

А.В. Рабинович⁽¹⁾, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

Ю.А. Бубликов⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

С.Н. Подгорный⁽¹⁾, научн. сотрудник

Д.А. Россоха⁽²⁾, гл. металлург

А.И. Павлов⁽¹⁾, студент

К ВОПРОСУ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ РАФИНИРОВАНИИ ЧЕРНОВОГО СВИНЦА

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

⁽²⁾ ООО «Укрсплав», г. Днепропетровск

Як результат термодинамічного аналізу процесів пірометалургійного рафінування чорного свинцю запропоновано й обґрунтовано енергоносії, що дозволяє знизити витрати на виробництво готового продукту. Впровадження запропонованого технологічного рішення на вітчизняних підприємствах дозволить значно поліпшити техніко-економічні показники виробництва свинцю з вторинної сировини.

В результате термодинамического анализа процессов пирометаллургического рафинирования черного свинца предложен и обоснован энергоноситель, позволяющий снизить затраты на производство готового продукта. Внедрение предложенного технологического решения на отечественных предприятиях позволит значительно улучшить технико-экономические показатели производства свинца из вторичного сырья.

Введение. Развитие автомобильной и электротехнической промышленности определяет постоянное образование и накопление амортизационного аккумуляторного лома, а также отходов производства сплавов на основе свинца. Большая часть свинца возвращается в промышленность в виде аккумуляторного и кабельного лома, что вызывает необходимость совершенствования переработки указанного вторичного сырья.

Постановка задачи. Рентабельность производства рафинированного черного свинца в традиционных котлах с подогревом природным газом из-за его постоянного удорожания существенно снижается. Это и определяет задачу настоящей работы, направленной на технически и экономически обоснованный выбор альтернативного энергоносителя.

Целью работы является обоснование термодинамическими расчетами процессов огневого рафинирования черного свинца в котлах возможности реконструкции данных агрегатов с целью снижения ресурсозатрат.

Основная часть исследований. Вторичный свинец и его сплавы в Украине получают пирометаллургическим способом – восстановительной плавкой в шахтных или короткобарабанных печах с последующим рафинированием в металлических котлах.

Непостоянство химического состава вторичного свинецсодержащего сырья при его пирометаллургической переработке приводит к значительным колебаниям состава продукта плавки – черного свинца, особенно по примесям. Это вызывает необходимость глубокого рафинирования черного свинца.

В табл. 1 приведен фактический состав отходов и, для сравнения, требования к стандартному мягкому свинцу УС-1С и свинцовосурьмянистому сплаву ССу-2.

Таблица 1 – Фактический состав вторичного свинецсодержащего сырья и требования к стандартному мягкому свинцу УС-1С свинцово-сурьмянистому сплаву ССу-2 (ГОСТ 1292-2005)

Материал	Содержание элементов, % масс.				
	<i>Sb</i>	<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	<i>As</i>	<i>Bi</i>
Аккумуляторные отходы	1,8...5,0	1,0...1,5	0,3...0,5	0,001...0,003	0,001...0,0015
УС-1С	1,7...1,9	0,04...0,08	0,15...0,20	0,14...0,20	≤ 0,03
ССу2	2,5...3,5	≤ 0,1	≤ 0,2	-	≤ 0,02

Видно, что по содержанию мышьяка и висмута лом значительно чище требований ГОСТ 1292-2005, однако его загрязненность медью более чем на порядок превышает ее допустимую концентрацию. Крайне нестабильно содержание в отходах сурьмы: ее верхнее предельное значение в 1,5 раза превышает требования стандарта. Кроме того, существенно выше норм и содержание олова.

Таким образом, главная задача металлургической переработки отходов на аккумуляторный свинец заключается, в первую очередь, в удалении меди и олова, а также в корректировке содержания сурьмы. Желательно также удаление мышьяка, который может поступать в шахтную плавку с засорами аккумуляторного лома.

По действующей технологии обезмеживание проводят в две стадии. Медь образует соединения или твердые растворы почти со всеми примесями, присутствующими в черновом свинце за исключением висмута. Реакции, протекающие при обезмеживании, носят 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:

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

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

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

Грубое обезмеживание расплава черного свинца осуществляется ликвацией кристаллов меди и ее соединений за счет разности плотностей свинца и меди при охлаждении свинца от температуры 1723...753 К до температуры 603...608 К. Остаточное содержание меди в черновом свинце после ликвационного обезмеживания составляет 0,05...0,10 %.

Изобарно-изотермические потенциалы реакций образования сульфидов меди и свинца



равны соответственно

$$\Delta G_{\text{Cu}_2\text{S}_{\text{мс}}} = -23320 + 4,23 \cdot T; \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{PbS}_{\text{мс}}} = -25070 + 4,89 \cdot T. \quad (6)$$

Наибольшее влияние на результаты обезмеживания оказывает мышьяк, кото-

рый образует с медью химически прочное малорастворимое в свинце соединение Cu_3As (до-мейкит):



Для тонкого обезмеживания черного свинца применяют сульфидирование меди в стальных рафинировочных котлах смесями серы и гидроксида натрия, (либо пирита и гидроксида натрия) или серы, гидроксида натрия и соды.

Наиболее применяемая комбинация для ООО «Укрсплав» – смесь пирита и серы.

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

Образовавшийся сульфид свинец (галенит) затем взаимодействует с медью по обменной реакции



Это основная реакция, обеспечивающая необходимую глубину очистки свинца от меди. Прямое взаимодействие серы с медью по реакции (3), из-за незначительного содержания меди, не оказывает определяющее влияние на процесс очистки свинца.

Обезмеживание серой происходит на границе совместного выделения сульфидов Cu_2S и PbS .

Константа равновесия реакции (4) равна: $K_{(4)} = a_{PbS}/a_{Pb} \cdot a_S$ или $K_{(4)} = 1/a_S$, поскольку в данной реакции участвует чистая конденсированная фаза PbS и чистый свинец.

Изобарно-изотермический потенциал реакции (4) равен:

$$\Delta G_{(4)} = -R \cdot T \ln K_4 = R \cdot T \cdot \ln a_S . \quad (9)$$

Подставляя в уравнение (9) значение $\Delta G_{(4)}$, получают:

$$\lg a_S = 1,07 - \frac{5480}{T} . \quad (10)$$

Константа равновесия реакции (8) равна:

$$K_{(8)} = \frac{a_{Cu_2S}}{a_{Cu}^2 \cdot a_S} \approx \frac{1}{a_{Cu}^2 \cdot a_S} . \quad (11)$$

Откуда

$$\lg a_{Cu}^2 \cdot a_S = -0,925 - \frac{5100}{T} . \quad (12)$$

Изобарно-изотермический потенциал реакции (8) равен

$$\Delta G_{(8)} = 1750 - 9,12 T . \quad (13)$$

Значения изобарно-изотермического потенциала реакции взаимодействия сульфида свинца с растворенной медью $\Delta G_{(8)}$, рассчитанные с использованием уравнения (13), приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Значения изобарно-изотермического потенциала реакции (6)

Температура, К	603	613	623	633
$\Delta G_{(8)}$, кДж	-15,672	-16,054	-16,435	-16,826

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

С использованием уравнений (10) и (11) находят выражение для определения активности меди:

$$\lg a_S = -1,00 + \frac{190}{T}. \quad (14)$$

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

$$\lg \gamma_{Cu} = -0,34 + \frac{1480}{T} - \frac{22000}{T} \cdot N_S, \quad (15)$$

$$\lg \gamma_S = -1,40 - \frac{1150}{T} - \frac{22000}{T} \cdot N_{Cu}. \quad (16)$$

Принимая во внимание, что $\lg N = (\lg a - \lg b)$, из уравнений (10), (14) и (16) можно записать:

$$\lg N_{Cu} = -0,66 - \frac{1290}{T} + \frac{22000}{T} \cdot N_S, \quad (17)$$

$$\lg N_S = 2,47 - \frac{4330}{T} + \frac{22000}{T} \cdot N_{Cu} \quad (18)$$

или

$$\lg [Cu] = 0,83 - \frac{1300}{T} + \frac{1400}{T} \cdot [S], \quad (19)$$

$$\lg [S] = 3,66 - \frac{4300}{T} + \frac{720}{T} \cdot [Cu]. \quad (20)$$

Значения равновесных концентраций меди и серы в свинце, соответственно зависящие друг от друга и рассчитанные по уравнениям (19) и (20), представлены в табл. 3.

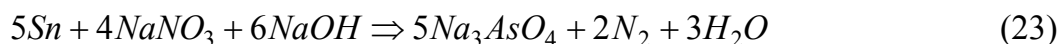
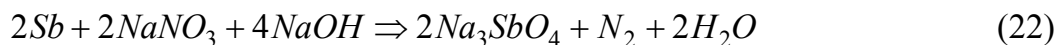
Таблица 3 – Значения изобарно-изотермического потенциала реакции (6)

Температура, К	600	673	773	873
[Cu], %	0,048	0,082	0,150	0,320
[S], %	0,00031	0,0020	0,016	0,091

При вмешивании серы или богатого свинцового сульфидного концентрата в расплавленный свинец при температуре 608...618 К образуется нерастворимый в нем сульфид меди Cu_2S , который всплывает на поверхность и образует сульфидные съемы. Остаточное содержание меди в свинце после обезмеживания при реальных тем-

пературах процессов рафинирования должно составлять не более 0,04 %, что полностью отвечает требованиям как к аккумуляторному свинцу УС-1С, так и к свинцово-сурьмянистому сплаву ССу2 (табл. 1).

Окислительное смягчение основано на большем сродстве сурьмы, мышьяка и олова к кислороду, чем у свинца. Щелочное рафинирование (Гаррис-процесс) опирается на способности оксидов сурьмы, мышьяка и олова образовывать со щелочью соединения, нерастворимые в свинце, по реакциям:



В настоящее время рафинирование вторичного свинца в большинстве случаев производят периодическим пирометаллургическим способом, который заключается в удалении примесей путем проведения перечисленных выше последовательных операций. Преимуществом пирометаллургического способа по сравнению с электролитическим рафинированием является простота процесса и его аппаратного исполнения, а недостатком – большая продолжительность рафинирования, необходимость применения природного газа, а также переход значительного количества свинца в оборотные продукты. Выход рафинированного металла в этом случае составляет до 82...83 %.

Для периодического рафинирования от меди применяют стальные рафинировочные котлы. Котел устанавливают внутри огнеупорной кладки и обогревают при помощи устройств для сжигания топлива (природного газа). С целью перемешивания свинца или вмешивания в него реагентов используют съемные мешалки. Перекачку свинца из котла в котел осуществляют с использованием переносных стальных центробежных насосов, погружаемых в расплав. Для снятия шликеров служат дырчатые ложки (шумовки). Дальнейшее извлечение свинца из шликеров выполняют плавкой в короткобаранных печах с содой и железным скрапом.

Отопление котла осуществляют 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 используют железо-константановую термопару.

В условиях ООО «Укрсплав» в результате описанных выше рафинировочных процессов и легирования сурьмой получают сплав ССу2, удовлетворяющий требованиям, приведенным в табл. 1.

Существенным недостатком применяемого газового обогрева рафинировочных котлов является сложность регулирования требуемой температуры расплава во избежание перегрева, что, как показано выше термодинамическими расчетами, снижает эффективность рафинирования. При этом высокий расход дефицитного и дорогого природного газа, достигающий 29700 м³/месяц, значительно увеличивает себестоимость готового продукта.

Применительно к ООО «Укрсплав», по нашему мнению, с точки зрения ресурсосбережения и снижения себестоимости продукции целесообразна реконструкция традиционных котлов с газовым обогревом на электрический нагрев при сохранении технологии рафинирования черного свинца от указанных выше примесей.

Проведенными предварительными расчетами экономической целесообразности показано, что при расходе природного газа ~ 13,8 м³/т рафинированного сплава его

замена на электроэнергию (≤ 40 кВт·ч/т) при существующих на 1.04.2010 г ценах на электроносители достигают месячную экономию не менее 7200 грн. При этом в расчете экономического эффекта не учитывали сквозное извлечение свинца и его потери со шликерами, что в случае перехода на электрообогрев является дополнительным и существенным резервом снижения себестоимости готового продукта.

Выводы. Рациональным с экономической точки зрения является замена газового нагрева котлов, кроме котла, где проводится щелочное рафинирование (удаление мышьяка, олова, сурьмы), на обогреваемые электричеством котлы с механическим перемешиванием, что связано с постоянным ростом цен на природный газ, импортируемый из России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бредихин В. Н.* Свинец вторичный: монография / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Каф-таненко. – Донецк: ДонНГУ, 2005. – 245 с.
2. *Смирнов И. П.* Рафинирование свинца и переработка полупродуктов / И. П. Смирнов. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
3. ГОСТ 1292-2005. «Сплавы свинцово-сурьмянистые».

Статья надійшла до редакції 25.05.2010 р.
Рецензент, проф. Г.О.Колобов