

7. Stwardson L. John. Technology for the 80`s. Foundry Manag and Technol, 1979. – Vol. 107, N 9. – P. 48, 50, 52, 54, 56, 60.
8. А.с. СССР 40525 Описание способа производства отливок /Лунев А.А. Опубл.1934.
9. Грузман, В.М. Замороженные формы [Текст] / В. М. Грузман, П. Елинек, В. Беднарова. - Нижний Тагил: НТИ, 2004. – 194с.
10. Пляцкий В.М. Литье под давлением [Текст] / В.М. Пляцкий. – М.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1957. – 464с.

УДК 669.44

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОГО СВИНЦА ОТ МЕДИ

**Е. С. Коротеев**

Главный технолог

ООО «Рекуперация свинца»

ул. Строителей, 50, г. Днепропетровск, Украина, 49005

E-mail: evgkor@ukr.net

**Ю. А. Бубликов**

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: yuriy.bublikov@i.ua

**Г. А. Поляков**Заведующий проблемной лаборатории  
новых металлургических процессов\*

E-mail: polykov@i.ua

**С. Н. Подгонный**

Ассистент\*

E-mail: zxr5@yandex.ru

**Д. А. Россоха**

Главный металлург

ООО «Укрсплав»

ул.Карагандинская, 9/80, г. Днепропетровск, Украина, 49005

E-mail: d\_ross@i.ua

**Н. Д. Мачуская**

Старший научный сотрудник НИЧ\*\*

\*Кафедра электрометаллургии

\*\*Кафедра термической обработки металлов

Национальная металлургическая академия Украины  
пр. Героев 12/731, г. Днепропетровск, Украина, 49000

*В результаті термодинамічного аналізу процесів пірометалургійного рафінування чорного свинцю запропоновано альтернативний імпортному сульфідний реагент і обгрунтований найбільш раціональний енергоносіє для реалізації процесів глибокого видалення міді. Впровадження запропонованих технологічних рішень на підприємствах по виробництву свинцю та його сплавів дозволить значно покращити техніко-економічні показники при залученні в технологічний процес некондиційних матеріалів*

*Ключевые слова: свинець, мідь, пірометалургія, рафінування, сульфідний реагент*

*В результате термодинамического анализа процессов пирометаллургического рафинирования черного свинца предложен альтернативный импортному сульфидный реагент и обоснован наиболее рациональный энергоноситель для реализации процессов глубокого обезмешивания. Внедрение предложенных технологических решений на предприятиях по производству свинца и его сплавов позволит значительно улучшить технико-экономические показатели при вовлечении в технологический процесс некондиционных материалов*

*Ключевые слова: свинец, медь, пирометаллургия, рафинирование, сульфидный реагент*

## 1. Введение

Развитие транспортной индустрии и расширение рынка электропотребления предусматривает постоянное образование и накопление вторичных свинец-содержащих материалов [1-3], вовлечение которых в

пирометаллургический процесс требует первичной подготовки сырья [4] и внедрения комплексных технологических схем его переработки [5,6]. Большая часть свинца возвращается в промышленность в виде аккумуляторного и кабельного лома, применение послед-

него в процессе производства свинцовых сплавов требует реализации процессов глубокого обезмеживания.

## 2. Постановка задачи

Рентабельность технологии пирометаллургического рафинированного черного свинца, как наиболее распространённой, в традиционных котлах с подогревом газом из-за его постоянного удорожания существенно снижается. Кроме того, существенное увеличение себестоимости готовой продукции обусловлено применением для удаления меди дефицитных импортных реагентов. Это и определяет задачу исследования в направлении поиска путей ресурсо-энергосбережения при пирометаллургическом рафинировании черного свинца на основании термодинамических расчетов.

## 3. Цель работы

В результате термодинамических расчетов процесса обезмеживания черного свинца обосновать возможность применения альтернативных сульфидных реагентов и замены газового обогрева рафинировочных котлов с целью снижения ресурсо- и энергозатрат.

## 4. Основная часть исследований

Вторичный свинец и его сплавы в Украине получают пирометаллургическим способом - восстановительной плавкой в шахтных или короткобаранных печах с последующим рафинированием в металлических котлах.

Непостоянство химического состава вторичного свинецсодержащего сырья при пирометаллургической переработке приводит к значительным колебаниям по содержанию вредных примесей состава продукта плавки - черного свинца. Это определяет необходимость глубокой очистки черного свинца.

В табл. 1 приведен фактический состав отходов, черного свинца и для сравнения требования к стандартному мягкому свинцу и сурьмянистому сплаву.

Таблица 1

Фактический состав вторичного свинец содержащего сырья и требования к свинцово-сурьмянистому сплаву по ГОСТ 1292-2005 и свинцу по ГОСТ 3778-98

Материал	Содержание элементов, % мас.				
	Sb	Cu	Sn	As	Bi
Лом и отходы	1,8-15	1-1,5	0,3-0,5	0,001-0,003	0,001 - 0,0015
Черновой свинец	0,9-10	0,02-1,5	0,001-1,0	0,001-0,003	0,001 - 0,0015
УС-1С	1,7-1,9	0,04-0,08	0,15-0,2	0,14-0,2	≤0,03
ССу2	2,5-3,5	≤0,1	≤0,2	-	≤0,02
С2	≤0,005	≤0,001	≤0,002	≤0,002	≤0,03

Если содержание мышьяка и висмута в ломе, а следовательно и в черновом свинце, значительно ниже

требований ГОСТ 1292-2005, то его загрязненность медью более чем на порядок превышает допустимую концентрацию. В то время как производство наиболее массового продукта - свинца марки С2 из которого производится до 85% всей перфорированной ленты для аккумуляторных батарей в соответствии с ГОСТ 3778-98 более жестко ограничено содержание меди (≤0,001%, мас.).

Крайне нестабильно содержание в черновом свинце сурьмы и ее верхний предел в 1,5 раза выше стандартных требований. Существенно выше норм и содержание олова.

Соответственно главная задача металлургической переработки лома и отходов на аккумуляторный свинец заключается в первую очередь в удалении меди и олова, а так же в корректировке содержания сурьмы, если это необходимо исходя из сортамента производимого сплава. В ряде случаев возникает необходимость в удалении мышьяка, который может поступать в плавку с засорами аккумуляторного лома. Основной задачей рафинирования является удаление меди поступающей преимущественно из плохо разделанного кабельного лома.

Медь образует соединения или твердые растворы почти со всеми примесями (за исключением висмута), присутствующими в черновом свинце. Реакции, протекающие при обезмеживании, носят разнообразный сложный характер, что связано с превращениями, имеющими место в системе Pb—Cu—As—Sb—Sn—S.

В аналитическом виде зависимость растворимости меди в свинце от температуры описывается следующими уравнениями:

$$\lg[Cu] = \frac{-3648}{T} + 3,93 \quad (T=1173 \div 923 \text{ K}), \quad (1)$$

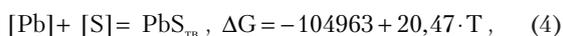
$$\lg[Cu] = \frac{-2070}{T} + 2,26, \quad (T=923 \text{ K} \div \text{температура кристаллизации сплава}), \quad (2)$$

где [Cu] – равновесная концентрация меди в свинце, % мас.

По традиционной технологии обезмеживание проводят в две стадии [7, 8]. Грубое обезмеживание расплава черного свинца осуществляется ликвацией кристаллов меди и ее интерметаллических соединений за счет разности удельного веса и их удаления с поверхности расплава при охлаждении свинца с 450-480°С вплоть до 330°С. Остаточное содержание меди в черновом свинце после ликвационного обезмеживания составляет не менее 0,06 %. Дальнейшее глубокое удаление меди возможно только путем ее связывания в термодинамически прочный сульфид, плотность, которого составляет 5,81 г/см<sup>3</sup> вследствие большой разницы в плотности (ρ<sub>свинца</sub> ~ 11г/см<sup>3</sup>) он всплывает на поверхность расплава и легко удаляется дырчатыми ложками.

Изобарно-изотермические потенциалы образования сульфидов меди из расплава равны, кДж:

$$2[Cu] + [S] = Cu_2S_{TB}, \quad \Delta G = -97636 + 17,71 \cdot T; \quad (3)$$



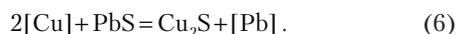
Следует заметить, что наибольшее влияние на промышленные результаты обезмеживания оказывает мышьяк, образующий с медью химически прочное малорастворимое в свинце соединение  $Cu_3As$  (домейкит), поэтому его повышенное содержание как в черном свинце, так и в рафинирующих присадках должно благоприятно влиять на процесс удаления меди.



В настоящее время на предприятиях Украины (ООО «Укрслаб», ООО «РекС») в процессе тонкого обезмеживания для сульфидирования меди в расплав черного свинца вводят смесь сернистого флотационного колчедана по ГОСТ 444-75 (марки КСФ-2, КСФ-3) и кристаллической серы по ДСТУ 2181-93. Использование серы ограничено вредным воздействием ее паров на дыхательную систему (IV класс опасности), в то время как применение импортного пирита при его расходе (1-1,5 кг/т) увеличивает себестоимость готовой продукции.

Поскольку концентрация свинца в сплаве значительно превышает концентрацию растворенной меди, первоначально сера взаимодействует со свинцом по реакции (4).

Образовавшийся сернистый свинец затем взаимодействует с медью:



Это основная реакция, обеспечивающая необходимую глубину очистки свинца от меди. Прямое взаимодействие серы с медью по реакции (3) из-за незначительного содержания меди не играет определяющую роль в процессе.

Обезмеживание серой происходит на границе совместного выделения  $Cu_2S$  и  $PbS$  сплавов системы Pb—

Cu—S. Константа равновесия реакции (4)  $K_{(4)} = \frac{a_{PbS}}{a_{Pb} \cdot a_S}$ , или  $K_{(4)} = \frac{1}{a_S}$ , поскольку в реакции участвует чистая

конденсированная фаза  $PbS$  и чистый металлический свинец. Изобарно-изотермический потенциал этой реакции  $\Delta G_{(4)} = -2,3RT \lg K_4 = 2,3RT \lg a_S$ . Подставляя в это уравнение значение  $\Delta G_{(4)}$ , найдем:

$$\lg a_S = 1,07 - \frac{5480}{T} \quad (7)$$

Константа равновесия реакции (6) равна:

$$K_{(6)} = \frac{a_{Cu_2S}}{a_{Cu}^2 \cdot a_S} \approx \frac{1}{a_{Cu}^2 \cdot a_S}, \quad (8)$$

Откуда:

$$\lg a_{Cu}^2 \cdot a_S = -0,925 - \frac{5100}{T} \quad (9)$$

Изобарно-изотермический потенциал реакции (4) равен:

$$\Delta G_{(4)} = 7326,9 - 38,18 \cdot T. \quad (10)$$

Рассчитанные по этому уравнению значения изобарно-изотермического потенциала реакции взаимодействия сульфида свинца с растворенной медью  $\Delta G_{(4)}$  приведены ниже:

Температура, °C	330	340	350	360
$\Delta G_{(4)}$ , кДж	-15697,99	-16079,82	-16461,66	-16843,5

Определим глубину обезмеживания свинца, находящегося в равновесии с  $PbS$  и  $Cu_2S$  (на границе выделения этих фаз).

На основании уравнений (7) и (9) найдем выражение для определения активности меди:

$$\lg a_{Cu} = -1,00 + \frac{190}{T}. \quad (11)$$

В сплавах тройной системы Pb—Cu—S коэффициенты активности меди и серы в рассматриваемом интервале температур равны:

$$\lg \gamma_{Cu} = -0,34 + \frac{1480}{T} - \frac{22000}{T} \cdot N_S, \quad (12)$$

$$\lg \gamma_S = -1,40 - \frac{1150}{T} - \frac{22000}{T} \cdot N_{Cu}. \quad (13)$$

Принимая во внимание, что  $\lg N = (\lg a - \lg \gamma)$ , из уравнений (7, 11-13) найдем:

$$\lg [Cu] = 0,83 - \frac{1300}{T} + \frac{1400}{T} \cdot [S], \quad (14)$$

Рассчитанные по уравнению (14) равновесные концентрации меди и серы в свинце, соответственно зависящие друг от друга представлены на рис. 1.

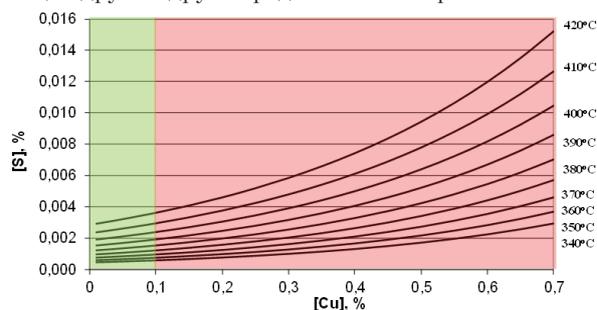


Рис. 1. Взаимная равновесная растворимость меди и серы в свинце

Представленные на рис. 1 изотермические зависимости равновесной растворимости серы и меди в расплавленном свинце свидетельствуют о необходимости перевода реакционной стадии удаления меди за счет образования сульфида в область более низких температур вплоть до температур близких к кристаллизации сплава с целью снижения расхода дорогостоящих сернистых реагентов.

При вмешивании серы в расплавленный свинец при 335 - 345°C образуется нерастворимый в нем сульфид меди  $Cu_2S$ , который всплывает на поверхность и образует сульфидные сѐмы. Остаточное содержание меди в свинце после обезмеживания, при реальных температурах процессов рафинирования должно составлять не более 0,01 % для свинца марки УС-1С и свинец-сурьмянистого сплава ССу2, в то время как в свинце марки С2 содержание примесной меди на порядок ниже (табл. 1).

Для рафинирования чернового свинца от меди применяют стальные котлы емкостью 100 т выполненные из низколегированной конструкционной стали марки 20К по ГОСТ 5520-79 без внутренней огнеупорной футеровки. Котел устанавливается внутри огнеупорной кладки и обогревают с помощью устройств для сжигания природного газа. Для перемешивания свинца и вмешивания в расплав реагентов имеющих значительно меньшую плотность чем расплавленный свинец используют мешалки специальной конструкции. Снятия сухих шликеров с поверхности расплава осуществляется вручную дырчатыми ложками. В связи с высоким остаточным содержанием свинца в шликерах (до 85% мас.) их возвращают в производство чернового свинца путем подшихтовки к лому для плавки в короткобарабанных роторных печах совместно с углеродистым восстановителем, содой и железным скрапом.

Отопление котлов в традиционном исполнении осуществляется при помощи двух газовых горелок с регуляторами давления газа, приборами контроля и аппаратурой безопасности. Топки котлов выполнены из шамотного кирпича. Для измерения температуры в котле используется термомпара (железо-константант) длиной 3 м, закрепленная при помощи скобы на фланце.

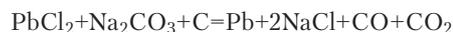
Существенным недостатком применяемого газового обогрева, является сложность четкого регулирования температуры расплава и неизбежность процессов локального перегрева и как следствие перерасхода рафинирующего реагента, что как показано выше термодинамическими расчѐтами (рис. 1). Снижение эффективности рафинирования, при высоком расходе дорогого природного газа, достигающим до 29700 м<sup>3</sup> в месяц при регулярной работе по данным ООО «Укрсплав», значительно увеличивает себестоимость готового продукта.

Применительно к процессу рафинирования чернового свинца, по нашему мнению, с точки зрения ресурсосбережения и снижения себестоимости наиболее целесообразна реконструкция традиционных котлов с газовым обогревом на электрический нагрев при сохранении аппаратного обеспечения процессов рафинирования чернового свинца от указанных выше примесей с целью получения свинца и свинцово-сурьмянистых сплавов.

Перспективным направлением при производстве свинца является вовлечение в технологический процесс мелкодисперсных пылей газоочистки, состав которых в значительной степени зависит от способа выплавки чернового свинца (табл. 2).

Автором настоящей работы [9] показана эффективность использования некондиционных мелкодисперсных продуктов газоочистки от производства чернового свинца в шахтных печах при содово-восстановительной плавке в короткобарабанной роторной

печи с хромомагнетитовой футеровкой. Переработка продуктов газоочистки шахтной печи с высоким содержанием хлоридных фаз основана на процессе взаимодействия хлорида свинца с содой в присутствии углеродистого материала:



Наличие высоких концентраций хлора в указанном виде свинецсодержащих отходов обусловлена применением в качестве шихты для шахтных печей неразделанного аккумуляторного лома содержащего в своем составе поливинилхлоридные сепараторы. В случае организации процессов полной разделки аккумуляторных батарей с разделением металлосодержащих компонентов от полипластмасс, загрязнение шихты хлоридами практически не происходит. Указанная технология глубокой разделки реализована в условиях ООО «РекС» о чем свидетельствуют данные химического анализа пылей газоочистки уловленных фильтрами РК-720 от короткобарабанной печи (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав продуктов газоочистки

Способ выплавки	Содержание элементов, %мас.				
	Pb	S	Cl	Cu	Sb
Шахтная плавка ООО «Укрсплав»	58-65	4-8	12-22	0,2	0,8-2,0
Плавка в роторных печах ООО «РекС»	63-74	4-6	1-2	0,05-0,10	0,6-1,3

Использование нетрадиционных мелкодисперсных материалов в неподготовленном состоянии сопровождается с повышенным улетом, и как следствие низкой эффективностью использования ведущего элемента. С целью получения прочного окускованного продукта, руководствуясь данными работы [9] по прогнозированию температуры плавления продуктов газоочистки свинецперерабатывающих предприятий были проведены лабораторные плавки материала извлеченного из бункера газоочистки от короткобарабанной роторной печи в плавильной установке, работающей по принципу сопротивления с использованием в качестве тигля стального стакана из стали марки 07Х18Н10Т. В результате проведенных плавок установлено, что перевод материала в жидкое состояние возможен лишь при температуре выше 840°C с получением гомогенного расплава, жидкотекучесть которого позволяет разливку в квадратные изложницы размером 100×100 мм.

Для определения состава содержащих свинец соединений проведен рентгенофазовый анализ образцов в исходном состоянии (образец 1) и после температурного воздействия – плавления (образец 2). Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 в монохроматическом Си-излучении (рис. 2).

Определение фазового состава проводили путем сравнения таблицы межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей отражения лучей

исследуемого образца, приведенных в справочниках по рентгеноструктурному анализу.

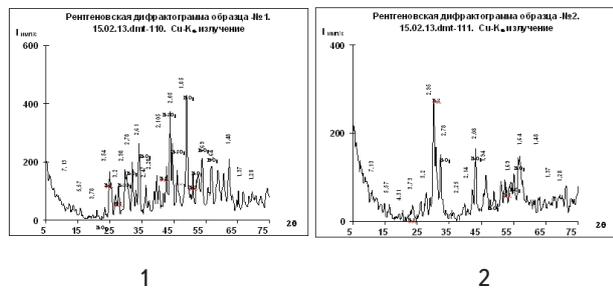
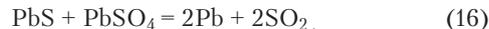
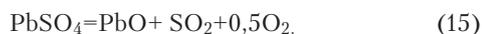


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении

Исследования показали, что для материала, как в исходном состоянии, так и после плавления характерно наличие, в основном, линий  $\text{PbS}$ . Наличие  $\text{PbO}_2$  и  $\text{PbO}$  хотя и в значительно меньших концентрациях наблюдается в обоих образцах. При этом в образце 1 явно присутствуют фаза  $\text{PbSO}_4$ , диссоциация которой при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  протекает по реакции (15), но в присутствии  $\text{PbS}$ , как основного компонента, наиболее вероятно протекание процесса их взаимодействия по реакции (16) [10].



Содержащийся в составе плавленного окускованного продукта оксид свинца, по нашему мнению, являясь сильным окислителем таких примесей как  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{As}$ , что сокращает время последующей за обезмеживанием стадии окислительного рафинирования.

Вовлечение плавленных материалов содержащих в своем составе сульфид и оксид свинца наиболее рационально при пирометаллургическом переделе в процессе рафинирования чернового свинца на стадии тонкого обезмеживания.

## 5. Вывод

На основании термодинамического анализа определены изотермические зависимости равновесной растворимости серы и меди в расплавленном свинце, позволяющие оценить степень использование серосодержащих реагентов в процессе глубокого рафинирования чернового свинца от меди. Показана возможность вовлечения нетрадиционных реагентов в процесс обезмеживания и окислительного рафинирования с учетом корректировки температурного режима удаления примесей при использовании электрического обогрева котлов взамен газового.

## Литература

- Бессер, А.Д. Анализ современного состояния переработки использованных свинцово-кислотных батарей [Текст] / А.Д. Бессер, В.С. Сорокина, А.А. Погосян // Цветные металлы. – 2006. – №2. – С.23-29.
- Казанцев, Г.Ф. Переработка техногенных отходов содержащих цветные металлы [Текст] / Г.Ф. Казанцев, Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Н.М. Бардин // Цветные металлы. – 2006. – №2. – С.44-46.
- Тарасов, А.В. Исследования по получению высокочистого свинца из пасты отработанных свинцовых аккумуляторов [Текст] / А.В. Тарасов, Д.В. Гинтовт, В.Б. Чинкин // Цветные металлы. – 2007. – №8. – С.45-47.
- Лата, В.А. Подготовка вторичного свинцового сырья к металлургической переработке [Текст] / В.А. Лата, Л.Д. Хегай, Л.В. Соколовская, С.О. Алексеев // Цветные металлы. – 2004. – №7. – С.28-31.
- Лебедев, И.С. Основные направления использования вторичного свинца на ОАО «Новосибирский оловянный комбинат» 2001-2005г. [Текст] / И.С. Лебедев // Цветные металлы. – 2001. – №2. – С.42-43.
- Шустров, А.Ю. Разработка и внедрение комплексной технологии переработки лома аккумуляторных батарей [Текст] / А.Ю. Шустров, Ю.А. Маценко, В.И. Никифоров, В.В. Денисов // Цветные металлы. – 2004. – №1. – С.35-39.
- Бредихин, В.Н. Свинец вторичный [Текст] : монография / В.Н. Бредихин, Н.А. Маняк, А.Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНГУ. – 2005. – 248 с.
- Смирнов, И.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов [Текст] / И.П. Смирнов. – М.: Металлургия. – 1977. – 280 с.
- Игнатъев, В.С. Промышленная переработка свинцовой хлоридной пыли [Текст] : Сб. науч. раб. / В.С. Игнатъев, Е.С. Коротеев // Металлургия. – Запорожье: ЗГИА. – 2010. – Вып.21. – С.86-93.
- Грицай, В.П. Металлургия цветных металлов. Ч.5, Книга 1, Технология свинца и цинка [Текст] / В.П. Грицай, В.М. Бредихин, И.Ф. Червоний, В.И. Пожув, Н.А. Маняк, А.В. Рабинович, О.И. Шевелев, В.С. Игнатъев. – Запорожье, ЗГИА. – 2011. – 480с.