введення до шихти розрахункової кількості вуглецю та змінювання існуючого температурного режиму плавлення. В цьому разі стає можливою взаємодія сульфату свинцю із вуглецем за реакцією:



Залишок сульфату свинцю вступає у взаємодію із сульфідом свинцю за реакцією:



Термодинамічний аналіз, виконаний для содово-відновлювального плавлення показує (табл. 1), що якщо не використовувати соду та залізний скрап, реальним стає проведення напівреакційного плавлення [8] під час переробки акумуляторного брухту в короткобарабанній печі за реалізації реакцій (1) і (2). При цьому можливим є максимальне зменшення кількості шлако-штейнової фази, а, отже, і втрати свинцю. Уловлену сірку можна використовувати для виробництва сірчаної кислоти або гіпсу.

Таблиця 1 – Термодинамічна вірогідність протікання реакцій (1) і (2)

Температура, °C	$\Delta G_{(1)}$, кДж/моль	$\Delta G_{(2)}$, кДж/моль
100	-97,242	-311,198
200	-132,751	-311,136
300	-167,838	-310,620
400	-202,415	-309,674
500	-236,404	-308,266
600	-269,739	-306,349
700	-302,365	-303,879
800	-334,236	-300,812
900	-365,314	-297,110
1000	-395,567	-292,741

Під час визначення технологічних режимів запропонованого плавлення виконували оцінку термодинамічної вірогідності протікання реакцій у короткобарабанній обертовій печі.

Встановлено, що під час реалізації напівреакційного плавлення його доцільно виконувати у два етапи:

- за температури 700...800 °C;
- за температури 900...1000 °C.

У першому етапі плавлення з максимальною вірогідністю протікатимуть процеси відновлення сульфату свинцю вуглецем за значенням енергії Гіббса від -367,661 до -300,812 кДж/моль, відновлення оксиду свинцю, а також реакції взаємодії сульфиду свинцю з його оксидом. За температури вище 700...800 °C відбувається відновлення 50 % сульфату свинцю незначною кількістю вуглецем у твердій фазі.

Під час другого етапу залишки сульфату свинцю, а також оксид свинцю, який не прореагував у першому періоді, взаємодіють із сульфідом свинцю за температури у печі, що складає 900...1000 °C, та енергії Гіббса від -65,489 до -15,113 кДж/моль.

Постановка завдання. Завдання досліджень полягає у виборі раціонального складу флюсів, які дозволяють, за умови напівреакційного плавлення в короткобарабанній обертовій печі, забезпечити інтенсифікацію процесу та зниження втрат свинцю.

Основна частина досліджень. Досліджували результати лабораторно-промислових плавлень свинцевого акумуляторного брухту в короткобарабанній обертовій печі з використанням термодинамічного аналізу.

Для досягнення успішного протікання напівреакційного плавлення необхідно забезпечити взаємодію 50 % сульфату свинцю ($PbSO_4$) з твердим вуглецем і наступну реакцію його залишку з сульфідом свинцю (PbS) до відновлення свинцю, забезпечу-

ючи значне скорочення витрати відновника, у зв'язку з чим виконували розрахунок його необхідної кількості.

Під час розрахунків використовували шихту нижченаведеного складу (табл. 2).

Таблиця 2 – Хімічний склад шихти для напівреакційного плавлення

Найменування компонентів	Вміст маси, мас. %
Свинець	65,79
Сірка	4,41
Кисень	14,57
Інші	15,23

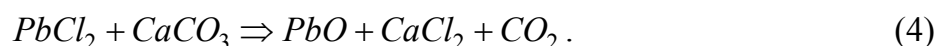
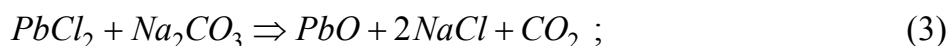
Якщо прийняти, що вся сірка шихти знаходиться у сульфаті свинцю, то маса сірки в шихті складає 44,1 кг/т; маса свинцю у сульфаті – 285,3 кг/т і маса сульфату – 417,5 кг/т. З 50 % сульфату свинцю вступає у взаємодію 24,2 кг вуглецю. Вміст свинцю в одній тонні шихти складає 657,9 кг, а у сульфаті – 285,3 кг, тоді кількість оксиду свинцю буде дорівнювати 401,4 кг. На відновлення оксиду свинцю потрібно 10,8 кг вуглецю. Тоді на весь процес буде витрачено 35,0 кг вуглецю. У технології содовідновлювального плавлення в короткобарабанній печі до шихти додають до 12 % відновника, що, у перерахунку на одну тонну шихти, складає близько 120 кг/т. Із розрахунків виходить, що, порівняно із існуючою технологією, сягають значного зниження витрати відновника (на 69,92 %).

Для відновлення хлориду свинцю ($PbCl_2$), що є присутнім у шихті традиційного плавлення в короткобарабанній печі, як флюс використовують соду (Na_2CO_3), яка призводить до утворення штейнового розплаву, що для напівреакційного плавлення є неприпустимим. Умови напівреакційного плавлення дозволяють застосовувати флюс $CaCO_3$ замість Na_2CO_3 , оскільки для цієї технології флюс застосовують тільки для відновлення $PbCl_2$, на відміну від звичайного содового плавлення, де його витрачають на відновлення PbO та $PbSO_4$.

Таблиця 3 – Термодинамічна вірогідність протікання реакцій (3) і (4)

Температура, °C	$\Delta G_{(3)}$, кДж/моль	$\Delta G_{(4)}$, кДж/моль
100	-2,535	-979,557
200	-18,785	-996,870
300	-35,591	-1014,186
400	-52,787	-1031,413
500	-70,209	-1048,532
600	-87,709	-1065,538
700	-105,158	-1082,437
800	-122,442	-1099,226
900	-139,463	-1115,913
1000	-156,127	-1132,493

Для обґрунтування можливості застосування $CaCO_3$ як флюс виконували термодинамічний аналіз нижченаведених реакцій:



З аналізу табл. 3 видно, що реакція відновлення хлориду свинцю пропонувані флюсом (CaCO_3) протікає з більш негативною енергією Гіббса в інтервалі температур, що ініціюються.

Висновки

Результатами проведених досліджень встановлено, що відновлення хлориду свинцю PbCl_2 протікає інтенсивніше під час використання карбонату кальцію CaCO_3 порівняно із карбонатом натрію Na_2CO_3 і. Тому застосування CaCO_3 є доцільним для реалізації напівреакційної технології. При цьому вартість CaCO_3 у два рази нижче за вартість Na_2CO_3 , що дозволить значно здешевити процес напівреакційного плавлення.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Технология вторичных цветных металлов [Текст] : учеб. / И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. Э. Кляйн [и др.] – М. : Металлургия, 1981. – 280 с. – Библиогр. : с. 277.
2. Второе рождение свинца [Электронный ресурс]. – Режим доступа : \www/ URL: <http://mineral.ru//Analytics/worldtrend/122/175/index.html/> – 17.03.2013. – Загл. с экрана.
3. Шишкин, В. И. Разработка способа удаления сурьмы из обезмеженного свинца и его промышленное освоение [Текст] / В. И. Шишкин, А. Д. Шинкаренко, А. И. Тютюнник // Состояние, проблемы и направления развития производства цветных металлов в Украине : сб. научн. трудов. – Запорожье : РИО ЗГИА, 1997. – С. 221-223.
4. Бредихин, В. Н. Свинец вторичный [Текст] : монография / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк : ДонНТУ, 2005. – 248 с. – Библиогр. : с. 221-224. – ISBN 966-96301-7-8.
5. Лакерник, М. М. Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка [Текст] / М. М. Лакерник. – М. : Металлургия, 1964. – 283 с. – Библиогр. : с. 276-279.
6. Уткин, Н. И. Производство цветных металлов [Текст] / Н. И. Уткин. – М. : Интермет Инжиниринг, 2000. – 442 с. – Библиогр. : с. 439-440. – ISBN 5-89594-030-7.
7. Технология переработки аккумуляторного лома и других видов вторичного сырья с использованием бессодовой электроплавки – Режим доступа : \www/ URL: <http://gintsvetmet.ru/> – Загл. с экрана.
8. Можливості удосконалення плавки акумуляторного брухту у короткобарабанній обертівній печі [Текст] / В. М. Косенко, В. П. Грицай, О. І. Тютюнник [та ін.] // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2011. – Вип. 25. – С. 64-68.

Стаття надійшла до редакції 13.05.2013 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов