

В.С. Игнатъев⁽¹⁾, профессор, к.т.н.
Е.С. Коротеев⁽²⁾, главный металлург

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦОВОЙ ХЛОРИДНОЙ ПЫЛИ

⁽¹⁾Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск,

⁽²⁾ООО «Укрсплав», г. Днепропетровск

За промислових умов випробувано пірометалургійний метод переробки свинцевого хлоридного пилу шляхом содово-відновлювального плавлення у короткобарбаній печі. Встановлено, що витягування свинцю з пилу до чорнового металу складає у середньому 89,4%, а до содового шлаку переходить 95...96% хлору.

В промышленных условиях испытан пирометаллургический метод переработки свинцовой хлоридной пыли путем содово-восстановительной плавки в короткобарбанной печи. Установлено, что извлечение свинца из пыли в черновой металл составляет в среднем 89,4%, а в солевой шлак переходит 95...96% хлора.

Состояние проблемы. В настоящее время в металлургии вторичного свинца применяют переплав неразделанного аккумуляторного лома в шахтной печи [1]. При этом на каждую тонну лома образуется 80...100 кг свинцовой хлоридной пыли, содержащей 58...65% свинца, 12...22% хлора, 0,6...1,3% сурьмы, 0,65...1,3% олова и 4...8% серы. Свинец в пыли представлен на 65...70% хлоридами, 25...30% сульфатами, 5...7% оксидами и сульфидами. Присутствие хлора в ломе связано с наличием в нем поливинилхлоридных сепараторов аккумуляторов. До 70% хлора из лома возгоняют в виде хлорида свинца ($PbCl_2$). Предотвратить образование летучих хлоридов свинца не удастся ни в одном из существующих способов переработки неразделанного аккумуляторного лома. В связи с этим переработка хлоридной пыли является важной проблемой металлургии вторичного свинца.

Свинцовая хлоридная пыль не может быть переработана путем ее возврата в шихту шахтной печи. Практика показывает, что добавка пыли в шихту приводит к повышению циркуляционной пылевой нагрузки печи. При этом снижается содержание свинца в шихте, повышается концентрация в ней хлора и серы, снижается производительность печи по черновому свинцу, а также возрастает выброс вредных веществ в атмосферу. Такая пыль требует специальной технологии переработки, отвечающей следующим требованиям:

- повышение общего извлечения свинца путем непосредственного его получения при переработке пыли;
- комплексное извлечение всех ценных составляющих из пыли;
- обеспечение вывода сопутствующих вредных примесей, в частности хлора, из основного производства;
- простота и эффективность процесса, его безотходность;

В зарубежной и отечественной практике используют следующие способы переработки свинцовой хлоридной пыли [1-3]:

- обжиг в трубчатой вращающейся печи;
- содово-восстановительная электроплавка.

В трубчатой вращающейся печи подвергают обжигу шламы мокрой газоочистки шахтных печей, которые содержат 50...60% свинца, 5...8% серы, 4...5% хлора и

35...42% влаги. Обжиг осуществляют при температуре 650...850 °С и введении в шихту известняка. Горячий огарок, выгружаемый из печи, подвергают водной грануляции. Далее получаемый клинкер задают в шихту шахтной печи.

Хлор выводят из процесса со сточными водами в виде хлорида кальция ($CaCl_2$), значение pH сточных вод поддерживают на уровне 7...9 добавками извести. Удаление хлора происходит при выщелачивании клинкера водой и не превышает 50%.

Клинкер, который получают во вращающейся печи при переработке шлама, содержит 55,0...65,0% свинца, 0,5...2,0% хлора, 1,0...2,0% углерода и характеризуется достаточной прочностью. Его загружают в шахтную печь в количестве до 40% от массы шихты. При обжиге из шламов извлекают 50...60% свинца и 20...40% серы. Применение клинкера позволяет повысить до 96...97% извлечение свинца при шахтной плавке, однако степень извлечения хлора явно недостаточна.

Содово-восстановительную электроплавку пыли шахтных печей производят в дуговой кессонированной электропечи с хромомагнетитовой футеровкой. Шихта состоит из пыли (75%), и соды (25%), расход кокса составляет до 10% от массы шихты. Продукты плавки (черновой свинец и солевой шлак) выпускают из печи периодически. Черновой свинец поступает на рафинирование, а шлак, содержащий 1,0...2,2% свинца и 13...16% хлора, отправляют в отвал.

Удельная производительность электропечи составляет 7...8 т шихты/($m^2 \cdot \text{сут}$). Расход электроэнергии на плавку достигает 400...450 (кВт·ч)/т шихты, расход кокса – 80...100 кг/т шихты. Степень извлечения свинца в черновой свинец колеблется в пределах 94...95%.

Внедрение электроплавки свинцовой пыли на ОАО «Укрцинк» показало, что недостатками этого процесса служат высокий расход электроэнергии и кокса, потери хлора с отвальным шлаком, разложение отвальных шлаков за счет атмосферных осадков.

Не решает задачи 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 извлечение свинца в металл. Сульфатизация предварительно гранулированной пыли серной кислотой предусматривает термическую обработку гранул при температуре 350 °С. При этом хлор на 60% переходит в возгоны, а свинец после выщелачивания сульфатного продукта остается в кеке и возвращается в шихту шахтной печи.

Сульфатизация более эффективна по сравнению с сернокислотным выщелачиванием, однако имеет следующие недостатки:

- большой расход и потери серной кислоты с сульфидными свинцовыми кеками;

- дополнительные потери свинца при переработке кека.

В мировой практике широко применяют плавку вторичного свинцового сырья в барабанных вращающихся печах, обеспечивающую более плотный контакт между компонентами шихты за счет вращения агрегата, а также более полное извлечение свинца в сплав.

Короткобарабанные печи, длина которых близка к диаметру ($L/D = 1,0...1,5$) имеют емкость 5...50 т и скорость вращения – 0,5...2,5 мин^{-1} . Горелку располагают в одном из торцов печи. Наиболее продуктивной является конструкция печи, в которой горелка и отвод отходящих газов, расположены со стороны, противоположной загрузочному окну. Это позволяет осуществлять нагрев печи при загрузке шихты, а также обеспечить более полную теплоотдачу от теплоносителя за счет образования газовой

«петли». Выпуск продуктов плавки (черновой свинец и шлак) осуществляют через одну из леток, которые могут находиться, как в торце печи, так и в ее цилиндрической части.

Следует отметить, что в печах данного типа получают черновой свинец с низким и высоким содержанием сурьмы. При необходимости получения свинца с низким содержанием сурьмы первую стадию лавки ведут с минимальным количеством восстановителя или вообще без него. Загруженные лом и отходы свинца нагревают до температуры 650...700 °С. Далее в течение 30 минут осуществляют разделение продуктов по плотности и производят выпуск низкосурьмянистого свинца (до 1,0% *Sb*). После догрузки флюсов и восстановителя расплав нагревают до температуры 1200 °С, вследствие чего обедняют оставшийся в печи шлак, получая на выходе свинец с содержанием 18% сурьмы. Затем черновой свинец подвергают рафинированию и легированию.

Таким образом, все вышеописанные технологии не обеспечивают вывод хлора из производства, а также высокое извлечение свинца в металл, образуют отходы и выбросы, загрязняющие природу.

Постановка задачи. Задачей данной работы является совершенствование технологии переработки свинцовой хлоридной пыли.

Результаты исследований и их обсуждение. Сотрудниками Национальной металлургической академии Украины совместно с ООО «Укрсплав» разработан пирометаллургический метод переработки свинцовой хлоридной пыли путем содово-восстановительной плавки в короткобарабанной печи. Способ основан на взаимодействии хлорида свинца, содержащегося в пыли, с содой и углеродом кокса для получения свинца и хлорида натрия по реакции:



Плавка хлоридной пыли с кальцинированной содой и коксовой мелочью в короткобарабанной печи отличается от содовой электроплавки интенсивным тепло- и массообменом, достигаемым благодаря вращению печи, а также характеризуется меньшими энергетическими затратами. Процесс обеспечивает практически полное извлечение в металл свинца, сурьмы и олова. При этом происходит практически полный вывод хлора из производства в твердый солевой шлак, из которого при водном выщелачивании извлекают товарный хлорид натрия.

В лабораторных условиях определены оптимальные параметры процесса при перемешивании шихты. Установлено, что шихта оптимального состава содержит 32% соды и 8...10% коксовой мелочи от массы хлоридной пыли. Температура процесса должна находиться в пределах 1100...1150 °С, а минимальная длительность плавки составляет 30...40 мин. Плавка при оптимальных параметрах обеспечивает максимальное извлечение свинца в металл (98%) и хлора в хлоридный шлак (96%). Средний выход черного свинца из пыли составляет 60%.

Пирометаллургический метод переработки свинцовой хлоридной пыли в короткобарабанной печи испытывали в промышленных условиях ООО «Укрсплав».

На этом предприятии колошниковые газы шахтной печи вначале сжигают в камере термического обезвреживания при температуре 850...1100 °С. В этой камере обеспечивается полное сгорание органических соединений и оксида углерода. Затем газы охлаждают в башне охлаждения, смешивают с атмосферным воздухом и направляют в рукавные фильтры тонкой очистки. Степень очистки газов от пыли составляет 99,9%. Собираемая хлоридная пыль, уловленная в фильтрах указанного типа, содер-

жит 60...70% свинца, 16...20% хлора, 4...8% серы и по мере накопления передается на переработку в короткобарабанную печь.

Короткобарабанная печь ООО «Укрсплав» рассчитана на максимальную массу садки по свинцу 8 т. Основным сырьем для печи служат мелкофракционные свинец-содержащие отходы: брак пасты аккумуляторного производства, шликер, образующийся при рафинировании черного свинца, а также плавы щелочного и окислительного рафинирования. Удельный расход газа составляет порядка 550 м³/т.

В процессе промышленного эксперимента в печи было переработано 70 т свинцовой хлоридной пыли в смеси с содой и коксом. Плавка предусматривала проведение операции загрузки шихты, двух дозагрузок, плавления и разделения продуктов плавки по плотности и выпуск, ее общая длительность составляла 6 ч. Температуру процесса поддерживали в пределах 1100...1150 °С. Среднесуточная производительность печи составила 10 т черного свинца. Результаты опытной компании представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Баланс по свинцу промышленных плавок свинцовой хлоридной пыли в короткобарабанной печи

Загружено			Получено		
Материал	т	Pb, %	Материал	т	Pb, %
Свинцовая хлоридная пыль шахтной печи	70	62	Черновой свинец	39,25	98,9
Коксовая мелочь	4,2	-	Солевой шлак	42,7	10
Сода кальцинированная	22,4	-	Свинцовая пыль	3,2	55
Итого:	96,6		Итого:	82,15	

Из данных табл. 1 следует, что выход свинца из хлоридной пыли в черновой металл в среднем за компанию составляет 89,4 %. На одну тонну черного свинца получено 1090 кг солевого шлака и 81,5 кг свинцовой пыли.

Черновой свинец практически не содержит хлора, соды и натрия. Эти примеси на 95...96% переходят в солевой шлак, который содержит хлорид (*NaCl*) и сульфид (*Na₂S*) натрия. Извлечение в черновой свинец сурьмы и олова составляет соответственно 95 и 90%.

Освоение пирометаллургического способа переработки хлоридной свинцовой пыли в короткобарабанной печи на ООО «Укрсплав» позволило повысить общее извлечение свинца из отходов более чем на 3% и получить экономический эффект более 700 тыс. грн. в год. Этим самым на данном предприятии завершено создание малоотходной технологии переработки вторичного свинцового сырья с выводом хлора из производства.

Выводы:

1. Плавка хлоридной пыли шахтной печи с кальцинированной содой и коксовой мелочью в короткобарабанной печи обеспечивает извлечение в черновой металл 89,4% свинца, 95% сурьмы и 90% олова.

2. Черновой свинец практически не содержит хлора и натрия, которые на 95...96% переходят в солевой шлак.

3. Из солевого шлака при водном выщелачивании получают товарный хлорид натрия.

4. Удельный расход соды и кокса составляет соответственно 32 и 6% от массы хлоридной пыли.

5. На одну тонну чернового свинца образуется 1090 кг солевого шлака и 81,5 кг свинцовой пыли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Купряков В. П.* Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов / В. П. Купряков. – Харьков: «Основы» при ХГУ, 1992. – 397 с.
2. *Бредихин В. Н.* Свинец вторичный / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНТУ, 2005. - 245 с.
3. *Худяков И. Ф.* Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов / И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. В. Карелов. – М.: Metallurgia, 1987. – 528 с.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2009 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов