

9. Думский, Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол [Текст] / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. М.: Химия, 1999. – 312 с.
10. Мокрий, Е. М. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол [Текст] / Е. М. Мокрий, Б. О. Дзіняк, І. Є. Никчулишин та ін. // Доповіді НАН України. – 5 № – .1997. – С. 153–156.

*Досліджено основні світові тенденції переробки свинецьвмісного пилу, визначено основні переваги та недоліки цих способів. Визначено, що для легкоплавкого та токсичного свинцю найбільш перспективні низькотемпературні процеси. За результатами термодинамічного аналізу встановлено, що проведення процесу переробки свинецьвмісних шламів за представленою технологією сприяє підвищенню економічної ефективності процесу*

*Ключові слова: свинцевий пил, акумуляторний брухт, короткобарабанна піч, карбонат натрію, свинецьвмісний шлам*

*Исследованы основные мировые тенденции переработки свинецсодержащей пыли, определены основные преимущества и недостатки этих способов. Определено, что для легкоплавкого и токсического свинца наиболее перспективные низкотемпературные процессы. По результатам термодинамического анализа установлено, что проведение процесса переработки свинецсодержащих шламов по представленной технологии способствует повышению экономической эффективности процесса*

*Ключевые слова: свинцовая пыль, аккумуляторный лом, короткобарабанная печь, карбонат натрия, свинецсодержащий шлам*

УДК 699.4.432

# АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ГІДРО- МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ СВИНЕЦЬВМІСНОГО ШЛАМУ

В. М. Косенко

Кандидат технічних наук, доцент\*

О. В. Кубякіна\*

E-mail: ole-yole@rambler.ru

\*Кафедра металургії кольорових металів  
Запорізька державна інженерна академія  
пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

## 1. Вступ

В умовах сучасного розвитку технологій, техніки, а також враховуючи, що запаси корисних копалин у земній корі з кожним роком все зменшуються, доцільним стає переробляти промислові продукти плавильного переділу: шлаки, штейни, пил. В даному випадку розглядається переробка пилу, яку можливо проводити за кількома технологіями [1, 2]. Однією з яких є плавка в короткобарабанній обертовій печі, яка забезпечує більш повне вилучення свинцю в сплав та є найбільш інтенсивним та керованим способом, на відміну від відбивної та шахтної плавки. Проте, не дивлячись на переваги процесу у короткобарабанній печі, в результаті нього виходить пил з високим вмістом свинцю, що призводить до значних втрат цього цінного елемента.

Застосовуючи існуючу систему пиловловлювання та вологу очистку, отримуємо шлами, які із-за значного вмісту високотоксичного та, водночас, цінного свинцю потребують подальшої переробки. Для цього існують різноманітні способи, проте вони мають загальний недолік. Насамперед, при пірометалургійній обробці з пило-газовою сумішшю втрачаються такі цінні компоненти, як свинець, сурма, миш'як тощо, що сприяє забрудненню оточуючого середовища. Також

на проведення цих процесів необхідні значні витрати енергоносіїв.

Одним із можливих способів покращення цього переділу є переробка шламів у два етапи за допомогою гідро- та піропроцесів. Тому пропонується на першому етапі переробки свинецьвмісних шламів застосовувати гідрометалургійну обробку, щоб перевести свинець в іншу сполуку, а всі шкідливі речовини перейдуть у розчин. У якості другого етапу переробки пропонується плавка у короткобарабанній обертовій печі.

Аналіз можливості застосування технології з гідрометалургійною обробкою свинецьвмісних шламів розчином соди є актуальним як своєю економічною, так і екологічною складовою.

## 2. Літературний огляд та постановка проблеми

В даний час в металургії вторинного свинцю застосовують переплавлення нерозділеного акумуляторного брухту в шахтній печі. Присутність хлору в брухті пов'язано з наявністю в ньому полівінілхлоридних сепараторів акумуляторів. До 70 % хлору з брухту возгонюють у вигляді хлориду свинцю ( $PbCl_2$ ) [3]. Запобігти утворенню летких хлоридів свинцю не вдається ні в одному з існуючих способів переробки

нерозділеного акумуляторного брухту. У зв'язку з цим переробка хлорного пилу є важливою проблемою металургії вторинного свинцю [4].

При плавці свинцевої сировини, а також при агломеруючому випалюванні утворюється пило-газова суміш, яка по газопроводам подається на пиловловлювання.

Грубий пил уловлюється в циклонах і пилових камерах, тонка – в рукавних фільтрах і електрофільтрах. Склад грубого пилу мало відрізняється від складу вихідної шихти і містить, %: 45...55 Pb; 10...20 Zn; 0,5...1,5 As; 6...8 S; 0,1...1,5 Fe. Тонкий пил містить помітну кількість возгонів рідкісних і розсіяних елементів. В цілому по свинцевому виробництві в цих пилах концентрується до 70 % Tl; 50...55 % Se; 40...50 % Te; до 25 % In; а також значна частина кадмію та інших цінних компонентів сировини. Склад тонкого пилу свинцевого виробництва наступний, %: 45...50 Pb; 10...20 Zn; 1,6...3,5 Cd; 0,2...1,0 Se; 0,05...0,2 Te; 0,02...0,06 In; 0,1...0,2 Tl; 0,001...0,003 Ge.

Поряд з цими елементами, у свинцевих пилах концентруються миш'як, фтор і хлор. Високий вміст миш'яку робить практично неможливим витяг з пилу кольорових і рідкісних металів без попереднього видалення миш'яку [5].

Свинцевий пил від плавки свинцевих акумуляторів переробляють різними шляхами з використанням гідрометалургійних і пірометалургійних процесів. Найбільш поширеним способом є багаторазова циркуляція пилу в свинцевому виробництві до максимального накопичення в них цінних компонентів і подальшої їх гідрометалургійної переробки [3].

В зарубіжній і вітчизняній практиці використовують наступні способи переробки свинцевого пилу.

Переробка свинцевого пилу з використанням сульфатизації концентрованою кислотою забезпечує комплексне вилучення цінних компонентів з пилу з одночасним виведенням шкідливих домішок з процесу.

Недоліки технології:

- велика безповоротна витрата сірчаної кислоти;
- не вирішується екологічна проблема;
- низький витяг селену;
- отримання свинцю у вигляді сульфату [6].

За електротермічним способом пил змішується з сульфатом натрію і коксом та плавиться в електропечі при температурі 900...1000 °С. Сульфід цинку з сульфідом натрію утворює штейновий розплав. Сполуки свинцю, які присутні в пилу, відновлюються до металу, кадмій при плавці переходить у возгони.

Електротермічний спосіб має ряд переваг:

- високим витяганням свинцю в метал (96 %);
- кадмію в возгони (96 %), і потім в метал (92,5 %);
- відносно високим витяганням цинку в концентрат (до 90 %) [7].

Недоліки технології:

- отримання натрієвого штейно-шлакового розплаву вимагає додаткових витрат на його переробку;
- в цьому розплаві міститься багато рідкісних металів, на вилучення яких потрібні значні витрати.

У трубчастій обертовій печі піддають випаленню шлами мокрої газоочистки шахтних печей, які

містять 50...60 % свинцю, 5...8 % сірки, 4...5 % хлору і 35...42 % вологи. Випалення здійснюють при температурі 650...850 °С і введенні в шихту вапняку. Клінкер, який отримують у обертовій печі при переробці шламу, містить 55,0...65,0 % свинцю, 0,5...2,0 % хлору, 1,0...2,0 % вуглецю і характеризується достатньою міцністю. При випалюванні з шламів витягають 50...60 % свинцю і 20...40 % сірки [8].

Содово-відновлювальну електроплавку пилу шахтних печей виробляють в дуговій кесонірованій електропечі з хромомагнетитовою футеровкою. Шихта складається з пилу (75 %), і соди (25 %), витрата коксу становить до 10 % від маси шихти. Продукти плавки – чорновий свинець і сольовий шлак.

Недоліками цього процесу є:

- високі затрати електроенергії та коксу;
- втрати хлору з відвальними шлаками;
- розкладання відвальних шлаків за рахунок атмосферних опадів [9].

У світовій практиці широко застосовують плавку вторинної свинцевої сировини в барабанних обертових печах, що забезпечує більш щільний контакт між компонентами шихти, а також більш повне вилучення свинцю в сплав.

В печах даного типу отримують чорновий свинець з низьким і високим вмістом сурьми. При необхідності отримання свинцю з низьким вмістом сурьми першу стадію плавки ведуть з мінімальною кількістю відновника або взагалі без нього. Завантажені лом і відходи свинцю нагрівають до температури 650...700 °С. Через 30 хв. проводять випуск низькосурьмянистого свинцю (до 1,0 % Sb). Далі піч розігрівають до 1200 °С, внаслідок чого збіднюють залишившийся в печі шлак, отримуючи на виході свинець з вмістом 18 % сурьми. Потім чорновий свинець піддають рафінуванню та легуванню [8, 10].

Таким чином, загальний недолік пірометалургійних способів виробництва свинцю з вторинної сировини полягає в значному газовиділенні та пиловідності, обумовлених високими температурами і легкістю свинцю та його сполук. Природоохоронні заходи, пов'язані з пірометалургійними технологіями, досить дорогі, вимагають великої витрати електроенергії, води і реагентів.

Труднощі отримання катодного свинцю електролізом з водних розчинів полягає в наступному: вірогідність пасивації анода сполуками металів-домішок, низькі щільності струму.

Треба врахувати, що при пірометалургійній обробці утворюється велика кількість шламів, які є досить токсичними (із-за вмісту в них вищезазначених елементів таких, як свинець, сурма, миш'як тощо), проте, в той же час, вони можуть служити й сировиною для витягання цих елементів, адже їх вміст у шлами досить значний.

Для легкоплавкого і токсичного свинцю найбільш перспективні низькотемпературні процеси. У зв'язку з цим доцільно використання більш екологічно чистої, енерго- та ресурсозберігаючої технології.

### 3. Цілі та задачі дослідження

Ціль досліджень полягає в удосконаленні процесу переробки пилу свинцевого виробництва в коротко-

барабанній обертовій печі з виключенням недоліків вище зазначених технологій та створення менш екологічно небезпечного процесу.

Задачею досліджень являється огляд екологічно безпечного способу переробки свинецьвмісних шламів, не потребуючого також великих матеріальних витрат (недорогі реагенти, скорочення витрат електроенергії) та доведення можливості протікання цього процесу у заданих умовах. А конкретно, що протікання гідрометалургійного та пірометалургійного етапів можливе за заданих температур; що застосування представленої технології підвищують економічні та екологічні показники процесу.

**4. Аналіз можливості перевodu хлориду свинцю в його карбонатну сполуку за допомогою соди**

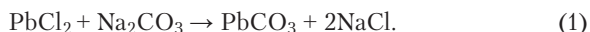
Враховуючи недоліки вище представлених технологій та необхідність переробки накопичених шламів свинцевого виробництва на територіях заводів, пропонується переробляти шлам, що містить PbCl<sub>2</sub>, в короткобарабанній обертовій печі з попередньою його обробкою розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Відомо, що в ході пірометалургічної переробки шламів (як у вище зазначених технологіях) втрачається значна кількість свинцю (20...30 %), яка летить при температурі плавки у вигляді хлоридів.

Спосіб, запропонований авторами, включає наступні етапи:

- гідрометалургійна обробка шламів розчином соди;
- пірометалургійне розкладання карбонату свинцю з отриманням металічного свинцю.

Перший етап передбачає переведення хлориду свинцю в інше нелетке з'єднання – карбонат свинцю PbCO<sub>3</sub> шляхом обробки шламів розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Взаємодія проходить по реакції (1).



Для попередньої оцінки можливості протікання реакції (1) був проведений термодинамічний аналіз (табл. 1) в зазначеному нижче інтервалі температур.

Таблиця 1

Результати термодинамічного аналізу для реакції (1)

t, °C	T, K	ΔG <sub>T</sub> , кДж
40	313	- 34,72712
600	873	- 37,10892
1100	1373	- 39,55691

Виходячи з даних табл. 1, побудуємо графічну залежність зміни енергії Гіббса від температури (рис. 1).

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок, що протікання реакції взаємодії хлориду свинцю, що міститься в свинцевому пилу, з содою можливо і при невисоких температурах 40...60 °C, що не вимагає значних витрат на апаратне оформлення процесу.

Наступним етапом переробки є розкладання карбонату свинцю, яке проходить за реакцією (2).



Дана реакція так само була розглянута з точки зору термодинаміки в інтервалі температур 40...1100 °C (табл. 2).

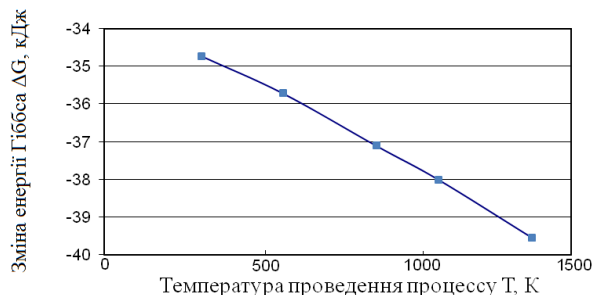


Рис. 1. Графічна залежність зміни енергії Гіббса G (кДж) від температури T (К) за результатами термодинамічного аналізу реакції (1)

Таблиця 2

Результати термодинамічного аналізу для реакції (2)

t, °C	T, K	ΔG <sub>T</sub> , кДж
40	313	41,6698
300	573	3,0990
325	598	-0,5768
500	773	-26,1899
700	973	-55,2472
900	1173	-84,1210
1100	1373	-112,8429

Виходячи з даних табл. 2, побудуємо графічну залежність зміни енергії Гіббса від температури (рис. 2).

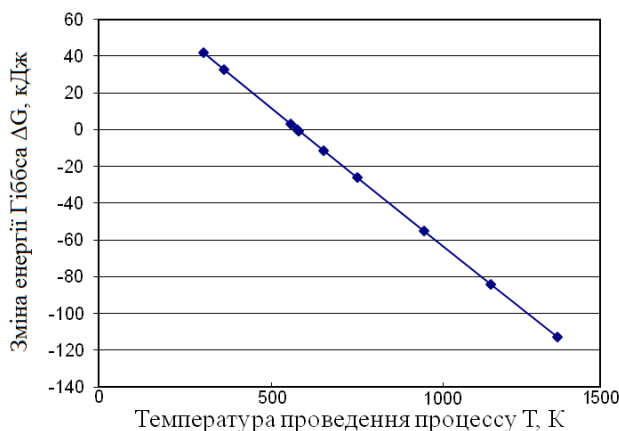


Рис. 2. Графічна залежність зміни енергії Гіббса ΔG (кДж) від температури T (К) за результатами термодинамічного аналізу реакції (2)

Аналізуючи табл. 2, можна зробити висновок, що при проведенні процесу з t > 325 °C, можливе отримання карбиду свинцю з подальшим його відновленням в одному і тому ж агрегаті.

Завершальним етапом переробки є отримання металічного свинцю, яке проходить за наступною реакцією:



Було проведено термодинамічний аналіз реакції (3) в інтервалі температур 40...1100 °С (табл. 3).

Таблиця 3

Результати термодинамічного аналізу для реакції (3)

t, °С	T, К	$\Delta G_T$ , кДж
40	313	-68,851
300	573	-72,804
700	973	-78,819
1100	1373	-84,747

Виходячи з даних табл. 3, побудуємо графічну залежність зміни енергії Гіббса від температури (рис. 3).

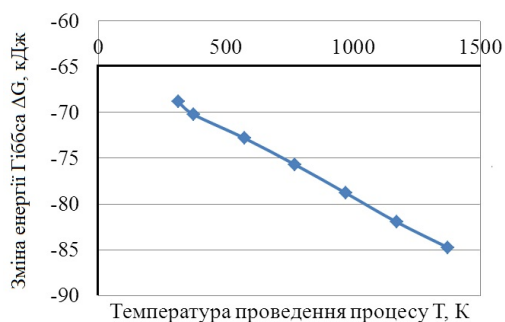


Рис. 3. Графічна залежність зміни енергії Гіббса  $\Delta G$  (кДж) від температури T (К) за результатами термодинамічного аналізу реакції (3)

Отримані термодинамічні розрахунки дають можливість говорити про практичну реалізацію пропонуваної технології. Для цього необхідно провести дослідно-промислові дослідження з обробки свинцевмістних шламів водним розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та подальшою їх плавкою у короткобарабанній обертовій печі при температурі вище 500 °С.

## 5. Висновки

Аналізуючи результати проведених розрахунків, приведених у табл. 1–3, та графічні залежності (рис. 1–3), можна зробити наступні висновки:

1. Перший етап процесу можливий при невисоких температурах 40...60 °С, що не вимагає значних витрат на апаратне оформлення.

2. При проведенні другого етапу цього процесу з температурою вище 325 °С, стає можливим отримання карбіду свинцю з подальшим його відновленням в одному і тому ж агрегаті, що робить процес економічно вигіднішим.

3. Аналізуючи вище представлені розрахункові дані, передбачається, що проведення даних процесів можливе при досить невисоких температурах.

4. Розглянута технологія дозволяє значно скоротити витрати енергоресурсів, оскільки перший етап процесу проводиться при невисоких температурах і без розплавлення фаз.

5. Також значно підвищується екологічна безпека в цеху за рахунок того, що процеси протікають у водно-му розчині (не утворюється пил).

## Література

1. Косенко, В. М. Возможности переработки серчаних газов вторичной свинцовой плавки [Текст] / В. М. Косенко, О. В. Кубякина, С. И. Гуменюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 3, № 6 (57). – С. 65–66.
2. Косенко, В. М. Возможности усовершенствования плавки аккумуляторного брукхута у короткобарабанній обертовій печі [Текст] / В. М. Косенко, Ю. О. Кожушко, В. П. Грицай, Ю. В. Куріс, О. І. Тютюнник; рецензент, проф. І. Ф. Червоний // Металургія. – 2011. – № 25. – С. 64–68.
3. Игнатьев, В. С. Промышленная переработка свинцовой хлоридной пыли / В. С. Игнатьев, Е. С. Коротеев. – 2010, №21.
4. Марченко, Н. В. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс] : электрон. уч. пос. / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Металлургия тяжелых цветных металлов : УМКД № 1821/1003–2008 / рук. творч. коллектива Е. П. Вершинина). – 1 электрон. опт. диск (DVD).
5. Худяков, И. Ф. Технология вторичных цветных металлов [Текст] : уч. для ВУЗов / И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. Э. Кляйн и др. – М. : Металлургия, 1981. – 280 с.
6. Второе рождение свинца [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://mineral.ru/Analytics/worldtrend/122/175/index.html>. – 17.03.2013. – Загл. с экрана.
7. Худяков, И. Ф. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов [Текст] : уч. для ВУЗов / И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. В. Карелов. – М. : Металлургия, 1987. – 528 с.
8. Бредихин, В. Н. Свинец вторичный [Текст] : монография / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк : ДонНТУ, 2005. – 248 с.
9. Базилевский, В. М. Вторичные цветные металлы [Текст] : справ. / В. М. Базилевский и др. – М. : Металлургияиздат, 1957. – 540 с.
10. Лоскутов, Ф. М. Металлургия свинца [Текст] / Ф. М. Лоскутов. – Металлургия, 1965. – 528 с.