

Ігнат'єв В.С., Підгорний С.М., Харченко А.С.

Особливості реакційної плавки свинцевого акумуляторного брухту в електропечах

Ihnatiev V., Pidhornyi S., Kharchenko A.

Peculiarities of reaction melting of lead
Scrap in electric furnaces

Мета. Аналіз результатів досліджень кафедри електрометалургії ім. акад. М.І. Гасика УДУНТ з електротермічної переробки свинцевого акумуляторного брухту.

Методика. Теоретичні та експериментальні дослідження.

Результати. Виконано термодинамічний аналіз реакційної плавки у металургії свинцю та критичний аналіз сучасних технологій електротермічної переробки акумуляторного брухту.

Наукова новизна. Уточнено механізм реакційної плавки акумуляторного брухту в електропечах.

Практична значущість. Результати проведених досліджень дозволили рекомендувати електротермічну переробку акумуляторного брухту як перспективну для свинцевих підприємств України.

Ключові слова: Свинець, акумуляторний брухт, реакційна плавка, електротермічна піч, технологія електротермічної переробки

Purpose. Analysis of the research results of the Department of Electrometallurgy of NMetAU on the electrothermal processing of lead battery scrap.

Methodology. Theoretical and experimental studies.

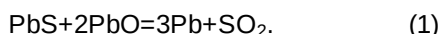
Results. A thermodynamic analysis of reaction smelting in lead metallurgy and a critical analysis of modern technologies for the electrothermal processing of battery scrap have been carried out.

Scientific novelty. The mechanism of reactionary melting of battery scrap in electric furnaces has been refined.

Practical value. The results of the research made it possible to recommend the electrothermal processing of battery scrap metal as promising for lead enterprises in Ukraine.

Keywords: Lead, battery scrap, reaction smelting, electrothermal furnace, electrothermal processing technology

Вступ. Реакційна плавка заснована на взаємодії нижчих сульфідів і оксидів одного і того ж металу та призначена для отримання розплаву чорного металу. У металургії свинцю основна реакція реакційної плавки має вигляд:



Ця реакція є основою технології металургійної переробки брухту відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. В даний час у світовій практиці, в тому числі і в Україні, металургійна переробка акумуляторного брухту здійснюється в шахтних, відбивних та короткобарабанних печах [1]. У цих печах застосовується вуглецеве паливо (кокс, мазут і природний газ), що визначає утворення значної кількості газів, що відходять і вимагає підвищених витрат на газоочищення. У той же час є досвід металургійної переробки брухту в електротермічних печах, екологічно чистіших [2], оскільки обсяг газів, що відходять, у цих печах у 3-5 разів менший, ніж у печах опалюваних спалюванням вуглецевого палива. Свинець є токсичною речовиною та належить до першого класу небезпеки для здоров'я людей. Оскільки підприємства України, що переробляють вторинну свинцеву сировину, розташо-

вуються в основному в межах міста, важливу проблему є захист жителів від свинцевого отруєння. Через відсутність рудної бази в Україні свинець виготовляється лише з вторинної сировини, переважно з акумуляторного брухту.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи було дослідження фізико-хімічних особливостей електротермічної переробки акумуляторного брухту як перспективного для підприємств вторинної металургії свинцю в Україні. Протягом кількох років на кафедрі електрометалургії проводилися теоретичні та експериментальні дослідження щодо застосування електроплавки у металургії вторинного свинцю. Нижче наведено деякі результати проведених досліджень у цьому науковому напрямі.

Матеріали та методи досліджень.

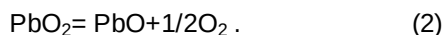
1. Термодинаміка реакційної плавки акумуляторного брухту в електротермічних печах.

Брухт свинцево-кислотних акумуляторів зазвичай містить 70...80% свинцю та 2,5...3,5% сірки (у вигляді сульфату свинцю PbSO_4). Джерелом свинцю в цьому ломі є грати зі свинцево-сур'мянистого сплаву (до 7% Sb) і оксидно-сульфатна паста, що складається з суміші перекису свинцю PbO_2 , і сульфату свинцю PbSO_4 в сірчаній кислоті.

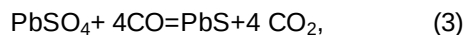
Перекис свинцю пасту вище 280 °C розклада-

Ігнат'єв В.С.,	
Підгорний С.М.,	
Харченко А.С	

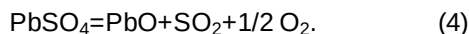
ється з отриманням оксиду PbO:



Сульфат свинцю PbSO_4 вище 550°C відновлюється до сульфіді PbS :

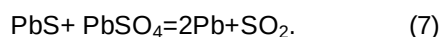
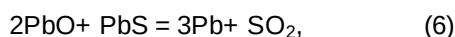
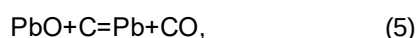


а вище 850°C дисоціює:



Таким чином, паста при нагріванні містить свинець у вигляді сполук: PbO , PbSO_4 , PbS .

Частково відновлення свинцю відбувається у твердій фазі за реакціями:



Реакція (5) починається при 550°C , реакція (6) інтенсивно протікає вище 850°C , реакція (7) починається при 550°C , а при 725°C тиск газу SO_2 дорівнює атмосферному.

Реакції (6) та (7) є реакціями реакційної плавки, ендотермічними та оборотними. Відновлення свинцю відбувається і за наступними реакціями (3) та (8):



Реакція (8) протікає понад 650°C . При відновленні сульфату свинцю за допомогою CO при $500\ldots 600^\circ\text{C}$ утворюється сульфід свинцю, який відновлюється до металевго свинцю за реакцією (7) у присутності SiO_2 прискорюється розкладання сульфату за реакцією:



Наші дослідження показали, що повне вилучення свинцю з паст при реакційній плавці можна отримати тільки при певному співвідношенні в ній PbO , PbSO_4 , PbS (1:1:0,2) при 920°C слабо відновлювальної атмосфери (30...50% CO). Цій температурі відповідає атмосферний тиск SO_2 у газовій фазі.

Відновлення сульфату свинцю вуглецем також призводить до першочергового утворення сульфіді свинцю:



Сумарна реакція відновлення оксиду PbO та сульфату свинцю вуглецем має такий вигляд:



Обидва продукти реакції (11) утворюються в рідкому стані і виводяться з реакційної зони у вигляді металевго свинцю та свинцево-залізного ($\text{PbS} \cdot \text{FeS}$) або свинцево-мідно-залізного ($\text{PbS} \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$) штейну.

Акумуляторний брухт практично не містить порожньої породи, тому окрема шлакова фаза не утворюється. Проте обов'язковим продуктом плавки є шлако-штейновий розплав у кількості близько 15% від маси свинцю.

2. Содово-відновлювальна електроплавка акумуляторного брухту.

Найбільш відомою технологією електротермічної переробки акумуляторного брухту є нині содово-відновлювальна електроплавка на свинцево-сурм'янистий сплав [3]. Ця технологія впроваджена в Казахстані в Ленінгирському поліметалевому комбінаті і здійснюється у трифазній прямокутній руднотермічній печі потужністю 2600 кВА та з діаметром графітових електродів 300 мм.

Процес плавки сировини у печі здійснюється за рахунок підведення в робочий простір електричного струму через електроди, заглиблені в шлакову ванну. Теплообмін у ванні відбувається в основному за рахунок конвективного перемішування шлакового розплаву поблизу електродів.

Плавку обробленого акумуляторного брухту ведуть з додавкою кальцинованої соди, вапняку та залізної стружки як флюси і коксу як відновник. Наявність соди призводить до перебігу реакцій:



Сульфід натрію Na_2S взаємодіє з оксидом свинцю в рідкій фазі:



Залізний флюс вводять у шихту для відновлення сульфіді свинцю та сурми. Сульфід заліза спільно з сульфідами натрію свинцю утворюють штейн, щільність якого близька до щільності силікатного натрієвого шлаку, тому з печі випускають штейно-шлаковий розплав.

В електропечі поєднуються процеси плавлення свинцево-сурм'янистого сплаву з пластин та реакційна плавка паст за рахунок взаємодії сульфатів та оксидів свинцю з вуглецевим відновником.

Проведені на кафедрі фізико-хімічні дослідження реакційної взаємодії оксидів, сульфатів та сульфідів свинцю дозволили встановити такі особливості цього процесу [1]:

- натрієві силікатні шлакові розплави розчиняють малу кількість свинцю та сурми (до 1,5%), тому при плавці відбуваються відносно невеликі втрати металів сульфідношлаковим розплавом (0,65% для свинцю та 2,1 для сурми).

- рівноважна концентрація свинцю та сурми в штейно-шлаковому розплаві підвищується із зростанням температури;

- підвищений вміст кремнезему знижує рівноважну концентрацію свинцю в штейно-шлаковому розплаві;

- Різниця температури по висоті шлакової ванни забезпечує ліквідацію сульфідів свинцю, сурми та міді та їх активну взаємодію зі штейно-шлаковим розплавом.

Електротермічна содово-відновна плавка є способом прямого отримання свинцево-сурм'янистого сплаву з високим вилученням свинцю та сурми (94,2% для свинцю та 89% для сурми). Питома витрата електроенергії становить 600 кВт·год/т, а витрата електродів 13 кг/т.

Порівняно з плавкою в короткобарабаних печах електроплавка акумуляторного брухту має такі переваги:

- зменшення кількості відхідних газів, що забезпечує до 5-ти разове зниження викидів свинцю в довкілля;

- Зменшення пилу виносу (з 20 до 5...6%);

- Зниження виходу шлаку (з 20...25 до 3...5%);

- Зменшення витрати коксу (з 10...14 до 3...4%).

Електроплавка свинцевого брухту є екологічно чистим методом металургійного переділу вторинної свинцевої сировини. Проте в даний час застосування цього методу обмежене через невиправдані високі ціни на електроенергію.

До недоліків содово-відновлювальної електроплавки брухту слід віднести значну витрату кальцинованої соди, великі втрати міді та олова зі шлако-штейновим розплавом (міді до 91%, олова 8...10%); необхідність спеціального поховання шлако-штейна, оскільки він розкладається під час складування під впливом вологи.

3. *Безсодова технологія електротермічної переробки обробленого акумуляторного брухту.*

Найбільш перспективною технологією електро-термічної обробки акумуляторного брухту є безсодова і практично безвідходна технологія електроплавки обробленого брухту, яка запропонована інститутом ГІНЦВЕТмет [4]. Технологія передбачає сепараційне оброблення брухту, плавлення оксисульфатної та металевої фракцій, рафінування чорного свинцю та переробка оборотних продуктів з отриманням товарної продукції. Технологічна схема цієї технології наведено на рис. 1.

Реакційна плавка оксисульфатної фракції, тобто пасти, здійснюється в герметизованій рудноте-

рмічній електропечі без використання соди як флюс, без утворення штейну, з мінімальною кількістю шлаку. Цьому сприяє робота на легкоплавких шлаках, дозована подача коксіку та відсмоктування газоподібного SO_2 .

Зниження температури плавлення шлаку забезпечується фіксованим відношенням у ньому оксидів FeO , SiO_2 , CaO (5,1% Fe , 6,9% SiO_2 , 2,4% CaO) та підвищеним вмістом силікатів свинцю. Дозована подача коксіку регулює часткову взаємодію сульфату свинцю до сульфідів свинцю (реакція 10), але тільки в кількості, необхідній для реакційної взаємодії сульфідів та оксидів (реакція 11). Переведення SO_2 в газову фазу за рахунок розрідження під склепінням (менше 3кПа) сприяє повному розкладанню сульфідів свинцю, що виключає можливість утворення штейну. Постійне перемішування оксисульфатного розплаву за рахунок конвективних потоків поблизу електродів прискорює реакційну взаємодію оксидів з сульфідами з утворенням ванни рідкого свинцю.

Плавку пасти проводять у трьохелектродних електропечі з круглою ванною потужністю 1850 кВА з діаметром електродів 400 мм. Температура шлаку становить 1100...1150 °С, а вихід шлаку – 1,6...2,5% від маси шихти. Вилучення свинцю при плавлі понад 98,3%, продуктивність печі 45...50 т сурм'янистого свинцю на добу. Питома витрата електроенергії – 480...520 кВт·ч/т чорного свинцю, а витрата електродів – 10 кг/тону. Металева фракція переправляється окремо в рафінованих казанах.

Переробка рідкого шлаку електропечі здійснюється у сублімаційній (ф'юмінговій) печі, що опалюється природним газом, з утилізацією ебонітових корпусів акумуляторів як дешевого палива. При цьому отримують відвальний шлак для використання в будівельній індустрії, товарний мідний штейн і свинець-миш'яковисту лігатуру. Утворення шлаку визначається лише зольністю коксу.

Основні переваги безсодової технології електроплавлення оксисульфатної та металевої фракцій від оброблення акумуляторного брухту полягають у підвищенні продуктивності та вилучення свинцю; зниження витрати електроенергії; електродів та коксу; отримання шлаку, безпечного для довкілля. Безсодова технологія не має відходів і дозволяє отримувати будь-які види продукції для акумуляторної та хімічної промисловості.

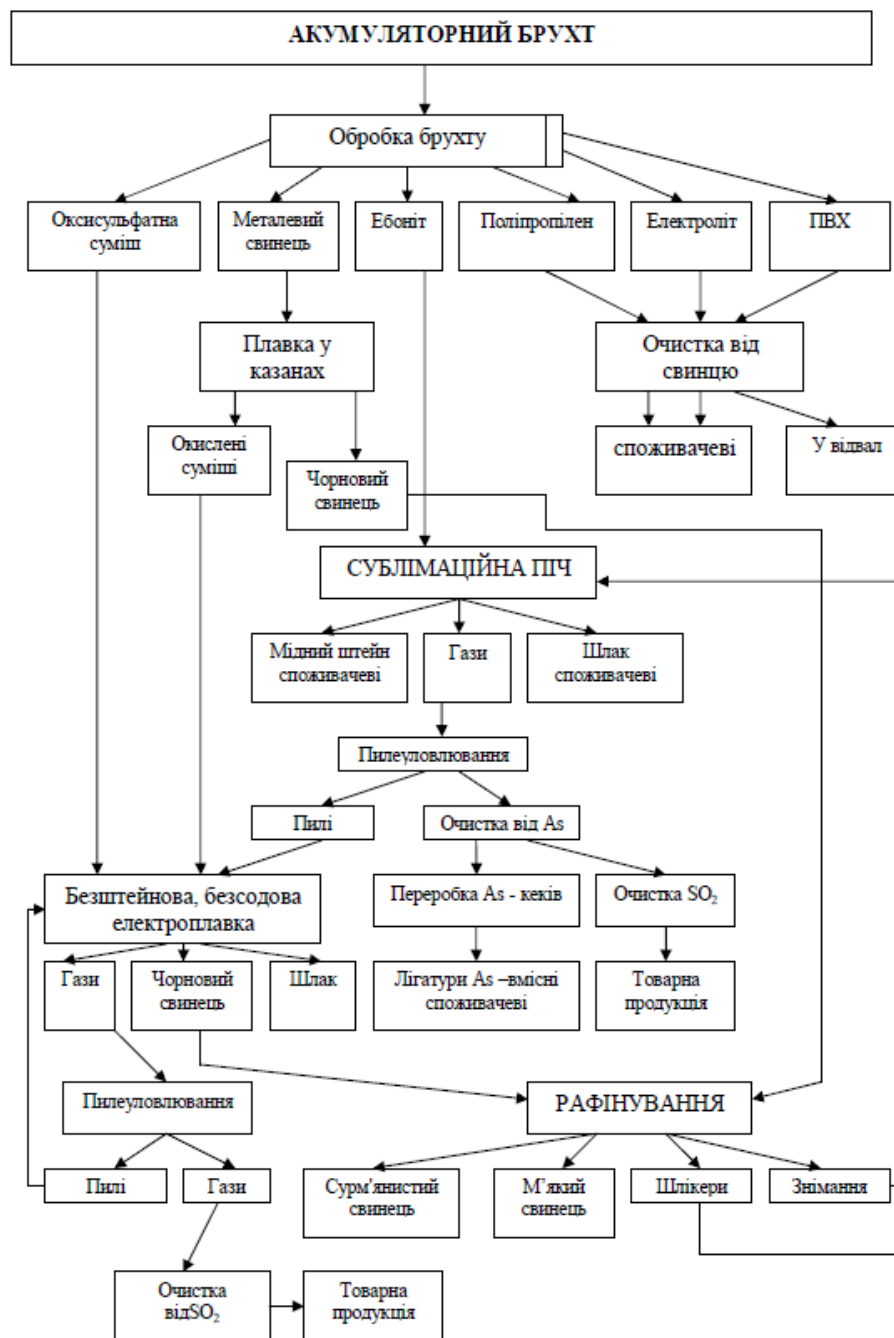


Рисунок 1. Технологічна схема переробки акумуляторного брухту

Висновки:

1. У світовій практиці для переробки акумуляторного брухту як основні плавильні агрегати використовують шахтні, відбивні та короткобарабанні печі. Ці печі працюють на вуглецевому паливі (кокс, мазут, природний газ), що визначає утворення значних кількостей газів, що відходять і вимагає великих витрат на газоочищення.

2. При електротермічній переробці акумуляторного брухту в електропечах не потрібно спалювати паливо і вводити необхідне для горіння повітря, в результаті чого обсяг технологічних газів, що утворюються, мінімальний.

3. Основні переваги електропечей перед печами опалювальним вуглецем: можливість герметизація печі, що попереджає винесення шкідливих сполук свинцю з пилом і газами, що відходять; мала кількість відхідних газів, що здешевлює пилу та газоочищення; високий тепловий ККД печі (60% і більше); легкість одержання високих температур у печі, що дозволяє вести плавку на будь-якому шлаку; можливість створення в печі сильно-і слабо відновлювальної та нейтральної атмосфери; мобільність при пусках та зупинках; можливість автоматизації найвищого рівня.

4. Електроплавка – найбільш екологічний процес переробки акумуляторного брухту, але його

застосування стримується необґрунтовано високою вартістю електроенергії.

5. В електропечах створюються найбільш сприятливі умови для реакційної взаємодії між сульфідом, сульфатом і оксидом свинцю за рахунок більш повного реагування і постійного перемішування ванни конвективними потоками навколо електродів.

6. При реакційній плавці повне вилучення свинцю з пасту можливе лише при певному співвідношенні кількості оксидів, сульфатів і сульфідів свинцю та температурі 850...920 °С, при якій тиск газоподібного SO₂ досягає атмосферного. При цьому за рахунок присадки коксу відбувається взаємодія сульфиду та оксиду свинцю, що унеможливорює утворення штейну.

7. Найбільш поширена в даний час содово-відновна електроплавка передбачає добавку в шихту, крім фракцій обробленого брухту, соди, вапняку та залізної стружки як флюси і коксу як відновник. Продуктами плавки є свинець-сурм'янистий сплав та шлако-штейновий розплав.

Процес забезпечує вилучення в готовий сплав свинцю та сурми відповідно 94,2 та 89%. Витрата електроенергії на плавку становить 600 кВт·год/т, а витрата електродів 13 кг/т. До недоліків процесу

відносяться великі втрати міді зі шлако-штейном і необхідність спеціалізованого його поховання, що містить водорозчинні сполуки натрію, небезпечні для навколишнього середовища.

8. Найбільш перспективною є безсодова технологія електротермічної переробки оксисульфатної та металізованої фракції від обробки акумуляторного брухту. Технологія передбачає плавку металізованої фракції в котлах з електрообігрівом та реакційну плавку з сульфатної фракції з пасту в рудотермічних печах без соди, без утворення штейну та з мінімальною кількістю шлаку. Переробка шлаку здійснюється у сублімаційній печі.

Основними перевагами без содової технології полягають у підвищенні вилучення свинцю (98,3% замість 94,2% для содової плавки), зниженні витрати електроенергії (480-500 кВт·год/т замість 600 кВт·год/т), а також отриманні шлаків не є небезпечними для навколишнього середовища.

Процес є практично безвідходним. Шлак, що містить не більше 1,5% свинцю, використовується в будівництві, лом поліпропіленових корпусів і поліхлорвінілових сепараторів після відмивання від свинцю повертають у плавку, а пластики утилізують.

Бібліографічний опис

1. Свинец вторичный: монография / Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. – Донецк, ДонНТУ, 2005 – 248 С.
2. Цветная металлургия Украины. Том 1. Часть 2. Металлургия тяжелых цветных металлов: монография / Червонный И.Ф., Бредихин В.Н., Грицай В.П., Игнат'ев В.С. и др. - ЗГИА, 2014 – 368 С.
3. А.Д. Бессер. Комплексная технология переработки вторичного свинцового сырья с использованием без содовой электроплавки. Металлургия, 2002, №8, с. 39-40
4. А.М. Кунаев, А.П. Полювенный, Р.Г. Демченко, Электротермия в металлургии вторичного сырья. Алма-ата: Наука, 1980 – 122 С.

Reference

1. Svinec вторичный: monografiya / Bredihin V.N., Manyak N.A., Kaftanenko A.YA. – Doneck, DonNTU, 2005 – 248 S.
2. Cvetnaya metallurgiya Ukrainy. Tom 1. CHast' 2. Metallurgiya tyazhelyh cvetnyh metallov: monografiya / CHervonnyj I.F., Bredihin V.N., Gricaj V.P., Ignat'ev V.S. i dr. - ZGIA, 2014 – 368 S.
3. A.D. Besser. Kompleksnaya tekhnologiya pererabotki вторичного свинцового syr'ya s ispol'zovaniem bez sodovoj elektroplavki. Metallurgiya, 2002, №8, s. 39-40
4. A.M. Kunaev, A.P. Polyvennyj, R.G. Demchenko, Elektrotermiya v metallurgii вторичного syr'ya. Alma-ata: Nauka, 1980 – 122 S.