

Редкие металлы

Под редакцией

докт., техн. наук, профессора Тарасова В.В.

Москва 2003г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ СВИНЦА.....	9
2. ВТОРИЧНОЕ СВИНЦОВОЕ СЫРЬЕ.....	15
3. ПОДГОТОВКА ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ.....	22
3.1. Прием и предварительная обработка сырья.....	22
3.2. Слив и переработка отработанного электролита.....	24
3.3. Дробление батарей и разделение их компонентов.....	25
3.4. Десульфуризация пасты и получение кристаллического сульфата натрия.....	34
3.4.1. Десульфуризация пасты каустической содой.....	37
3.4.2. Десульфуризация пасты кальцинированной содой.....	38
3.5. Получение товарного сульфата натрия.....	43
3.6. Утилизация органических компонентов батарей.....	45
4. ОСНОВЫ И СПОСОБЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ.....	48
4.1. Основы технологии переработки отходов металлического свинца и его сплавов.....	48
4.2. Основы процессов получения свинца и сплавов из его химических соединений.....	52
4.2.1. Реакции термического разложения некоторых соединений свинца.....	52
4.2.2. Основные химические реакции процессов восстановительной плавки.....	53
4.2.2.1. Восстановление свинца из PbO твердым углеродом.....	53
4.2.2.2. Восстановление свинца из его оксида газообразными восстановителями.....	55
4.2.2.3. Восстановление свинца из сульфата свинца.....	57
4.3. Шлаки и штейны вторичного свинцового производства.....	60
4.4. Основные промышленные способы и оборудование для пирометаллургической переработки вторичного свинцового сырья.....	66
4.4.1. Шахтная печь.....	66
4.4.2. Отражательная печь.....	69
4.4.3. Вращающиеся печи.....	72
4.4.4. Печь Ausmelt.....	74
4.4.5. Электроплавка.....	78

5.	ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ	81
5.1.	Технология переработки отходов металлического свинца.....	81
5.2.	Технологические схемы переработки отработавших батарей.....	82
5.2.1.	Плавка в шахтных печах.....	85
5.2.2.	Плавка в отражательных печах.....	95
5.2.2.1.	Бесфлюсовая плавка оксисульфатной пасты.....	104
5.2.3.	Плавка во вращающихся печах.....	109
5.2.4.	Технология Ausmelt.....	120
5.2.5.	Электроплавка.....	124
5.3.	Совместная переработка первичного и вторичного сырья.....	138
5.3.1.	Кислородно-взвешенная электротермическая плавка (КИВЦЭТ).....	139
5.3.2.	Процесс QSL.....	141
5.3.3.	Kaldo-процесс.....	143
5.4.	Пирометаллургические процессы в стадии разработки.....	145
5.4.1.	КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ-процессы.....	145
5.4.2.	Низкотемпературные процессы.....	150
5.4.2.1.	Совместная щелочная плавка металлической и оксисульфатной фракций от разделки батарей.....	150
5.4.2.2.	Щелочная плавка металлической фракции от разделки батарей.....	151
5.4.2.3.	Переработка оксисульфатной фракции в содово-солевом расплаве.....	152
5.4.2.4.	Электротермическая плавка в расплаве карбонатов.....	153
5.5.	Технологические схемы производства свинца из свинецсодержащих промпродуктов предприятий цветной металлургии.....	153
6.	РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО СВИНЦА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ	161
6.1.	Требования к свинцу и его сплавам.....	161
6.2.	Исходное сырье и основные этапы рафинирования.....	167
6.3.	Пирометаллургическое рафинирование.....	169
6.3.1.	Удаление сурьмы, мышьяка, олова.....	172
6.3.2.	Обезмеживание свинца.....	174
6.4.	Электролитическое рафинирование.....	181
6.5.	Заключение.....	183

7.	ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШИХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ.....	185
7.1.	Очистка электролита отработавших батарей от примесей.....	186
7.2.	Очистка растворов орошения скрубберов от селена.....	187
7.3.	Технология получения химических соединений свинца из отработавших батарей.....	188
7.4.	Технология производства свинца из продуктов разделки отработавших батарей	190
7.4.1.	Извлечение свинца в раствор и очистка растворов от примесей.....	191
7.4.2.	Электрохимическое восстановление свинца из раствора.....	195
7.4.3.	Технологии PLACID и PLINT.....	198
7.4.4.	СХ-процесс и его совершенствование.....	201
8.	ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНОГО СВИНЦА.....	204
9.	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	212

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время в России ощущается дефицит свинца и его сплавов, что послужило одной из причин уменьшения производства свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, увеличения ввоза их из-за рубежа.

Существенную роль в образовании этого дефицита сыграл недостаток доступных крупных месторождений полиметаллических руд, содержащих свинец, и мощностей для их переработки. Фактически единственно значимым источником свинца стали отходы его производства и потребления, содержащие этот металл или его соединения, главным образом, отработавшие свинцово-кислотные батареи. Этому способствовало значительное увеличение парка автомобилей и других транспортных средств, использующих аккумуляторы, развитие энергетики.

Оказалось также, что отсутствуют необходимые мощности для сбора и переработки батарей, ужесточились требования по защите окружающей природной среды от опасных выбросов.

Кроме того, ощущается недостаток квалифицированных технических специалистов по производству свинца как из вторичного, так и из рудного сырья, недостаточно отечественных публикаций и обзоров по этому вопросу.

В то же время, в развитых промышленных странах создана отдельная подотрасль по переработке вторичного свинцового сырья, уже десятилетиями успешно производящая свинец. Имеющиеся мощности позволяют производить от 1 до 120 тысяч тонн свинца и его сплавов в год. В зарубежной технической литературе опубликовано большое количество материалов с описанием технологии переработки вторичного свинцового сырья, значительная часть которых практически недоступна широкому кругу российских специалистов.

В предлагаемом издании сделана попытка восполнить этот пробел и ознакомить специалистов с основами практики и перспективами зарубежной и отечественной технологии переработки вторичного свинцового сырья.

Авторы благодарны рецензенту докт. техн. наук П.А. Ковгану, чьи замечания учтены при редактировании рукописи, а также Е.Ю. Быховской за помощь в подготовке рукописи к печати.

ВВЕДЕНИЕ

Цветные металлы и сплавы из вторичного сырья играют важную роль в общем балансе производства и потребления цветных металлов в нашей стране: их доля по отношению к общему объему производства цветных металлов составляет около 25%.

Однако, доля металлов, возвращаемых из отходов производства и потребления на протяжении многих веков, оставалась незначительной и резко возросла лишь в последние десятилетия XX века.

Одним из наиболее широко используемых в промышленности металлов является свинец. В настоящее время производство его достигло уровня 6,5 млн. т в год, т.е. по количеству произведенных металла и сплавов свинец находится на четвертом месте в мире после алюминия, меди и цинка. Соответственно, значительным является и количество отходов производства свинца и содержащей его продукции и, тем более, отходов, образующихся в результате окончания срока службы этой продукции.

За некоторым исключением (оболочки кабелей, кровельный лист, демпферы, гасящие колебания волн при землетрясениях, стационарные аккумуляторные батареи) срок службы изделий, содержащих свинец, не превышает 5 лет, накопление свинецсодержащих отходов идет достаточно быстрыми темпами.

Отработавшие изделия основных потребителей свинца - производителей свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, нельзя складировать в случайных местах из-за возможности загрязнения почвы соединениями свинца и серной кислотой электролита.

В большинстве стран мира, производящих и потребляющих свинец и свинецсодержащие изделия, перерабатывают накопленные и текущие отходы в соответствии с установленными нормами выброса опасных веществ, в т.ч. свинца, в окружающую среду.

Одной из самых трудных задач является осуществление достаточно полного сбора отработавших свинецсодержащих изделий. Эта деятельность связана с определенными затратами и практически не дает прибыли.

Более полному сбору вторичного свинцового сырья и повышению его эффективности объективно способствует то, что расширение автомобильного парка и введение строгих экологических норм увеличило количество и долю свинца, применяемого в производстве свинцово-кислотных аккумуляторных батарей и, одновременно, уменьшило количество свинца и долю его применения в тех отраслях, использование продукции которых приводит к рассеиванию свинца (добавки в бензин, пигменты и пр.). Поэтому отработавшие свинцово-кислотные батареи стали составлять основу вторичного свинцового сырья.

К настоящему времени разработаны и успешно используются в промышленности различные технологические схемы переработки отработавших

батарей, обеспечивающие высокое извлечение свинца и некоторых сопутствующих компонентов в товарную продукцию. Для получения свинца и его сплавов используют, в основном, пирометаллургические способы. Принципиально технология переработки аккумуляторных батарей включает следующие основные переделы:

1. Подготовка к плавке (слив электролита, дробление, агломерация или разделение компонентов батарей и т.д.).

2. Плавка неразделанных батарей или их свинецсодержащих фракций в печах различного типа с получением черного металлического свинца и его сплавов и очисткой технологических газов до установленных норм.

3. Рафинирование черного свинца или легирование сплавов.

4. Производство попутной продукции.

Разделение батарей на фракции позволяет простыми способами с небольшими затратами получить товарные свинцовые сплавы непосредственно из металлической фракции и значительно сократить производство и применение марочного свинца и легирующих добавок для производства сплавов. Кроме того, примеси, находящиеся в металлической фракции, не загрязняют черновой свинец, полученный из оксидно-сульфатной фракции, что исключает затраты на их удаление при рафинировании этого свинца.

Из других фракций от разделки батарей получают попутную товарную продукцию, не содержащую свинец (полипропилен, стоимость которого превышает стоимость марочного свинца, кристаллический сульфат натрия, серную кислоту из отходящих газов и пр.).

Затраты на очистку технологических и аспирационных газов от пыли, оксидов серы и азота до установленных норм выброса при переработке вторичного свинцового сырья меньше, чем при переработке рудного сырья.

При переработке батарей энергозатраты на получение свинца и его сплавов в 3,5-4 раза меньше, чем при переработке концентратов, и не только за счет исключения их на добычу, измельчение и обогащение руды.

Общие затраты на производство свинца, его сплавов и соединений из вторичного свинцового сырья, а также воздействие способов его переработки на окружающую среду значительно меньше, чем при производстве их из рудного сырья.

Следует отметить, что используемые в настоящее время способы переработки вторичного свинцового сырья постоянно совершенствуются, создаются новые способы, обеспечивающие повышение эффективности производства свинца и уменьшение воздействия его на окружающую среду.

При условии увеличения сбора батарей можно не только исключить зависимость России от импорта свинца, его сплавов и концентратов, но в перспективе даже экспортировать свинец. Для этого в России необходимо в законодательном порядке разработать эффективную систему сбора отработавших аккумуляторных батарей и других свинецсодержащих отходов, создать производства на основе передовых технологий и привлекательные условия для инвестиций.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ СВИНЦА

Свинец и его соединения находят широкое применение в машиностроении, энергетике, химической, автомобильной, оборонной промышленности, а также других отраслях. Однако, основной областью потребления свинца является производство современных свинцово-кислотных аккумуляторов. Это объясняется не только постоянно улучшающимися эксплуатационными характеристиками батарей, но и возможностью малоотходной, экологичной переработки отслуживших батарей различных типов и других видов вторичного свинцового сырья (кабельной оболочки, баббитов, отходов проката и т.д.), успешно реализуемой во всех экономически развитых и в большинстве развивающихся стран, что позволяет организовать значительный возврат (рециклинг) свинца в производство новой товарной продукции.

Использование свинца непрерывно растет потому, что во многих случаях нет альтернативных материалов для его замены, в частности, в наиболее распространенных источниках тока – свинцово-кислотных аккумуляторах. Так, по данным международной межправительственной организации, занимающейся вопросами мирового производства и потребления свинца и цинка – International Lead and Zinc Study Group (ILZSG) количество свинца, используемого для производства аккумуляторных батарей, увеличивается, а для других видов свинецсодержащей продукции – снижается, что видно из табл. 1 [1].

На рис. 1-3 приведена динамика возрастающего использования свинца для производства аккумуляторов, и существенного уменьшения его применения для производства кабельной продукции и этилированного бензина в большинстве стран мирового сообщества.

Исходя из приведенных данных и прогноза на ближайшие годы (минимум до 2030 г.), рост выпуска бытовых и промышленных аккумуляторов (при непрерывном их совершенствовании) будет обеспечивать повышение потребления свинца и стимулировать увеличение общемирового производства этого металла, сплавов на его основе и другой свинецсодержащей продукции, независимо от частичного сокращения его использования в других отраслях.

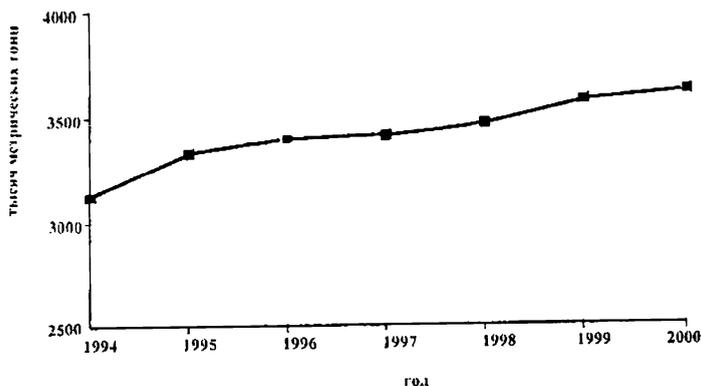


Рис. 1. Динамика использования свинца для производства свинцово-кислотных аккумуляторов

Изменение структуры потребления свинца в 1990-2000 гг., %

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Аккумуляторы	63,1	64,1	66,1	68,7	69,7	70,2	72,1	72,7	74,2	74,9	75,1
Кабельные оболочки	4,6	4,1	3,7	3,4	2,9	2,5	2,1	1,7	1,4	1,2	1,2
Прокатная и штампованная продукция	7,7	7,0	6,7	6,5	6,2	6,3	5,9	6,0	6,2	5,6	5,5
Дробь и другие изделия	2,5	2,6	2,7	2,9	2,6	2,7	2,3	2,3	2,4	2,4	2,4
Сплавы	3,4	3,1	3,2	3,2	3,3	3,4	3,2	3,1	2,7	2,9	3,0
Пигменты и другие соединения	13,1	13,5	13,2	12,7	10,6	10,3	10,1	9,9	9,0	8,9	8,8
Добавки в бензин	2,2	1,8	1,4	1,4	1,3	1,2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
Другие виды продукции	3,4	3,8	3,7	3,8	3,4	3,4	3,3	3,4	3,4	3,6	3,5
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0

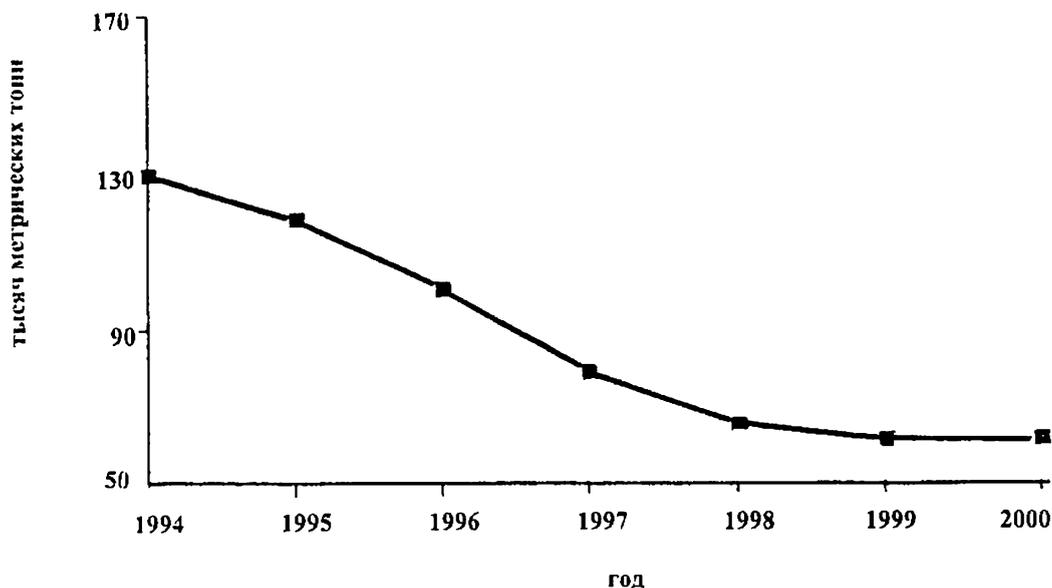


Рис. 2. Динамика использования свинца для производства кабельной продукции

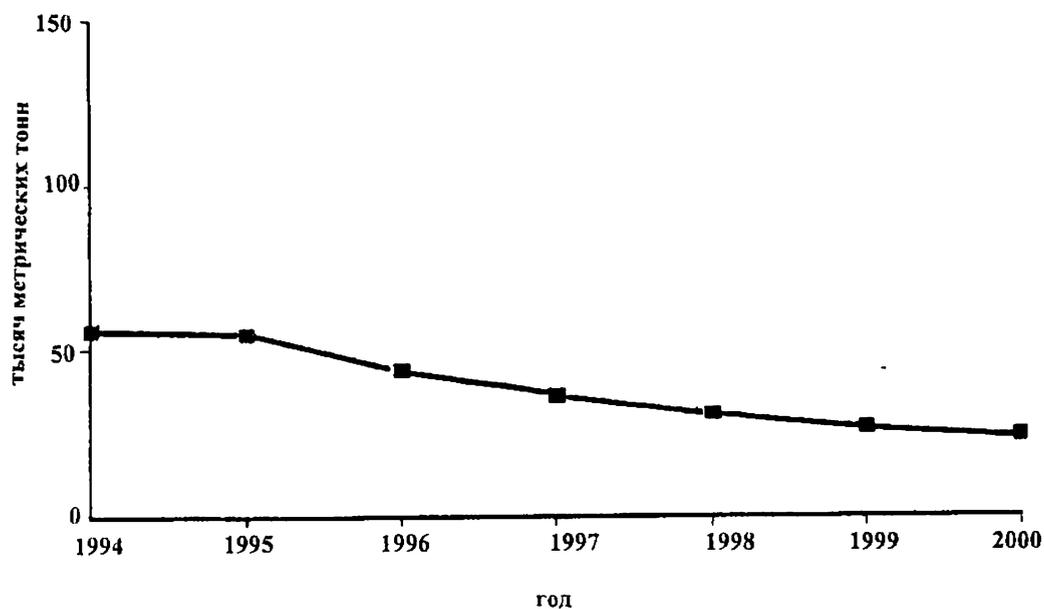


Рис. 3. Динамика использования свинца при производстве бензина

Свинец производят как из рудного сырья, так и из вторичных ресурсов. В настоящее время рециклинг цветных и черных металлов является не только разумным, но экономически, экологически, производственно необходимым. Чем больше возвращается в производство металла из вторичного сырья, тем меньше его берется из недр. Именно для свинца это наиболее актуально из-за того, что монометаллических руд свинца практически нет, а при переработке полиметаллического сырья выделение качественных свинцовых концентратов является процессом технологически трудоемким и дорогостоящим. Более

высокая концентрация свинца в ломе и его относительно низкая стоимость определяют экономичность переработки вторичного сырья.

Кроме того, для производства одной тонны свинца из вторичного сырья требуется полторы-две тонны исходной шихты (включая флюсы и восстановитель) и образуется не более одной – двух тонн отходов (шлаков, неперерабатываемых пластиков). В то же время, для производства одной тонны свинца из рудного сырья требуется извлечь из недр и переработать на переделе обогащения 50,0-80,0 т руды и выбросить в отвал почти такое же количество хвостов, а в металлургическом переделе за счет применения флюсов дополнительно получить еще более трех тонн шлаков. Тем самым, малоэффективно используются не только природные ресурсы, но и земля для хранения отвалов (которая со временем потребует затрат на рекультивацию).

В то же время, накапливающиеся и неперерабатываемые свинецсодержащие отходы и промпродукты являются источниками загрязнения окружающей среды, угрожающими здоровью населения, так как свинец и его соединения отнесены к токсичным веществам 1-го класса опасности. Практически во всех странах мира введены жесткие нормативы, определяющие предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязнения свинцом воздуха в зоне дыхания человека и в воде. В России среднесуточная величина ПДК в воздухе составляет $0,0003 \text{ мг/м}^3$ (0,3 микрограмма на кубический метр или $\mu\text{г/м}^3$) и 0,03 мг/л в питьевой воде [2]. В ряде ведущих стран мира нормативы хотя и менее жесткие, но все равно для их соблюдения необходимо использовать все современные технические разработки в системах пылегазоулавливания и очистки аспирационных выбросов и стоков. Приведем нормативы, установленные законодательством ряда развитых стран мира [3]:

Страна	Предельно допустимая концентрация (ПДК) свинца	
	в воздухе, $\mu\text{г/м}^3$	в воде, мг/л
США	1,5	0,08-0,12
Великобритания	2,0	0,004-0,25
Германия	2,0	0,5
Австралия	1,5	0,001-0,005
Россия	0,3	0,03

Все вышесказанное определяет возрастающую роль рациональной переработки вторичного свинцового сырья и промышленных отходов с учетом непрерывного роста потребления и общего производства свинца в странах мирового сообщества, что иллюстрируют данные Статистического Комитета ILZSG, приведенные в табл. 2 и 3 [4]. Следует отметить, что Статистический Комитет этой организации произвольно относит к странам "Западного мира" большинство стран Америки, Европы, Азии, Африки и Австралию, но не включает Китайскую Народную Республику (в 2000 г. произведено 1051 тыс. т Pb), Российскую Федерацию (в 2000 г. – 89,3 тыс. т Pb), Чехию (в 2000 г. –

**Общее потребление и производство свинца
в странах мирового сообщества и отдельно в странах "Западного мира"**

	1996	1997	1998	1999	2000	Примечание
Общее мировое потребление свинца, тыс. т/год	5987	6014	6000	6251	6436	Lead Consumption "World Total",
Потребление свинца в странах, отнесенных к "Западному миру", тыс. т/год	5211	5233	5214	5435	5554	Lead Consumption "Western World"
Общее мировое производство свинца, тыс. т/год	5837	6019	5999	6277	6532	Lead Production "World Total"
Производство свинца в странах, отнесенных к "Западному миру", тыс. т/год	4779	4959	4895	4931	5030	Lead Production "Western World"

Таблица 3

**Производство свинца из вторичного сырья и доля его
в общем производстве в странах "Западного мира"**

	1996	1997	1998	1999	2000	Примечание
Производство свинца из вторичного сырья в странах, отнесенных к «Западному миру», тыс. т/год	2776	2893	2893	2952	3048	Recovery of Secondary Lead ("Western World"),
Доля производства вторичного свинца от общего производства его в странах, отнесенных к «Западному миру», %	58,09	58,34	59,10	59,87	60,60	<u>Secondary Lead</u> , % of Refined Lead

– 28,0 тыс. т Pb), Казахстан (в 2000 г. – 165,0 тыс. т Pb), Польшу (в 2000 г. – 68,0 тыс. т Pb), Болгарию (в 2000 г. – 87,0 тыс. т Pb) и др.

Поэтому из приведенных данных следует, что в 2000 г. выпуск свинца из вторичного сырья составил 60,6% от суммарного производства его в странах, отнесенных к "Западному миру". Этот показатель характеризует возросшее значение производства свинца из вторичного сырья, так как страны "Западного мира" в 2000 г. произвели 5030 тыс. т свинца, что составило 77% общемирового производства этого металла. Учитывая, что в Российской Федерации, Казахстане, Болгарии, Польше, Чехии, Украине основное количество свинца также получают из вторичного сырья (в Китае по ориентировочным данным вторичный свинец составляет менее половины производства), то сообщение о доле выпуска в 1998 г. вторичного свинца в мире, определяемой величиной более 55%, достаточно обосновано [5].

Анализ приведенных данных позволяет сделать заключение, что продолжающийся рост производства свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, при отсутствии на начало XXI столетия альтернативных источников накопленной энергии, определяет перспективу роста мирового производства свинца, в основном, за счет переработки вторичного сырья, и, в первую очередь, отработавших срок эксплуатации аккумуляторов.

Хорошо технологически отработанная, обеспеченная правовыми нормативами и методами экономического стимулирования система сбора, транспортировки, хранения и переработки вторичного свинцового сырья является гарантией непрерывного роста рециклинга свинца в мировом производстве, в том числе и в возрождающейся промышленности России.

Анализ практики сбора отработавших свинцово-кислотных аккумуляторов в развитых странах показал, что высокий уровень утилизации вторичного свинцового сырья может быть обеспечен при разработке и введении в действие регламентирующего нормативно-правового законодательства, а также экономического стимулирования этой деятельности со стороны государственных организаций и промышленно-финансовых объединений [6].

Важным стимулирующим фактором продолжающегося роста производства свинца также является стабилизация в 1998-2001 гг. цены этого металла на мировых рынках на относительно низком уровне 450-500 долл. США за тонну (рис. 4).

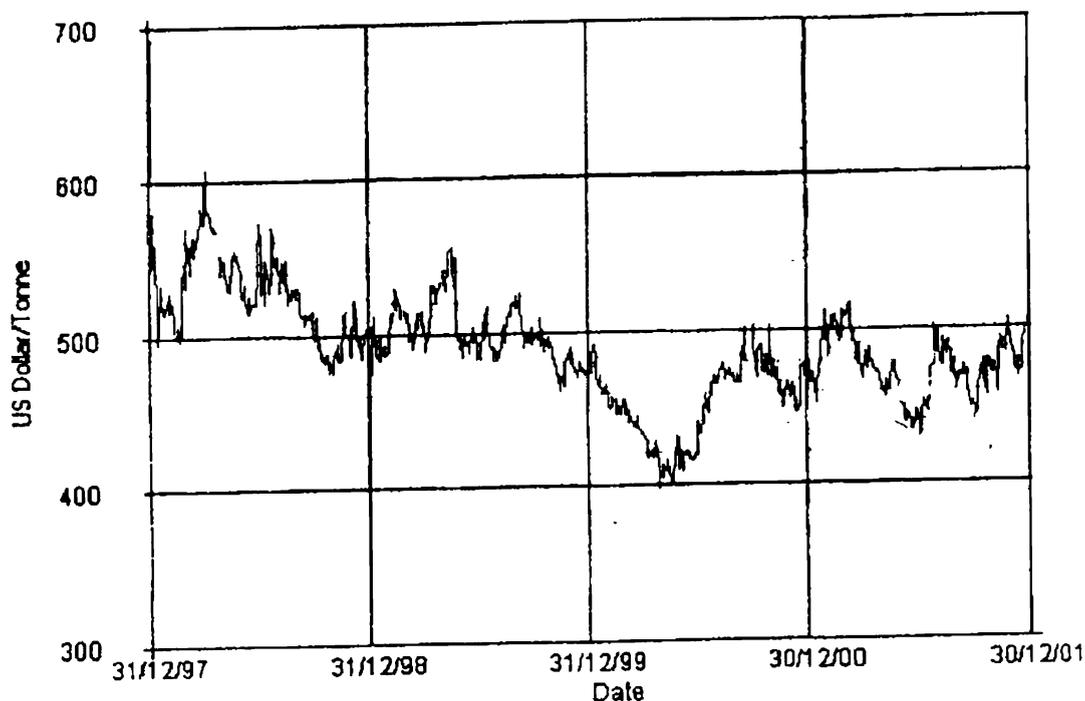


Рис. 4. Динамика изменения цен тонны "мягкого" свинца по данным Лондонской биржи металлов

Это обстоятельство еще более ужесточает требования к повышению технической и экономической эффективности применяемых способов сбора, транспортировки и переработки вторичного свинцового сырья.

2. ВТОРИЧНОЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ

Организованный и контролируемый сбор вторичного свинецсодержащего сырья активно проводится в большинстве стран мира, исходя как из возрастающих требований к охране окружающей среды, так и из экономической целесообразности. Для стран, не имеющих в достаточной мере собственных природных источников свинца, вторичное сырье обеспечивает в значительной степени потребности производства и снижает зависимость от импорта. Такое положение характерно для большинства европейских стран, Японии, а в настоящее время и для России (в 2001 г. в РФ 88% свинца получено из вторичного сырья).

В России структуру вторичного свинцового сырья (Таблица 58 ГОСТа), характеристику различных его видов, требования к нему по содержанию свинца и примесей регламентирует ГОСТ-1639-93 [7] (Таблицы 58-62 ГОСТа).

Все свинецсодержащие отходы разделены на четыре класса. Класс А включает 4 группы отходов металлического свинца и его сплавов, Класс Б включает 4 группы стружки свинца и его сплавов, Класс АЛ включает две группы лома и кусковых отходов свинцовых аккумуляторных батарей, Класс Г – прочие отходы свинца и свинцовых сплавов, содержащие преимущественно его химические соединения (оксиды, сульфаты и др.).

В настоящее время основными видами вторичного свинцового сырья являются лом отработавших свинцово-кислотных батарей и текущие отходы аккумуляторной промышленности. С увеличением парка автомобилей и других транспортных средств этот сырьевой ресурс количественно непрерывно увеличивается, а короткий срок службы аккумуляторов (составляющий от 2 до 5 лет в зависимости от качества батарей, их конструктивных особенностей и условий эксплуатации) [8], обеспечивает быстрый рециклинг свинца.

В то же время другие виды свинецсодержащих изделий (кабельные оболочки, прокат, защитные экраны, конструкционные сплавы, пигменты и пр.) находятся в эксплуатации более длительное время, да и доля их в структуре потребления существенно снижается, следовательно, уменьшается и их доля в собираемом свинецсодержащем сырье. Кроме того, следует отметить, что различные отходы металлургического, литейного, лакокрасочного и других производств (пыли, кеки, шлаки, шламы), содержащие свинец, также относятся к вторичному свинцовому сырью, но их переработка обеспечивается самостоятельным видом утилизационной технологии.

Из сказанного следует, что лом аккумуляторных батарей на перерабатывающих предприятиях часто является основным или даже единственным сырьевым источником. Поэтому реальный состав отработавших батарей необходимо учитывать при выборе технологии переработки, а так как непрерывно совершенствуются конструкции всех элементов аккумуляторов (изменяются материалы моноблоков - корпусов и сепараторов), составы сплавов решеток положительных и отрицательных электродов и весовые соотношения элементов в батареях, то для оценки сырья в каждом конкретном случае

следует проанализировать источники поступления аккумуляторов в данный регион.

Такой анализ усредненного состава поступающих на переработку отработавших аккумуляторных батарей (ОАБ) для предприятий Северной Америки и Западной Европы в конце XX века приведен в работе [5]. Объективно показано, что несмотря на замену многими фирмами в новых типах аккумуляторов изолирующих сепараторов из поливинилхлорида (ПВХ) на другие материалы (полипропилен, полиэтилен, картон и др.) и сокращение использования эбонита для изготовления корпусов батарей, в составе перерабатываемого лома до сих пор присутствуют ПВХ и эбонит. В приведенных ниже таблицах представлены усредненные данные для новых и отработавших батарей.

В табл. 4 представлен состав заполненных кислотой новых батарей (44 Ач, 12в) как в эбонитовых, так и в полипропиленовых (ПП) корпусах [9].

Таблица 4

Содержание компонентов в новых батареях с электролитом

Компонент	Материал корпуса	
	Эбонит	Полипропилен
	массовый %	
Активная масса	31,2	35,7
Кислота	25,0	28,6
Решетки	19,5	22,3
Перемычки и полюса	5,2	5,9
Сепараторы	2,2	2,5
Корпус	16,9	5,0
Всего:	100,0	100,0

Изменение доли материалов, потребляемых для изготовления корпусов, показано в табл. 5 [10].

Таблица 5

Динамика использования материалов для изготовления корпусов батарей

Год	Материал корпусов свинцово-кислотных батарей, в %		
	Эбонит	Полипропилен	Другие
1989	70	25	5
1991	48	38	14
1992	38	52	10
1993	31	62	7
1994	24	70	6

Таблица 6 дает представление о составе новых батарей с полипропиленовым корпусом, ПВХ сепараторами и решетками из обычного Pb-Sb сплава. По имеющимся данным [11-13] средний вес стартерных батарей составляет 16 кг.

**Содержание и состав компонентов в новых свинцово-кислотных
батареях с кислотой в корпусах из полипропилена**

Компоненты	Вес, кг	в т.ч. вес составляющих, кг						
		Pb	Sb	H ₂ SO ₄	H ₂ O	SO ₄	ПВХ	ПП
Активная масса (паста)	5,7	5,3	-	-	-	0,4	-	-
Кислота (32% H ₂ SO ₄)	4,55	-	-	1,45	3,1	-	-	-
Решетки (5% Sb)	3,6	3,4	0,2	-	-	-	-	-
Перемычки и полюса	0,95	0,9	0,05	-	-	-	-	-
Сепараторы (ПВХ)	0,4	-	-	-	-	-	0,4	-
Корпуса (ПП)	0,8	-	-	-	-	-	-	0,8
Всего:	16,0	9,6	0,25	1,45	3,1	0,4	0,4	0,8
%	100,0	60,0	1,6	9	19,4	2,5	2,5	5

При эксплуатации батарей часть сульфат-иона из электролита переходит в пасту с образованием сульфата свинца, и содержание серы в отработавшей пасте растет (в зависимости от срока эксплуатации и хранения батарей). Одновременно происходит коррозия решеток и образующийся шлам загрязняет отработавшую пасту легирующими компонентами, входящими в состав сплава решеток [14]. Это обстоятельство необходимо учитывать при переработке разделанного на фракции аккумуляторного лома. Кроме того, в различных регионах мира в переработку еще поступают отработавшие аккумуляторы, произведенные по устаревшим технологиям и содержащие ранее применявшиеся сплавы для решетки. Поэтому данные о составе перерабатываемого аккумуляторного лома в различных источниках могут существенно отличаться.

В работе [15] приведено типичное содержание компонентов перерабатываемых отработавших свинцово-кислотных батарей (табл. 7), отличающееся от представленного в табл. 6.

Содержание компонентов в отработавших батареях

Компонент	% (вес)	кг
Металлический свинец (решетки и полюса)	24	4,00
Полипропилен	7	1,20
Свинцовая паста	30	4,90
Электролит	29	4,70
Сепараторы	10	1,50
Всего	100	16,30

Собираемые в России отработавшие аккумуляторы также содержат непостоянную долю компонентов в перерабатываемом ломе [16]. В табл. 8 представлен средний состав компонентов в отработавших батареях, определенный в результате анализа работы системы пунктов сбора вторичного свинцового сырья в 2000 г. в Московском регионе. Обращает на себя внимание наличие в ломе значительного содержания эбонита и сепараторов (ПВХ).

Таблица 8

Среднее содержание компонентов в отработавших батареях, %

Компоненты	Состав для ОАБ, заполненных электролитом	Состав ОАБ со слитым электролитом
Электролит	25 (~15% H_2SO_4)	7,5 (остаток H_2SO_4)
Свинцовые решетки и полюса	28,0	34,5
Сульфат свинца	19,0	23,5
Оксид свинца	14,0	17,2
Полипропилен	4,0	5,0
Эбонит	7,0	8,5
Сепараторы (ПВХ)	2,0	2,5
Прочие	1,0	1,3
Всего	100,0	100,0

Следует отметить, что многие аккумуляторные заводы развитых стран либо имеют собственные (дочерние) предприятия по переработке вторичного свинцового сырья, либо входят в организационно-коммерческие структуры, производящие свинец и обеспечивающие значительную часть потребности заводов в свинце и сплавах на льготных условиях. Поэтому свинецсодержащие отходы аккумуляторного производства часто перерабатывают на таких предприятиях-партнерах. Аналогичные задачи решают и российские аккумуляторные заводы (Тюменский, Курский, Подольский АЗ) [17].

Как отмечалось выше, помимо лома аккумуляторных батарей, к вторичному сырью относятся различные свинецсодержащие отходы машиностроительного, металлургического, химического и других производств, которые частично перерабатываются совместно с аккумуляторным ломом. В структуре поступающего для переработки вторичного свинцового сырья в системе Тюменского АЗ отходы собственного аккумуляторного производства составляют 7,4%, а прочие оксидные промпродукты – 2,7%. Аналогичная ситуация имеет место и на Подольском АЗ.

Эта заметная часть дешевого и достаточно качественного свинцового сырья повышает эффективность производства вторичного свинца. В табл. 9 приведены средние данные по химическому составу промпродуктов и оборотных отходов российских аккумуляторных заводов (по данным Тюменского и Подольского АЗ).

Как видно из табл. 9, такое вторичное сырье целесообразно перерабатывать совместно с аккумуляторным ломом.

На предприятиях цветной металлургии образуются такие виды вторичного свинецсодержащего сырья, как пыли, кеки, шламы очистных сооружений медных и цинковых заводов и другие промпродукты, загрязненные медью, цинком, никелем, мышьяком, оловом, которые целесообразно перерабатывать самостоятельно или совместно с рудным сырьем. Для подготовки такого сырья к пиromеталлургической переработке в каждом конкретном случае необходимо определить методы укрупнения (окачивание, брикетирование, агломерационный или прокалочный обжиг), а также технологию и аппаратуру плавки.

В табл. 10 и 11 приведен химический состав некоторых промпродуктов, которые по содержанию свинца и объемам образования относятся, несомненно, к вторсырью.

Химический состав промпродуктов и оборотов российских аккумуляторных заводов

Наименование продуктов	Химический состав, % масс.											
	Pb	Sb	Sn	Bi	Cu	As	Fe	S	SiO ₂	CaO	O ₂	H ₂ O
Изгарь от переплавки отходов	82,12	1,75	0,01	0,024	0,35	0,04	0,05	0,18	0,41	0,20	10,94	2,50
Изгарь от приготовления сплава	81,81	2,25	0,01	0,024	0,35	0,04	0,05	0,18	0,41	0,20	10,94	2,50
Некондиционная свинцовая паста (оборот)	71,34	0,12	0,01	0,003	0,09	0,001	0,05	0,53	1,17	0,25	11,89	13,00
Свинцовый порошок	90,11	0,01	0,01	0,004	0,01	0,001	0,01	-	0,41	0,20	5,5	2,50
Шлам формовочных групп	71,23	0,12	0,01	0,003	0,005	0,001	0,05	0,53	1,17	0,25	11,91	13,00
Шлам пылеочистных групп	71,21	0,12	0,01	0,003	0,05	0,001	0,05	0,53	1,17	0,25	11,92	13,00
Шлам нейтрализации сточных вод	71,21	0,12	0,01	0,003	0,05	0,001	0,05	0,53	1,17	0,25	11,92	13,00

**Состав текущего свинцового кека на
АООТ "Челябинский электролитный цинковый завод"**

Состав кеков	Содержание (на сухой вес), %, масс.
Свинец	34,16
Цинк	9,48
Медь	4,79
Железо	0,76
Сера	13,58
Диоксид кремния	5,56
Оксид кальция	1,32
Кислород	15,32
Углерод	12,00
Золото	3,05 г/г
Серебро	603 г/г
Прочие	3,03

Таблица 11

Состав пылей (кеков) медных заводов

	БГМК*	ЖГМК**	СУМЗ***	КМК****
Количество свинцовой пыли, т/год	16000	20810	(3000)	4000
Состав свинцовой пыли, %:				
Cu	0,64-1,17	6,5-6,88	0,6 - 0,8	1,8
Au, г/г	0,3-0,67	0,05		1,8
Ag, г/г	53,37-93,7	100-223	100-200	100
Pb	39,87-50,93	39,72-44,3	38,0 - 50,0	22,0
Zn	10,11-13,47		7,0 - 9,0	31,0
S	10,25-10,35	11-11,84	9,0 - 10,0	6,0
Re, г/г	0,021	157-350		Sn - 10,0%
Cd	0,31-0,39	0,72-1,2	0,5 - 0,8	0,2
Fe	-	1,35-2,5	0,6 - 1,0	0,7
As	1,44-4,8	0,4-1,08	2,0 - 2,5	0,6
Bi	0,25-0,46	-	0,4 - 0,5	
Влажность	-	-	30 - 40	-

* БГМК – Балхашский горно-металлургический комбинат (Казахстан)

** ЖГМК – Жезказганский горно-металлургический комбинат (Казахстан)

*** СУМЗ – Среднеуральский медеплавильный завод (Россия)

**** КМК – Кировградский медеплавильный комбинат (Россия).

Однако, из-за наличия значительного количества примесей, загрязняющих свинец, перерабатывать указанные промпродукты совместно с ОАБ нецелесообразно. Для каждого конкретного промпродукта или нескольких аналогичных по составу материалов необходимо разрабатывать и использовать рациональную технологию, обеспечивающую извлечение всех ценных компонентов.

3. ПОДГОТОВКА ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

3.1. Прием и предварительная обработка сырья

Решение экологических проблем переработки вторичного свинцового сырья начинается еще на стадии его сбора и транспортировки на перерабатывающие заводы. Довольно длительный период времени сбора и транспортировке вторичного свинцового сырья не уделялось достаточно серьезного внимания, но после принятия в западных странах строгих экологических инструкций отношение к ним значительно изменилось.

На пунктах сбора вторичное сырье, в т.ч. отработавшие батареи, помещают на поддоны или в контейнеры из пластика или нержавеющей стали с крышками и транспортируют к месту переработки в закрытых грузовиках, трейлерах или железнодорожных вагонах. Такая система транспортировки исключает попадание серной кислоты и свинца в окружающую среду.

В бывшем Советском Союзе сбором вторичного свинцового сырья долгое время занимались предприятия системы Вторцветмета. Стандартом на лом аккумуляторных батарей предусматривалась сдача батарей без электролита, и сдатчики сливали его и часть свинецсодержащего шлама в непригодных для этого (а чаще всего в случайных) местах, загрязняя почву и водоемы серной кислотой и свинцом. Батареи без электролита грузили навалом в открытые полувагоны. Во время транспортировки часть шлама разбитых батарей высыхала и потоками воздуха разносилась вдоль железнодорожного полотна. Загрязнение окружающей среды свинцом происходило уже на большой территории.

В настоящее время в России также используют специальное оборудование для сбора и перевозки аккумуляторных батарей. Кроме закрывающихся контейнеров используют специальные поддоны и укрывают батареи полиэтиленовой пленкой. Например, на Тюменском аккумуляторном заводе с учетом западно-европейского опыта разработан и используется специализированный транспортный пакет, представленный на рис. 5 и 6. На деревянном поддоне укладывают три яруса ОАБ, укрывают их полиэтиленовой пленкой и пакет закрепляют упаковочной лентой. Такой пакет исключает попадание серной кислоты и свинца в окружающую среду при хранении и перевозке. Поддоны могут быть использованы для транспортировки многократно [18].

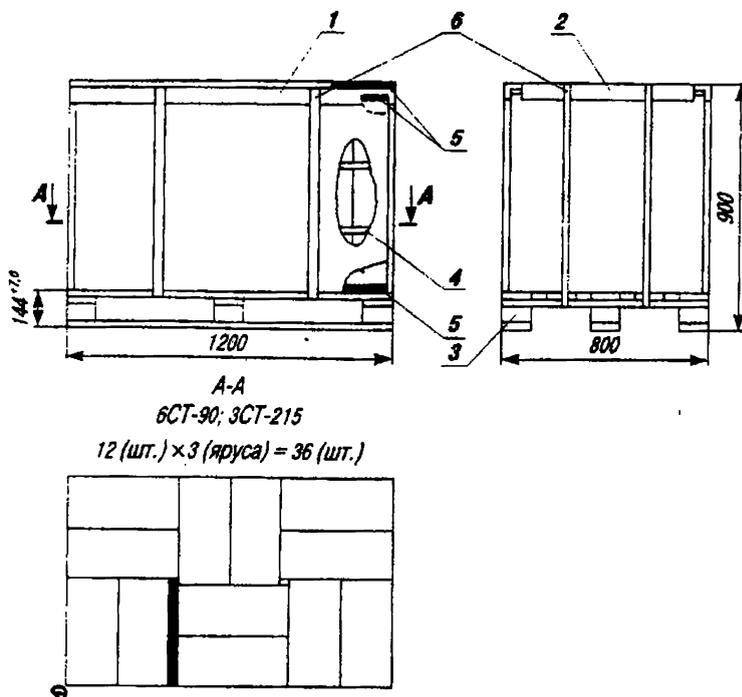


Рис. 5. Транспортный пакет отработанных аккумуляторных батарей, заполненных электролитом:

1, 2 - брус деревянный; 3 - поддон деревянный; 4 - прокладка пенопластовая; 5 - гофрокартон; 6 - лента стальная.



Рис. 6. Транспортировка пакета отработанных аккумуляторных батарей, заполненных электролитом

Способы приемки и предварительной обработки вторичного сырья, особенно, отработавших батарей, на перерабатывающем предприятии зависят от его мощности. На крупных предприятиях батареи размещают на наклонной площадке и раздавливают их гусеничными тракторами. Электролит и часть шлама стекают в приямок и оттуда перекачиваются на фильтрацию или в отстойники. Дробленый материал направляют на дополнительное дробление и разделку или непосредственно в шихту для плавки.

На менее крупных заводах батареи сбрасывают с определенной высоты в бункер с приямком для стока электролита, но в этом случае разбиваются не все корпуса батарей и часть кислоты сливается потом в дробилке.

На заводах с ручной разборкой батарей применяют специальные гильотины [18] или пилы, отделяющие крышки или дно батарей, со сливом кислоты в приямок-зумпф.

При механизированной разделке батарей их дробят и подают на разделку, не обращая внимания на материал корпусов. При ручной разделке сначала на складе сырья сортируют батареи по материалу корпусов и типоразмерам, а затем проводят разборку батарей с корпусами из одного материала. Полипропиленовые корпуса отмывают от шлама, измельчают и отправляют потребителю.

Прием и предварительная обработка поступивших батарей требуют определенных площадей и средств малой механизации на складе сырья. В условиях России, где зимой бывают сильные морозы, необходимо предусматривать обогрев помещения склада и приспособления для разогрева замерзшего в батареях электролита.

Помещение склада сырья необходимо вентилировать, отсасывающие отверстия более целесообразно располагать ближе к полу. Вентгазы направляют в общую систему мокрой очистки газов разделочной установки.

3.2. Слив и переработка отработанного электролита

После появления ограничений и даже запрета на несанкционированный слив электролита проблема его утилизации перешла к заводам, перерабатывающим батареи.

Первой операцией переработки электролита является его фильтрация или отстаивание. Отфильтрованный или отстаившийся шлам присоединяют к пасте, а очищенный от взвешенных частиц электролит плотностью 1,05-1,25 г/см³ направляют на дальнейшую переработку. Если бы электролит не содержал примесей, к нему можно было бы добавлять крепкую серную кислоту и повторно использовать (как это иногда и делают при отсутствии примесей) в новых батареях. Но кроме серной кислоты электролит часто содержит некоторое количество металлов: меди – до 30 мг/л, железа – до 50 мг/л. Присутствие этих примесей препятствует повторному использованию электролита в батареях из-за увеличения ими скорости саморазряда батарей.

Основными способами утилизации электролита являются:

1. Нейтрализация известью или известняком с одновременной очисткой воды от тяжелых металлов. Воду сбрасывают в канализацию, а сульфат кальция (гипс), содержащий некоторое количество цветных металлов, направляют на оплачиваемое захоронение.

2. Нейтрализация кальцинированной содой (Na_2CO_3) с образованием раствора сульфата натрия. Эту операцию можно проводить отдельно, либо добавлять электролит к пульпе после десульфуризации пасты. Раствор сульфата натрия очищают от цветных металлов и выпариванием получают из него безводный кристаллический сульфат натрия. Высокая стоимость соды, значительные энергозатраты на выпаривание воды и недостаточная емкость рынка по сульфату натрия делают этот способ переработки электролита не всегда экономически оправданным. Поэтому в некоторых прибрежных и островных странах очищенный раствор сульфата натрия сбрасывают в море.

3. Поскольку основной примесью, препятствующей повторному использованию отработанного электролита (после добавки крепкой серной кислоты), является железо, разработана технология его извлечения из раствора с помощью жидкостной экстракции жидким ионообменником (ди-2 этилгексилфосфорной кислотой). Технология в течение многих лет успешно используется на заводе East Penn Manufacturing, США [19] (см. ниже Раздел 7.1).

4. В отдельных случаях отработанный электролит может быть использован для промывки газообразного SO_2 в производстве серной кислоты.

Другие способы утилизации отработанного электролита не нашли промышленного применения.

Способы утилизации электролита чаще всего определяются экономическими причинами и местными условиями завода, и для безусловного решения этой проблемы поиски простой и эффективной технологии регенерации отработанного электролита с приготовлением из него электролита для новых батарей целесообразно продолжить.

3.3. Дробление батарей и разделение их компонентов

Приведенный состав перерабатываемых отработавших батарей и потребность в создании экологичной и рациональной схемы их переработки, позволяющей повторно и в максимальной степени использовать свинец, сплавы и пластик, привели большинство перерабатывающих предприятий к необходимости предварительной разделки лома. Первоначально предварительная подготовка аккумуляторов к переработке заключалась в ручной сортировке по типам (в первую очередь, по материалу корпусов), сливе электролита, который после фильтрации от взвеси свинецсодержащего шлама нейтрализовали известняком или содой, и ручной разборке с выделением свинецсодержащих компонентов. Такая технология разделки батарей требовала значительных затрат тяжелого ручного труда, была малопродуктивной и не обеспечивала необходимые санитарно-гигиенические условия на рабочих местах.

Поэтому в 70-80 гг. XX века во многих странах для разделки батарей создаются различные варианты механизированных разделочных установок [20-23, 25-38]. Основу всех технологий механизированной разделки составляют операции дробления ОАБ и гравитационного разделения металлических, оксисульфатных и пластиковых компонентов батарей (по плотности материала). Целью переработки является получение свинецсодержащих металлической и оксисульфатной фракций с минимальным содержанием органики и хлора (из ПВХ), а также полипропилена с отделением отвальных органических и прочих материалов (эбонита, ПВХ-сепараторов, полиэтилена, стекловолокна и т.д.) с минимальным содержанием свинца и других элементов, модифицирующих аккумуляторные сплавы (Cu, Sb, Sn, As и др.).

Некоторые установки или их модификации существуют на отдельных предприятиях практически в единичных экземплярах, но уже десятки предприятий используют комплексы оборудования, изготавливаемые специализированными машиностроительными компаниями для механизированной разделки свинцово-кислотных батарей с автоматическим регулированием параметров технологических операций. Основным оборудованием установок являются дробилки, сепараторы гидродинамического типа и классификаторы различной конструкции. Из-за агрессивности оборотных растворов серной кислоты оборудование изготавливают из кислотостойкой нержавеющей стали. Производительность таких установок составляет от 5 до 50 т батарей в час.

В связи с насыщенностью рынка свинца, наличием недогруженных установленных мощностей при практически полной переработке отработавших батарей в промышленно развитых и некоторых других странах, установившимся равновесием между экологическими нормами и уровнем выброса загрязняющих веществ в окружающую среду, запретом на перевоз опасных веществ через границы [24] в настоящее время существующие заводы по переработке батарей реконструируют лишь в незначительной степени, а новые крупные заводы практически не строят. Вводятся, в основном, мощности не более 30 тыс. т/г.

Наибольшее распространение получили разделочные комплексы, разработанные итальянской компанией "Engitec Impianti S.p.A" (позже преобразованной в "Engitec Technologies S.r.l.") [25-29] и компанией M.A. Industries Inc., США [12, 30-32]. Для перерабатывающих предприятий мощностью 10-30 тыс. т ОАБ в год интересен разработанный компанией "Engitec" технологический комплекс "СХ-компакт", требующий небольшой площади и сдаваемый «под ключ». Производительность комплекса составляет 5 т отработавших аккумуляторов в час при разделке их на четыре или пять фракций. В его состав входят участок приемки ОАБ с магнитным сепаратором для отделения включений, содержащих металлическое железо, дробилка, отстойник, два гидродинамических сепаратора, отделение десульфуризации пасты и получения товарного безводного сульфата натрия. Комплекс имеет замкнутый цикл водооборота и включает установку мокрой очистки отходящих газов до

уровня санитарных норм. Технологическая схема компании «Engitec» для разделки батарей представлена на рис. 7, аппаратурно-технологическая схема – на рис. 8.

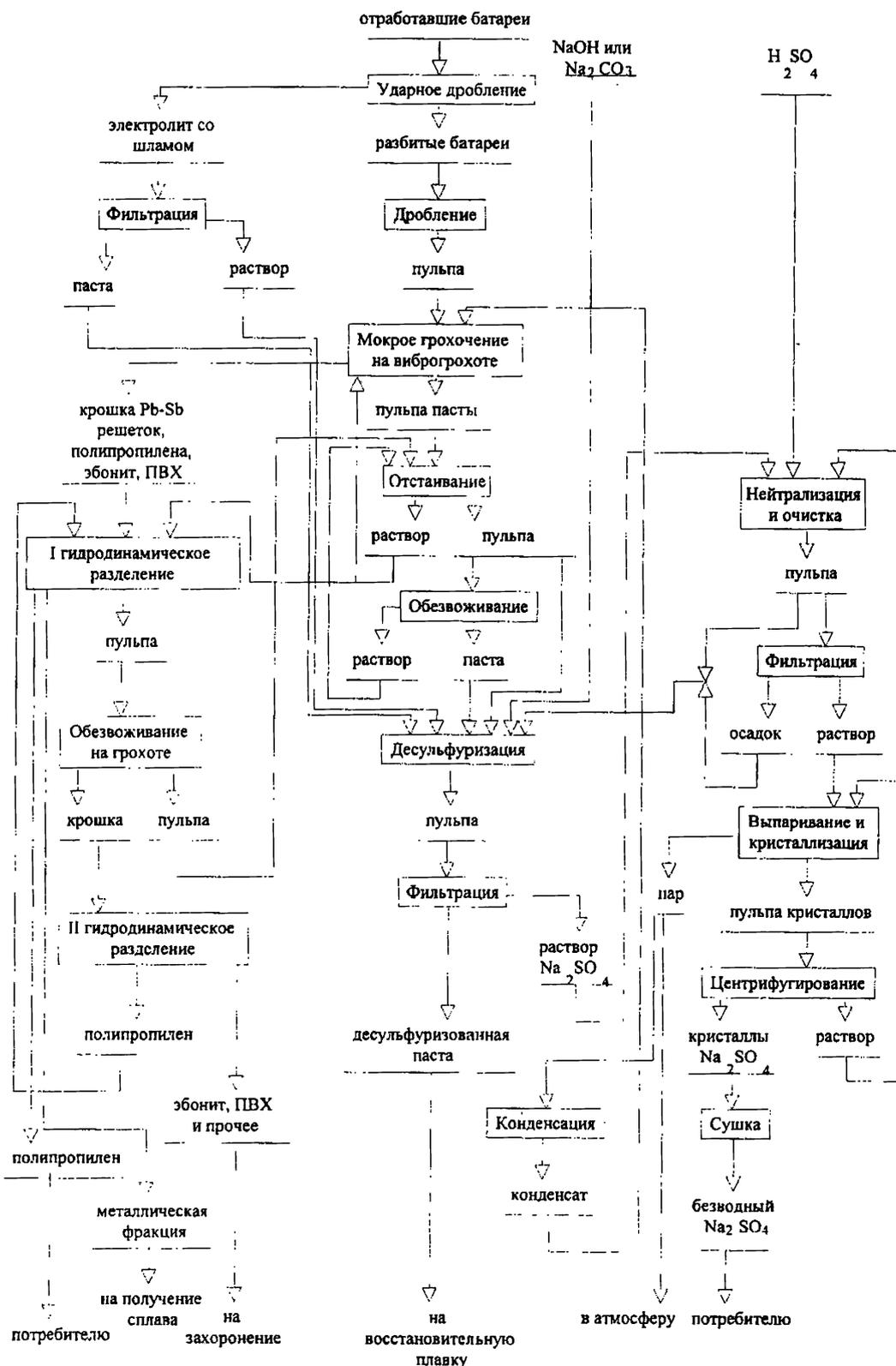


Рис. 7. Технологическая схема компании Engitec Impianti для разделки батарей

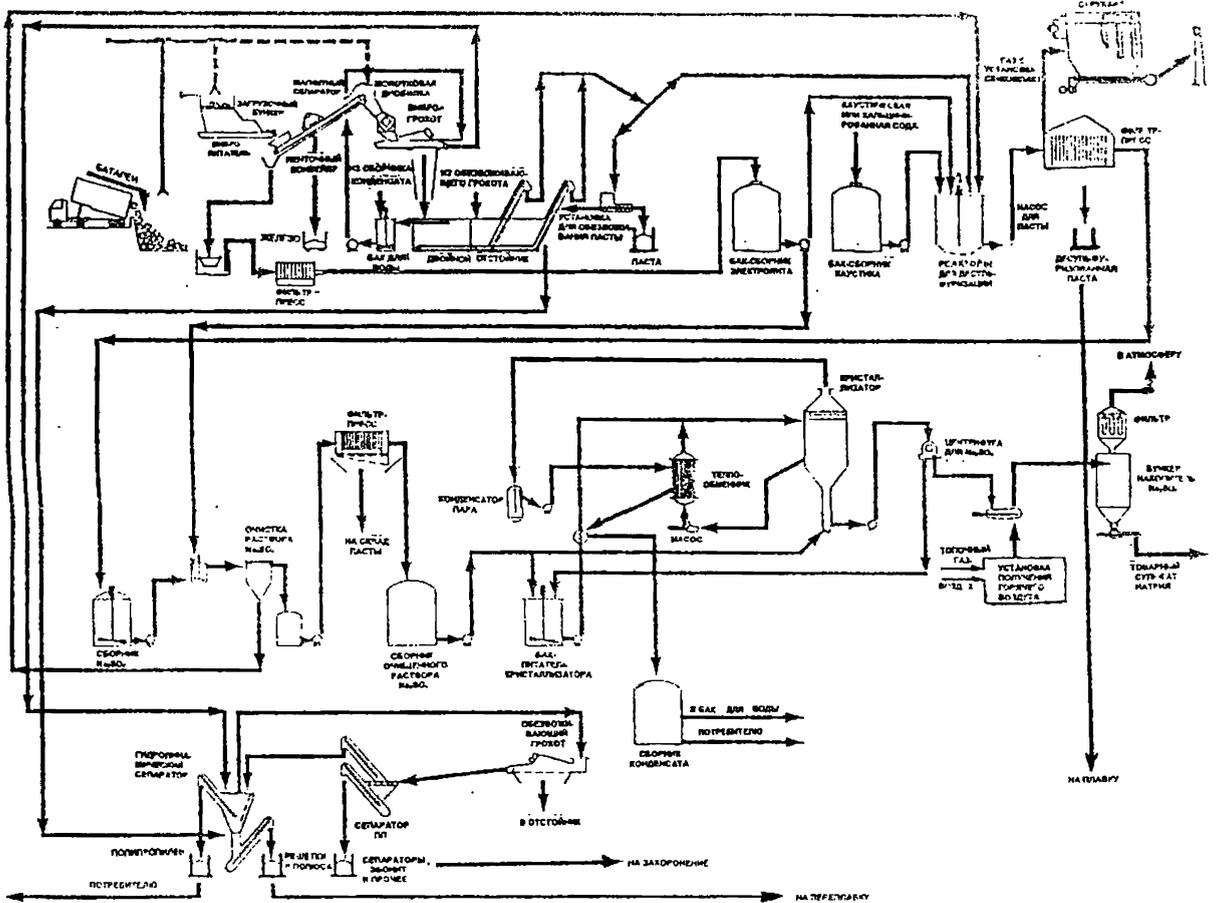


Рис. 8. Аппаратурно-технологическая схема разделки батарей на установке СХ компании Engitec Impianti

Продукцией комплекса являются свинецсодержащая паста и металлическая фракция, отмытые полипропилен и смесь эбонита с ПВХ-сепараторами. При необходимости эту смесь можно разделить на две отдельных фракции.

По желанию Заказчика поставляется оборудование для плавильного (короткобарабанные печи) и рафинировочного отделений.

О составе выделенных свинецсодержащих компонентов можно судить по результатам анализа фракций решеток и пасты, приведенным в табл. 12 [30].

Таблица 12

Состав решеток и пасты отработавших батарей

	Паста	Решетки
Содержание, %		
Pb мет.	1-5	90
PbO ₂	20-25	1
PbSO ₄	55-60	1
Sb	0.2	0.6
Sn	<0.1	0.4
As	<0.1	0.1
Органика	1	1
H ₂ O	20	3-8

Успешное разделение компонентов обеспечивается дроблением ОАБ до крупности не более 50-80 мм с последующей отмывкой всех фрагментов от пасты оборотной водой на виброгрохоте с калиброванными отверстиями и гидродинамическим разделением металлической и органических фракций в гидросепараторах особой конструкции. Обратная вода, содержащая серную кислоту, подается на виброгрохот под давлением через распылительные форсунки.

Аналогичная (но отличающаяся аппаратным оформлением) и широко используемая в США и некоторых других странах технология гидродинамического разделения дробленых ОАБ и соответствующее оборудование (рис. 6) разработаны компанией M.A. Industries Inc., США, [23, 30-32].

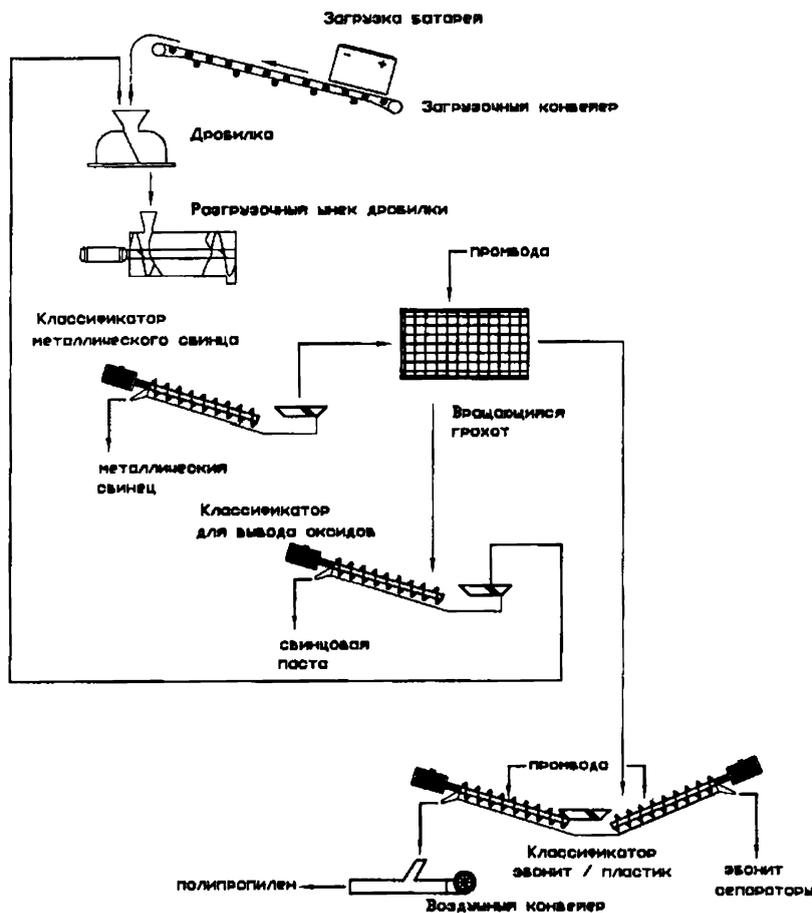


Рис. 9. Аппаратурно-технологическая схема разделки батарей по технологии M.A. Industries, Inc. (США)

Некоторые предприятия стран Восточной Европы, Средней Азии и России, перерабатывающие вторичное свинцовое сырье, для разделки аккумуляторного лома создали аппараты собственной конструкции. В начале 1980-х гг. Лениногорским полиметаллическим комбинатом (Казахстан) и институтом "ВНИИцветмет" внедрен комплекс дробления и разделки батарей с классифицирующим и отмывочным грохотами, гидросепаратором, спиральными

классификаторами, системой фильтрации, который успешно эксплуатируется и в настоящее время [33, 34].

В Болгарии на комбинате в г. Кырджали применили оригинальный способ разделения в аппаратах барабанной конструкции, где используют водную суспензию тонких частиц пасты в качестве своеобразной "тяжелой среды", способствующей удовлетворительному разделению раздробленных компонентов ОАБ [35].

Собственный вариант разделения металлической, оксисульфатной и органических фракций применяют на заводе в г. Межица (Словения) с последующей раздельной плавкой свинецсодержащих компонентов [36].

В России на заводах "Электроцинк" и "Рязцветмет" также разработаны и внедрены установки дробления ОАБ и разделения на фракции с последующей их переработкой [37, 38].

В литературе имеется мало подробных сведений о распределении свинца и других компонентов по продуктам разделки батарей на промышленных установках. В значительной степени это зависит от неоднородности и непостоянства состава перерабатываемого сырья. Однако, имеющиеся результаты разовых полупромышленных и укрупненно-лабораторных испытаний позволяют получить достаточно полное представление о поведении компонентов батарей при разделке.

В табл.13 представлены некоторые расчетные данные о составе и выходе продуктов при разделке батарей по технологии компании Engitec и производительности 20,25 кг целых батарей с электролитом в час [27]. Получено пять продуктов разделки: два свинецсодержащих - оксидносульфатная и металлическая фракции, две органических фракции - полипропилен и отвальная смесь эбонита, ПВХ-сепараторов и прочих материалов, а также смесь отработанного электролита и промвод.

Из данных, приведенных в табл.13, следует, что выход продуктов разделки от загрузенных батарей составил:

Наименование продуктов	Выход продуктов, %	
	влажных	сухих
Паста	50,77	40,61
Металлическая фракция	28,03	26,35
Полипропилен	5,84	5,71
Эбонит, ПВХ и пр.	7,86	7,22
Электролит	11,0	
Всего:	103,5	79,89

В РФ широко используются аккумуляторные батареи как отечественных, так и зарубежных заводов с существенно отличающимся содержанием и составом входящих в них компонентов. Поэтому даже в одном регионе состав собранных отработавших батарей непостоянен, соответственно, различен и выход, и состав продуктов разделки.

Материальный баланс при дроблении, грохочении и гидродинамическом разделении компонентов батареек

Наименование продуктов	Количество влажного материала, кг/час	Содержание, %												
		H ₂ O	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	Pb _{мет.}	PbO _x	эбонит	полипропилен	сепараторы	прочее				
Загружено:														
Целые, неслитые батарейки	20,250	17,85	3,15	19,26	25,28	19,03	2,04	5,83	5,18	1,48				
<u>Получено</u>														
Собранный отработавший электродит	2,228	85,00	15,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Паста	10,280	20,00	-	45,78	1,23	30,47	0,42	0,14	0,67	1,30				
Металлическая фракция	5,677	5,97	-	1,27	89,53	0,48	1,20	0,25	0,35	0,95				
Полипропилен	1,182	2,20	-	0,10	-	0,17	-	96,66	0,17	0,80				
Органика (эбонит, ПВХ и пр.)	1,591	8,11	-	0,13	-	-	24,76	1,95	60,21	4,84				

В ГНЦ РФ "Институт "ГИНЦВЕТМЕТ" проведена работа по изучению показателей разделки отечественного сырья по технологии, аналогичной предлагаемой компанией Engitec. Для уменьшения коррозии аппаратуры была проведена предварительная нейтрализация содержащихся в пасте остатков кислоты кальцинированной содой, расход которой составил 1,3% от веса батарей.

Выход влажных твердых продуктов разделки отработавших батарей составил, в %:

металлическая фракция	36,1
паста	41,1
эбонит	12,6
полипропилен	6,7
ПВХ сепараторы	3,9

ВСЕГО: 99,9

В табл. 14 приведены результаты анализа выделенных свинецсодержащих фракций.

Таблица 14

**Состав металлической фракции и пасты при разделке
российского сырья по технологии "Engitec"**

Наименование компонентов	Содержание, масс.%	
	в решетках и полюсах	в оксисульфатной пасте
Свинец	91,29	65,79
Сурьма	5,28	0,51
Олово	0,09	0,08
Висмут	0,025	0,01
Медь	0,26	0,14
Мышьяк	0,02	0,002
Железо	0,01	0,033
Сера	0,10	4,41
Диоксид кремния	0,10	1,26
Оксид кальция	0,03	0,025
Кислород	0,25	14,57
Влажность	2,40	13,00
Углерод	0,10	орг-ка 1,04
Прочие	0,045	0,13
Содержание свинца в полипропиленовой фракции	0,1	
Содержание свинца в поливинилхлоридной фракции	1,0	

Распределение металлов и других компонентов, содержащихся в батареях, по этим продуктам представлено в табл. 15.

Таблица 15

Распределение металлов и некоторых соединений по продуктам разделки батарей

Компонент	Извлечение компонентов в продукты разделки, % от их количества в батареях				
	металлическая фракция	паста	эбонит	полипропилен	ПВХ
Свинец	54,8	45,0	0,1	0,064	0,011
Сурьма	90,1	10,0			
Олово	71,2	28,8			
Мышьяк	90,2	9,8			
Висмут	66,7	33,3			
Медь	61,1	38,9			
Железо	1,1	5,0	93,9		
Сера	1,2	67,7	17,2		
Диоксид кремния	1,7	5,0	93,3		
Оксид кальция	3,0	2,9	94,1		

Высокое извлечение свинца, сурьмы, олова, мышьяка и висмута в металлическую фракцию свидетельствует о том, что, по-видимому, для проведения испытаний были использованы достаточно хорошо сохранившиеся батареи с небольшой степенью коррозии решеток.

Важно отметить, что извлечение свинца в каждый из органических компонентов батарей - эбонит, полипропилен и ПВХ сепараторы не превысило 0,1 %, а общее извлечение свинца в них не превысило 0,2%.

Поведение серы не противоречит существующим представлениям: 17,6% ее осталось в эбоните, компонентом которого она является, остальное количество ее распределилось между пастой и раствором сульфата натрия.

Интересно отметить факт, что 93-94% железа, диоксида кремния и оксида кальция перешло в эбонит. Диоксид кремния является одним из компонентов эбонита (вводится в него в виде мелкодисперсной так называемой «белой сажи») и при разделке батарей в нем и остается. Поведение железа и оксида кальция объяснить затруднительно, если они не являются компонентами эбонита.

Из полученных данных следует, что в случае использования эбонита в качестве топлива и восстановителя свинца в пирометаллургических процессах необходимо при составлении шихты для плавки принимать во внимание содержание в эбоните серы, железа, диоксида кремния и оксида кальция.

Поскольку в различных регионах России есть интерес к созданию заводов по переработке отработавших батарей производительностью по свинцу и

его сплавам около 3 000 т в год (по объему образования отработавших батарей), на основании полученных результатов составлен и в табл. 16 представлен материальный баланс комплекса разделки отработавших батарей производительностью около 5100 т батарей (без электролита) в год (по свинцу около 3 000 т в год)

Приведенные в табл. 14-16 данные соответствуют данным, полученным на зарубежных предприятиях, и также подтверждают целесообразность раздельной плавки металлической фракции и пасты с получением сурьмянистого свинца и марочного свинца соответственно.

Представленные результаты исследований и опыт работы зарубежных и отечественных предприятий свидетельствуют о том, что разделка лома позволяет экологически приемлемыми способами практически полностью перевести содержащийся в батареях свинец в два богатых по нему товарных продукта, выделить товарный полипропилен и получить отходы с низким содержанием свинца, которые после его отмывки могут быть использованы в дорожном строительстве или захоронены на обычных свалках, т.е. не будут опасными для окружающей среды.

3.4. Десульфуризация пасты и получение кристаллического сульфата натрия

При пирометаллургической переработке оксисульфатной фракции от разделки батарей (пасты) сера из сульфат-иона переходит либо в газовую фазу в виде SO_2 , либо в сульфидно-железистый штейн, либо в штейношлаковый расплав, состоящий из сульфидов железа, натрия и свинца. Образование этих новых соединений серы увеличивает затраты на предотвращение загрязнения ими окружающей среды.

Поэтому на многих заводах мира перед плавкой проводят операцию удаления сульфат-ионов из сульфата свинца, содержащегося в пасте, т.е. десульфуризацию (десульфатацию) пасты [39-41]. Сущность этого процесса состоит в переводе сульфат-иона из сульфата свинца в раствор, а свинца – в менее растворимое соединение, не создающее затруднений при его пирометаллургической переработке. В качестве основных десульфуризирующих реагентов применяют гидроксид натрия и карбонаты щелочных металлов или аммония.

В литературе опубликованы результаты большого количества физико-химических и технологических исследований различных аспектов десульфуризации сульфата свинца. Результаты основной части этих исследований, объясняющие сущность процессов, представлены в обзоре [40].

Материальный баланс разделочного комплекса

Материалы	Вес, г/10г	Pb		Sb		Sn		Cu		As		Fe		Bi		S	
		г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
Загружено																	
Обрабатываемые аккумуляторы	5074,47	60,10	3049,88	107,53	2,12	107,53	0,045	2,28	0,15	7,61	0,01	0,41	0,28	14,01	0,003	0,15	2,68
в т.ч. электролит	381,91																4,9
кальцинированная сода	65,24																
вода	343,80																
Итого	5483,51		3049,89	107,53		107,53		2,28		7,61		0,41		14,01		0,15	136,03
Получено																	
Пластины и полюса	1831,70	91,28	1672,09	96,79	5,28	96,79	0,10	1,83	0,25	4,65	0,02	0,37	0,01	0,15	0,006	0,11	0,09
Оксисульфатная паста	2085,18	65,79	1371,84	10,72	0,51	10,72	0,02	0,42	0,14	2,96	0,002	0,04	0,033	0,70	0,002	0,04	4,41
Эбонитовая фракция	613,48	0,5	3,05										2,15	13,16			3,82
Полипропиленовая фракция	340,85	0,1	0,34														23,42
ПВХ фракция	199,65	1,0	1,95														
Раствор сульфата натрия	390,21																4,79
Газ	25,73																
Неявка	1,71		0,61	0,02		0,03		0,03									0,03
Итого	5483,51		3049,88	107,53		107,53		2,28		7,61		0,41		14,01		0,15	136,03

Продолжение табл. 16

Материалы	Вес. г (кг)	SiO ₂		CaO		Na ₂ O		O ₂		C		H ₂		H ₂ O		Прочие		
		%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
Загружено																		
Обработанные аккумуляторы	5074,47	2,05	103,96	0,36	18,15			7,58	384,88	14,38	729,60	58,28	1,15	58,28	6,61	335,25	2,482	111,60
в т.ч. электролит	381,91							7,32	27,95						87,78	335,25		
кальцинированная сода	65,24					55,56	36,25	28,68	18,71	10,76	7,02				100	343,80		3,26
вода	343,80																	
Итого	5483,51		103,96		18,15		36,25		403,59		736,62			58,28		679,05		129,70
Получено																		
Пластмассы и полимеры	1831,70	0,09	1,83	0,03	0,55			0,25	4,58	0,09	1,83				2,40	43,97	0,104	1,12
Оксисульфидная паста	2085,18	0,26	5,15	0,025	0,52			14,57	303,89	1,04	21,75				13,0	271,07	0,198	4,04
Эбонитовая фракция	613,48	15,80	96,96	2,78	17,08			12,46	76,41	50,74	366,54				1,96	12,01	0,49	4,85
Полипропиленовая фракция	340,85									77,60	264,51							
ПВХ фракция	199,65									39,54	78,97							
Раствор сульфата натрия	390,21					9,29	36,25								85,92	335,25		
Газ	25,73							72,72	18,71	27,28	7,02							
Невяжка	1,71		0,02							1,0								0,03
Итого	5483,51		103,96		18,15		36,25		403,59		736,62			58,28		679,05		111,60

3.4.1. Десульфуризация пасты каустической содой

Использование каустической соды для десульфуризации пасты приводит, в первую очередь, к нейтрализации содержащейся в пасте серной кислоты по реакции:

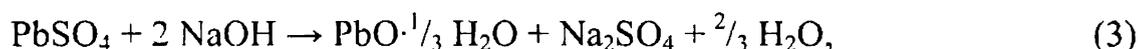


По этой же реакции происходит нейтрализация серной кислоты при совместной переработке пасты и отработанного электролита.

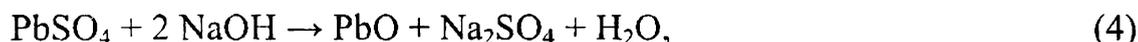
Считается, что десульфуризация пасты каустической содой происходит, в основном, по реакции:



Возможно, эта реакция идет при комнатной температуре, но повышение температуры в процессе десульфуризации приводит к изменению состава твердой фазы от Pb(OH)_2 до $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$) [27] по реакции:

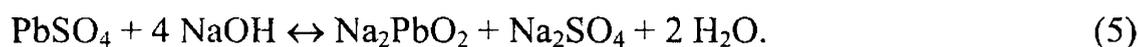


и даже до PbO [42] по реакции:



с образованием дополнительных (для упарки) молекул воды.

В то же время, равновесие реакций (2)-(4) устанавливается, когда десульфуризация происходит еще недостаточно полно, и в растворе присутствует некоторое равновесное количество непрореагировавшей щелочи. Для более глубокого перехода сульфат-иона в раствор необходимо вводить дополнительное количество щелочи - 10-20% от стехиометрии [40]. При этом степень десульфуризации пасты составляет около 95%, содержание свинца в продукте десульфуризации не превышает 0,6%, а часть его (и тем большая, чем больше избыточный расход щелочи) переходит в раствор в виде Na_2PbO_2 по реакции:



Поэтому раствор сульфата натрия после десульфуризации пасты щелочью перед выпариванием очищают от свинца путем нейтрализации кислотой по реакции:



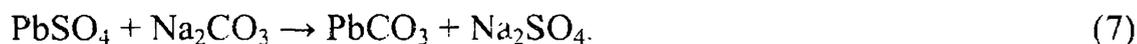
Осадок сульфата свинца возвращают на десульфуризацию.

Выход продукта десульфуризации от загружаемой пасты (с учетом оборота) составляет 86-88% и зависит от содержания PbSO_4 в пасте: чем оно выше, тем меньше выход продукта и тем выше содержание в нем свинца.

При десульфуризации пасты щелочью сурьма в раствор не переходит [40], и твердые соли, содержащие натрий, не образуются.

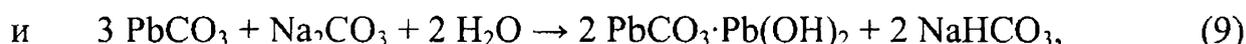
3.4.2. Десульфуризация пасты кальцинированной содой

Обычно считают, что десульфуризация пасты кальцинированной содой происходит по реакции:



Однако, в зависимости от условий процесса (расхода соды, температуры и др.) протекают также побочные параллельные реакции:

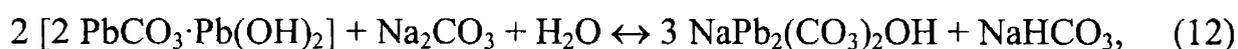
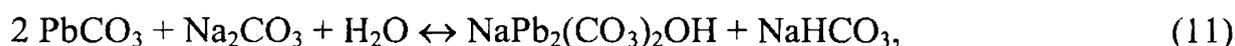
при расходе соды, превышающем стехиометрически необходимый по реакции (7), имеют место реакции:



с образованием вместо карбоната свинца гидрокарбоната свинца (по составу аналогичного природному минералу *гидроцеруссит*), а также раствора сульфата и бикарбоната натрия.

Лабораторными исследованиями было установлено, что высокому выходу гидроцеруссита благоприятствует непрерывное выщелачивание в течение 2 часов при температуре 55°C , pH 8, <33% твердого в пульпе, избытке соды 20% [43].

Выщелачивание сульфата свинца при большем расходе соды, более высокой температуре (выше 80°C), более высоком pH, большей продолжительности или в присутствии нескольких г/л NaCl приводит к переходу части натрия в конечный свинецсодержащий продукт по реакциям:



с образованием нерастворимой двойной соли (гидрокарбоната свинца и натрия) и бикарбоната натрия.

Из реакций (7)-(12) следует, что при избытке соды происходит не только десульфуризация сульфата свинца, но и гидролитическое разложение об-

разующихся карбонатов свинца с образованием соединений, которые вызывают избыточный расход реагента и трудности при дальнейшей их переработке и использовании готовой продукции. Имеются также сведения о возможности образования при десульфуризации более сложных соединений свинца – $Pb_4(SO_4)(CO_3)_4(OH)_2$ и $Pb_{10}O(CO_3)_6(OH)_6$ (соответствует природному минералу *плюмбонакрит*) [43].

Из приведенных реакций следует:

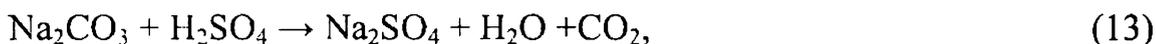
- при молярном отношении $Na_2CO_3 : PbSO_4 = 1$ вся сода может расходоваться на образование нужных продуктов: карбоната свинца и сульфата натрия;

- при отношении молей 1-1,33 (т.е. при избытке соды по отношению к свинцу) уже до половины ее может идти на образование побочного продукта - бикарбоната натрия по реакции (8), а также по реакции (9), а

- при отношении молей 1,33-1,5 (т.е. при еще большем избытке соды) до трети ее может расходоваться на образование бикарбоната натрия, а остальное – на образование двойного гидроксокарбоната свинца и натрия по реакции (10), что увеличивает расход соды и снижает качество продукта.

При восстановительной плавке с содой десульфуризованного продукта, содержащего двойную соль, присутствие в ней натрия не мешает, но требует корректировки расхода соды при плавке. При плавке с силикатными шлаками фаялитового типа присутствие натрийсодержащей соли нежелательно из-за повышения вязкости шлака.

Кроме того, когда пасту, содержащую некоторое количество серной кислоты электролита, загружают в раствор соды при молярном соотношении $Na_2CO_3 : H_2SO_4 > 1$, вместо реакции полной нейтрализации кислоты:

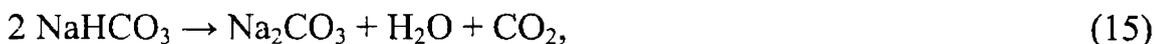


происходит связывание части ионов водорода карбонат-ионом по реакции:



также с образованием бикарбоната натрия. Из-за образования бикарбоната натрия и двойного гидроксокарбоната свинца и натрия общий расход соды на десульфуризацию пасты обычно составляет около 120% от стехиометрического по реакции (7).

Поскольку раствор сульфата натрия направляется далее на получение кристаллического Na_2SO_4 с выпариванием и сушкой соли, присутствующий бикарбонат натрия будет термически разлагаться по реакции:



что приведет к загрязнению сульфата натрия содой. При использовании такого сульфата в стекольной промышленности это не имеет серьезного значе-

ния, но есть потребители, которые требуют, чтобы величина рН раствора после растворения сульфата натрия в воде была в интервале 6,7-7,5. Поэтому перед выпариванием необходимо нейтрализовать бикарбонат натрия кислотой по реакции:



При нейтрализации бикарбоната отработанным электролитом из батарей увеличивается объем выпариваемой воды, т.е. повышаются энергозатраты при выпаривании раствора. Поэтому надо использовать крепкую H_2SO_4 .

Значительные трудности в десульфуризации пасты вызывает образование на ее поверхности частиц новых твердых фаз по реакциям (7)-(12), которые затрудняют диффузию ионов CO_3^{2-} внутрь частиц пасты и диффузию ионов SO_4^{2-} из частиц в раствор. Поэтому степень десульфуризации редко превышает 90%, а часть серы остается в десульфуризованном продукте с маточным раствором сульфата натрия, который необходимо отмывать водой. Количество промывной воды при этом не должно нарушать водного баланса по установке разделки батарей в целом.

Некоторую роль в повышении степени десульфуризации играет крупность частиц пасты, поступающей на десульфуризацию. Например, в промышленных условиях при крупности частиц менее 1 мм и исходном содержании серы в пасте 6% конечное содержание ее в десульфуризованном продукте остается около 1% [39], а при проведении исследований с пастой крупностью менее 0,5 мм в идеальнейших условиях (1 г пасты с исходным содержанием серы около 6 % на 1 л раствора соды, практически не содержащего сульфат-ионов) конечное содержание серы в десульфуризованном продукте оставалось не менее 0,5 % [43].

Выход карбонатного продукта десульфуризации составляет 94-96% от загружаемой пасты и также зависит от содержания в ней сульфата свинца.

Установлено, что при десульфуризации пасты содой в раствор может перейти до 2-3% сурьмы от содержания ее в пасте, а при 100%-ном избытке соды от стехиометрии - даже до 7% [40]. Поэтому может понадобиться дополнительная очистка раствора (в том числе и от свинца), например, путем добавки солей Fe^{3+} , как это делают на некоторых заводах [44].

Технологическая схема десульфуризации пасты практически одинакова при использовании как гидроксидов, так и карбонатов щелочных металлов и включает следующие основные операции:

- приготовление раствора десульфуризирующих реагентов;
- десульфуризацию пасты;
- фильтрацию пульпы после десульфуризации пасты и водную отмывку десульфуризованного продукта от сульфата натрия;
- очистку раствора сульфата натрия от примесей;
- контрольную фильтрацию пульпы после очистки раствора.

Для проведения операций используется обычное кислотостойкое оборудование для проведения гидрометаллургических процессов:

- реакторы с устройствами для механического перемешивания пульпы;
- фильтр-прессы;
- сборные баки;
- зумпфы для сбора проливов;
- насосы.

Фильтр-пресс для фильтрации пульпы после очистки раствора сульфата натрия должен исключать проскок твердых частиц в фильтрат.

Места возможного выделения паров и аэрозолей должны иметь укрытия, присоединенные к общей системе вентиляции, газы которой очищают в системе мокрой очистки газов со всей установки разделки батарей.

В табл. 17 приведен расчетный баланс материалов и их состав в процессе десульфуризации пасты и нейтрализации кислоты электролита растворами NaOH по технологии Engitec [27]. Из данных табл. 17 следует, что выход десульфуризованного продукта составил 87,9% от загруженной пасты (в пересчете на сухие материалы), степень извлечения серы в раствор (по сухим кекам) - около 93%, конечное содержание серы в продукте - 0,48%.

Из приведенных данных следует, что необходимость улавливания или связывания части серы при пирометаллургической переработке даже десульфуризованного продукта остается, но затраты на их проведение существенно сокращаются. При небольшой производительности по свинцу и благоприятном окружающем фоне может оказаться возможной переработка десульфуризованного продукта без мокрой очистки газов.

В промышленной практике для десульфуризации пасты используют, главным образом, каустическую (NaOH) или кальцинированную (Na_2CO_3) соду. В табл. 18 представлены сравнимые показатели десульфуризации пасты этими реагентами.

Из табл. 18 следует, что использование обоих реагентов имеет свои достоинства и недостатки, и ни один из них не имеет существенных преимуществ перед другим при десульфуризации пасты. Обычно возможность использования того или иного реагента определяется конкретными экономическими и техническими возможностями каждого предприятия.

Таким образом, десульфуризация пасты позволяет уменьшить:

- расход топлива и вспомогательных материалов на плавку;
- выход шлака (почти в 4 раза) и потери с ним свинца;
- выбросы серы в окружающую среду;
- затраты на очистку газов от SO_2 ;
- затраты на пылеулавливание за счет повышения срока эксплуатации фильтровальных материалов при очистке газов (меньше объем газов, содержание в них пыли и диоксида серы).

Материальный баланс при десульфуризации пасты

Наименование продукта	Количество влажн. материала, кг/в час	Содержание, %											
		H ₂ O	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	Pb _{мет}	PbO _x	PbO. nH ₂ O	эбонит	полипропилен	ПВХ	NaOH	Na ₂ SO ₄	NaCl
<u>Загружено:</u>													
Паста	10,280	20,00	-	45,78	1,23	30,47	-	0,42	0,14	0,67	-	-	-
Электролит	2,228	85,01	14,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Раствор NaOH	2,86	50,00	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	0,01
<u>Получено:</u>													
Десульфуризованный продукт	7,953	9,13	-	4,10	1,58	39,38	41,60	0,54	0,18	0,87	0,04	0,90	-
Раствор Na ₂ SO ₄	10,319	76,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,87	-

Показатели десульфуризации пасты различными реагентами

Наименование показателя	Используемый реагент	
	NaOH	Na ₂ CO ₃
1. Степень десульфуризации пасты, %	<95	<90
2. Конечное содержание серы в продукте десульфуризации, %	0,5-0,7	около 1
3. Соединения свинца, образующиеся при десульфуризации пасты	3PbO·H ₂ O, PbO	PbCO ₃ , Pb(CO ₃) ₂ (OH) ₂ , NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH
4. Выход продукта десульфуризации от исходной пасты (по сухим материалам), %	86-88	93-96
5. Расход реагентов (относит.)	0,75 расхода Na ₂ CO ₃	в 1,33 раза больше, чем NaOH
6. Образование побочных веществ, повышающих расход реагента и загрязняющих продукт и раствор	в растворе – Na ₂ PbO ₂	в осадке - NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH, в растворе - NaHCO ₃
7. Примеси, переходящие из пасты в раствор Na ₂ SO ₄	Pb (Sb не переходит)	Sb (Pb не переходит)
8. Нейтрализация раствора Na ₂ SO ₄ серной кислотой	необходима	необходима
9. Очистка раствора Na ₂ SO ₄ от примесей	необходима	необходима
10. Стоимость реагента	почти в 3 раза дороже, чем Na ₂ CO ₃	почти в 3 раза дешевле, чем NaOH
11. Меры по технике безопасности	более строгие и дорогие, чем с Na ₂ CO ₃	менее строгие и более дешевые, чем с NaOH

3.5. Получение товарного сульфата натрия

Сульфат натрия может быть выделен из его насыщенного раствора в виде десятиводного кристаллогидрата Na₂SO₄·10H₂O, соответствующего минералу *мирабилит*, и в виде безводной кристаллической соли Na₂SO₄, соответствующей минералу *тенардит* [45]. При температуре ниже 32,4°C выделяется кристаллогидрат, при более высокой температуре - безводный Na₂SO₄ в виде ромбоэдрических кристаллов. Максимальная растворимость Na₂SO₄ (33,2 масс.%) имеет место при температуре 32,4°C, а при увеличении темпе-

ратуры растворимость соли понижается и составляет 29,7 масс.% при температуре кипения насыщенного раствора 102,9°C и атмосферном давлении.

Содержание Na_2SO_4 в растворе после десульфуризации пасты обычно составляет 15-25 масс.%. Поскольку кристаллизация происходит только из насыщенного раствора, очищенные от примесей растворы выпаривают до тех пор, пока степень перехода Na_2SO_4 в осадок не составит 70-75%. Кристаллы отделяют от маточного раствора на центрифуге, сушат горячим воздухом и направляют на склад. Маточный раствор (фугат) возвращают на выпаривание вместе с вновь поступающим раствором. Периодически, по мере накопления некоторых примесей в маточном растворе, его могут направить либо на очистку исходного раствора, либо на десульфуризацию пасты.

Обычно [26, 27] смесь очищенного и маточного растворов нагревают в теплообменнике и вводят в испаритель-кристаллизатор, который работает по принципу вытяжной трубы с дефлектором при непрерывной циркуляции выпариваемого раствора. Маточный раствор возвращают в испаритель, а отделенные кристаллы сушат в потоке горячего воздуха и пневматически транспортируют в бункер-накопитель. Транспортирующий влажосодержащий воздух очищают от частиц кристаллов в рукавных фильтрах и сбрасывают в атмосферу, уловленную из воздуха соль возвращают в бункер.

Пар из испарителя-кристаллизатора конденсируют в теплообменнике. Конденсат собирают и используют для промывки кека на фильтр-прессе. Вода, охлаждающая конденсатор, циркулирует через охлаждающую башню и снова используется для конденсации пара.

Практически весь полученный безводный сульфат натрия по составу соответствует реагенту марки «для производства моющих средств» и имеет следующие характеристики [26]:

Содержание, масс. %:

Na_2SO_4	99,5
влаги	< 0,2
H_2SO_4	отсутствует
H_2S	отсутствует
NaCl	< 0,1
нерастворимых (при 25°C)	< 0,01
тяжелых металлов	< 0,001
Плотность, кг/м ³	1400-1600
pH	7-8
Запах	отсутствует

Фактический выход сульфата натрия составляет 0,12-0,15 т на 1 т полученного свинца и его сплавов и зависит от содержания PbSO_4 в пасте. Соль используется в производстве синтетических моющих средств, стекла, бумаги и некоторых других отраслях промышленности.

Таким образом, установка получения кристаллического сульфата натрия из отработанного электролита батарей и раствора десульфуризации пасты позволяет вывести содержащуюся в них серу в товарный продукт, регулировать водный баланс по всей технологической цепочке разделки батарей, практически исключить сброс сточных вод и опасных газов в окружающую среду, образование и захоронение твердых серусодержащих отходов.

3.6. Утилизация органических компонентов батарей

Выделяемые в процессе разделки батарей органические компоненты – полипропилен, эбонит, ПВХ сепараторы и пр., механически загрязнены свинецсодержащим шламом и не могут быть напрямую использованы в других отраслях промышленности. По этой же причине захоронение их возможно только на специальных полигонах и связано со значительными затратами. В то же время, некоторые из этих компонентов имеют ценные свойства и могли бы быть использованы повторно.

Поиски путей эффективного использования органических компонентов отработавших батарей ведутся в различных странах на протяжении многих лет. Основными направлениями поиска являются:

1. Механическая отмывка шлама водой или обратными растворами.
2. Химическое растворение свинца и его соединений.
3. Использование в качестве топлива или восстановителя в металлургических процессах.
4. Использование в качестве топлива для выработки энергии (пара).
5. Использование в дорожном строительстве.

Механическое удаление шлама с органики осуществляют различными способами. Содержание основного вещества в полипропилене после разделки по технологии компании M.A.Industries Inc. составляет >92%, остальное – шлам и влага, насыпной вес – около 300 кг/м³ при максимальном размере частиц – диаметр 38 мм, толщина 4,8 мм. Компанией разработан способ, включающий отмывку и классификацию полипропилена в несколько стадий, его сушку, расплавление, экструзию и грануляцию. Гранулы используются при изготовлении крышек и корпусов новых аккумуляторов [18, 23, 31].

Другим способом удаления шлама с органических компонентов дробленых батарей является механическая отмывка их во вращающихся металлических барабанах с перфорированными стенками (или щелевыми отверстиями) [18]. По центру барабана проходит труба, из отверстий которой на перекачиваемую органическую крошку под давлением разбрызгивают обратную воду. Вращение барабана приводит к трению отмываемых частиц друг о друга и сдирке с них шлама, который струями воды через отверстия в стенках барабана уносится в отстойник. Отстоявшуюся воду снова закачивают насосом в барабан, а шлам извлекают из отстойника и присоединяют к пасте.

Такой способ удаления шлама эффективен, когда он слабо прилипает к органике и не проникает в ее поры. Например, в промытом таким способом полипропилене содержание свинца не превышает 0,1%. Поэтому гранулы из отмытой полипропиленовой крошки успешно применяют в технике, в т.ч. в производстве новых батарей. Это существенно повышает эффективность производства, т.к. стоимость отмытой полипропиленовой крошки превышает стоимость металлического свинца, хотя и меньше стоимости нового полипропилена.

В процессе изготовления, эксплуатации, разделки батарей, экструзии и грануляции полипропилена происходит его старение, частичная молекулярная дезинтеграция и изменение некоторых физических свойств. Поэтому основную часть его без дополнительной обработки используют в производстве батарей обычно в качестве добавки к новому полипропилену.

В настоящее время из батарей получают технический полипропилен достаточно высокого качества [46]. Для сохранения и улучшения его свойств разработаны и используются специальные стабилизаторы, а для придания новых свойств и расширения областей применения в него вводят некоторые добавки (тальк, каучук и др.) и выпускают широкий ассортимент изделий для техники. Например, на свинцовом заводе BSB Recycling GmbH в Браубахе, Германия, из полипропилена от разделки батарей получают от 10 до 15 продуктов различного качества и используют их для изготовления изделий в автомобильной, электронной и других отраслях промышленности, деталей мочных машин, сушилок, вакуумных очистителей и других типов машин [47].

Сложнее обстоит дело с эбонитом и, особенно, с ПВХ. Содержание свинца в эбоните после разделки составляет 2-3%, а в ПВХ – 5-8%. После отмытки водой эбонит и ПВХ соответствуют IV классу опасности, т.е. могут быть отнесены к неопасным материалам [77], и, хотя содержание свинца в эбоните после отмытки составляет 0,1-0,2%, а в ПВХ около 0,5%, их можно хранить на обычных полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) – свалках, но только в смеси с другими неопасными отходами, не содержащими свинца, и при соотношении не более 1:20 [48]. Учитывая, что при хранении на свалке мелко измельченный эбонит может возгораться, более целесообразно использовать другие способы его утилизации.

В отработавших ПВХ сепараторах свинец находится не только в окисленной форме, но в порах и в металлическом виде. В некоторых случаях содержание металлического свинца в неотмытом ПВХ достигает 20%, в виде оксидов – до 6%. Такие сепараторы обрабатывают на отсадочной машине и снижают содержание металлического свинца до 1% и менее, окисленного свинца – до 4% и получают шлам с содержанием свинца более 80% [49].

Для более полной отмытки ПВХ от свинца, содержащегося в порах, можно применять его химическое растворение в растворах различных реагентов, например, в разбавленных растворах хлористоводородной кислоты [48]. Свинец из ПВХ переходит в раствор, из которого его осаждают, например, в виде карбонатов и присоединяют их к пасте.

Одним из вариантов утилизации нерегенерируемой органики является возможность использования ее в качестве топлива и/или восстановителя при выплавке свинца из неразделанного лома, пасты или продукта ее десульфуризации. Используемая в батареях органика имеет высокую теплотворную способность, но следует иметь в виду, что эбонит содержит от 10 до 30% элементной серы и ее необходимо связывать либо окислять и переводить в газовую фазу. ПВХ при восстановительной плавке разлагается с образованием HCl, хлоридов металлов и таких канцерогенных веществ, как диоксины и фураны. Поэтому СО и горючие органические вещества в отходящих из печи газах необходимо окислять в камере дожигания кислородом (чистым или из воздуха) при температуре выше 800°C. В этом случае хлор почти полностью переходит в пыли в виде хлоридов. Для вывода хлора и возврата свинца пыли обрабатывают раствором кальцинированной соды и карбонаты свинца возвращают на переработку пасты. Раствор хлорида натрия очищают от тяжелых металлов и сбрасывают в канализацию.

Из-за этих проблем ПВХ сепараторы чаще предпочитают отправлять на захоронение.

Другим вариантом высокотемпературной утилизации эбонита и ПВХ является добавка их к топливу при производстве энергии (пара) из других отвалных материалов [50]. При этом возникают те же проблемы, что и при использовании ее в восстановительных печах: свинец и хлор переходят в бедные пыли, создавая проблемы их дальнейшей переработки.

Сообщается, что небольшие количества измельченного эбонита можно загружать на обжиг сульфидных цинковых концентратов, который проводят при температуре 950-980°C [51]. Содержащиеся в эбоните органика и углерод окисляются до CO₂, сера до SO₂ и переходят в газы обжига, а используемый в качестве наполнителя кремнезем и свинец в виде оксида переходят в цинковый огарок, при дальнейшей переработке которого свинец извлекают в товарный свинцовый кек от переработки вельцвозгонов. Эбонит горит медленно, а при попадании в зону высоких температур частицы его размягчаются и слипаются, ухудшая условия горения, особенно, при пониженном содержании кислорода в обжиговых газах. Поэтому для полного сжигания его необходимо очень тонко измельчать (почти до размера частиц концентрата) и равномерно смешивать с концентратом.

Отмытые от шлама эбонит и ПВХ могут быть использованы в качестве добавки в буферные слои дороги при строительстве крупных автомагистралей. Мелкоизмельченный отмытый эбонит может быть использован в качестве добавки к асфальту.

Во многих странах производители аккумуляторов вместо сепараторов из ПВХ все в большей степени используют сепараторы из полиэтилена и полипропилена, что при переработке отработавших батарей полностью снимает проблемы, связанные с присутствием в них ПВХ. Необходимо, чтобы отечественные аккумуляторные заводы также полностью отказались от использования ПВХ в батареях.

Таким образом, технология подготовки отработавших батарей к металлургической переработке в принципе может стать безотходной и в настоящее время, но поиск наиболее эффективных способов утилизации органических компонентов следует продолжить.

4. ОСНОВЫ И СПОСОБЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ

Переработку вторичного свинцового сырья осуществляют преимущественно пирометаллургическими способами при температуре выше температуры плавления свинца. Выбор способа переработки зависит не только от физического состояния свинца и форм его химических соединений в сырье, но и от местных условий (мощность предприятия, наличие имеющегося оборудования, кокса, природного газа, кислорода, стоимость электроэнергии, возможность захоронения отходов производства и т.п.).

4.1. Основы технологии переработки отходов металлического свинца и его сплавов

Отходы изделий из металлического свинца (кабельная оболочка, ролльный свинец, металлическая фракция свинцово-кислотных батарей и прочие отходы, содержащие металлический свинец) перерабатывают отдельно или совместно с его химическими соединениями. При отдельной переработке происходит только плавление (т.е. фазовое превращение) металлических фрагментов и образование гомогенной жидкой фазы чернового свинца или сплава.

Плавление и нагрев металла состоит из трех стадий:

- Нагрев твердого металла от исходной температуры до температуры плавления.
- Плавление металла при постоянной температуре плавления.
- Нагрев жидкого металла от температуры плавления до заданной температуры (т.е. до температуры процесса).

Поэтому расход тепла на плавление и нагрев металла (или сплава) определяется по формуле (без учета затрат тепла на радиацию и испарение)

$$\Delta Q_{\text{общ.}} = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} C_p^{m\text{с}} dT + \Delta Q_{\text{пл.}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} C_p^{\text{жс}} dT, \quad (\text{I})$$

где $\Delta Q_{\text{общ.}}$ – общий расход тепла на плавление и нагрев 1 г-атома (грамм-атома) металла до температуры T_2 , кал/г-атом;

T_1 – исходная температура твердого металла, К;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления металла, К;

$C_p^{m\text{с}}$ – теплоемкость твердого металла, кал/г-атом;

$\Delta Q_{\text{пл.}}$ – удельная теплота плавления металла, кал/г-атом;

$C_p^{\text{жс}}$ – теплоемкость жидкого металла, кал/г-атом;

T_2 – заданная температура (температура процесса), К.

Теплоемкость металла является функцией температуры и зависимость ее от температуры для твердого и расплавленного металла различна.

По данным [52] температура плавления свинца $T_{\text{пл}}$ составляет 600,6 К.

В интервале температур 298-600,6 К:

$$C_p^{m\text{с}} = 5,63 + 2,33 \cdot 10^{-3} T,$$

а в интервале температур 600,6-1200 К:

$$C_p^{m\text{с}} = 7,75 - 0,74 \cdot 10^{-3} T.$$

$Q_{\text{пл.}} = 1150$ кал/г-атом, тогда

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{общ.}} &= \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} (5,63 + 2,33 \cdot 10^{-3} T) dT + 1150 + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} (7,75 - 0,74 \cdot 10^{-3} T) dT = \\ &= 5,63 \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} dT + 2,33 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} T dT + 1150 + 7,75 \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} dT - 0,74 \cdot 10^{-3} \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} T dT = \\ &= 5,63 (T_{\text{пл}} - T_1) + 2,33 \cdot 10^{-3} (T_{\text{пл}}^2 - T_1^2) / 2 + 1150 + 7,75 (T_2 - T_{\text{пл}}) - \\ &- 0,74 \cdot 10^{-3} (T_2^2 - T_{\text{пл}}^2) / 2 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{общ.}} &= 5,63 (T_{\text{пл}} - T_1) + 1,665 \cdot 10^{-3} (T_{\text{пл}}^2 - T_1^2) + 1150 + 7,75 (T_2 - T_{\text{пл}}) - \\ &- 0,37 \cdot 10^{-3} (T_2^2 - T_{\text{пл}}^2). \end{aligned} \quad (\text{II})$$

В табл. 19 представлены результаты расчета расхода тепла по уравнению (II) на нагрев свинца до заданной температуры по стадиям и в целом, а также показано увеличение расхода тепла при перегреве свинца выше оптимальной для разлива (или обезмеживания) температуры (400°C).

Таблица 19

Расход тепла на нагрев свинца

Температура			Q _г кал/г-атом	Q _{общ}		Доля расхода тепла по стадиям нагрева, %			Расход тепла, %
T ₁	К	°С		кал/г-атом	ккал/т	I	II	III	
T ₁	298,2	25							
T _{пл} ^{тп}	600,6	327,4	2156,3	2156,3	10406,7	100	-	-	
T _{пл} ^ж	600,6	327,4	1150	3306,3	15956,9	65,2	34,8	-	
T ₂	673,2	400	530	3836,3	18514,8	56,2	30,0	13,8	100,0
	773,2	500	1251,5	4557,8	21996,9	47,3	25,2	27,5	118,8
	873,2	600	1965,6	5271,9	25443,2	40,9	21,8	37,3	137,4
	973,2	700	2672,2	5978,5	28853,4	36,1	19,2	44,7	155,8
	1073,2	800	3371,5	6677,8	32228,4	32,3	17,2	50,5	174,0
	1200,2	923	4245,9	7553,2	36350,9	28,5	15,2	56,3	196,9

Из табл. 19 следует:

1. Затраты тепла на плавление металла (первой и второй стадий нагрева) неизбежны и неизменны, т.к. зависят только от его термодинамических свойств.

2. Затраты тепла на нагрев расплавленного металла на третьей его стадии зависят от температуры процесса.

3. При расплавлении свинца доля тепла, идущая на нагрев твердого свинца до точки плавления, составляет около 65%, а доля тепла на само фазовое превращение (плавление) – только 35%.

4. Минимальный расход тепла, необходимый для перевода свинца в жидкую фазу, составляет около 16000 ккал/т свинца.

5. Термодинамическая необходимость нагрева расплавленного свинца до высоких температур отсутствует.

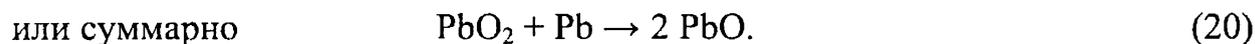
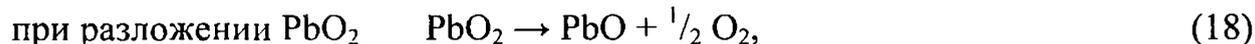
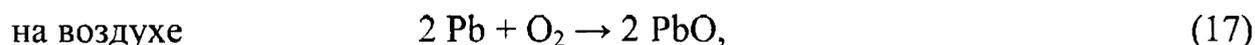
При повышении температуры становятся более существенными физические потери тепла на радиацию, нагрев футеровки и воздуха, движущегося над поверхностью расплава, испарение легколетучих примесей, свинца и их оксидов.

На заводах различных стран расплавление отходов, содержащих металлический свинец, проводят и при умеренных температурах (не более 500°C) в обогреваемых котлах различного типа, и при температурах выше 1000°C в шахтных, отражательных, вращающихся, электротермических и других печах [16, 53, 54]. Эти печи имеют более сложное устройство, повышающее затраты на их изготовление и эксплуатацию.

Следует отметить, что повышенный расход топлива или электроэнергии на нагрев расплавленного свинца не является единственной или даже главной причиной перехода на низкотемпературный режим технологии переработки металлических отходов свинца.

Кроме фазового превращения при плавке металлических отходов происходит окисление части свинца и содержащихся в нем примесей с образованием смеси твердых оксидов и некоторого количества окисленных с поверхности капелек металлического свинца (т.н. “изгари”), что приводит к снижению прямого извлечения металлов в жидкий расплав и необходимости переработки изгари в восстановительных печах. Повышение температуры процесса увеличивает степень окисления свинца и снижает его прямое извлечение.

Степень окисления свинца при плавлении отходов зависит также от их агрегатного состояния: чем мельче отходы, тем больше степень их окисления и выход изгари. Повышенное окисление свинца происходит при плавлении дробленых аккумуляторных решеток. Тонкие фрагменты решеток (волокна), особенно положительных электродов, как правило, подвержены глубокой коррозии и имеют очень активную поверхность с остатками диоксида свинца. На фрагментах решеток отрицательных электродов имеются остатки губчатого свинца тоже с очень активной поверхностью. При плавлении в присутствии воздуха или даже без него (за счет разложения диоксида свинца) происходит окисление свинца по реакциям:



Скорость окисления активных поверхностных атомов очень высока и растет с повышением температуры. Возможно, окисление наиболее активных атомов свинца происходит еще до того, как температура достигнет точки плавления свинца.

Для уменьшения потерь свинца с изгарью отходы загружают под слой расплавленного металла и механически удерживают там до полного их расплавления [53]. Жидкий металл ванны быстро смывает активные атомы свинца с поверхности отходов и защищает ее от воздействия воздуха.

С той же целью металлическую фракцию электродов плавят под солевыми расплавами, исключая контакт отходов с воздухом и растворяющими оксидные и сульфатные пленки с капель свинца [53-57]. Так, плавка металлической фракции под расплавом едкого натра при температуре 430-480°C повышает выход металла в сплав с 69% при плавке без щелочи до 92,5% [57].

Переработка металлической фракции отходов при температуре 1000-1200°С в печах с сжиганием в них топлива или в электропечах увеличивает не только расход топлива или электроэнергии, но также объем технологических газов с высокой температурой и испарение таких летучих примесей, как сурьма и мышьяк, да и самого свинца с образованием тончайших возгонов, что создает дополнительные трудности при газоочистке и повышает вероятность загрязнения окружающей среды вредными веществами.

Таким образом, технология переработки металлических отходов свинца и его сплавов при температуре, не превышающей 500°С, является более рациональной с термодинамической, технологической, экономической и экологической точек зрения.

4.2. Основы процессов получения свинца и сплавов из его химических соединений

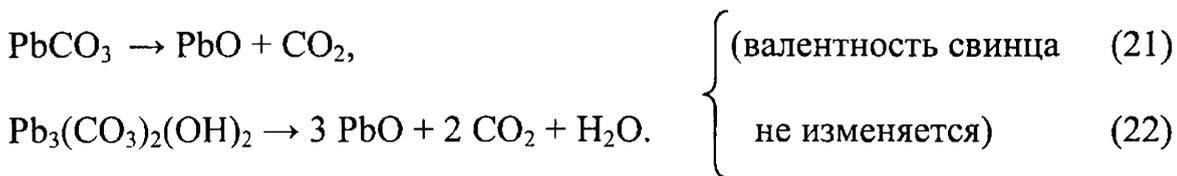
В неметаллической части решеток (т.н. пасте) и шламе отработавших аккумуляторных батарей находится более 60% содержащегося в них свинца. Свинец в пасте представлен преимущественно химическими соединениями, т.е. находится в окисленной форме (но не только в виде оксидов) и имеет валентность (2+) и (4+). Основными соединениями являются сульфат, диоксид и оксид свинца. При десульфуризации пасты сульфат свинца замещается карбонатом, основным карбонатом или оксидом свинца.

Для получения металлического свинца из этих соединений необходимо провести восстановление его окисленных форм. Соответственно, процессы получения его в печах и сами печи называются восстановительными.

В большинстве способов плавки приемлемая для технологии скорость реакций восстановления свинца достигается в интервале температур от 800 до 1250°С, но химические превращения его соединений начинаются при более низких температурах.

4.2.1. Реакции термического разложения некоторых соединений свинца

Часть содержащихся в пасте и образующихся при ее десульфуризации соединений имеет низкую термическую стойкость и под действием температуры разлагается еще до того, как создаются условия для восстановления свинца. Реакции термического разложения (термолиза) проходят как со ступенчатым уменьшением валентности свинца (т.е. с частичным безреагентным его восстановлением), так и без него. Например, по мере нагрева загруженной шихты уже при температуре ниже 300°С начинаются реакции [58-61]:



Эти превращения практически полностью заканчиваются уже при температуре 500°C.

При температуре выше 800°C начинается термическое разложение сульфата свинца с выделением в газовую фазу диоксида серы и кислорода [61] по реакции:



Полнота протекания этой реакции зависит не только от температуры, но и от состава вводимых флюсов, скорости протекания сопутствующей реакции восстановления сульфата свинца до его сульфида и некоторых других условий, рассматриваемых в следующих разделах.

В результате этих реакций основными свинецсодержащими соединениями, которые будут подвергаться восстановлению при переработке недесульфуризованной пасты, останутся PbO и PbSO₄, а при переработке десульфурлизованной пасты - практически только PbO.

4.2.2. Основные химические реакции процессов восстановительной плавки

Реакции и кинетика восстановления свинца из его соединений изучены довольно подробно, описаны в учебниках, справочниках и многочисленных статьях [58-61]. Поэтому в настоящем разделе кратко рассматриваются только реакции, наиболее важные для вторичного производства свинца, и их особенности.

4.2.2.1. Восстановление свинца из PbO твердым углеродом

По существующим представлениям, восстановление свинца из его оксида углеродом происходит по реакции, называемой реакцией карботермического восстановления:



Реакция (24) становится заметной при температуре 400-500°C, но, поскольку она является твердофазной, для ее протекания необходим тесный контакт между реагирующими веществами. При засыпке в печь шихты, содержащей твердые PbO и C, площадь контакта между ними незначительна, и,

соответственно, незначительна доля свинца, восстанавливающегося по этой реакции.

Более эффективно реакции восстановления свинца протекают, когда одно из реагирующих веществ находится в жидкой форме, облегчающей их контакт. Поэтому по мере нагрева шихты до точки плавления PbO ($886^{\circ}C$) начинается его размягчение, площадь контакта частиц увеличивается и степень восстановления свинца по реакции (24) растет. При температуре выше $886^{\circ}C$ углерод плавает на поверхности расплавленного PbO , контакт их становится еще более тесным. Восстановление оксида свинца происходит также при взаимодействии с оксидом углерода по реакции:



но скорость этой реакции также лимитируется условиями их контакта.

В равновесных условиях может протекать суммарная [(24) + (25)] реакция:



Выделяющиеся по реакциям (24) и (25) газы, удаляющиеся из зоны реакции, и стекающий вниз металлический свинец устраняют диффузионные затруднения. Доля карботермически восстановленного свинца возрастает, но площадь контакта все еще остается ограниченной, т.к. определяется небольшой поверхностью легкого углерода, погруженной в тяжелый расплав PbO . Подобные условия в значительной степени могут реализоваться при бессодовой плавке окисленного вторичного сырья в стационарных отражательных печах.

Реакция прямого восстановления оксида свинца твердым углеродом в расплаве имеет большое значение в восстановительных процессах при электроплавке вторичного свинцового сырья (в т.ч. для внутриванного обеднения шлака).

Наиболее эффективно эта реакция протекает при просачивании жидкого PbO или содержащего его шлака через слой раскаленного углеродистого восстановителя с температурой $1250-1400^{\circ}C$, например, в фокусе шахтной печи, в коксовом слое КИВЦЭТной печи или печи КЭПАЛ-ЖВ, а также при полном (хотя и кратковременном, но многократном) механическом погружении частиц углерода в интенсивно перемешиваемый расплав, например, в печах с жидкой ванной типа AUSMELT.

Следует отметить, что при нагреве шихты в шахтной печи основная часть свинца из оксида восстанавливается по реакции (25) еще до расплавления шихты. К моменту достижения шлаком фокуса печи свободного оксида свинца в нем почти не остается, и карботермическое восстановление свинца идет уже не столько из оксида, сколько из других его соединений, содержащихся в шлаке, например, из силикатов.

Металлическое железо, как восстановитель, добавляют в плавку при наличии в шихте соединений серы.

4.2.2.2. Восстановление свинца из PbO газообразными восстановителями

Реакции восстановления металлов из их оксидов газообразными восстановителями называются газотермическими. Газообразные восстановители могут вводиться в слой перерабатываемого материала извне и образовываться в процессе самой восстановительной плавки. В некоторых металлургических процессах основным из них является оксид углерода (CO) [59], и основной реакцией газотермического восстановления свинца из оксидов является реакция (25).

Эта реакция начинает протекать при температуре 165-180°C. Оксид углерода легко проникает в поры твердых частиц PbO, площадь контакта реагирующих веществ становится значительной, и реакция (25) идет с достаточно высокой скоростью, увеличивающейся с повышением температуры. Поэтому считают, что в некоторых типах печей (например, в шахтной печи) CO является главным восстановителем свинца из оксида. Восстановление основной части оксида свинца в этой печи происходит еще до того, как шихта расплавится, и шлак стечет в высокотемпературную зону печи со слоем раскаленного кокса, где и происходит окончательное восстановление свинца.

Реакция (25) обратима, т.е. в зависимости от условий ее протекания может происходить либо восстановление оксида свинца оксидом углерода, либо окисление свинца диоксидом углерода.

Константа равновесия реакции (25) выражается уравнением:

$$K_p = (a_{[Pb]} / a_{(PbO)}) \cdot (p_{CO_2} / p_{CO}),$$

(III)

где K_p – константа равновесия реакции (25);

$a_{[Pb]}$ – активность свинца в черновом металле;

$a_{(PbO)}$ – активность оксида свинца в оксидной фазе;

p_{CO_2} и p_{CO} – парциальные давления CO_2 и CO в газовой фазе,

равновесной со свинцом и его оксидом.

Если свинец и оксид свинца представляют собой самостоятельные взаимно нерастворимые конденсированные фазы, то их активности можно считать постоянными величинами. Тогда константа равновесия реакции (25) будет равна отношению парциальных давлений CO_2 и CO в газовой фазе, равновесной с PbO и Pb:

$$K_p = p_{CO_2} / p_{CO}. \quad (IV)$$

Из этого следует, что направление протекания реакции (25) зависит от состава газовой фазы в печи.

Основным источником CO в печах является реакция взаимодействия CO₂ с раскаленным коксом (реакция Будуара):



Из термодинамических расчетов следует, что при температуре выше 800°C скорость образования CO по реакции Будуара больше, чем скорость реакции (25), и восстановление свинца идет преимущественно по этой реакции за счет CO, образующегося по реакции (27). При температуре ниже 500°C скорость образования CO мала, и восстановление свинца из оксида должно идти преимущественно твердым углеродом по реакции (24).

Однако, практика переработки свинецсодержащего сырья, в том числе и вторичного, показывает, что реакция газотермического восстановления оксида свинца (25) играет определяющую роль только при шахтной плавке.

Ведение восстановительных процессов с получением свинца в другом аппаратном оформлении требует наличия твердого углерода.

Так в процессе Ausmelt при ведении переработки аккумуляторного лома продувкой расплава продуктами неполного сгорания углеводородного топлива (т.е. присутствуют CO, H₂) для протекания восстановления оксида свинца требуется подача кокса (угля) на расплав [62].

Неудовлетворительная скорость протекания реакции восстановления оксида свинца газообразным восстановителем (продуктами медленного горения метана) служит одной из причин неудачной попытки внедрения процесса QSL компанией Cominco в Trail, Канада, после замены пылеугля на газ в восстановительной зоне печи.

В ходе плавки оксид свинца частично растворяется в жидком шлаке и дальнейшее восстановление свинца происходит в расплаве. Активность свинца в шлаке меньше активности свободного оксида свинца, и, в соответствии с уравнением (III) для успешного протекания процесса восстановления отношение (p_{CO_2}/p_{CO}) должно уменьшаться.

По мере восстановления свинца активность оксида свинца в шлаке снижается, а, следовательно, снижается и (p_{CO_2}/p_{CO}). Для продолжения реакции восстановления свинца из шлака должно расти парциальное давление CO в газовой фазе, т.е. должна увеличиваться ее восстановительная способность.

Можно и дальше увеличивать парциальное давление СО, чтобы уменьшить (p_{CO_2}/p_{CO}) и извлечь свинец не только из оксидов, но и более сложных соединений (силикатов и др.), но это может привести к восстановлению других металлов из их оксидов (например, Sb, Fe или Zn), что приведет к загрязнению ими черного свинца.

Следовательно, получение шлаков, не содержащих свинца, в существующих свинцовоплавильных печах невозможно. В газовой фазе шахтной печи достигается минимально возможное отношение (p_{CO_2}/p_{CO}) по сравнению с их отношением в газовой фазе других печей, но конечное содержание свинца в шлаке редко бывает менее 1%, что считается хорошим результатом.

4.2.2.3. Восстановление свинца из сульфата свинца

Приведенные в предыдущем разделе закономерности восстановления свинца относятся к оксиду свинца, т.е. преимущественно к переработке десульфуризованной пасты. В недесульфуризованной пасте содержится сульфат свинца, в котором те же восстановители (С и СО), в тех же условиях не восстанавливают свинец до металла, а восстанавливают только серу сульфат-иона с валентностью (6+) до серы сульфида с валентностью (2-) по реакции:



Восстановление серы начинается при температуре 550-630°C.

Затем уже без участия углерода происходит взаимодействие составляющих шихты (загруженных и вновь образовавшихся) между собой и кислородом воздуха (если он есть в окружающем газе) с восстановлением свинца по реакциям:



При избытке кислорода возможна реакция:

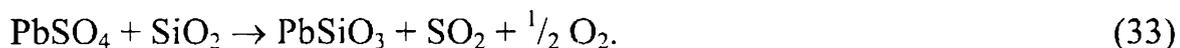


Восстановителем в них является ион S^{2-} , т.е. происходит сульфиднотермическое восстановление свинца из его сульфата или оксида. Эти реакции

достаточно хорошо изучены, на них основан процесс т.н. реакционной или горновой плавки сульфидных свинцовых концентратов [60]. Таким образом, при переработке недесульфурлизованной пасты сначала сульфат свинца восстанавливается до сульфида (29), а потом идут реакции (29-31). Параллельно или с опережением может идти восстановление свинца из оксида углеродом и СО по реакциям (24, 25).

При температуре ниже 800°C реакции (24, 29, 30) – твердофазные, скорость их недостаточно высока и возрастает только при температуре выше точки плавления PbO (886°C). Для эффективного протекания этих реакций необходимо создать такие условия плавки, чтобы реакции (28-30) протекали бы достаточно быстро, а реакции (24, 25) существенно не опережали бы реакцию (30), и только остатки непрореагировавшего PbO восстанавливали бы затем по реакциям (24, 25).

В присутствии веществ, образующих со свинцом соединения, скорость и полнота термического разложения сульфата свинца по реакции (23) увеличивается. Например, в присутствии SiO₂ происходит реакция силикатообразования:



Кинетика основных реакций восстановления свинца из оксидно-сульфатных соединений подробно описана в [61].

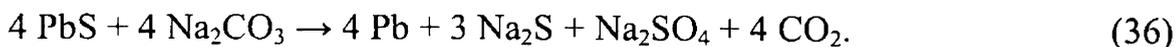
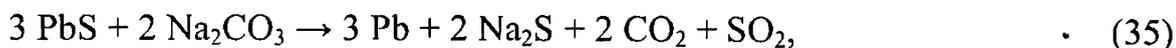
Из приведенных реакций видно, что при получении металлического свинца из сульфата свинца в газовую фазу переходит практически вся сера в виде ее диоксида, что ведет к значительным затратам на очистку газов и перевод диоксида в утилизируемую форму.

Свинец из его сульфата можно получить и без образования SO₂. Для этого сначала по реакции (28) получают сульфид свинца, а потом используют реакции, связывающие серу сульфида с железом или натрием с образованием FeS и Na₂S. Металлическое железо реагирует с сульфидом свинца по реакции контактного восстановительного вытеснения (т.н. цементации):



с образованием железо-свинцового штейна, утилизация которого затруднительна. Реакция (34) становится заметной при температуре около 1000°C, но из-за наступления равновесия полного превращения не происходит даже при 1200°C. Эта реакция являлась основой применявшейся ранее т.н. осадительной плавки.

Серу сульфата свинца или образовавшегося из него сульфида свинца можно связать с натрием, например, из карбоната натрия (кальцинированной соды). Сульфид свинца может реагировать с содой по реакциям:



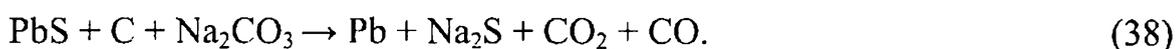
Показано [61], что добавка карбонатов и оксидов некоторых щелочных металлов ускоряет высокотемпературное восстановление оксида свинца твердым и газообразным восстановителем.

Карбонат натрия при температурах плавки ($\sim 1000^\circ\text{C}$) разлагается со значительной скоростью:



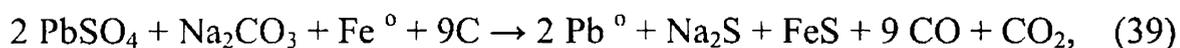
что увеличивает скорость газификации по реакции (27). В результате также увеличивается суммарная скорость восстановления оксида свинца.

В присутствии углерода возможна реакция и без выделения SO_2 :



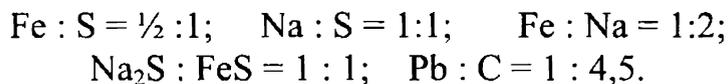
Однако, приведенные реакции не обеспечивают полного и достаточно быстрого восстановления свинца из его сульфида. Поэтому при плавке сульфата свинца с содой также добавляют металлическое железо и получают нерасплаивающийся расплав железо-свинцово-натриевого штейна, остатков соды и продуктов ее разложения – так называемый штейно-шлаковый расплав, утилизация которого еще более проблематична, чем железо-свинцового штейна.

Технология плавки недесульфурлизованной пасты с содой широко используется в мире, особенно при плавке во вращающихся печах. Установлено [63, 64], что основными суммарными реакциями в этой плавке являются:



Из диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{FeS}$ [65-66] следует, что в достаточно широком интервале молярных отношений $\text{Na}_2\text{S}:\text{FeS}$ температура плавления их смеси не превышает 700°C . Оптимальным можно считать их соотношение около 1:1.

Опыт работы по получению свинца из недесульфурлизованной пасты плавкой с содой во вращающихся печах показал [64], что для эффективного извлечения свинца необходимо поддерживать в шихте следующие атомные и молярные отношения:



Содержание свинца в шлако-штейновых расплавах содовой плавки составляет 3-10%. В ряде случаев они подвергаются переработке, например вельцеванием [15].

Образующиеся железо-натриевые штейно-шлаки не экологичны, так как в процессе их хранения они разлагаются на воздухе с образованием опасных для окружающей среды веществ.

Из вышеизложенного следует:

- целесообразно вести разделку отработавших аккумуляторов с последующей отдельной плавкой металлической и оксисульфатной фракций.

- металлическую фракцию целесообразно плавить при температурах 500-550°C (например, в котлах с газовым или электрообогревом).

- переработка недесульфурезованной пасты пирометаллургическими способами приводит либо к выделению SO_2 в газовую фазу и образованию неопасных шлаков, которые можно хранить на свалке, либо к получению шлаков, штейнов или штейно-шлаковых расплавов, рациональная утилизация которых затруднительна, т.к. они увеличивают загрязнение окружающей среды.

Поэтому с экологической точки зрения желательно оксисульфатную пасту перед металлургической переработкой подвергать десульфурезации, хотя это не обеспечивает глубокого удаления серы: конечное содержание ее в пасте остается на уровне 0,5-1%. Таким образом, проблемы выброса серы с газами плавильных переделов полностью не исключаются, и в случае превышения нормативов региональных или федеральных законов по охране окружающей среды требуется дополнительно санитарная очистка отходящих газов.

4.3. Шлаки и штейны вторичного свинцового производства

Основу наиболее распространенных шлаков свинцового производства составляют силикаты железа и кальция. В настоящее время в плавильных агрегатах для переработки вторичного свинцового сырья также используют железо-силикатные шлаки нескольких типов:

- состоящие, в основном, из оксидов железа, кремния и кальция – $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$;

- содержащие также оксид натрия – $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$;

- содержащие оксид свинца – $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO-PbO}$, образующиеся как легкоплавкие промежуточные шлаки на первых стадиях многостадийной плавки;

- содержащие оксид цинка, используемые при переработке других видов вторичного свинцового сырья, например, отходов производства свинца и меди – $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO-ZnO}$.

В зависимости от способа вывода серы (в газ или в штейн) при плавке с силикатным шлаком может образовываться железисто-свинцовый штейн, а при плавке с содой – нерасплаивающийся натриево-железисто-свинцовый штейно-шлаковый расплав, состоящий из $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{PbS}$ и остатков соды при небольшом содержании оксидов кремния и кальция [65, 66].

Свойства железо-силикатных шлаков определяются требованиями применяемой технологии плавки и аппаратуры. Они должны быть легкоплавкими, обладать необходимой жидкотекучестью и электропроводностью (для электротермических процессов), а также обеспечивать возможность накопления таких металлов-примесей, как цинк, сурьма, никель и др. Последнее особенно важно для технологических процессов, предусматривающих пирометаллургическое разделение свинца и примесей на первой стадии плавки (т.е. выделение чернового свинца, минимально загрязненного примесями) и концентрирование металлов-примесей в шлаке для последующего извлечения некоторых из них на второй стадии.

Первоначально выбирая состав железо-силикатного шлака, исходят из классических представлений о соотношении $\text{FeO}:\text{SiO}_2:\text{CaO}$ в шлаке, имеющем наименьшую температуру его плавления при рациональном расходовании флюсующих добавок (состав шлака может быть определен с использованием известной диаграммы изотерм плавления – рис.10 [58]).

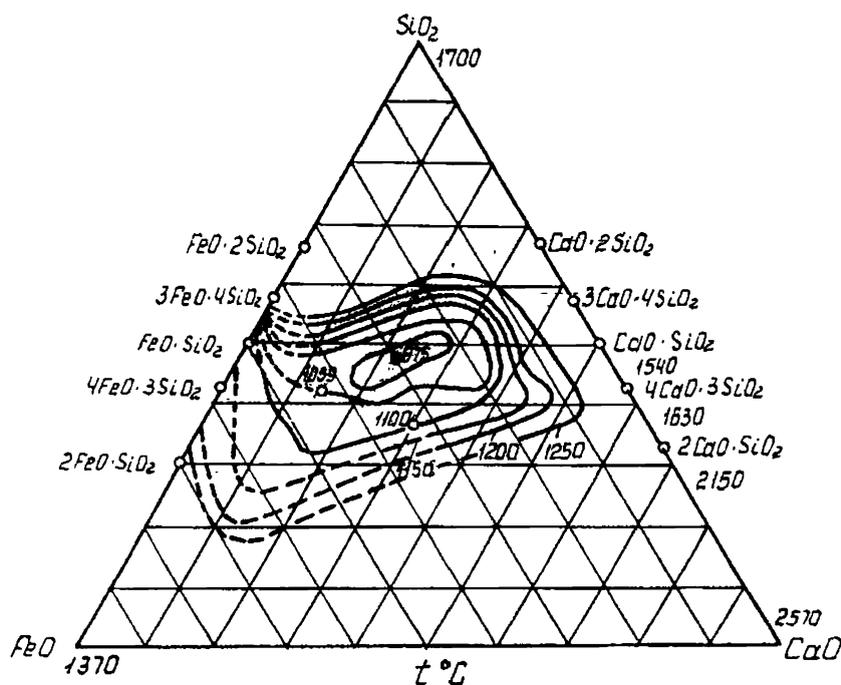


Рис. 10. Диаграмма изотерм плавления силикатов системы $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$

Для ряда тройных соединений были определены минимальные температуры плавления: для $3\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – 1098°C ; для $5\text{FeO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ – 1025°C ; для $\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – 980°C . Известковистые шлаки более жидкотекучи, чем железистые, и поэтому, при необходимости, проводят корректировку их состава добавками CaO или CaCO_3 [58].

Применительно к свинецсодержащим материалам в Гинццветмете в лабораторных условиях было установлено, что увеличение содержания CaO в шихте свинцовой плавки позволяет снизить остаточное содержание свинца в шлаках в 2-2,5 раза.

В промышленных условиях при шахтной плавке вторичного свинцового сырья на заводе «Укрцинк» была подтверждена возможность существенного снижения потерь свинца (на 409 т/год) за счет введения в шлак до 19-21% оксида кальция.

Существенным фактором, влияющим на физико-химические свойства шлаков свинцовой плавки, является содержание в них растворимого оксида свинца и, в первую очередь, силиката свинца. При этом следует иметь в виду, что исходя из сравнительно низкой температуры плавления силикатов и оксида свинца [52, 67], в ряде плавильных процессов стремятся иметь в шлаке 20-30% PbO , а последующее восстановительное обеднение отработавших шлаков до остаточного содержания 0,8-1,2% свинца проводят углеродным восстановителем либо внутри печи перед выпуском, либо в специально создаваемой обеднительной печи (электропечь или барботажный аппарат). Скорость карботермического восстановления свинца из твердых оксидов и силикатов твердым углеродом выше, чем восстановления газообразным оксидом углерода. Эта закономерность сохраняется и для восстановления свинца из силикатных расплавов [68-71]. Поэтому при обеднении шлаков по свинцу даже газообразным оксидом углерода целесообразна подача на расплав (лучше - в расплав) твердого углерода – коксика или углеродсодержащего клинкера вельцпердела цинковых заводов.

При свинцовой плавке сера вторичного сырья (перерабатываемого без предварительной десульфуризации) распределяется между штейном и шлаком. Емкость силикатных шлаков по растворимости сульфидов тяжелых цветных металлов незначительна, и при добавке в шихту металлического железа большая часть серы концентрируется в железисто-свинцовых штейнах. При наличии в шихте избытка меди сверх количества, способного раствориться в металлическом свинце, образуются железисто-свинцово-медные штейны, переработка которых проблематична, т.к. для свинцовоплавильных заводов нежелательно присутствие в этих штейнах меди, а для медеплавильных заводов – свинца.

Переработка более сложного по составу вторичного свинцового сырья, отходов производства меди и цинка сопровождается образованием железосиликатных шлаков, являющихся коллектором цинка и некоторых других примесей, с последующим извлечением из них цинка возгонкой. Накопление цинка в шлаках вызывает необходимость корректировки их состава, обеспе-

чивающей легкоплавкость цинковистых шлаков, например, повышением содержания железа в шлаке, что способствует лучшему растворению ZnO, и уменьшением содержания CaO, который снижает растворимость цинка. Так, для возможности концентрирования цинка в шлаках рекомендуется иметь содержание CaO в них не выше 16%, а при 24% CaO в шлаках оксид цинка уже практически не растворим. Также, чем меньше в шлаках содержание SiO₂, тем легче растворяется в них ZnO [72].

Практика шахтной плавки свинцово-цинкового сырья [58] подтверждает возможность работы на достаточно жидкотекучих шлаках при содержании ZnO в них от 5 до 40%, однако, с увеличением содержания этого оксида увеличивают содержание FeO и пропорционально уменьшают содержание SiO₂ и CaO (табл.20).

Таблица 20

Состав шлаков свинцовой плавки в зависимости от содержания в них оксида цинка

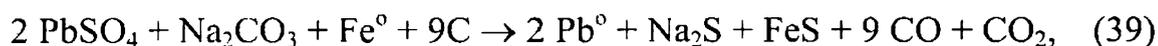
ZnO	Содержание, %								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
FeO	37,8	38,26	38,72	39,18	39,64	40,10	40,57	41,02	41,48
SiO ₂	34,2	30,62	27,05	23,47	19,69	16,31	12,73	9,16	5,58
CaO	18,0	16,13	14,23	12,35	10,48	8,59	6,70	4,82	2,94

В присутствии Al₂O₃ в шлаках допустимое содержание оксида цинка ограничивают. Рекомендуется, исходя из практики свинцовой плавки, чтобы сумма ZnO+Al₂O₃ в шлаках не превышала 20%.

В [72] утверждается, что вязкость цинксодержащих шлаков возрастает при повышении содержания в них SiO₂ с 30,3 до 44,9%. При наличии в шлаках свинцовой плавки около 20% ZnO содержание FeO рекомендуется 39,64%, а при 25% ZnO содержание FeO должно быть 40,1%. В [73] приводятся эмпирические данные для выбора оптимального состава шлака свинцовой плавки: $\Sigma \text{ZnO} + \text{SiO}_2$ в шлаке должна быть $\leq 40\%$, а $\Sigma \text{ZnO} + \text{CaO} \leq 29\%$.

С целью получения легкоплавких шлаков и связывания серы в железистые соединения при восстановительной плавке вторичного свинцового сырья во вращающихся печах на многих предприятиях в шихту добавляют кальцинированную соду (карбонат натрия Na₂CO₃) [5, 61].

Основными суммарными реакциями этой плавки являются:

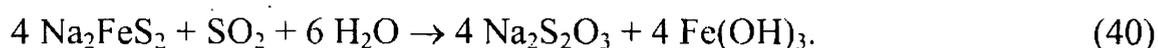


При плавке с содой добавляют металлическое железо и получают не расслаивающийся расплав шлака, железисто-свинцово-натриевого штейна и остатков соды – т.н. штейно-шлаковый расплав, утилизация которого еще более проблематична, чем утилизация медно-свинцово-железистого штейна.

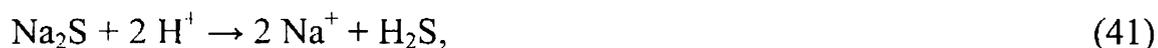
Содержание свинца в штейно-шлаковых расплавах содовой плавки, получаемых при температуре 1100-1150°C, составляет 3-10%. В ряде случаев они подвергаются переработке, например, вельцеванием или шахтной плавкой.

Из изложенного следует, что проблема связывания серы (а также хлора) при плавке с содой может быть решена, но в составе получающихся натрийсодержащих штейно-шлаков имеется значительное количество растворимых соединений, создающих проблемы их захоронения.

Образующиеся штейно-шлаки не экологичны, т.к. в процессе хранения на отвалах они разлагаются на воздухе по реакции:



При воздействии на них кислых дождей возможна реакция:



с выделением в воздух токсичного сероводорода.

Превращение содовых шлаков в более стойкие силикатные, без выделения диоксида серы, может быть успешно реализовано только при низком содержании серы в шихте [74].

Несмотря на указанные недостатки, соду продолжают использовать в практике переработки аккумуляторного лома во вращающихся печах.

В [70] утверждается, что стекловидные натрийсодержащие шлаки, полученные при температуре выше 1150°C, экологически безопасны, т.к. растворенные в них соединения тяжелых металлов не вымываются дождевыми и грунтовыми водами.

Однако, практика электротермической переработки вторичного свинцового сырья на Лениногорском полиметаллическом комбинате (Казахстан) по технологии содовой плавки за длительный период времени показала невозможность получения экологичных шлако-штейновых расплавов, и в настоящее время предприятие работает по бессодовой, бесштейновой электротермической технологии плавки [75, 76] с переводом серы в отходящие газы. Возможность получения безопасных отвальных шлаков, содержащих до 1,7% свинца, при работе по технологии бессодовой, бесштейновой электротермической плавки аккумуляторного лома также подтверждена опытом работы завода «Рязцветмет» (Россия). Экотоксикологическое биотестирование рязанских шлаков, проведенное в НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН, показало возможность отнесения их к отходам IV (низшего) класса опасности [77].

Анализ практики переработки вторичного свинцового сырья свидетельствует о том, что до настоящего времени остается актуальной проблема доизвлечения свинца из шлаков при использовании различных способов плавки. Даже в случае получения, по утверждению авторов публикаций, «экологичных» шлаков свинцовой плавки в шахтных, вращающихся, электротермических печах или в процессе Ausmelt в этих отходах во многих случаях содержится от 1,5 до 5,0% свинца, т.е. значительное количество свинца не извлекается.

Все применяемые процессы доизвлечения свинца из накапливающихся в отвалах шлаков, например, фьюмингование, вельцевание, возгоночно-барботажные процессы, требуют больших затрат, и этот фактор в большинстве случаев препятствует их внедрению.

К сожалению, также не применяется сравнительно дешевый флотационный способ извлечения соединений свинца из шлаков из-за необходимости тонкого их измельчения, что для оплавленных материалов технически проблематично и дорого.

Поэтому целесообразно обратить внимание еще на один вид шлаков – ферриткальциевых саморассыпающихся, которые до настоящего времени в пиromеталлургии свинца применения не нашли.

Исследования, проведенные в Институте металлургии УО АН бывшего СССР и других институтах [78, 79], показали техническую перспективность и экономическую целесообразность использования высокоосновных ферриткальциевых шлаков в плавильных процессах получения тяжелых цветных металлов. Полученные саморассыпающиеся шлаки достаточно подготовлены для последующего доизмельчения и флотационного извлечения ценных компонентов, а хвосты могут быть направлены в черную металлургию или на производство цемента.

В опытно-промышленном масштабе способ плавки с ферриткальциевыми шлаками проверен для никель-кобальтового сырья на Норильском ГМК и для медного сырья на Рязанском ОЭМЗ Гинцветмета [80, 81]. Повышение содержания оксида кальция в шлаке до 20% за счет замены части песчаника в шихте известняком позволило в условиях НГМК повысить извлечение Ni, Co и Cu в штейн и получить легко измельчаемые шлаки. Аналогичные данные получены при переводе кислородно-факельной плавки медных концентратов на высококальциевые шлаки.

По информации [82] плавка в шахтной печи свинцовых концентратов в окислительной среде на ферриткальциевые шлаки состава, %: CaO – 19-20, FeO – 20, Fe₃O₄ – 20, позволяет снизить растворимость свинца в них в несколько раз по сравнению с силикатными шлаками.

Таким образом, перевод свинцовоплавильных печей на ферриткальциевые шлаки может явиться перспективным направлением совершенствования технологии переработки вторичного свинцового сырья и дать возможность реализовать безотходные технологические схемы свинцового производства.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что подбор рационального состава шлака и штейна не только улучшает экономику вторичного свинцового производства, но и дает возможность получения экологически безопасных шлаков, которые могут быть использованы как в стройиндустрии, так и в дорожном строительстве.

4.4. Основные промышленные способы и оборудование для пирометаллургической переработки вторичного свинецсодержащего сырья

По данным ILZSG, для производства свинца из вторичного свинецсодержащего сырья в промышленном масштабе используются пирометаллургические способы его плавки в печах различного типа [83]. Основными видами плавки являются:

- плавка в шахтных печах;
- плавка в стационарных отражательных печах;
- плавка во вращающихся печах;
- плавка в печах Ausmelt;
- плавка в электротермических печах.

На многих предприятиях последовательно используются два или даже три вида плавки (шлаки печей одного типа и некоторые свинецсодержащие отходы перерабатывают совместно в печах другого типа).

4.4.1. Шахтная печь

Исторически сложилось так, что первыми печами для промышленной переработки вторичного свинцового сырья стали широко распространенные шахтные печи, использовавшиеся ранее для переработки сульфидных свинцовых концентратов. Устройство этих печей и особенности переработки в них вторичного сырья цветных металлов описаны в монографиях [54, 84].

Шахтная печь представляет собой вертикальную шахту прямоугольного, овального или круглого сечения. Она состоит из внутреннего горна с сифонами, шахты с фурменной зоной, колошника с загрузочным устройством и шатром, стояка для отвода газов. Схематически шахтная печь представлена на рис. 11.

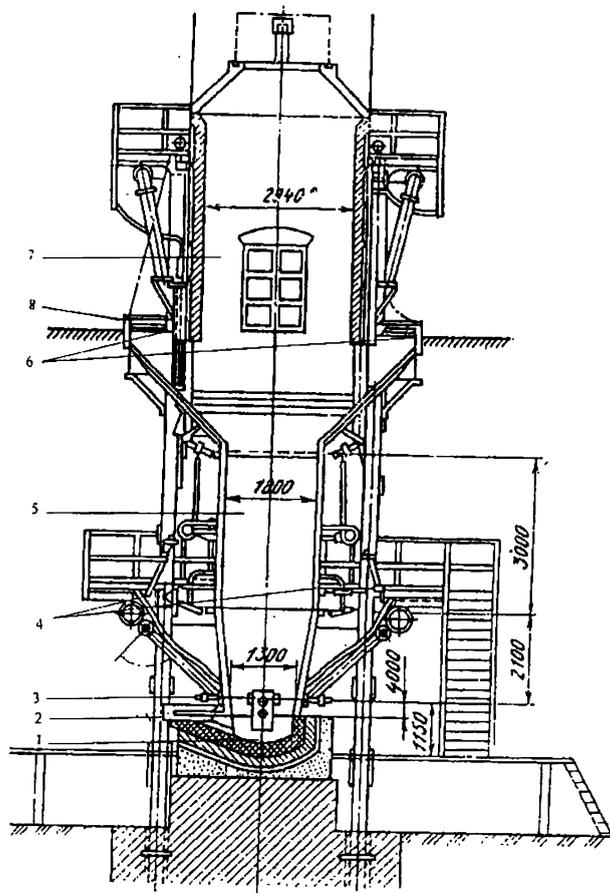


Рис. 11. Шахтная печь для выплавки вторичного свинца:
 1 - внутренний горн; 2 - сифон для непрерывного выпуска свинца;
 3 - фурмы; 4 - кессоны; 5 - шахта печи; 6 - загрузочные окна;
 7 - надколошниковое устройство (отвод газов); 8 - колошник.

Шихта, загружаемая через колошник в верхней части печи, опускается при плавке и медленно движется навстречу просачивающемуся через нее потоку горячих газов, образующихся в нижней части печи в области фурм (т.н. называемом «фокусе» печи) и содержащих CO . Противоточное движение шихты и газа позволяет наиболее рационально использовать тепло отходящих газов для нагрева шихты. Шихта нагревается до температуры восстановления свинца, и CO начинает восстанавливать его до металла еще в твердой фазе. Нижняя часть шихты расплавляется, она медленно опускается, и окончательное восстановление свинца из самых трудновосстановимых соединений происходит в раскаленном слое кокса при температуре $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$. Металлический свинец и шлак выпускают через сифоны или летки.

Поднимающийся прореагировавший газ удаляет влагу из шихты и на выходе из печи имеет температуру $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

При плавке шихты в шахтной печи используют оксидные кальций-железо-кремниевые шлаки. При переработке неразделанного лома аккумуляторных батарей или недесульфурлизованной пасты в шихту вводят металлическое железо, которое связывает серу в железистый сульфидный штейн, с содержанием свинца $5\text{--}8\%$. Штейн вместе со шлаком сливают для отстаива-

ния в обогреваемый горн или в ковши. Отстоявшиеся в горне продукты разливают через летки, а ковши после остывания переворачивают и отбивают штейновый слой от шлака. Дальнейшее обеднение штейна по свинцу не эффективно, а сбыт его затруднен.

Во вторичной металлургии свинца шахтные печи длительное время использовали как единственный агрегат для восстановительной плавки шихты, в последние десятилетия их используют как вспомогательную печь, например, для переработки шлаков отражательной печи [12].

С точки зрения эффективности использования тепла и восстановительной способности шахтная печь не имеет себе равных при переработке свинцового сырья, но имеет существенные недостатки. Основными из них являются:

1. Необходимость укрупнения значительных количеств мелкого сырья и загрузки в печь крупнокускового материала для создания газопроницаемой шихты, для чего обычно применяют агломерацию или гранулирование этого сырья.

2. Большой объем дутья и высокий расход дорогого металлургического кокса, т.к. кокс расходуется не только как восстановитель, но и как источник тепла (топливо) для расплавления шихты.

3. Единственным металлическим продуктом печи является сурьмянистый сплав, рафинирование которого требует существенных затрат.

4. Отходящие из колошника печи газы с температурой до 300°C кроме пыли, оксидов углерода и азота содержат смолистые, горючие, канцерогенные вещества, и их необходимо снова нагревать до температуры 850-950°C, для того, чтобы окислить горючие вещества в камере дожигания. Это увеличивает объем отходящих газов за счет сжигания природного газа в смеси с воздухом или кислородом. Затем перед подачей на очистку от пыли в рукавных фильтрах газы необходимо снова охлаждать. В итоге эксплуатационные затраты на очистку газов становятся значительными.

5. Общая стоимость установки для очистки отходящих газов почти в два раза превышает стоимость основного металлургического оборудования.

6. Трудность очистки большого объема газов до санитарных норм и высокие затраты на ее проведение.

7. Трудность утилизации шлаков и, особенно, штейна.

Эти недостатки привели к тому, что крупные шахтные печи постепенно заменяют другими печами, а небольшие печи используют в качестве вспомогательных, уменьшая этим общий объем очищаемых газов.

4.4.2. Отражательная печь

Отражательная печь также является одним из самых долгоживущих агрегатов для выплавки цветных металлов, особенно, меди. Особенно широко во вторичной металлургии свинца она используется в США [12]. Печь имеет прямоугольную форму и вытянута в горизонтальном направлении (см. рис.12). За рубежом такую печь называют стационарной отражательной печью в отличие от вращающейся печи.

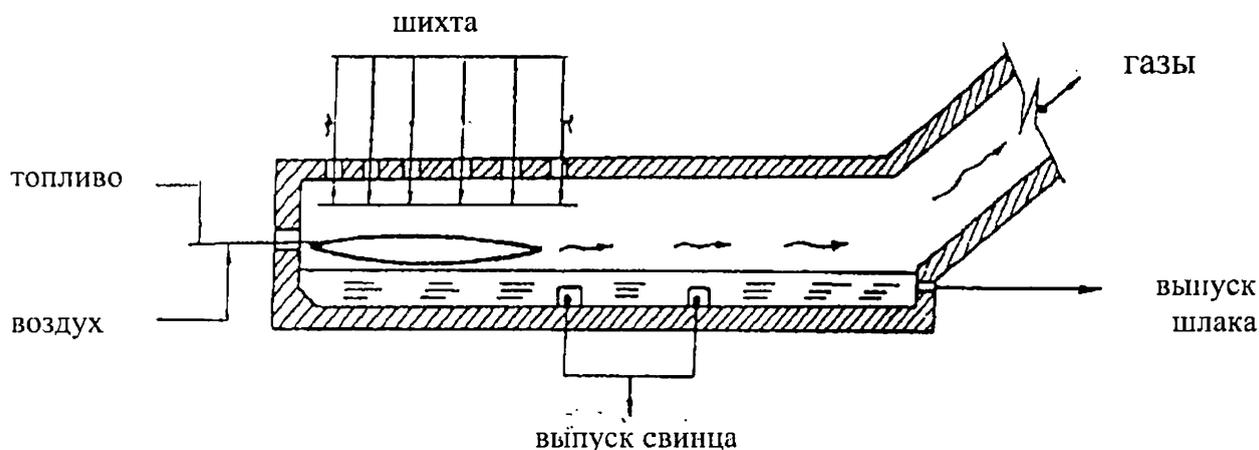


Рис. 12. Схема отражательной печи

В отражательной печи нагрев и расплавление шихты осуществляют за счет тепла, выделяющегося при сжигании топлива в газовом пространстве над ванной печи. Топливом является мазут, природный газ или их смесь, восстановителем – кокс. Топливная горелка расположена в торце печи. Тепло факела излучением передается шихте, расплаву, стенам и своду печи. Часть его отражается от стен и свода и также передается расплаву. Таким образом, в этой печи происходит прямой и косвенный (радиационный) нагрев шихты и расплава.

Основной реакцией восстановления свинца является реакция карбо-термического восстановления его коксом. Образующийся по реакции Будуара (27) оксид углерода практически не успевает прореагировать с соединениями свинца, т.к. быстро выводится из сферы реакции с газами факела, т.е. реакция газификации углерода в данном случае, в основном, увеличивает расход кокса.

Расплав в печи практически не перемешивается и имеет перепад температур по высоте в 300-500°C, из-за чего происходит неполное восстановление свинца из шлака, образуются трудноотделимые от свинца продукты (например, т.н. спрудина), которые сливаются из печи вместе с ним, отделяются от металла вне печи и снова возвращаются с шихтой на плавку. Поэтому для глубокого восстановления свинца из шлака от переработки вторичного свинцового сырья отражательные печи практически не используют.

Наиболее широко отражательные печи используют на крупных заводах США при двухстадийной переработке продуктов разделки батарей. На I стадии десульфуризованную пасту, металлическую фракцию и оборотную пыль загружают в печь совместно [85, 86]. Количество восстановителя добавляют так, чтобы не происходило полного восстановления свинца. При этом из полученного металла в шлак переходят и накапливаются в нем такие примеси, как олово, мышьяк и сурьма, а вся медь остается в черновом металле. Шлак не сливают до тех пор, пока содержание сурьмы в нем не превысит 20% при содержании свинца не менее 30%.

Черновой металл и шлак затем сливают, свинец направляют на обезжелезивание и окончательное рафинирование, а шлак направляют на II стадию для переработки в шатхной печи или электропечи с получением отвального шлака и сурьмянистого свинца, который затем используют в качестве лигатуры при получении сурьмянистых сплавов для решеток новых аккумуляторов.

Для предприятий малой мощности (менее 3 000 т свинца в год) институтом «Гинцветмет» предложено использовать небольшую отражательную печь (площадью менее 8 м²) для бесфлюсовой плавки пасты или продукта ее десульфуризации (рис.13). Сера переходит в газы, содержащие SO₂, и их очищают в системе мокрой очистки с применением извести. Технология внедрена и более подробно описана в разделе 5.2.2.1.

Еще одним из вариантов применения небольшой отражательной печи является использование ее для рафинирования черного свинца от олова, мышьяка и сурьмы (см. раздел 6.3.1).

Основными недостатками отражательной печи при переработке вторичного свинцового сырья являются:

1. Невозможность получения бедных по свинцу (отвальных) шлаков.
2. Необходимость использования второй печи для обеднения шлака.
3. Совместная переработка пасты и металлической фракции приводит к загрязнению всего свинца медью и повышенным затратам на получение свинцово-сурьмянистой лигатуры (сначала окисление, а затем высокотемпературное восстановление примесей).
4. Недостаточный прогрев расплава по вертикали, приводящий к замедлению скорости реакций восстановления, образованию трудно отделяемых от свинца продуктов, снижению прямого извлечения свинца в металл, увеличению количества оборотных материалов и более высоким затратам.
5. Большой объем дутья и те же проблемы с очисткой отходящих газов, что и для шахтных печей.

Зарубежные специалисты считают, что использование существующей технологии и отражательных печей даже в варианте, применяемом в США, в настоящее время допустимо, но строительство новых заводов с использованием этой технологии нецелесообразно [5].

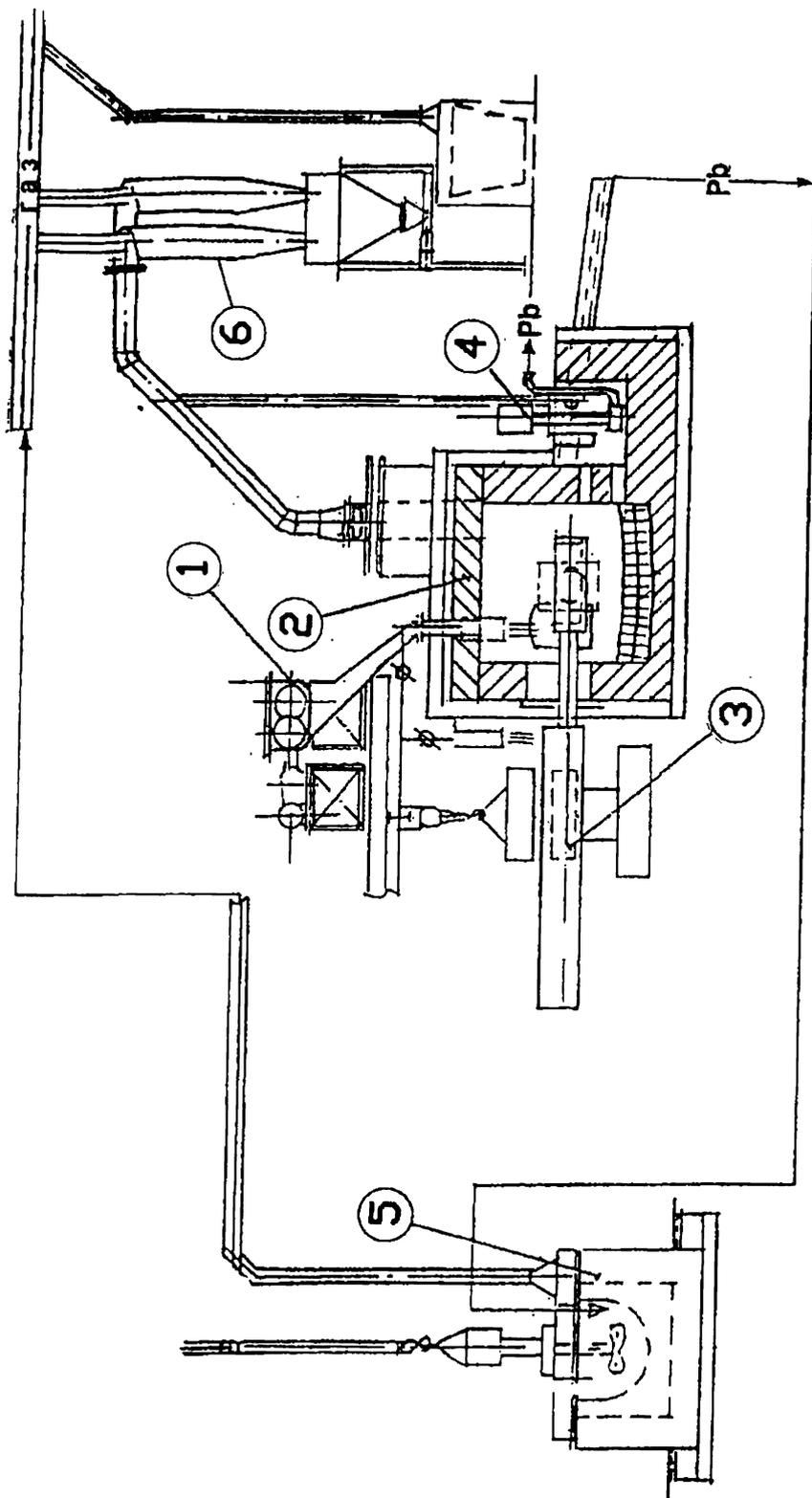


Рис. 13. Отражательная печь с сифонным выпуском свинца:

- 1 - питатель; 2 - печь; 3 - мультяный загрузчик; 4 - насос для перекачки свинца;
- 5 - рафинировочный котел; 6 - циклоны.

4.4.3. Вращающиеся печи

Вращающаяся печь имеет трубчатую форму различной длины и диаметра и по сути происходящих в ней процессов фактически является вариантом отражательной печи, медленно поворачивающейся вокруг своей центральной оси. Так же, как в стационарной отражательной печи, обогрев ее производится сжиганием жидкого и газообразного топлива внутри печи. Горелка установлена в торце печи, факел направлен вдоль ее оси и также нагревает и расплав и стенки печи.

Используются полноповоротные трубчатые печи разной длины и конструкции: длинные [87], короткие и коротко-барабанные [63, 88-93] печи, а также печи с неполным оборотом, но с возвратно-поворотным механизмом [94]. Схема наиболее распространенной короткой печи представлена на рис.14.

В отличие от стационарной печи, для нагрева расплава используется не только радиационное тепло, но и физическое тепло стенок печи, нагреваемых факелом при ее вращении. Свинец и расплавленный шлак всегда находятся в нижней части трубы по ее длине. Нагретая стенка погружается в расплав и отдает ему часть своего тепла, а выходящая из него остывшая стенка вновь нагревается факелом. Происходит постоянный подогрев расплава изнутри и его перемешивание, необходимая температура поддерживается практически во всем объеме шлака, процессы идут с большей скоростью и меньшим расходом топлива, а использование кислорода в дутье позволяет сократить объем отходящих газов (а, следовательно, и затраты на их очистку) и потери с ними тепла в несколько раз.

Конструкция некоторых печей предусматривает выход отходящих газов через отверстие в торцевой стенке, противоположной той, в которую вводится горелка. В других печах выходное отверстие находится в той же стенке, что и горелка, т.е. газ отражается от противоположной торцевой стенки и делает в печи петлю, что увеличивает время пребывания его в печи и теплоотдачу.

В отличие от полноповоротной печи, поворачивающейся на 360° , низ печи с неполным оборотом медленно поворачивается вокруг продольной оси в одну сторону на $65-70^\circ$, затем под действием возвратно-поворотного механизма - в другую сторону, проходит через нижнюю точку и далее поворачивается в ту же сторону еще на $65-70^\circ$, затем снова поворачивается в обратную сторону и т.д. Фактически это промежуточный вариант между стационарной отражательной печью и полноповоротной вращающейся печью. При этом верхняя часть стенки не опускается в расплав и не отдает ему физического тепла.

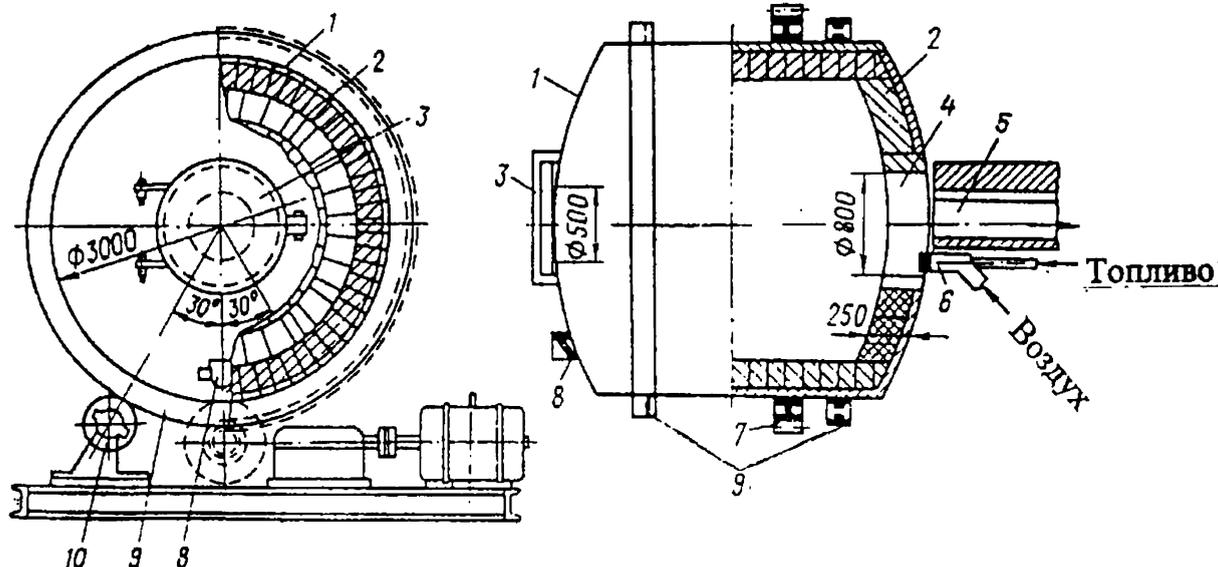


Рис.14. Короткобарабанная печь:

1 - стальной корпус; 2 - высокоглиноземистый кирпич; 3 - крышка загрузочного окна; 4 - топочное окно; 5 - боров для отвода печных газов; 6 - форсунка для подачи топлива и воздуха; 7 - венцовая шестерня; 8 - отверстие для выпуска продуктов плавки; 9 - бапдаж; 10 - опорный ролик.

Восстановление свинца коксом проводят при температуре 1100-1150°C. При плавке продукта десульфуризации пасты используют оксидно-силикатные шлаки фаялитового типа, но для переработки недесульфуризованной пасты чаще используют кальцинированную соду и железную или чугунную стружку (иногда – мелкий лом) с получением вместо шлака нераслаивающегося штейно-шлакового расплава, содержащего преимущественно сульфиды натрия и железа. Основная часть серы и небольшая часть свинца также переходят в этот расплав.

Дальнейшее промышленное использование штейно-шлакового расплава затруднено из-за его химической нестойкости. Для хранения его требуются специальные полигоны и, соответственно, дополнительные затраты, т.к. он частично растворим в воде и при обычном хранении может выделять вредные вещества в окружающую среду.

Исследования, проведенные в различных странах, показали, что остекловывание или добавка цемента к штейно-шлаковому расплаву уменьшают вредное воздействие его на окружающую среду, но дополнительные затраты на это существенно снижают эффективность производства свинца из батарей [74].

Вращающиеся печи оказались очень удобными в работе и применяются во многих странах мира, как в качестве единственной печи для выплавки свинца в одну стадию [88], так и в качестве вспомогательной печи, используемой для обеднения шлака первой стадии, например, шлака печи Ausmelt (Isasmelt) [44].

Основными недостатками технологии переработки свинецсодержащих материалов из батарей во вращающихся печах являются:

1. Периодичность работы, потеря времени при сливе продуктов плавки, при загрузке и нагреве шихты.

2. Невозможность механизации и автоматизации или сифонного выпуска расплавов, что ухудшает состояние рабочей зоны во время шпурового выпуска продуктов плавки.

3. Необходимость принятия специальных мер (например, полного укрытия печи вентилируемым кожухом и др.) во избежание повышения запыленности и загазованности на рабочих местах и при проведении загрузочно-разгрузочных работ.

4. Получение натриевого штейно-шлакового расплава с содержанием свинца до 3-5%, опасного для окружающей среды при хранении.

Несмотря на эти недостатки, технология плавки свинецсодержащих фракций батарей во вращающихся печах и сами печи успешно используют и продолжают совершенствоваться, особенно, в Европе. В настоящее время установленная мощность заводов, использующих вращающиеся печи, составляет более 60% установленной мощности заводов мира, производящих свинец и его сплавы из отработавших батарей.

4.4.4. Печи Ausmelt

В 80-х гг. в Австралии была разработана новая технология переработки свинецсодержащих материалов, отличающаяся от традиционных способов. Основой этой технологии является использование вертикальной цилиндрической футерованной печи с длинной фурмой специальной конструкции, которая вводится сверху через свод печи и после разогрева печи погружается непосредственно в расплав [95-97].

На разных этапах разработки и освоения печи и технологии плавки их называли Isasmelt, Sirosmelt и затем Ausmelt. В настоящее время все права на изготовление оборудования и распространение технологии переработки свинецсодержащего сырья (как рудного, так и вторичного) имеет австралийская компания Ausmelt Ltd. (Осмелт лимитэд). Поэтому далее по тексту и печь и технология называются Ausmelt независимо от того, как она называлась ранее в первоисточниках.

Принципиальная схема промышленных печей Ausmelt показана на рис.15.

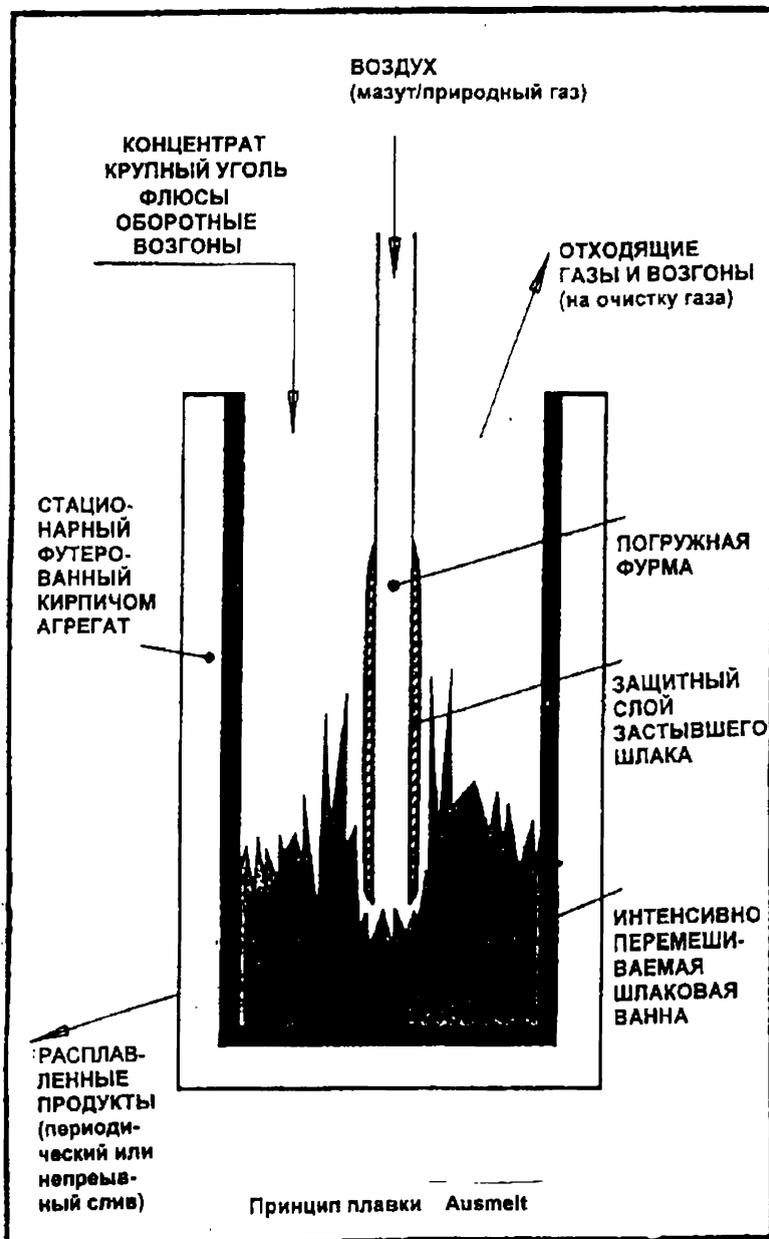


Рис. 15. Схема печи Ausmelt

- Основными особенностями конструкции и работы печи являются:
- погружная фурма особой конструкции (патент Ausmelt);
 - цилиндрический корпус печи, футерованный изнутри огнеупором и охлаждаемый снаружи орошением;
 - ввод жидкого или газообразного топлива и воздуха (O_2) через фурму непосредственно в расплавленную ванну, т.е. прямой ее нагрев;
 - загрузка перерабатываемого пылевидного или окомкованного материала, угля или кокса в ванну через люк в своде печи;
 - бурное перемешивание ванны горящими газами из фурмы с всплесками шлака;
 - дожигание летучих горючих компонентов над ванной в газовом пространстве печи с передачей части тепла от их сжигания шлаку;
 - слив металла и шлака через сифон или летки.

Особенностью конструкции погружной фурмы является установка внутри нее неподвижного спиралевидного вкладыша (типа шнека), который прижимает вдуваемые топливо и воздух к стенкам фурмы. При этом топливно-воздушная смесь нагревается внутри фурмы до высокой температуры, что позволяет уменьшить расход топлива и воздуха, а стенки фурмы непрерывно охлаждаются и снаружи на них образуется слой твердого шлака, защищающий фурму от коррозии и повреждения.

Переработку вторичных свинцовых материалов по технологии Ausmelt проводят в две стадии: сначала расплавление шихты, а затем восстановительное обеднение шлака. Каждая стадия состоит из ряда окислительных и восстановительных реакций, в которых сульфид, сульфат и оксид свинца восстанавливаются до металлического свинца. Основные реакции на обеих стадиях:

На I стадии кроме реакции окисления сульфида:



и расплавления идут реакции (23), (24), (29) и (30).

На II стадии обеднение шлака идет преимущественно за счет восстановления оксида свинца углеродом по реакции (24).

На обеих стадиях в верхнее пространство печи через трубу колпака, присоединенного к фурме Ausmelt, вводится воздух для дожигания паров свинца, его сульфида и любого горючего продукта неполного сгорания угля и углеводородов: оксида углерода, водорода и летучих веществ. До 40% тепла, выделяющегося при этих реакциях, снова извлекается в ванну плещущимся шлаком, что способствует уменьшению расхода топлива в процессе.

Флюсы и восстановитель (уголь) загружают в печь на стадию расплавления вторичных свинцовых материалов при температуре 1000-1100°C. В зависимости от содержания сульфида, сульфата и металлического свинца в шихте печь работает в восстановительных, нейтральных или окислительных условиях за счет регулирования соотношения шихты и восстановителя и/или топлива и сжигающего кислорода.

Получаются черновой свинец, возгоны и высокосвинцовистый шлак. На установке с двумя печами черновой свинец и шлак выводятся непрерывно. Шлак направляется во вторую печь для обеднения. На установке с одной печью после заполнения печи загрузка шихты прекращается и начинается стадия восстановления шлака. Черновой свинец может выводиться непрерывно в течение плавки или периодически в зависимости от устройства системы переработки черного свинца.

Содержание свинца в шлаке I стадии определяется качеством расплавляемых материалов и при плавке материалов отработавших батарей составляет обычно от 40 до 50%.

Для снижения кислородного потенциала на стадии обеднения шлака в ванну загружают восстановитель (уголь). Оксид свинца в шлаке восстанавливается с получением черного металла, свинецсодержащих возгонов и обедненного шлака, содержащего не более 3% свинца. Для поддержания шлака в жидком состоянии температура печи на этой стадии доводится до 1250°C, так как содержание свинца в шлаке уменьшается. После выпуска черного свинца для дальнейшего снижения содержания свинца в шлаке до 1% и менее может быть выполнена еще одна короткая стадия восстановительного обеднения. В случае установки с двумя печами включение этой второй дополнительной стадии обеднения требует, чтобы шлак из печи расплавления шихты передавали в печь обеднения шлака периодически.

Технологии Ausmelt позволяет создавать варианты технологических схем в зависимости от типа вторичного сырья, стадий предварительной его подготовки и желаемого содержания свинца в конечном шлаке, перерабатывать целые батареи после слива электролита, в том числе с пластиковыми корпусами, смесь исходной и десульфурлизованной пасты с решетками.

В случае переработки целых батарей после слива электролита на стадии расплавления шихты обычно получают черновой мягкий свинец (около 0,1% Sb), а на стадии обеднения шлака – сурьмянистый свинец (около 20% Sb). Пластики корпусов батарей и сепараторы при соприкосновении с ванной разлагаются, и полученные газообразные углеводороды и СО дожигают в пространстве над ванной. Высокая температура отходящих газов (>1300°C) в верхней части печи и подача туда кислорода гарантируют полное разрушение любой хлорсодержащей органики. Быстрое охлаждение этих газов на выходе из печи предотвращает образование диоксинов и фуранов.

Газы обеих стадий охлаждают и очищают с использованием традиционного оборудования для очистки технологических газов. Газы со стадии расплавления перерабатываются на сернокислотной установке или очищаются от диоксида серы в скруббере. Уловленная пыль содержит хлор от разложения ПВХ сепараторов. Перед возвратом пыли на стадию расплавления и для предотвращения накопления в ней хлора необходимо обработать ее раствором дехлорирующего реагента, например, карбоната натрия.

Предварительная разделка батарей повышает эффективность работы печей за счет того, что:

- а) повышается производительность печи;
- б) уменьшается выход шлака и расход воздуха на дожигание горючих веществ;
- в) уменьшаются объем отходящих газов и затраты на их очистку;
- г) исключается необходимость обесхлоривания пыли.

В случае десульфуризации пасты и последующей загрузки смеси десульфуризованной пасты и решеток в печь Ausmelt исключается необходимость сернокислотной установки. Вопрос удаления или связывания основного количества серы до или на стадии расплавления решается конкретно для каждого предприятия.

Повышенная гибкость технологии системы Ausmelt исходит из возможности перерабатывать различные типы сырья, работать при различном, но точно регулируемом кислородном потенциале, извлекать часть тепла реакций дожига горючих компонентов (СО, органики) в шлаковую ванну. Система эффективно выводит летучие частицы в возгоны, ценные нелетучие частицы - в металл, малоценные частицы - в химически стойкий отвальный шлак.

Повышенные экологические показатели получаются, в основном, за счет полного укрытия печи, работающей под отрицательным давлением, и герметизации всех отверстий специально сконструированными устройствами. Внутрипечное дожигание технологических газов от переработки вторичных свинцовых материалов при температуре выше 1300°C и последующее быстрое охлаждение позволяют иметь содержание диоксинов и фуранов заметно ниже установленного законом уровня (<0,1 нг/м³). Эти уникальные особенности обеспечивают полное соответствие требованиям, предъявляемым к производству вторичного свинца.

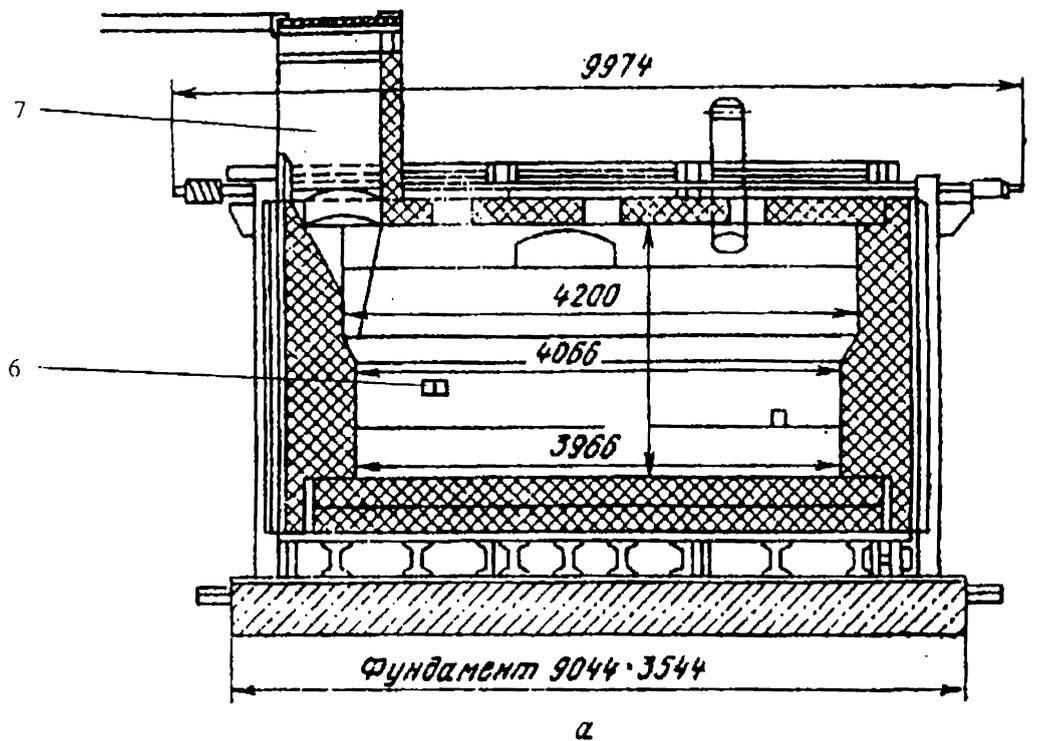
Основными недостатками печей Ausmelt являются:

- 1) получение богатых и бедных по свинцу шлаков в одном агрегате ускоряет износ футеровки;
- 2) непродолжительный (предположительно) срок работы погружной фурмы (выгорание в нижней части).

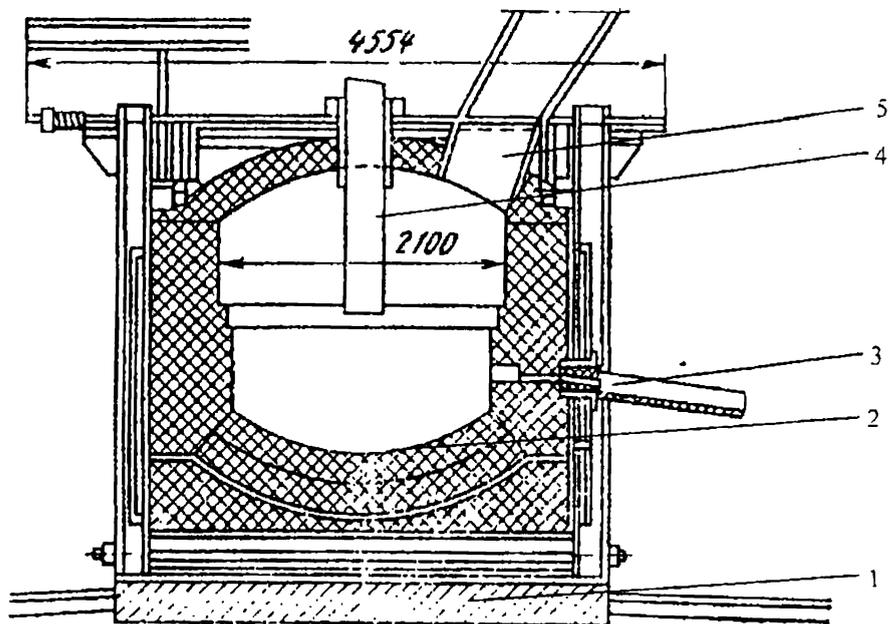
Для переработки вторичного свинцового сырья технология Ausmelt используется еще на очень малом количестве заводов, но можно ожидать, что она будет совершенствоваться и далее станет одной из самых эффективных и перспективных технологий во вторичной металлургии свинца.

4.4 5. Электроплавка

Процесс электроплавки отличается от других пирометаллургических процессов способом нагрева шлака и загружаемой в него шихты. В производстве вторичного свинца применяют руднотермические электрические печи, в которых тепло выделяется непосредственно в слое жидкого шлака с высоким удельным сопротивлением при прохождении через него электрического тока, а также при микродуговом разряде в газовой фазе у поверхности электрода [61]. Электрический ток подводят через графитовые электроды, погруженные в слой жидкого шлака. Схема руднотермической электропечи приведена на рис.16.



а



б

Рис. 16. Руднотермическая трехэлектродная электропечь для выплавки вторичного свинца:

- 1 - фундамент (бетон); 2 - подина печи; 3 - свищовая летка; 4 - электрод.
5 - загрузочное отверстие; 6 - шлаковая летка; 7 - газоход.

Предварительно высушенную шихту загружают через отверстия в своде печи в межэлектродное пространство. В зависимости от состава сырья и условий проведения плавки расплав может состоять либо из двух слоев: шлака и черного свинца (или сплава), либо из трех слоев: шлака, штейна и черного свинца. Перегретый около электродов жидкий шлак отдает часть тепла шихте, плотность его увеличивается, он опускается вниз, нагревается около электродов, плотность и вязкость его уменьшаются, и он снова всплывает к поверхности, где опять отдает тепло шихте и т.д. Возникают мощные конвективные потоки, которые интенсивно перемешивают шлак, нагревают его и способствуют более быстрому и глубокому протеканию реакций.

Коэффициент полезного использования тепла в электропечи составляет около 70%, что значительно превышает этот показатель у отражательной печи. Поддержание необходимых условий плавки в печи осуществляют регулированием напряжения и глубины погружения электродов в шлак, которое можно проводить вручную, автоматически или по заданной программе.

Прямой нагрев шлака позволяет исключить использование дополнительного топлива и воздушного дутья для его сжигания, и, следовательно, сократить объем отходящих газов и потери тепла с ними в несколько раз. Газы выделяются в печи, в основном, за счет реакций восстановления оксидов и сульфатов, взаимодействия сульфидов с оксидами и сульфатами, а также за счет обгорания электродов. Основными опасными компонентами в выделяющихся газах являются CO, SO₂, летучие продукты разложения органики. Отходящие газы направляют на окисление в камеру дожигания, затем охлаждают, очищают от пыли в рукавных фильтрах и от диоксида серы в системе мокрой очистки газов.

При переработке продукта десульфуризации пасты содержание диоксида серы в газах незначительно, и очистка их упрощается.

Электропечь используют как единственный агрегат, обеспечивающий глубокое извлечение свинца из шихты [75], или как вспомогательную печь для обеднения шлаков, например, от плавки сырья в отражательной печи [98].

Основными недостатками электропечи являются:

1. Высокий расход дорогостоящей электроэнергии и значительная зависимость экономических показателей производства от ее стоимости. Расчеты показывают, что применение электроплавки на заводах малой производительности неэффективно, и только при производительности завода более 15 000 т свинца и его сплавов в год технология становится эффективной.

2. Периодическое появление настывшей корки на стенках печи, что приводит к необходимости повышения температуры расплава, т.е. к увеличению непроизводительного расхода электроэнергии, электродов, огнеупоров.

Несмотря на малое количество промышленных электропечей, работающих на вторичном свинцовом сырье, и недостаток опыта работы на них, можно сделать заключение, что дальнейшее совершенствование технологии

и самих печей позволит создать наиболее эффективную и наименее опасную для окружающей среды технологию.

Приведенный обзор способов плавки вторичного свинцового сырья и основного оборудования для ее проведения свидетельствует о том, что уже имеются значительные исследовательские и промышленно освоенные достижения в решении различных экологических проблем переработки вторичного свинцового сырья, и что возможно дальнейшее совершенствование технологии и оборудования для создания безотходной технологии, безопасной для окружающей среды.

5. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ

Существующие технологические схемы переработки вторичного свинцового сырья включают способы и оборудование, описанные в разделе 4.4. Наиболее простые технологические схемы используются для переработки отходов металлического свинца: иногда они включают только переплавку отходов и разливку чернового свинца и проводятся чаще всего в нестандартизированном оборудовании.

5.1. Технология переработки отходов металлического свинца

Из-за относительно небольшого количества отходов металлического свинца их периодически перерабатывают в тех же печах, что и остальные виды вторичного свинцового сырья, либо отдельно в котлах различного типа. Малозагрязненные и малоокисленные отходы обычно просто переплавляют в котлах с внешним обогревом при температуре ниже 500°C и разливают в чушки. При необходимости полученный металл перед разливкой рафинируют или корректируют состав сплава. Небольшое количество образующихся при переплавке оксидно-металлических съемов (изгари) снимают, накапливают и направляют на восстановительную плавку, либо продают другим предприятиям, производящим металлический свинец.

Более сложной является переработка металлической фракции, образующейся при разделке батарей. Из-за высокой степени коррозии и сильно развитой окисленной поверхности решеток простая переплавка их (без добавки восстановителя) при любой температуре дает выход сплава не более двух третей от металлической фракции. В редких случаях, когда решетки недостаточно глубоко прокорродировали и на них осталось небольшое количество диоксида свинца, выход сплава из металлической фракции составляет 30% от свинца, содержащегося в батареях, а при переработке сильно изношенных батарей, собираемых в России, выход сплава часто не достигает и 25%.

Остальной свинец и значительная часть примесей переходит из металлической фракции в изгарь, которую затем перерабатывают совместно с оксидно-сульфатной фракцией и загрязняют получаемый черновой свинец примесями из изгари.

Результаты исследований [57] однозначно свидетельствуют о том, что значительная часть оксида свинца образуется именно во время переплавки решеток в атмосфере воздуха. Защита решеток от воздействия кислорода воздуха, например, расплавом щелочи, почти в 1,5 раза повышает выход сплава при температуре, не превышающей 550°C. Полученный сплав не требует существенной корректировки состава. Отработанную щелочь можно использовать для рафинирования черного свинца или десульфуризации пасты.

Особенностью батарей высокой емкости является то, что для повышения электропроводности в их выводные контакты вставляют небольшие латунные прутки, а в соединительные переключки – медные пластинки. В процессе эксплуатации батарей поврежденные переключки иногда заменяют многожильным медным проводом. При разделке батарей эти медьсодержащие детали остаются в металлической фракции и поступают на плавку. Если эту фракцию плавить при температуре выше 850°C (как это часто и делают), основная часть меди растворяется в сплаве и его необходимо далее рафинировать от меди с образованием значительного количества медистых съёмов и оборотных свинецсодержащих материалов, что ведет к увеличению затрат на переработку металлической фракции.

Если металлическую фракцию переплавлять в котле при температуре не выше 550°C, медьсодержащие детали и провода (а также различные болты, гайки, хомутики и пр.) не растворяются в расплаве, а плавают на его поверхности, и их можно легко удалить ложкой с перфорированным дном и использовать в качестве вторичного медного сырья.

Изложенное выше еще раз свидетельствует о целесообразности отдельной переплавки металлической фракции от разделки отработавших батарей при температуре не более 550°C.

5.2. Технологические схемы переработки отработавших батарей

Технологические схемы переработки более сложного вторичного сырья (например, отработавших батарей) включают не только процессы плавки и плавильные агрегаты, описанные в разделе 4.4, но и другие (вспомогательные) переделы (например, подготовку сырья к плавке, обеднение шлаков плавки, очистку газов и стоков от примесей и т.д.) и другое оборудование. Для самой плавки в схемах часто используют не один плавильный агрегат, а последовательно два или даже три различных агрегата и процесса.

Свинецсодержащие фракции от разделки батарей перерабатывают отдельно или совместно. При отдельной переработке металлической и оксид-

но-сульфатной фракций основная часть легирующих примесей остается в свинцово-сурьмянистом сплаве, который сразу или после небольшой корректировки состава может быть использован для литья новых решеток для новых батарей. Исходную пасту получают из чистого свинца. Поэтому отработавшая паста содержит небольшое количество примесей, которые переходят в нее из-за коррозионного разрушения решеток и попадания мелких частиц решеток при разделке батарей. Поэтому больших затрат на рафинирование полученного из пасты черного свинца не требуется.

При совместной одностадийной переработке свинецсодержащих фракций весь получаемый металл загрязнен примесями (плавка в шахтных, вращающихся и других печах), и необходимы существенные затраты как на рафинирование его до мягкого свинца и переработку съемов рафинирования, так и на получение сплава для литья решеток.

При совместной двух- или трехстадийной переработке свинецсодержащих фракций (например, отражательная плавка с последующей плавкой шлака в шахтной или электропечах) примеси разделяются: на первой стадии в металл переходит основное количество меди и небольшое количество олова, мышьяка и сурьмы, а на второй стадии – небольшое количество меди и основное количество остальных примесей. Получение мягкого свинца или сплава для решеток из металла любой стадии требует дополнительных затрат, введения в сплав легирующих элементов, переработки повышенного количества оборотных съемов.

Выбор технологии отдельной или совместной переработки свинецсодержащих фракций зависит от экономических условий конкретного предприятия, наличия оборудования, а иногда просто от сложившихся традиций.

Состояние технологии переработки отработавших аккумуляторных батарей в Европе рассмотрено в обзорах [20-22], в США – в обзорах [12, 23, 63]. Большинство из них акцентируют внимание на технических и экономических аспектах переработки и относительно немногие рассматривают экологические аспекты [99].

В обзоре [5] проанализирован опыт пирометаллургической переработки вторичного свинцового сырья в Европе и США, систематизированы и в виде семи обобщенных схем представлены наиболее распространенные технологии переработки этого сырья. Технологии отличаются, в основном, подготовкой сырья к переработке и процессами плавки:

- плавка неразделанных батарей в шахтной печи (схема 1);
- двухстадийная совместная плавка решеток и недесульфуризованной пасты в отражательной печи с плавкой шлака в шахтной печи (схема 2);
- отдельная плавка решеток и недесульфуризованной пасты во вращающихся печах (схема 3);
- совместная плавка решеток и недесульфуризованной пасты в печи Ausmelt (Sirosmelt) (схема 4);

- раздельная плавка решеток и десульфуризованной пасты во вращающихся печах (схема 5);

- двухстадийная совместная плавка решеток и десульфуризованной пасты в отражательной печи с плавкой шлака в шахтной печи (схема 6);

- совместная плавка решеток и пасты в печи Ausmelt (Sirosmelt) после десульфуризации пасты (схема 7).

Во всех схемах, за исключением схемы 1 (плавка неразделанных батарей) и схемы 2 (плавка свинецсодержащих фракций после разделки батарей с ручным отделением органических компонентов), батареи подвергаются механизированной разделке, главным образом, по технологии и на оборудовании, разработанным компаниями Engitec Impianti SpA, Италия, и M.A.Industries Inc., США. На отдельных предприятиях некоторых стран применяют системы разделки батарей собственной конструкции.

Однако, в [5] рассмотрены не все существующие пирометаллургические технологии переработки батарей. По справочнику ILZSG [83] в мире в настоящее время используются технологии, представленные в таблице 21 (без указания технологии подготовки сырья к плавке).

Таблица 21

Пирометаллургические технологии переработки отработавших батарей

№ п/п	Технология		Вид сырья	Источник
	I стадия	II стадия		
1	Шахтная плавка с предварительной агломерацией сырья	-	смесь Pb-содержащих фракций батарей	100-103
2	Шахтная плавка неразделанных батарей	-	батареи без электролита	105-107, 111-116
3	Отражательная плавка	Шахтная плавка	смесь Pb-содержащих фракций	85,118
4	Отражательная плавка	Плавка во вращающейся печи	смесь Pb-содержащих фракций	122
5	Отражательная плавка	Электроплавка	смесь Pb-содержащих фракций	86
6	Отражательная плавка	Плавка во вращающейся печи + III стадия (шахтная плавка)	смесь Pb-содержащих фракций	83
7	Отражательная плавка бесфлюсовая	-	паста	123
8	Вращающаяся печь с Na-Fe штейном		педесульфуризованная паста	89-91
9	Вращающаяся печь с силикатным шлаком		паста	88
10	Вращающаяся печь	Электропечь	смесь Pb-содержащих фракций	74,115, 124,125

№ п/п	Технология		Вид сырья	Источник
	I стадия	II стадия		
11	Вращающаяся печь	Шахтная печь	смесь Рb-содержащих фракций	83
12	Ausmelt	Плавка во вращающейся печи	смесь Рb-содержащих фракций	44,139
13	Ausmelt	Ausmelt	смесь Рb-содержащих фракций	95,96,135,140
14	Электроплавка недесульфуриз. пасты		недесульфуризованная паста	75
15	Электроплавка десульфуризованной или недесульфуризованной пасты	Шлаковозгонка	паста	48,145-148

5.2.1. Плавка в шахтных печах

На первых этапах организации самостоятельной переработки вторичного свинцового сырья использовали традиционные процессы и плавильное оборудование заводов цветной металлургии: шахтные и отражательные печи. Из-за наличия большого количества мелких фракций во вторичном свинцовом сырье шихту перед плавкой в шахтных печах укрупняли с использованием агломерационной технологии, хотя содержание серы в шихте было значительно меньшим, чем в концентратах. Основы шахтной плавки вторичного сырья достаточно подробно описаны в [54, 84].

В качестве характерного предприятия с упомянутой технологией можно привести бывший завод «Укрцинк», Константиновка, Украина, который во второй половине прошлого века являлся одним из крупнейших заводов по производству вторичного свинца в мире [100-103].

На заводе «Укрцинк» использовали кессонированные печи прямоугольного сечения. (В зарубежной практике применяют в отдельных случаях круглые и овальные шахтные печи). Площадь сечения в области фурм такой печи составляла от 5 до 10 м². Для подачи воздуха в печь установлены фурмы с диаметром отверстия 110-120 мм. Упругость дутья 25-30 кПа. Печь оборудована кессонами испарительного охлаждения, что стабилизирует процесс плавки, увеличивает межремонтную кампанию, уменьшает настылеобразование. Использование вторичных энергоресурсов позволяет получать пар (3-4 т/ч) с давлением 0,5-0,6 МПа.

Лучшие технико-экономические показатели были достигнуты с применением дутья, подогретого до 240-300°C. Подогрев дутья интенсифицирует процесс плавки при одновременном снижении расхода кокса на 15-20% (отн.), улучшает теплообмен между газами и шихтой, что позволяет работать с более тугоплавкими известковистыми шлаками с пониженным содержанием

ем в них FeO. Удельный проплав по шихте в период 1982-1986 гг. на шахтной печи с площадью 10 м² составлял 52-58 т/м² сутки.

Загрузку печи производили с колошниковой площадки. Агломерат, кокс, аккумуляторный лом загружали в печь с помощью опрокидывающихся электровагонов. Высоту сыпи поддерживали на 1,5-2,0 м ниже уровня колошниковой площадки. При переработке агломерата и аккумуляторного лома на заводе «Укрцинк» применяли шихту следующего состава, %: 20-25 агломерата, 70-73 аккумуляторного лома и кусковых отходов, 8-12 кокса.

Свинец из печи выпускали непрерывно через сифон в ковши, которые транспортируются в рафинировочный цех. Шлак периодически (или непрерывно) выпускали в передний горн, где происходит выделение из него металлических капель, после чего он поступает в желоб, гранулируется и вывозится в отвал. При получении штейна его разливают в изложницы и направляют на переработку. Выход шлака составляет 35-45% от массы агломерата и свинцового лома. Его состав, %: 30-45 SiO₂; 9-11 Al₂O₃; 20-30 FeO; 14-19 CaO; 0,5-1,5 Pb; 0,1-1,5 Sb; 0,2-0,25 Cu и 0,5-1,25 Sn.

В табл. 22 показано распределение металлов по продуктам шахтной плавки. Потери цветных металлов со шлаками находятся в прямой зависимости от полноты восстановления шихты. Вместе с тем наряду с обеднением шлаков возрастает содержание в черновом свинце металлов-примесей.

Таблица 22

Состав продуктов шахтной плавки на заводе «Укрцинк»

Продукты	Pb	Zn	Cu	Sn	Sb	Bi
Черновой свинец	93,13-93,68	-	0,21-0,71	0,14-0,35	3,30-3,93	0,015-0,020
Штейн	10,9-22,7	1,40-2,50	3,70-5,90	0,23-0,39	0,29-0,73	-
Шлак	0,90-1,60	1,30-1,90	0,12-0,19	0,05-0,12	0,02-0,07	-
Пыль	53,60-62,00	-	0,03-0,20	0,70-1,70	0,38-0,52	-

Учитывая неизбежное загрязнение окружающей среды при агломерации, на заводе «Укрцинк» проводились промышленные исследования по плавке в шахтной печи неразделанных аккумуляторных батарей. Однако, существенное снижение производительности плавильных печей при наличии в шихте большого количества не содержащих свинец материалов и повышенное количество органики в газах вынудило принять компромиссное решение об использовании в шихте плавки только 25-27% неразделанных аккумуляторов. В то же время обогащение дутья кислородом позволило сократить объем отходящих газов и организовать дожигание содержащихся в них горючих компонентов при температуре 920-950°C, замена пиритного огарка в шихте железной окалиной – сократить количество шлаков, а использование в шихте эбонитовых корпусов («твердой резины») позволило сократить расход кокса (табл. 23).

**Показатели шахтной плавки вторичного свинцового сырья на заводе
«Укрцинк»**

Показатели	Г о д ы						
	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Состав загружаемой шихты, %:							
агломерат	40,8	35,0	31,6	29,8	30,6	30,6	29,2
разделанный аккумуляторный лом	45,7	40,0	42,4	35,8	35,6	35,3	29,6
неразделанные аккумуляторы	-	9,0	13,2	18,4	22,1	24,2	26,9
кусковое несортнос сырье	2,9	3,7	3,1	5,3	2,2	1,1	1,7
шликера	3,2	1,8	1,4	6,7	8,2	7,0	9,9
оборотный шлак	5,6	9,2	6,8	2,3	-	-	1,0
железная стружка	1,6	0,9	0,7	0,8	0,8	1,1	1,2
известняк	0,2	0,4	0,8	0,9	0,5	0,7	0,5
Выход продуктов плавки, %:							
черновой свинец	37,2	41,2	43,5	45,5	49,2	58,8	60,8
шлак	55,3	50,3	48,1	43,2	39,4	25,6	24,0
штейн	4,8	4,7	3,9	5,9	5,8	8,0	8,1
пыль	2,7	3,8	4,5	5,4	5,6	7,6	7,1
Удельный проплав по шихте, т/м ² ·сут	52,0	57,9	53,4	51,1	55,3	54,3	56,8
Расход кокса, кг/т черного свинца	220,3	218,2	216,1	207,9	196,1	194,9	180,3
Расход природного газа, кг/т черного свинца	26,9	24,6	24,8	52,9	51,1	48,7	45,2
Прямое извлечение свинца в черновой свинец, %	92,71	91,75	92,08	90,52	91,16	90,30	90,0
Извлечение свинца в чушковой свинца, %	95,24	95,26	95,31	95,05	95,44	95,60	96,13

Для переработки хлорсодержащих пылей использовали содовую электротермическую плавку, а для обеднения отправляемых на переработку штейнов – отдельную шахтную печь, что позволило увеличить извлечение свинца в товарную продукцию [101, 103]. На заводе «Укрцинк» для очистки 300 тыс. нм³/час отходящих газов впервые применена двухступенчатая система их обеспыливания (рис. 17) с использованием высокотемпературной ткани оксалон в рукавных фильтрах первой ступени УРФМ-Пм для газов с температурой 160-180°С и ткани двухслойный лавсан в фильтрах контрольной доочистки РФСП-Пу (фильтры со струйной продувкой) для газов с температурой до 130°С, что обеспечило остаточное содержание свинецсодержащей пыли в отходящих газах на уровне 3-4 мг/нм³ [104].

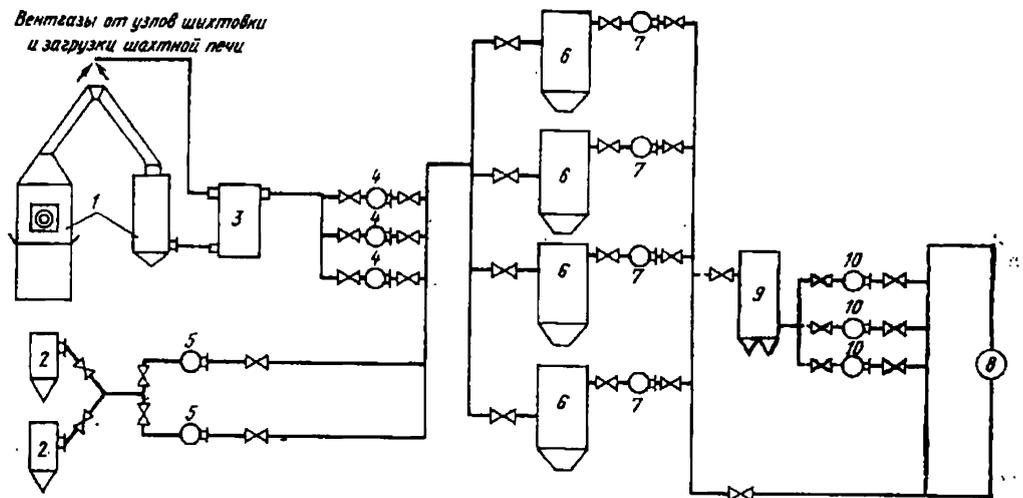


Рис. 17. Схема очистки газов шахтной печи плавки вторичного свинцового сырья на заводе «Укрцинк»:

- 1- шахтная печь с системой дожигания органики; 2-электроплавильные печи;
 3-камера смешивания технологических и вентиляционных газов шахтной печи;
 4-дымососы ГД-20/500; 5-дымососы Д-13,54; 6-рукавные фильтры УРФМ-ИМ;
 7-дымососы ДП-26; 8-железобетонная труба, $P=180$ м;
 9-рукавный фильтр РФСП-П у-1600; 10-дымососы ДН-326

Несмотря на наличие проблем достижения экологических требований и ряд других негативных показателей [5], шахтная плавка в качестве основного или вспомогательного процесса переработки ОАБ и другого вторичного свинцового сырья используется до настоящего времени на многих заводах. Так, по данным справочника, выпущенного ILZSG в 1995 г. [83], шахтная плавка использовалась на 45 заводах в 16 странах мира. При этом большинство таких заводов имеют небольшую мощность (3-8 тыс. т свинца в год), но есть предприятия с производительностью 30-40 тыс. т в год свинца и сплавов.

На заводе «Paul Bergsoe» (Дания) в прямоугольной шахтной печи площадью фурменной зоны 4 м^2 , оборудованной камерой дожигания и рукавными фильтрами сухой очистки газов перерабатывали смесь разделанных и неразделанных ОАБ и только неразделанные батареи [105-107]. Печь работала на обогащенном до 24% кислорода и подогретом до 500°C воздухе.

Шихта шахтной плавки включает, %: неразделанный аккумуляторный лом – 25,2; разделанный аккумуляторный лом – 31,8; окускованную пыль – 3,2; дроссы – 3,2; оборотный шлак – 22,1; кокс – 5,7; железный скрап – 1,9; железную окалину – 6,3; известняк – 0,9. Производительность печи по свинцу составляет 62-74 т/сут. Продуктами шахтной плавки являются черновой свинец, штейн и шлаки. Черновой свинец рафинируют от меди и олова и получают сурьмянистый сплав для производства аккумуляторов. Штейн направляют на медный заводы, шлак – в отвал. Отходящие газы, температура которых на колошнике не превышает 300°C , поступают в камеру на дожига-

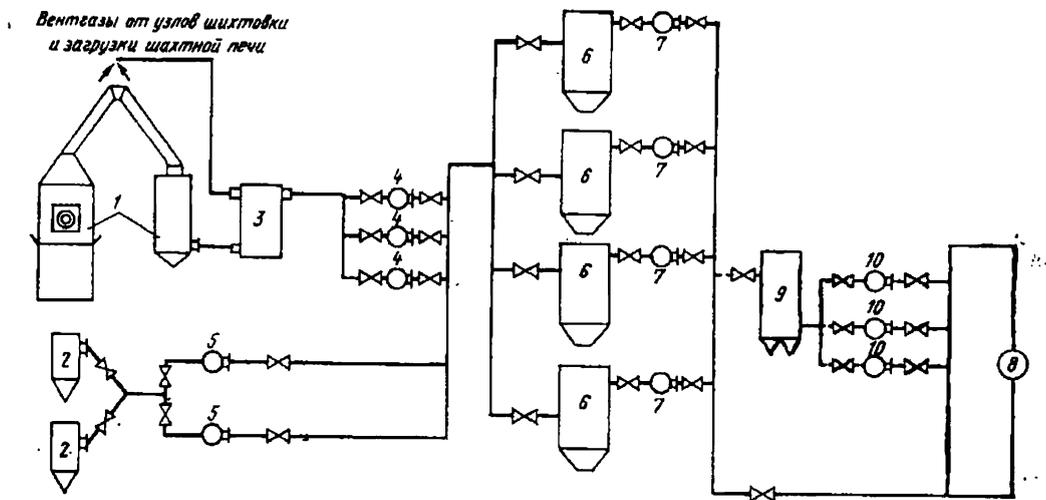


Рис. 17. Схема очистки газов шахтной печи плавки вторичного свинцового сырья на заводе «Укринк»:

- 1- шахтная печь с системой дожигания органики; 2-электроплавильные печи; 3-камера смешивания технологических и вентиляционных газов шахтной печи; 4-дымососы ГД-20/500; 5-дымососы Д-13,54; 6-рукавные фильтры УРФМ-ПМ; 7-дымососы ДП-26; 8-железобетонная труба, Р=180 м; 9-рукавный фильтр РФСП-II у-1600; 10-дымососы ДН-326

Несмотря на наличие проблем достижения экологических требований и ряд других негативных показателей [5], шахтная плавка в качестве основного или вспомогательного процесса переработки ОАБ и другого вторичного свинцового сырья используется до настоящего времени на многих заводах. Так, по данным справочника, выпущенного ILZSG в 1995 г. [83], шахтная плавка использовалась на 45 заводах в 16 странах мира. При этом большинство таких заводов имеют небольшую мощность (3-8 тыс. т свинца в год), но есть предприятия с производительностью 30-40 тыс. т в год свинца и сплавов.

На заводе «Paul Bergsoe» (Дания) в прямоугольной шахтной печи площадью фурменной зоны 4 м², оборудованной камерой дожигания и рукавными фильтрами сухой очистки газов перерабатывали смесь разделанных и неразделанных ОАБ и только неразделанные батареи [105-107]. Печь работала на обогащенном до 24% кислорода и подогретом до 500°С воздухе.

Шихта шахтной плавки включает, %: неразделанный аккумуляторный лом – 25,2; разделанный аккумуляторный лом – 31,8; окускованную пыль – 3,2; дроссы – 3,2; оборотный шлак – 22,1; кокс – 5,7; железный скрап – 1,9; железную окалину – 6,3; известняк – 0,9. Производительность печи по свинцу составляет 62-74 т/сут. Продуктами шахтной плавки являются черновой свинец, штейн и шлаки. Черновой свинец рафинируют от меди и олова и получают сурьмянистый сплав для производства аккумуляторов. Штейн направляют на медный заводы, шлак – в отвал. Отходящие газы, температура которых на колошнике не превышает 300°С, поступают в камеру на дожига-

ние смолистых веществ при 900-950°C. После охлаждения до 120°C их очищают в четырех рукавных фильтрах общей площадью 4720 м².

Пыль рукавных фильтров, содержащую до 60% свинца и 25% хлора, выщелачивают в содовом растворе. Обесхлоренная пыль возвращается на плавку, а растворы сбрасываются в Северное море.

Очищенные от пыли газы содержат 30-54 мг/м³ SO₂ и через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. При этом теряется, кг/ч: 0,042-0,12 Pb; 1,6-7,1 Cl; 6,7-9,1 S; 0,52-0,54 Sb; 0,005-0,013 As.

Завод в г. Пршибрам, Республика Чехия, с 1973 г. прекратил производство свинца из сульфидных концентратов и полностью перешел на переработку вторичного свинецсодержащего сырья, главным образом, аккумуляторного лома [108-110]. Частично подготовленный лом (без корпусов) перерабатывается в круглой шахтной печи диаметром 1,8 м. В табл. 24 приведен пример загрузки шихты и выпуска продукции завода.

Таблица 24

Средний состав шихты и полученных продуктов завода Пршибрам

Шихта	Всего, кг	Свинец, кг
Аккумуляторные отходы	850	592
Шлак	350	-
Свинцовые обороты	50	30
Железный скрап	75	-
Известняк	3-	-
Итого:	1355	622
Кокс	120	-
Полученные продукты		
Черновой свинец	607	577
Возгоны из фильтров	47	27
Штейн	100	10
Оборотный шлак	229	-
Отвальный шлак	250	5
Угар	-	3

Около 70% серы аккумуляторных отходов при шахтной плавке остается в штейне. Штейн, содержащий 10% Pb; 1,8% Cu; 50 % Fe; 23% S, в настоящее время не перерабатывается.

Хлор из сепараторов переходит в возгоны, которые содержат, %: 0,002 Ag; 63,1 Pb; 0,03 Cu; 0,6 Sb; 0,8 Sn; 3,0 Zn; 0,2 As; 4,1 S; 11,8 Cl и на момент публикации не перерабатывались.

Проплав шихты составляет 53-58 т/м² сутки. Черновой свинец содержит, %: 3,6 Sb; 0,15 Sn; 0,2 Cu; 0,07 As; 0,011 Bi; 0,009 Ag; остальное – Pb, который подвергают рафинированию с получением сплавов для производства аккумуляторов (70-75% производства) или с получением мягкого свинца (99,95% Pb).

После реконструкции системы газоочистки шахтная печь снова введена в эксплуатацию в 1982 г. Колошниковые газы выходят из печи через герметичный колошник и по газоходу поступают в камеру дожигания, где содержащиеся в газах и возгонах горючие вещества дожигают при температуре 800-900°C. После охлаждения до 240°C отходящие газы смешивают с вентиляционными газами и направляют в фильтр, оснащенный рукавами из стеклоткани. Температура газов за фильтром составляет 180°C.

Основные параметры газоочистной установки

Камера дожигания:

расход газа, м ³ /т черного свинца	- 107
теплотворная способность газа, кДж/м ³	- 14442

Фильтр:

скорость фильтрации, м ³ /мин·м ²	- 0,5
содержание пыли на выходе, мг/м ³	- 30

Компания Rönnskär, Boliden Bergsoe AB (Швеция) приобретает ОАБ во всех скандинавских странах. После слива кислоты и нейтрализации щелочным раствором аккумуляторный лом перерабатывается в шахтной печи [111-112].

Компания Campino, Бельгия, пустила в 1992 г. завод по аналогичной схеме для переработки 20 тыс. т/год ОАБ, собираемых в странах БЕНИЛЮКС [113]. На этом предприятии предполагается дальнейшее расширение производства вторичного свинца.

В обзоре [5] как процесс 1 отмечается плавка неразделанных батарей после слива электролита [105, 106, 114-116]. Принципиальная схема процесса представлена на рис.18.

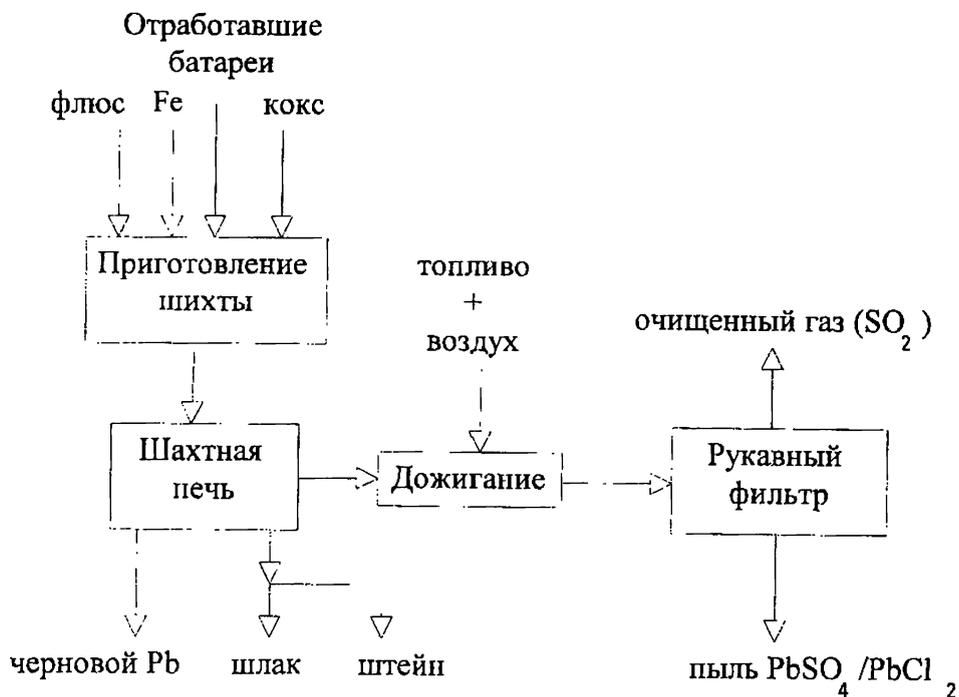


Рис. 18. Технологическая схема переработки неразделанных батарей в шахтной печи

Особенно активно пропагандирует технологию переработки неразделанных ОАБ с использованием шахтной плавки компания «Varta Batterie AG», Германия, использующая (по ее информации) разработки компании «Bergsoe». Компания «Varta» длительное время эксплуатирует завод вторичного свинца по технологии шахтной плавки, расположенный в г. Краутшайд. Технологическая схема завода следующая: после максимально возможного слива кислоты недробленные ОАБ совместно с коксом и флюсами загружаются в шахтную печь традиционной конструкции и плавятся при температуре 1200°C с получением чернового свинца, шлака, свинцово-железного штейна, а газопылевой поток направляется первоначально в систему дожигания горючих компонентов и органики, затем смешивается с аспирационными газами от печи и очищается в рукавных фильтрах до остаточного содержания, удовлетворяющего региональным нормативам. Часть избыточного тепла утилизируется в системе испарительного охлаждения (кессоны шахтной печи и камсы дожигания) [116].

На рис. 19 приведена аппаратно-технологическая схема технологии переработки ОАБ на заводе компании «Varta», в г. Краутшайд.

Компания «Varta» рекомендует шахтные печи в двух вариантах – на производительность 30 и 60 т чернового свинца в сутки (табл. 25). В табл. 26 и 27 представлен расход материалов и энергии на одну тонну чернового свинца.

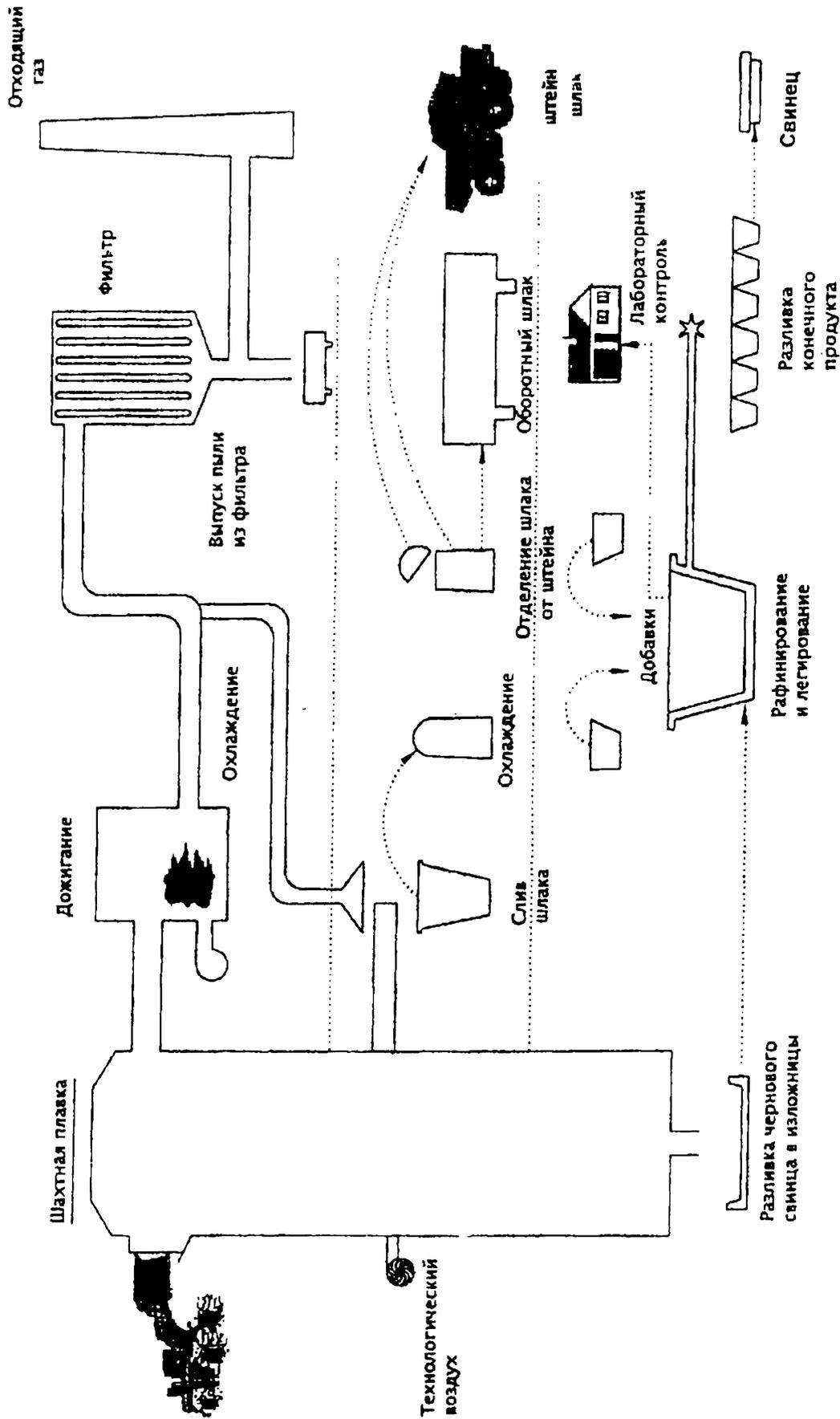


Рис. 19. Аппаратурная схема переработки неразделанных ОАБ в шахтной печи по технологии фирмы Varta Batterie

Характеристика шахтных печей «Varta» двух типоразмеров

		Печь 30 т/сут.	Печь 60 т/сут.
Глубина печи на фурменном поясе	м	1,2	1,2
Длина печи на фурменном поясе	м	2,0	4,0
Фурменный пояс	м ²	2,4	4,4
Количество воздуха	м ³ /ч	2500	5000
Суточный выход чернового свинца	т/сутки	30	60
Суточный выход побочных продуктов	т/сутки		
Выводимые на складирование шлаки	т/сутки	1,8	3,6
Свинцовый штейн	т/сутки	2,85	5,7
Сухая пыль из фильтроов	т/сутки	1,35	2,5

Таблица 26

Расход материалов на одну тонну чернового свинца при шахтной плавке

Материал	Качество	Количество
Кокс	литейное качество	160 кг/сутки
Металлолом	пелегированное железо	50 кг/т сутки
Окись железа	Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃ , не менее 70% Fe	35 кг/т сутки
Известняк	CaCO ₃ , 20-80 мм	20 кг/сутки
Оборотные шлаки	100-200 мм	800-900 кг/сутки
Оборотная вода	18 м ³ /час, кругооборот	
Оросительная вода	вода испарения	2,3 м ³ /сутки

Таблица 27

Расход энергии на одну тонну чернового свинца при шахтной плавке

Энергоноситель	Качество	Количество
Электроэнергия	установленная мощность 400 кВт	95 кВт·ч/т
Природный газ	калорийность 8900 ккал/м ³	45 м ³ /т

В шахтную печь загружают:

- стартерные батареи с корпусами без кислоты;
- промышленные аккумуляторы с корпусами из эбонита, пластмассы или стекла без кислоты;
- отходы аккумуляторного производства;
- аккумуляторный лом;
- литейный кокс (куски размером >80 мм). Зольность $<10\%$
- железный лом (листовые отходы размером не более 200×200 мм, металлический нелегированный материал и дробленая стружка);
- оксид железа (прокатная и кузнечная окалина с содержанием железа более 70%);
- кусковой известняк (20×80 мм);
- оборотные шлаки собственного производства.

При шахтной плавке по технологии «Varta» получают следующие продукты:

1. Черновой свинец, содержащий, %: 1,5-5,0 сурьмы; 0,02-0,2 олова и мышьяка; 0,01-0,03 висмута и 0,001-0,01 серебра.

2. Штейн, содержащий, %: 50-65 железа, 18-24 серы и 5-12 свинца (о содержании сурьмы, мышьяка, меди, олова и других компонентов не сообщается).

3. Шлак, содержащий, %: 30-40 SiO_2 ; 30-35 FeO ; 16-20 CaO ; 0,8-1,2 свинца, остальное Al_2O_3 , ZnO , MgO и др.

4. Пыли рукавных фильтров, содержащие, %: 65-70 свинца, 8-14 хлора, 15-20 SO_4 (не сообщается содержание сурьмы, мышьяка, меди и др.).

5. По данным фирмы в выбрасываемых газах низкое содержание диоксинов и других токсичных ингредиентов, что объясняют отлаженной технологией дожигания газов после шахтной печи.

Получаемый черновой свинец рафинируют и возвращают на аккумуляторный завод этой фирмы. Штейн, являющийся основным коллектором серы, предполагают продать на свинцовый завод, перерабатывающий рудное сырье. Шлаки с содержанием свинца 0,8-1,2% предлагают использовать в дорожном строительстве, но конкретный пример такой реализации не описан.

Особую проблему в данной технологии составляет возможность утилизации свинецсодержащих хлоридных и сульфатных пылей газоочистки. В опубликованных фирмой «Varta» информационных материалах нет конкретных примеров решения данной проблемы. Также не сообщается об остаточном содержании диоксида серы в выбрасываемых газах, хотя необходимость доочистки газов от этого контролируемого ингредиента имеется практически на всех заводах, использующих шахтную плавку вторичного свинцового сырья.

Небольшие предприятия, использующие технологию «Varta», построены в Чехии [109] и в России на Курском аккумуляторном заводе [117], одна-

ко, на последнем из-за повышенного содержания ПВХ и меди в перерабатываемом сырье возникли проблемы с утилизацией пыли и штейна.

С технической и экологической точек зрения процесс шахтной плавки имеет много недостатков:

- свинец получается только в виде сурьмянистого сплава, что повышает затраты на его рафинирование;
- при переработке неразделанных батарей не извлекается полипропилен корпусов, стоимость которого превышает стоимость получаемого свинца;
- при переработке пасты от разделки батарей необходимо проводить ее агломерацию или грануляцию, что приводит к дополнительным расходам и увеличивает загрязнение окружающей среды;
- большой объем отходящих газов;
- наличие в них оксида углерода, смолистых и горючих компонентов неопределенного состава, диоксинов от термического разложения органических соединений и ПВХ создает необходимость специального высокотемпературного окисления их (дожигания) и повторного охлаждения всего объема газов;
- получается химически нестабильный труднореализуемый свинецсодержащий FeS-штейн (3-8% Pb);
- в присутствии мелких включений штейна полученный фаялитовый шлак (0,8-2,0% Pb) также химически неустойчив;
- пыли содержат хлориды и необходима стадия их обесхлорирования содой (образуется оборотный шлак и загрязненные хлором и тяжелыми металлами растворы);
- трудность достижения соответствия нормам экологического законодательства.

5.2.2. Плавка в отражательных печах

К другой распространенной технологии (особенно в США) относится совместная плавка решеток, недесульфурезованной или десульфурезованной пасты в отражательной печи с последующей переработкой полученного шлака в печах другого типа.

Одним из вариантов технологии является переработка шлака отражательной печи в шахтной печи [85,118].

Переработка вторичного свинцового сырья сначала в отражательных, а затем в шахтных печах традиционна для США и в настоящее время является основной технологией крупных действующих заводов.

В обзоре [12] сообщается, что в 1997 г. около 77% общего производства свинца в США было произведено из вторичного сырья. В табл. 28 (табл.1 из [12]), приведены ориентировочная мощность предприятий (на 1998 г.) и произведенная в 1977 г. продукция заводов вторичного свинца США.

**Ориентировочная мощность (1998 г.) и выпуск продукции
вторичного свинца в США (1987)**

Завод	Год пуска	Короткие тонны свинца (1 кор.т = 907,18 кг)		Тип печи	Технология: выщелачивание / кри- сталлизация
		мощности 1998*	производство 1997		
Doe Run Secondary Boss (Buick), MO	1991	105000	95000	О-Ш (паста) КВ (металл)	Выщ. : 10000 кор.т пищ. сорта XLS
East Penn Mfg. Lion Station, PA	1964	95000	82000	О-Ш	8000 кор.т
Exide					
Muncie, In	1989	95000	90000	О-Ш	Выщ.
Reading, PF	1972	95000	90000	О-Ш	Нет
Baton Rouge, LA	1960	80000	72000	О-Ш	14000 кор.т, крист.
Mound City, MO	1978	35000	32000	Ш	Нет
Memphis, TN	1947	23000	10000	О-Ш	Нет
Metalico					
College Grove, TN	1953	25000	20000	Ш	Нет
GNB					
Columbus, GA	1964	90000	90000	О-КВ	11000 кор.т, крист.
Frisco, TX	1978	72000	72000	О-Ш	Нет
Vernon (L.A.), CA	1981	110000	110000	О-Ш	Нет
Gopher Resources					
Eagan, MN	1948	95000	95000	О-Ш	Нет
Gulf Coast Metals					
Tampa, FL	1952	30000	30000	Ш	Нет
Midco Industries					
St. Louis, MO	1988	12000	12000	котел для Cu вакуум. раф-е	Нет
RSR Corporation					
City of Industry, CA	1950	110000	110000	О-Э	Выщ.
Indianapolis, IN	1972	100000	90000	О-Э	Выщ.
Middletown, NY	1972	90000	80000	О	20000 кор.т, крист.
Sanders Lead					
Troy, AL	1969	110000	100000	Ш	Нет
Мощность заводов вторичного свинца в США (1998)				1370000 кор.т	
Производство вторичного свинца в США (1997)				1200000 кор.т	

Ш – шахтная, О – отражательная, КВ – короткая вращающаяся, Э – электрическая;

* Использование мощностей заводов вторичного свинца в США (1997) 88%.

До начала 1970-х годов батареи разбирали вручную, обычно отпиливая крышку батарей и вытряхивая ее содержимое. Рис. 20 показывает технологическую схему переработки типичного завода вторичного свинца в 1970-х годах.



Рис. 20. Типичный завод переработки вторичного свинца в США в 1970-х гг.

Эбонит, сепараторы и сернокислый электролит выбрасывали.

Селективное восстановление свинца из свинецсодержащих компонентов в отражательной печи давало возможность получить относительно чистый черновой свинец для рафинирования до товарного «мягкого» свинца и богатый по PbO шлак, концентрирующий Sb, Sn, As. Газы очищали в рукавных фильтрах от пыли, которую возвращали в печь. Шлак отражательной печи затем обедняли в шахтной печи с получением чернового твердого свинца и отвального шлака фаялитового типа с содержанием свинца 0,8-2,0%. Решетки и полюса отдельно плавил в шахтной печи с получением чернового сплава, штейна и шлака.

Теплотворная способность эбонита из старых батарей составляет около 6900-7000 ккал/кг, и его стали загружать в шихту отражательных печей, в которых используется его восстановительная способность и тепло от сгорания горючих веществ, а несгоревший неорганический остаток переходит в шлак. Для полного окисления летучих веществ, содержащихся в отходящих газах или попадающих в них при загрузке печи, в камеру дожига подаются необходимое количество воздуха или кислорода [119].

Сера выводится на стадии отражательной плавки в виде SO_2 . Раньше ее выбрасывали в атмосферу, в настоящее время улавливают в скрубберах с орошением щелочными растворами, например, как это делается на заводе "East Penn Mfg" [118].

В 1980-х гг. в США началось внедрение эффективных гравитационных установок компании M.A. Industries Inc., США, для разделения компонентов отработавших автомобильных батарей, схематически представленные на рис. 6. Появилась возможность эффективной сушки шихты, что позволило почти на треть увеличить производительность отражательных печей.

Принципиальная технологическая схема, включающая разделку батарей, совместную плавку металлической фракции и пасты в отражательной печи и последующее обеднение шлака в шахтной печи (Процесс 2 в [5]), представлена на рис. 21.

Для изготовления корпусов новых батарей вместо эбонита стали использовать полипропилен. Промытые обломки полипропилена, извлеченные в операциях дробления и обогащения, являются ценным оборотным продуктом. В 1990 г. вторичный полипропилен продавали по 771 ам. долл./т. В 1992 г., когда поставка вторичного полипропилена превысила потребность, цена установилась на уровне 331 ам. долл./т и оставалась такой до марта 1998 г. Компании «East Penn Manufacturing», «Exide», «Gopher Resources» и «Sanders Lead» используют инжекционную формовку и перерабатывают лом полипропилена в гранулы, пригодные для изготовления новых корпусов батарей. Переработка полипропиленового лома в гранулы стоит около 330 ам. долл./т.

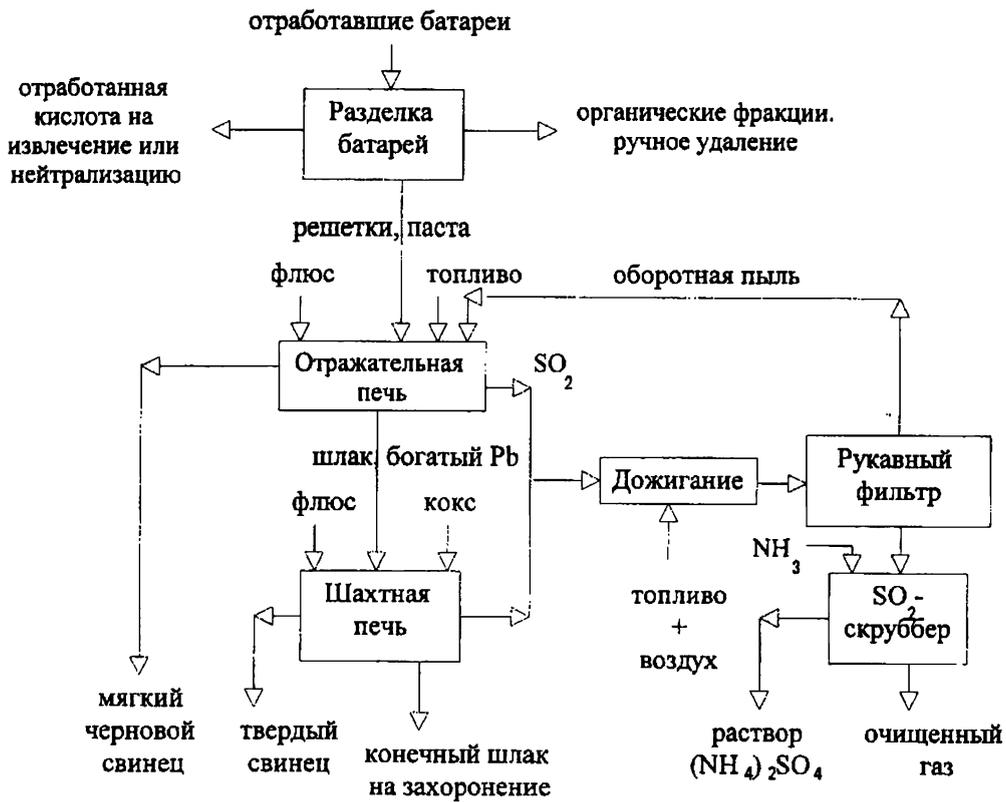


Рис. 21. Технологическая схема совместной плавки решеток и недесульфуризованной пасты в отражательной и шахтной печах

Эффективное разделение компонентов аккумуляторного лома и десульфуризации аккумуляторной пасты позволили провести дальнейшее усовершенствование технологии [28, 120]. Температура плавки десульфуризованной пасты в отражательной печи снижена менее, чем до 1000°C , уменьшены выход оборотных пылей, содержание SO_2 в отходящих газах, затраты на их очистку.

Технологическая схема, включающая разделку батарей, десульфуризацию пасты, совместную переработку металлической фракции и продукта десульфуризации пасты в отражательной печи с последующим обеднением шлака в шахтной печи или электропечи, представлена на рис.22 (Процесс 6 в [5]).

Для превращения пасты в карбонатную форму заводы ввели цикл ее выщелачивания содой с извлечением серы в товарный сульфат натрия. Обработка содой может снизить содержание серы в пасте до 0,5-1,0%, что сводит к минимуму проблемы, связанные с выделением SO_2 и образованием штейна при последующей отражательной или шахтной плавке продукта десульфуризации [43].

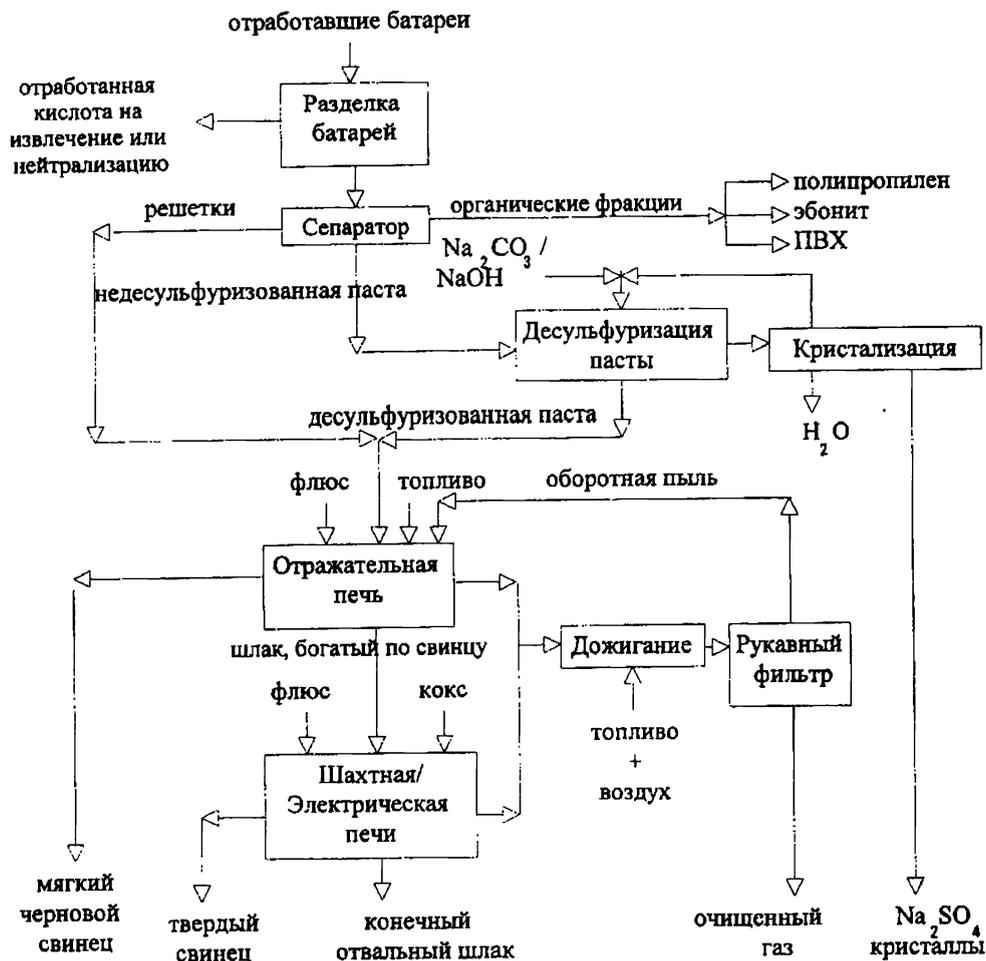


Рис.22. Технологическая схема совместной плавки металлической фракции и десульфуризованной пасты в отражательной печи

Альтернативой выщелачиванию серы из пасты является технология компании «East Penn Manufacturing», по которой диоксид серы, образующийся при плавке, превращают в жидкое сульфитно-аммониевое удобрение [118]. Часть сепараторов, извлеченных при физическом обогащении отработавших батарей, состоит из микропористого полиэтилена, содержащего око-

ло 50% SiO₂. При загрузке этих сепараторов на плавку кремнезем переходит в конечный отвальный шлак шахтной печи или электропечи.

Эти усовершенствования, достигнутые за счет физического обогащения компонентов отработавших батарей с последующей сушкой и переработкой пасты, существенно улучшили технико-экономические показатели переработки вторичного свинцового сырья в отражательной, а затем в шахтной печах.

Другие относительно недавние усовершенствования, введенные в практику заводов, включают: хранение всего сырья под укрытием; переход при отражательной плавке на воздушно-кислородное дутье; производство кристаллического сульфата натрия пищевого сорта из раствора от десульфурции пасты; очистка выходящих из печи газов от остатков серы с использованием соды в орошаемых башнях или в скрубберах при pH 7,5-8,0; эффективное удаление тяжелых металлов из ливневых вод, в том числе с использованием Fe³⁺ для соосаждения их до следов [121]. Ключом к производству сульфата натрия пищевого сорта является глубокое удаление взвешенных частиц с использованием, например, пластинчатых и рамных фильтров, а затем песчаных фильтров.

Вместо шахтной печи для переработки шлака отражательной печи в США используются также вращающиеся печи [122] и электропечи [98].

Концепция использования электропечи вместо шахтной печи была промышленно реализована компанией «RSR Technologies Inc.», США, в 1988 г. Более высокая температура отвального шлака непосредственно перед выпуском из электропечи (около 1425°C) позволяет получать стекловидные шлаки с составом, обеспечивающим их повышенную экологическую стабильность, а также приводит к меньшему расходу флюсов, уменьшению количества шлака по сравнению с шахтной печью почти на треть. Поэтому извлечение свинца, сурьмы и особенно олова, увеличивается. Пыль рукавных фильтров непрерывно возвращается в отражательную печь.

В качестве характерного предприятия по переработке разделанного аккумуляторного лома по двухступенчатой технологии плавки: на первой стадии плавка в отражательной печи всей шихты и флюсов с получением черного «мягкого» свинца и на второй – переработка богатых шлаков в электротермической печи с получением черного сплава для производства сурьмянистого (твердого) свинца и отвальных шлаков можно привести завод в City of Industry (Калифорния), входящий в одну из крупнейших компаний США по производству вторичного свинца – RSR Technologies, Inc. (позднее RSR Corporation Inc.) [15, 86].

Завод перерабатывает отработавшие свинцово-кислотные батареи (около 90% от сырья), а также заводской брак аккумуляторных заводов и другие свинецсодержащие отходы. Технологическая схема типичного завода представлена на рис. 23.

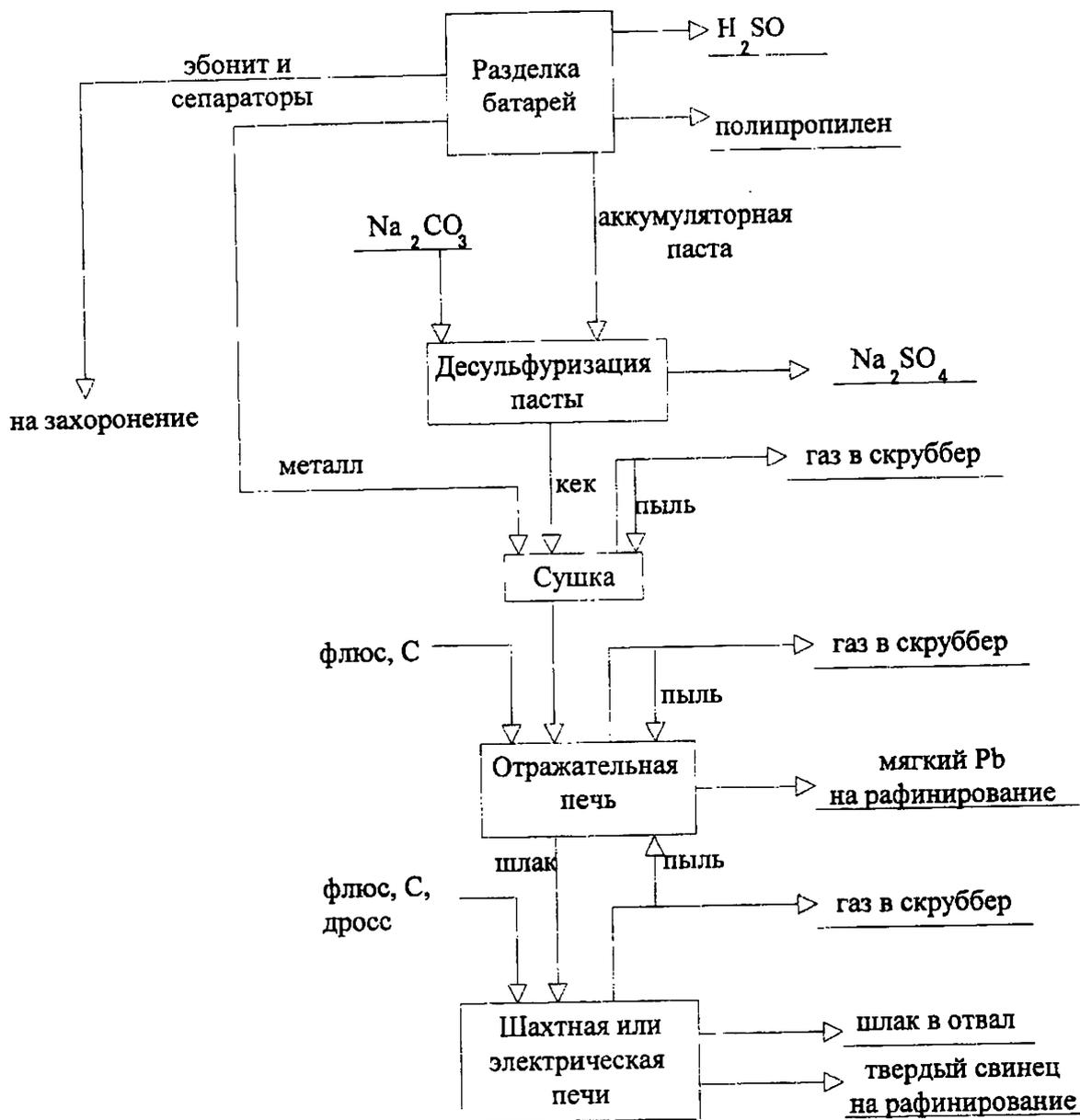


Рис. 23. Типичный завод переработки вторичного свинца в США в 1980-х гг. (в качестве примера - заводы RSR Corporation)

ОАБ загружают в дробилку с мощностью мотора 50 л.с. и производительностью дробления около 1700 батарей в час. Система транспортировки батарей состоит из вилочного подъемника, опрокидывателя поддонов, вибротранспортера с изменяемой скоростью, взвешивающего ленточного конвейера и конечного наклонного ленточного конвейера для загрузки в дробилку. Измельченные батареи конвейером подаются в емкость с пульпой плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ на разделение компонентов методом «осаждение – всплытие» за счет разницы удельных весов компонентов. Пластик, эбонит и сепараторы всплывают и конвейером передаются на установку по извлечению пластика. Паста и материал решеток осаждаются, выводятся цепным скреб-

ковым конвейером и выгружаются на вибрирующее проволочное сито. Материал решеток с сита разгружается в шнековый конвейер и транспортируется в здание склада сырья. Пульпа пасты, проходящая через сито, сливается в реактор, где смешивается с карбонатом натрия для десульфуризации. Десульфуризованную пасту фильтруют на фильтр-прессе, фильтрат откачивают на установку очистки сточных вод, а пасту передают в здание склада сырья.

Установка извлечения пластика состоит из молотковой дробилки мощностью 100 л.с., первичного и вторичного промывателей типа «осаждение – флотация» и пневматического транспортера полипропилена для отгрузки. Полупродукты (эбонит и сепараторы) передаются конвейером в здание склада сырья.

Складом сырья является вентилируемое бетонное здание, в котором хранят материалы, относящиеся к подготовке шихты для переработки свинцово-кислотных батарей. Эти материалы включают оборотный шлак, эбонит после дробления, заводской брак и некоторые другие материалы, которые можно загружать непосредственно в печь вместе со свинецсодержащими материалами от разделки батарей. Здание оборудовано системой сбора проливов и соответствует требованиям муниципального и федерального законодательства. Кокс, используемый в качестве восстановителя, также складировать внутри этого здания.

Перед загрузкой на установку сушки материалы перемешивают дизельным погрузчиком. Операторы обеспечивают однородность шихты. Типичная шихта состоит из 85% дробленого материала, 5% шлама десульфуризации и очистки сточных вод, 5% съемов рафинирования и 5-10% заводского брака. Кроме этих материалов в шихту загружают все полупродукты с установки извлечения пластика, работающие как восстановитель и дающие некоторое количество тепла внутри печи.

К смеси добавляют восстановитель и погрузчиком загружают в бункер шихты отражательной печи. Шихта дозируется стальным лотковым конвейером, движущимся под бункером шихты, в длинный, отапливаемый газом, сушильный барабан диаметром 1,5 м и длиной 10 м, в котором содержание влаги в материале уменьшается до 1%. Работа горелок регулируется автоматически по температуре газа на выходе из барабана. Сухая шихта выгружается в шнековый конвейер, который подает материал в отражательную печь. Система загрузки работает под отрицательным давлением. Места работы обслуживающего персонала вентилируются с последующей подачей всего аспирационного воздуха в санитарную систему очистки. Сбросная труба оборудована контролем для непрерывного измерения выбросов. Данные контрольного монитора по содержанию SO_x и NO_x ежедневно передаются в местную систему контроля качества воздуха. Обычный выброс SO_x и NO_x из этого источника составляет 1,8 и менее 0,7 кг/час соответственно.

Плавильный комплекс RSR Corporation состоит из отражательной печи с последующей электротермической печью. Получают малосурьмянистый черновой свинец из отражательной печи, высокосурьмянистый черновой свинец и отвальный шлак из электротермической печи.

Внутренние размеры отражательной печи – 2,2х11 м, и она футерована преимущественно хромомagneзитовым кирпичом. Печь имеет две горелки с газовым отоплением, расположенные по обеим сторонам загрузочного шнека. Горелки имеют мощность 5,7 МВт. На горелки подают технический кислород, получаемый кислородным генератором компании «BOC Gases, Inc.», а также используется небольшое количество воздуха. По плану печь работает три восьмичасовых смены в сутки, семь дней в неделю и обычно имеет продолжительность кампании 6 месяцев.

Содержащиеся в свинце сурьма, олово и мышьяк окисляются в отражательной печи и переходят в шлак, а свинец восстанавливается и извлекается в металл с низким содержанием примесей, непрерывно разливаемый в блоки весом 2,1 т при норме 375 т в сутки. Содержание сурьмы в черновом свинце не превышает 0,2%.

Отходящие газы из отражательной печи отводятся в систему, регуливающую очистку выбросов в воздух. Газы из печи проходят через первую башню с водоохлаждаемыми кессонами, газоход, затем через вторую охлаждаемую башню, оборудованную водо-воздушной форсункой. Шестисекционный пылеуловитель с высокотемпературным фильтрующим материалом очищает газы. Водо-воздушная форсунка во вторичной башне управляется автоматически для поддержания необходимой температуры на входе в пылеуловитель. Уловленная пыль возвращается шнеком обратно в загрузочную систему отражательной печи. Для уменьшения выброса диоксида серы после пылеуловителя размещается скруббер, орошаемый раствором карбоната натрия. Труба от скруббера отражательной печи также оборудована непрерывным измерителем выброса SO_x и NO_x , данные которого ежедневно передаются в местное агентство. Обычный выброс SO_x и NO_x из трубы отражательной печи составляет 6,4 и 3,2 кг/час соответственно. Раствор скруббера переливается в зумпф и откачивается на установку для очистки сточных вод.

Расплавленный шлак отражательной печи перетекает прямо в электротермическую печь, питаемую переменным током от трансформатора мощностью 2,5 МВт. Три электрода диаметром 36 см подключены в треугольник и плавка происходит при погруженной в шлак дуге. Внутренние размеры печи – 2,4 на 4,8 м. Восстановитель и флюсы вводятся шнековым конвейером. Свинец и легирующие металлы восстанавливаются и переходят в черновой сплав, который периодически разливается в блоки весом 2,1 т (2,3 кор. т) при среднем выходе 30 т (33 кор. т). Отвальный шлак непрерывно течет из электропечи в непрерывно работающую шлакоразливочную установку. Шлак вывозится на свалку как нетоксичный отход. Сплав из электропечи содержит 7-9% Sb, 1,5-2,5% Sn и 0,5-1,5% As. Воздух от вентиляционных укрытий электротермической печи и связанных с ней зонтов на системах транспортировки

свинца и шлака направляется на очистку, которая состоит из пылеуловителя и скруббера, орошаемого раствором карбоната натрия. Уловленная пыль возвращается шнеком обратно в систему загрузки отражательной печи.

Рафинировочная установка состоит из шести котлов, емкость которых по свинцу от 90 до 180 кор. т. Металл в твердом виде загружается в котлы с помощью мостового крана, нет промежуточного котла, в котором перевозили бы расплавленный свинец на рафинирование. Металл расплавляют, снимают дроссы и обрабатывают реагентами для удаления примесей. Дроссы снимаются вручную и затем передаются на склад. Продукты рафинировочной установки включают чистый свинец (52%), сурьмянистый свинец (26%) и свинцово-кальциево-алюминиевые сплавы (22%). Конечные продукты разливаются либо в 1,8 т (2 кор. т) блоки, либо в 30 кг чушки. Последние разливаются на установке «Sheppard» с автоматической штабелировкой и обвязкой. Воздух из зонтов над котлами направляется на пылеулавливание. Уловленная пыль поступает в шихту отражательной печи.

Все технологические сливы и ливневые воды перерабатываются на установке для очистки сточных вод при регулируемом рН, тяжелые металлы осаждаются, воду дважды фильтруют, анализируют и сбрасывают в соответствии со строгими нормативами.

Дополнительно к системам сухой и мокрой очистки газов, описанным выше, все здания с оборудованием для рафинирования, отражательной плавки, электроплавки и склады поддерживаются под отрицательным давлением с помощью девяти установок для фильтрации воздуха, каждая из которых пропускает 66000-90000 м³ воздуха в час.

5.2.2.1. Бесфлюсовая плавка оксисульфатной пасты

Одним из вариантов получения свинца из вторичного сырья является бесфлюсовая плавка оксисульфатной пасты в отражательных печах [123].

При необходимости создания небольших предприятий по переработке вторичного свинцового сырья (в условиях России до 3000 т/год свинца, что определяется экологическими нормативами) целесообразно применение упрощенной технологической схемы, включающей, например, бесфлюсовую отражательную плавку оксисульфатной фракции от разделки аккумуляторного лома и окисленных отходов аккумуляторных заводов (бракованная паста, шламы, кеки, изгари); плавку металлических фракций в обогреваемых газом или электричеством котлах и переработку оборотов в той же отражательной печи.

Предварительная десульфуризация пасты упрощает восстановительную плавку карбонатов и оксидов свинца в отражательной печи, а необходимость контрольной очистки газов от остаточного диоксида серы определяется местными экологическими условиями. Рафинирование получаемых черного мягкого и сурьмянистого свинца проводится традиционными способами.

Институтом Гинцветмет разработана [123] и на ЗАО «Ярцевский аккумуляторный завод» внедрена технология бесфлюсовой плавки оксисульфатной пасты в отражательной печи.

Исходный состав перерабатываемого сырья на ЯАЗ, %:

свинец	65,79
медь	0,206
висмут	0,0035
железо	0,05
олово	0,11
сера	4,61
мышьяк	0,0005
сурьма	0,14
диоксид кремния	0,96
оксид кальция	0,07
кислород	13,94
влажность	13,00
органика	1,00
прочие	0,12

Сущность процесса заключается в том, что на свинцовую ванну при температуре 950-1050°C раздельно подаются оксисульфатная паста и высокоуглеродистый твердый восстановитель в количестве 6-7% к весу пасты.

При толщине слоя расплава оксисульфатной пасты на поверхности свинцовой ванны 20-50 мм содержащийся в расплаве свинец из оксидных форм восстанавливается до металла, а незначительное количество шлаковой массы, образующееся за счет загрязнения пасты и зольности кокса (порядка 2% к исходной загрузке), уносит минимум свинца.

Свинец из печи выпускается через сифон непрерывно или периодически с температурой < 800°C, шлаковая масса удаляется из печи по мере ее накопления, а газы направляются на очистку от пыли в рукавный фильтр. Накопленный шлак, содержащий до 40% свинца, периодически отдельно перерабатывается восстановительной плавкой в отражательной печи с получением чернового свинца и отвального шлака (<1,5% Pb).

Прямое извлечение свинца в металл составляет ~95%, сквозное извлечение с учетом переработки богатых шлаков и оборотной пыли достигает 98,6%.

Материальный баланс плавки оксисульфатной пасты на ЯАЗ приведен в табл. 29.

Материальный баланс плавки оксисульфатной пасты

Материалы и продукты	Всс, т/год	Pb		Sb		Sn		Bi		Cu		As		Fc	
		%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
<u>Загружено:</u>															
Оксисульфатная паста	2400,0	65,79	1578,96	0,14	3,36	0,11	2,64	0,0035	0,08	0,206	4,95	0,0005	0,01	0,05	1,20
Пыль оборотная	116,32	67,87	78,95	0,19	0,22	0,03	0,04			0,06	0,07			0,02	0,02
Восстановитель	161,61														
Итого:	2677,93		1657,91		3,58		2,68		0,08		5,02		0,01		1,22
<u>Получено:</u>															
Свинец черновой	1571,30	99,11	1557,39	0,20	3,21	0,16	2,46	0,01	0,08	0,31	4,85		0,01	0,01	0,16
Шлаковая масса	53,92	40,0	21,57	0,28	0,15	0,33	0,18			0,19	0,10			1,93	1,04
Пыль оборотная	93,22	84,69	78,95	0,24	0,22	0,04	0,04			0,08	0,07			0,02	0,02
Газ	959,49														
Итого:	2677,93		1657,91		3,58		2,68		0,08		5,02		0,01		1,22

Продолжение таблицы 29

Материалы и продукты	Вес, т/год	S		SiO ₂		CaO		O ₂		H ₂ O		C		Прочие	
		%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
<u>Загружено:</u>															
Оксисульфатная паста	2400,0	4,61	110,64	0,96	23,04	0,07	1,68	13,94	334,56	13,0	312,0	1,0	24,0	0,12	2,88
Пыль оборотная	116,32	10,49	12,2	0,3	0,35	0,03	0,03	20,98	24,40					0,03	0,04
Восстановитель	161,61											99,5	160,8	0,5	0,81
Итого:	2677,93		122,84		23,39		1,71		358,96		312,0		184,8		3,73
<u>Получено:</u>															
Свинец черновой	1571,30	0,1	1,57					0,1	1,57						
Шлаковая масса	53,92	1,67	0,9	42,73	23,04	3,12	1,68	2,91	1,57					6,84	3,69
Пыль оборотная	93,22	13,09	12,2	0,38	0,35	0,03	0,03	1,39	1,30					0,04	0,04
Газ	959,49		108,17						354,52		312,0		184,8		
Итого:	2677,93		122,84		23,39		1,71		358,96		312,0		184,8		3,73

Технология бесфлюсовой плавки оксисульфатной пасты позволяет резко увеличить прямой выход свинца в металл, за счет чего значительно сокращаются затраты на дальнейшую переработку шлаков и газов плавильного производства.

Следует отметить, что для бесфлюсовой плавки оксисульфатной пасты, других оксидных свинецсодержащих оборотных промпродуктов и отходов аккумуляторных заводов целесообразно применять отражательную печь с сифонным выпуском свинца, рис. 13. Непрерывный или периодический (малым дозированным количеством) выпуск свинца через сифон позволяет сохранять контролируемый уровень расплава в печи и не обнажает более холодные стенки, на которых неизбежно образуются трудноудаляемые настывшие шлака. Кроме того, мало изменяющийся уровень расплава облегчает обслуживание процесса плавки вручную или с применением малой механизации.

Высказанные выше соображения справедливы и в случае использования отражательной печи в качестве аппарата для проведения окислительного рафинирования черного свинца. Применение простых погружных фурм для барботажа расплава воздухом (или кислородом) и механизация съема дроссов позволили на ряде зарубежных заводов использовать отражательную печь вместо рафинировочного котла, что сокращает время окислительного или щелочного рафинирования более чем в два раза.

Отражательная печь для малых предприятий с площадью пода 4,3-4,4 м² и сифонным выпуском свинца, специально сконструированная для осуществления реакционной и восстановительной плавки оксисульфатной пасты или десульфурлизованной пасты от разделанного аккумуляторного лома, при стабилизированном режиме работы и герметизации технологических окон позволяет рационально организовать отвод и очистку отходящих газов. Охлаждение отходящего газа с 1150-1200°С до 200°С осуществляется принудительным теплосъемом через стенки газохода, впрыском водо-воздушной смеси и регулируемым подсосом воздуха. При этом перед пылеуловителем контролируется температура газа и концентрация в нем диоксида серы (в первую очередь в случае проведения реакционной плавки), т.к. оксидные соединения серы увеличивают деструкцию большинства технических фильтровальных тканей.

В качестве пылеуловителя используются фильтры с импульсной регенерацией, позволяющие при применении нетканых фильтровальных материалов обеспечить остаточную запыленность в газах свинецсодержащих пылей на уровне 4-6 мг/м³. Последующая очистка газов от диоксида серы в скруббере, орошаемом раствором «известкового молока» или соды, дает возможность выполнить требования санитарных органов контроля по охране окружающей среды. Получаемый шлам сульфат-сульфита кальция или раствор сульфит-бисульфита натрия при необходимости могут быть доокислены до сульфатного продукта и утилизированы для строительных целей или в стекольной промышленности.

5.2.3. Плавка во вращающихся печах

Широко распространенной технологией (особенно в Европе) является плавка свинецсодержащих фракций в трубчатых вращающихся печах, работающих в периодическом режиме [88-91]. Возможность использования различных видов топлива, переработки шихты переменного состава, простота аппаратного оформления позволили им стать основным плавильным агрегатом для предприятий небольшой и средней мощности. Иногда используется традиционная длинная печь, аналогичная применяемой для процесса вельцевания, но чаще всего – специально сконструированная короткая (так называемая короткобарабанная) печь, у которой диаметр барабана и его длина практически одинаковы или отличаются незначительно. Однако объем ванны расплавов (чернового свинца и шлака) должен быть достаточным для полного завершения процессов плавления и расслоения.

Различные заводы применяют различные варианты технологии плавки:

- совместная плавка металлической фракции и недесульфуризованной пасты разделанных ОАБ с оксидными флюсами и углеродным восстановителем при температуре 1150-1200°C с получением чернового сплава, штейна и отвального железосиликатного шлака [88];

- совместная плавка металлической фракции и недесульфуризованной пасты с содой, металлическим железом и углеродным восстановителем при температуре 950-1000°C [74, 115, 124, 125] с получением чернового сплава (или чернового «мягкого» свинца) и железо-натриевого штейно-шлакового расплава, коллектирующего большую часть серы из сырья;

- раздельная плавка металлической фракции для получения чернового «твердого» свинца и недесульфуризованной пасты с содой, металлическим железом и углеродным восстановителем для получения «мягкого» чернового свинца [88-91];

- раздельная плавка металлической фракции для получения чернового «твердого» свинца и десульфуризованной пасты с добавкой коксика и получением чернового «мягкого» свинца [10, 119, 126-128];

Наибольшее распространение получила технология совместной плавки металлической фракции и недесульфуризованной пасты (или отдельно пасты) с добавкой в шихту соды, металлического железа и углеродного восстановителя при температуре 950-1000°C [74, 115, 124, 125], схематически представленная на рис.24.

Основная часть серы при этой плавке остается в железо-натриевом штейно-шлаке [74, 115], но выброс SO_2 с отходящими газами остается еще довольно значительным.

На отдельных заводах [22, 91] штейно-шлак имеет следующий состав, % мас: Fe - 20-35; Na - 10-20; S-10-15; SiO_2 -4-8; CaO-1-2,5; C - 2-6; Pb-3-5.

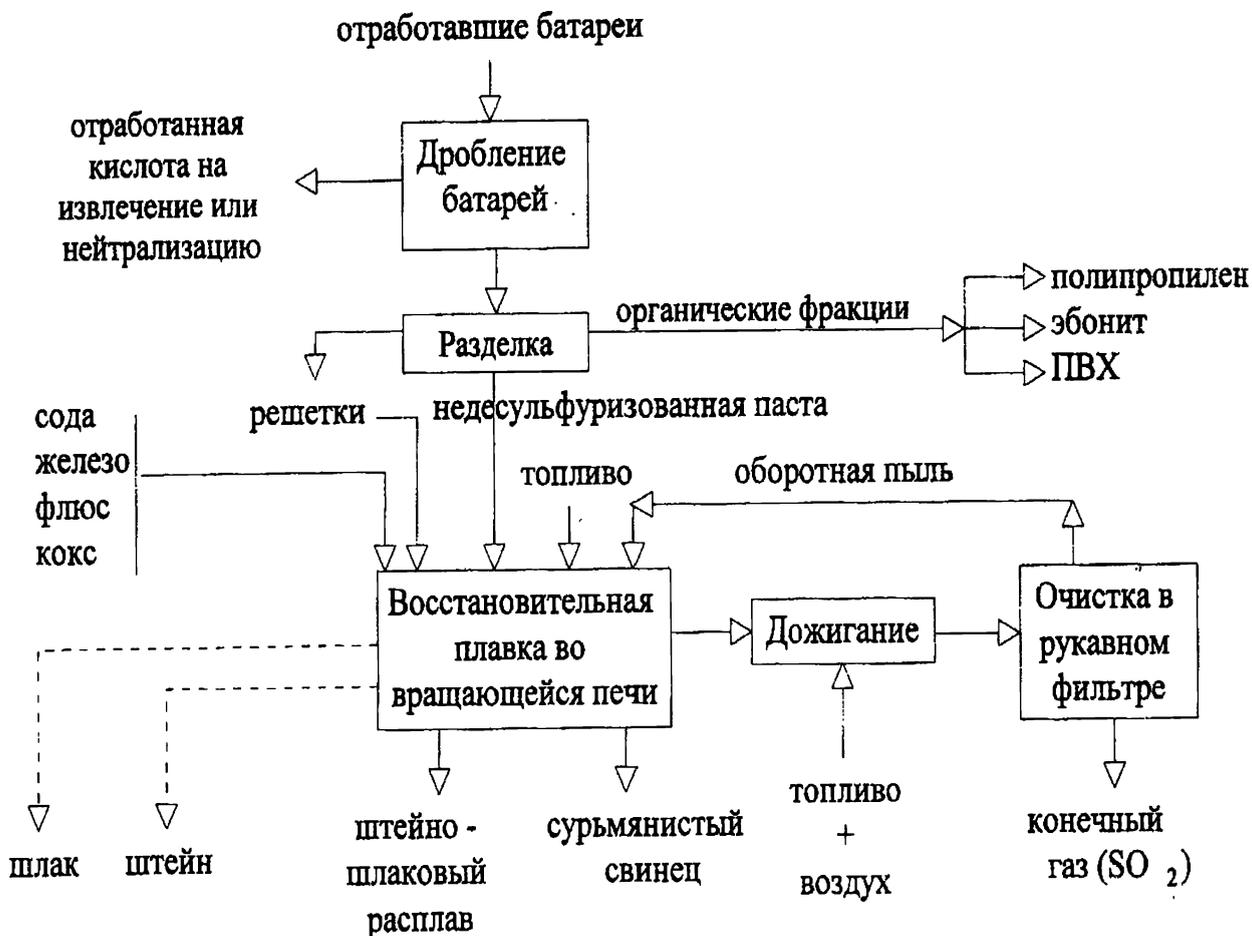


Рис.24. Технологическая схема совместной плавки металлической фракции и недесульфурезованной пасты во вращающейся печи

Выход железо-натриевого штейна составляет 15-18% от загруженных батарей. Материал экологически нестойк.

При отдельной плавке металлическую фракцию плавят в той же или отдельной вращающейся печи при температуре 900-950°C с получением «твердого» свинца, а шлак направляют на плавку пасты. Недесульфурезованную пасту плавят во вращающейся печи при температуре 1050-1100°C с содой, металлическим железом и углеродистым восстановителем с получением чернового «мягкого» свинца и железо-натриевого штейно-шлака. В этом случае используется эффект реакционного взаимодействия между сульфидом и оксидом или сульфатом свинца, а в конце цикла – внутрипечное обеднение шлака коксиком [128, 130].

Технологическая схема отдельной плавки металлической фракции и недесульфурезованной пасты (Процесс 3 по [5]) представлена на рис.25.



Рис 25. Технологическая схема отдельной плавки металлической фракции и недесульфуризованной пасты во вращающейся печи

Десульфуризованную пасту плавят при температуре ниже 1000°C . Одновременно с черновым свинцом образуется железосиликатный шлак с высоким содержанием свинца. Из-за отсутствия необходимости ввода флюсов для связывания серы выход шлака не превышает 4-6% от веса загруженных батарей [74, 128]. Несмотря на то, что этот шлак (как и натриевый штейно-шлак) является химически нестойким и опасным, считается, что воздействие его на окружающую среду незначительно [4]. Технологическая схема отдельной переработки металлической фракции и десульфуризованной пасты (Процесс 5 по [5]) приведена на рис.26.

Десульфуризация пасты позволяет вести плавку при температуре ниже 1000°C , уменьшить расход топлива, выход оборотных пылей, содержание SO_2 в отходящих газах, затраты на их очистку.

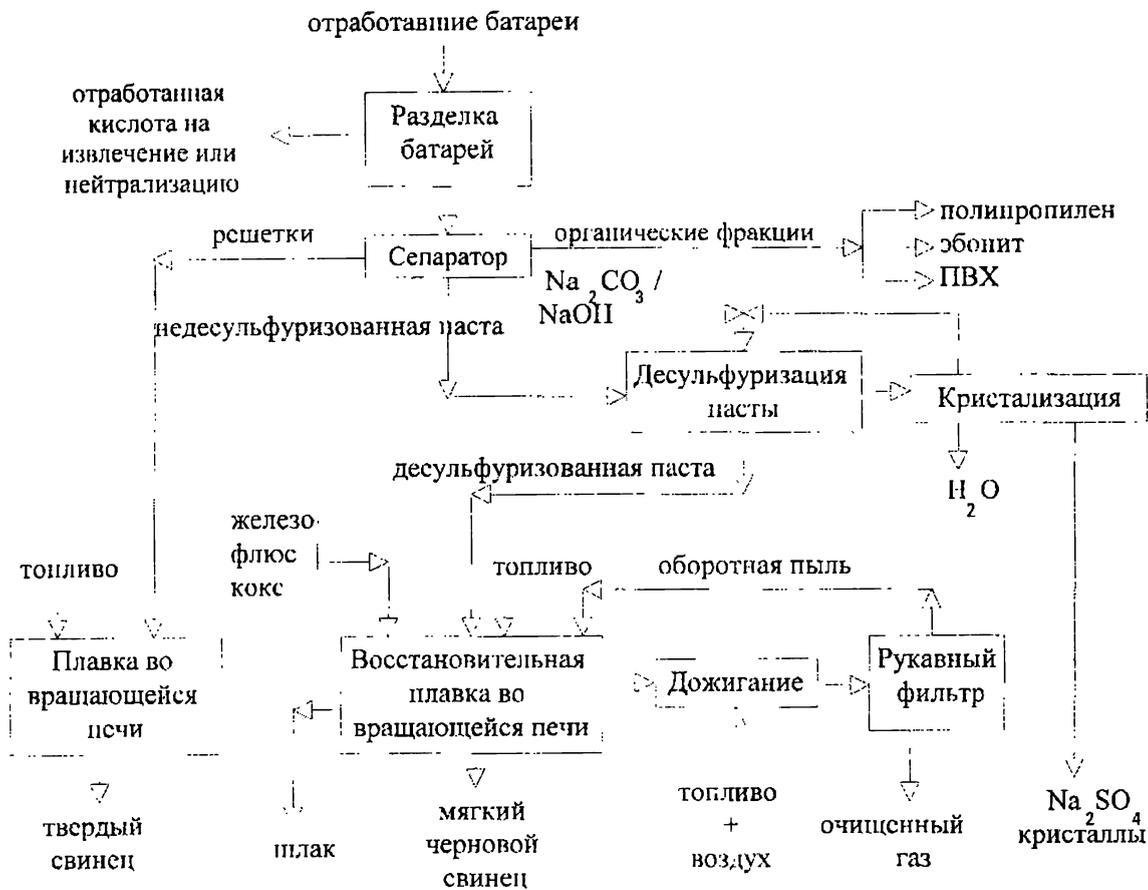


Рис. 26. Технологическая схема отдельной переработки металлической фракции и десульфуризованной пасты во вращающейся печи

На многих заводах, использующих плавку в короткобарабанных печах, для сокращения объема отходящих газов и последующих затрат на их обеспыливание применяют обогащение дутьевого воздуха горелок техническим кислородом. Также на всех заводах для сокращения загрязнения воздуха в зоне обслуживания печей применяется мощная приточно-вытяжная вентиляционная система, а в ряде случаев (например, на заводе «Metalurgica de Gortmaz S.A.», Испания) короткобарабанные печи со всеми загрузочными и разгрузочными устройствами полностью укрыты кожухом типа «домик», воздух из которого направляется в систему газоочистки.

Непрерывное совершенствование технологических процессов, аппаратуры и организации производства сделало плавку в короткобарабанных печах в настоящее время ведущим способом переработки вторичного свинцового сырья и, в первую очередь, разделанных ОАБ.

По данным ILZSG, среди предприятий вторичного свинца более 90 заводов в мире использовали плавку в короткобарабанных печах, в том числе в Европе – 32 завода. И если большинство указанных заводов имеют небольшую мощность (от 2 до 15 тыс. т в год свинца), то можно привести примеры предприятий, использующих короткобарабанные печи для выпуска больших

количеств вторичного свинца и сплавов: H.J.Enthoven Ltd – 85 тыс. т в год (Великобритания), BSB Recycling GmbH – 50 тыс. т в год и Harx-Metall GmbH – 30 тыс. т в год (Германия), Nuova Samim S.p.A. в Paderno Dugnano, Milano – 50 тыс. т в год и в Marcianise, Caserta – 40 тыс. т в год (Италия), Nova Pb Inc. – 60 тыс. т в год (Канада), Zaklady Gorniczo-Hutnicze «Orzel Biały» – 35 тыс. т в год (Польша), Metaleurop S.A. Villefranche, Rhone – 40 тыс. т в год (Франция) и др.

Несмотря на наличие ряда негативных, в первую очередь, экологических факторов, присущих технологии переработки ОАБ в короткобарабанных печах, определенная простота оборудования и нетребовательность к квалификации обслуживающего персонала продолжают привлекать к этому способу внимание переработчиков. Широкая распространенность плавки в короткобарабанных печах способствует развитию научно-исследовательских и организационно-технических разработок, что повышает экономическую привлекательность этой технологии.

Примером практической реализации и совершенствования плавки свинецсодержащих фракций батарей в короткобарабанных печах может служить работа ведущих европейских предприятий.

Завод «H.J.Enthoven» в Дарли Дейл, Дербишир (Darley Dale, Derbshire), Англия в 1984-1988 гг. был полностью реконструирован [8, 130-132]. Новый завод включил в себя американскую разделочную установку, на которой батареи измельчают в молотковой дробилке и разделяют на компоненты, в т.ч. методом «осаждение – всплытие»:

- разбавленную кислоту, которую затем нейтрализуют;
- полипропилен, который снова возвращается на изготовление продукции;
- металлический свинец (решетки, полюса) и
- пасту, которая составляет 45% от веса батарей и состоит, главным образом, из сульфата и оксидов свинца.

Другими компонентами, очень непопулярными среди переработчиков батарей, являются отвальные пластики – смесь ПВХ, эбонита (твердой резины), терилена и стеклоткани. До настоящего времени не найдено применение этим материалам и их тщательно отмывают от свинца, а затем вывозят на свалку.

Пасту и металлическую фракцию периодически загружают во вращающиеся печи и плавят при 1000°C с коксиком в качестве восстановителя, флюсом из карбоната натрия и железной стружкой, связывающей серу. Печь имеет рабочий объем около 8,5 м³ и загружается конвейером. Печи отапливаются мазутными горелками; горячие газы охлаждаются вентиляционным воздухом и очищаются в рукавных фильтрах. Объем транспортируемого воздуха значителен – на 1 тонну полученного свинца используется и очищается 100 тонн воздуха.

Операторы работают на печи либо в кабине крана с кондиционированием воздуха, либо в пультовой, используя автоматизированную загрузку. Для слива из печи используют традиционную ручную технологию, и эта операция является единственной, которую не смогли механизировать. Из печи сливают сначала свинец, затем шлак. Для получения необходимых аккумуляторных сплавов черновой свинец рафинируют в несколько стадий. Шлак вывозится на свалку.

Несмотря на более строгие санитарные нормы, реконструированный завод имеет меньшие затраты за счет повышенной механизации и внедрения компьютерного контроля. В табл. 30 показаны эти изменения на площадке Дарли Дейл после реконструкции.

Таблица 30

Изменение показателей завода «Энтховен» после реконструкции

Показатель	1982-1985 гг.	1986-1989 гг.
Средний выброс из трубы, кг/неделю	220	40
Среднее содержание Pb в крови, $\mu\text{g}/\text{dl}$	50	44
Всего работников	240	200
Выпуск, тонны на работника	188	275

Подобные усовершенствования сделали также несколько других заводов Европы, так как в большинстве стран был введен новый пакет экологического законодательства.

Новые требования включали:

- изменение организации транспортировки – вместо самосвалов потребовалась транспортировка батарей на поддонах или в ПВХ коробках емкостью $0,75 \text{ м}^3$ или в контейнерах из нержавеющей стали;
- захоронение отходов для исключения риска рассеивания свинца;
- объединение сборщиков батарей в компании, требование регистрации и регулярной инспекции их деятельности;
- повышенные меры предосторожности при хранении шлаков на свалках, особенно шлаков вращающихся печей из-за их частичной растворимости в воде.

Эти изменения были дополнением к общей тенденции ужесточения норм.

Некоторые заводы уже отреагировали на проблему захоронения шлаков освоением технологии предварительной обработки пасты гидроксидом натрия с получением раствора сульфата натрия. Обработанная паста легче плавится и дает меньше шлака. В некоторых районах раствор сульфата натрия может быть сброшен в канализацию или море, но не везде. Поэтому некоторые компании получают чистый кристаллический сульфат натрия для использования в производстве моющих средств, но технология является дорогой, а цена конечного продукта должна быть низкой. Поэтому часто производители свинца идут на реализацию сульфата натрия по убыточным ценам, чтобы избежать проблем экологического характера.

В «Энтховене» решили для повышения рентабельности производства увеличить производительность двух существующих вращающихся печей.

Анализ затрат на плавку показывает, что некоторые прямые затраты на соду, железную стружку, коксик, на захоронение шлака прямо пропорциональны выпуску свинца.

Другие затраты более интегрированы, но также зависимы от производительности завода. К ним относятся затраты на рабочую силу, расход электроэнергии и мазута.

Всего на двух печах в 4 смены работают 16 человек. В их обязанности входит, в основном, загрузка и слив расплавов и они могут за счет интенсификации труда сократить продолжительность периодического цикла. Электроэнергия расходуется на транспорт газа от печи и на эксплуатацию рукавных фильтров, которые очищают смесь технологических газов и вентиляционного воздуха объемом $150000 \text{ м}^3/\text{ч}$ в установке рукавных фильтров, имеющей 1760 рукавов с площадью фильтрации 2992 м^2 . Мазутные горелки все время работают при постоянной производительности, кроме периода загрузки шихты. Поэтому любое увеличение выпуска товарной продукции уменьшает постоянные и условно-постоянные затраты и является экономически выгодным.

Внедрены три изменения. Капитальные затраты на них составляют около одной трети от затрат на новую большую вращающуюся печь, но их влияние позволяет увеличить общую мощность на величину, почти эквивалентную строительству дополнительной большой вращающейся печи.

1) Обогащение дутья кислородом применяют для интенсификации работы мазутных горелок вращающихся печей и, за счет этого, увеличения производительности плавки, а также для уменьшения объема отходящих газов с целью повышения эффективности газоочистки.

На заводе «H.J. Enthoven» эти горелки были установлены, в основном, для увеличения производительности, так как считают, что выгода от уменьшения объема газов будет несущественной. Выбранные горелки имели такое регулируемое соотношение мазут : кислород : воздух, чтобы получить оптимальные размер факела и эффективность теплопередачи. Горелки потребляют за час 30 л мазута и 300 м^3 кислорода. Продолжительность плавки сократилась на 17%, а затраты на кислород были меньше экономии на электричество, мазут и заработную плату в пересчете на тонну свинца.

2) Осуществлена сушка шихты во вращающейся сушилке. Это повысило производительность плавки и уменьшило скорость износа футеровки. Наклонная непрерывная противоточная сушилка длиной 15 м и диаметром 2 м упаривает 3 т воды в час. Газовый тракт включает установку рукавных фильтров с регенерацией ткани обратной импульсной продувкой и сконструирован так, чтобы исключить конденсацию и видимый выброс водяного пара над трубой.

3) Быстрая загрузка печей затруднительна из-за содержания в шихте до 50% влажных батарейной пасты и шламов. Передняя часть питающего кон-

вейера получает радиационное тепло от кожуха печи, что не позволяет использовать виброконвейер. При сухой шихте это стало возможно.

Влияние этих изменений на две короткобарабанные печи, фактическое и прогнозируемое, показано в табл. 31.

Таблица 31

Изменение показателей плавки во вращающейся печи завода «Энтховен»

Показатель	Обычная 1988-1994	Кислород декабрь 1994 г.	Кислород, сухая шихта июль 1995 г.	Кислород, сухая шихта, быстрая загрузка 1996 г.
Время загрузки, час	0,50	0,50	0,50	0,25
Время плавки, час	3,00	2,50	2,00	2,00
Время слива, час	0,50	0,50	0,50	0,50
Общее время цикла, час	4,00	3,50	3,00	2,75
Чел.-час/т черного свинца	202	152	153	142
Мазут, л/т	97	85	96	90
Кислород, м ³ /т	0	91	78	72
Выпуск единиц товарной продукции в единицу	100	115	133	146

После второй реконструкции также произошло улучшение экологических и экономических показателей по заводу (табл. 32), по сравнению с показателями за 1986-1989 гг. (табл. 30).

Таблица 32

Сравнение показателей на заводе «Энтховен» до и после второй реконструкции

Показатель	1990-1993 гг.	Прогноз на 1996 г.
Средний выброс из трубы, кг/неделю	15	10
Среднее содержание Pb в крови, µg/dl	29	24
Всего работников	190	180
Тонн на работника	340	470

В планах завода «Энтховен» предусматривается продолжение совершенствования технологии для более полного использования вращающихся печей.

Так как в публикациях по заводу «Энтховен» отсутствует информация о влиянии факторов укрупнения тонких фракций и смешивания шихты, количественного сокращения выбросов диоксида серы в атмосферу при использовании в шихте соды, теплового баланса печи и т.д. на экологические и экономические показатели предприятия, использующего короткобарабанные пе-

чи, воспользуемся материалами, опубликованными представителями компании «Пенаройя» (Франция) в 1980 г. [98].

На заводах этой компании в 1972-1974 гг. внедрена технология переработки разделанного аккумуляторного лома в короткобарабанных печах: на заводе «Escandoeuvres» установлены две печи диаметром 3,5-3,6 м и длиной 4,0 м, а на заводе «Villefranche» две печи с диаметром 3,6 м и длиной 5,0 м (емкость 8 м³ каждая). Температура плавки около 950°C, состав шлака подбирали в системе SiO₂ – FeO – Na₂O для достижения необходимой легкоплавкости. Для удаления серы добавляли стружку или дробленый железный порошок и карбонат натрия. Восстановитель – мелкий антрацит. При необходимости добавки диоксида кремния использовали отмытый песок.

Перед загрузкой в плавильные печи шихта смешивается и прогревается во вращающемся барабане производительностью 10 т/час. Это мероприятие повысило производительность короткобарабанных печей на 11% и сократило расход мазута на 15%. С целью снижения пылевыноса на заводе «Villefranche» внедрили грануляцию мелких фракций от разделки батарей, съемов, дроссов, возгонов, свинецсодержащего шлака, флюсов. Это позволило еще повысить производительность и автоматизировать загрузку шихты. Пылевынос сократился с 7-8 до 3-4% от количества черного свинца.

Продолжалось совершенствование технологии и аппаратуры, что позволило за 5 лет увеличить производительность печей на вышеупомянутом заводе с 35 до 59 т/сутки (по свинцу). Однако повышение производительности сопровождалось увеличением потерь Pb со шлаками с 13 до 23 кг (в расчете на тонну черного свинца). В то же время потери сурьмы сократились и составили 1,1%.

Проведенный баланс серы показал, что более 80% ее связывается шлаком, 7% дроссами, 11% пылью и менее 2% переходит в отходящие газы. После разбавления вентиляционными газами концентрация SO₂ в выбросе из трубы составляет 130 мг/м³.

В табл. 33 представлен тепловой баланс короткобарабанной печи завода «Villefranche».

Доля потерь тепла с отходящими газами изменялась следующим образом, в %: 1975 - 61; 1976 - 51; 1978 - 36.

Таблица 33

Тепловой баланс короткобарабанной печи, %

Приход		Расход	
Тепло от мазута	52	Пары воды	7
Тепло от сгорания углерода	44	Разложение карбонатов	4
Окисление железа	4	Восстановление и десульфуризация	41
		Теплосодержание газов	36
		Теплосодержание металла и шлака	5
		Теплопотери	3
		Несвязка	4
Итого:	100	Итого:	100

Это произошло за счет улучшения теплоиспользования в результате перемешивания шихты, эффективности работы горелки и улучшения технологической работы печей. Экономия расхода мазута на тонну чернового свинца составила в 1978 г. 25% от показателей 1975 г.

Расход на тонну чернового свинца составил:

Мазут	92 кг
Na ₂ CO ₃	62 кг
Железо	50 кг
Уголь	65 кг
Затраты труда	1 час 12 мин, в т.ч. управление и ремонт
Электроэнергия	45 кВт/ч на восстановление 105 кВт/ч на очистку газов

Отходящие от печи газы смешивают с вентиляционными газами из зон загрузки шихты и слива расплавов из печи и направляют в рукавные фильтры. Каждая печь имеет свои рукавные фильтры, очищаемые обратной продувкой воздуха и обстукиванием рукавов.

Чтобы иметь скорость фильтрации через ткань не более 1 см/сек., размер рукавов рассчитывали из соотношения 100 м² площади фильтрации на один м³ газа в секунду. Это позволяет поддерживать полную эффективность фильтрации даже во время ремонта одной секции из 4.

Уловленная пыль имела следующий состав, в %:

Pb - 60, Sb - 0,7, Sn - 0,2, S - 6, C - 4, Cl - 4, Na - 5.

В результате грануляции выход пыли на тонну чернового свинца уменьшился с 8 до 3%.

Измерения запыленности в выбрасываемых газах показали остаточное содержание пыли менее 20 мг/м³ или менее 1,50 кг/час на печь. Концентрация свинца в пыли немного превышает 50%.

Для «Villefranche» региональные нормы выброса пыли составляют <30 мг/м³.

В течение пяти лет использовали одни и те же рукава. Каждый два года их промывали и ремонтировали.

В зависимости от фазы производственного цикла содержание частиц, попадающих в атмосферу с выбрасываемыми в трубу газами составляет от 3 до 15 мг/м³ (средневзвешенное 10 мг/м³), или около 0,75 кг свинца в час при годовом производстве в Villefranche 30000 т на двух печах. Концентрация SO₂ в выбрасываемых в атмосферу отходящих газах составляет 130 мг/м³.

На расстоянии от 100 до 800 м от трубы установлено пять постоянных станций контроля. Количество выбрасываемой пыли контролируется по показателю: не более 1 мг/м²/24 часа. Концентрация свинца в окружающем воздухе тех же самых пунктах составляет менее 1 мг/м³.

Вся промышленная и дождевая вода собирается и очищается на эффективной очистной установке мощностью 50 м³/час. Очищенная вода возвращается в оборот.

Учитывая, что технология плавки в короткобарабанных печах разделанного аккумуляторного лома непрерывно совершенствуется, следует ожидать дальнейшего повышения технико-экономических показателей и снижения значимости некоторых негативных результатов работы:

1. Недостатком технологии плавки в короткобарабанных печах является ее цикличность, что снижает потенциальные возможности использования производственных мощностей. Принимаемые меры по сокращению продолжительности рабочего периода плавки и холостого простоя между циклами за счет совершенствования оборудования для шихтоподготовки и плавки, а также автоматизации работы всех переделов и контроля производства, являются реальным резервом технологии.

2. Учитывая, что при содовой плавке неизбежно получение нерасплаивающегося шлако-штейнового расплава с повышенным содержанием в нем свинца (до 3-5%), проводятся исследования по разработке рациональной технологии переработки этого промпродукта, который нельзя считать отвальным из-за высокой растворимости ряда соединений, повышению извлечения свинца в товарный продукт, снижению загрязнения окружающей среды.

3. Оптимизация работы самой плавильной печи, пылегазового тракта и вентиляционных систем позволит максимально сократить объемы очищаемых и выбрасываемых в атмосферу газов с регламентированным остаточным содержанием токсичных ингредиентов, что является обязательным требованием все ужесточающихся экологических нормативов федеральных и муниципальных контролирующих организаций [8].

4. Без рационального решения проблемы утилизации примесей, извлекаемых из свинца при рафинировании, данная технология не имеет будущего, так как возврат съемов, шликеров и других оборотов в печь возможен только пока позволяют захоранивать шлако-штейновый расплав, с которым они выводятся из производственного цикла.

5. Во вращающейся печи невозможен экологически приемлемый сифонный выпуск расплавов, а шпуровой выпуск в любом случае ведет к ухудшению состояния воздуха рабочей зоны. Решение этой проблемы за счет локальных или общего отсосов больших объемов воздуха дорого и не может гарантировать выполнения нормативов в случае их неизбежного ужесточения.

Несмотря на эти недостатки, технологии переработки вторичного свинцового сырья с использованием короткобарабанных печей для предприятий небольшого и среднего масштаба производства в настоящее время наиболее распространены в мире, ведется дальнейшее их совершенствование.

5.2.4. Технология AUSMELT

Технология Ausmelt разработана и используется в промышленном масштабе для получения металлов и материалов различного типа, в том числе для получения олова, цинка, меди и свинца. В начале 2001 г. в мире было построено и работало 16 промышленных установок Ausmelt и еще 7 проектировалось и строилось. На демонстрационной установке была успешно доказана возможность применения технологии для получения чугуна и переработки отработавшей футеровки тиглей алюминиевого производства.

По информации [133, 134] компания Korea Zinc Co Ltd использует технологию Ausmelt для обеднения шлаков печи QSL по цинку и свинцу уже с 1995 года.

Сообщается [97], что во второй половине 2000 г. компания Korea Zinc Co Ltd ввела в эксплуатацию свинцовый завод, на котором по этой технологии получают черновой свинец из возгонов, содержащих оксид свинца, сульфатных кеков и аккумуляторной пасты. Эти заводы служат примером эксплуатационной гибкости, обеспечиваемой технологией Ausmelt, способной перерабатывать оксиды, сульфиды и их смесь при полном соответствии строгим экологическим требованиям к выбросам внутри завода и содержанию токсичных ингредиентов в отходящих газах.

Эти достижения стали возможны после проведения в Ausmelt многолетних исследовательских работ. На опытном заводе «Ausmelt» в Дэнденонге (Dandenong), Австралия, было проведено более шестидесяти полупромышленных испытаний по переработке высоко-, средне- и низкосортных сульфидных концентратов, аккумуляторных паст, пылей и высокосортных шлаков [147]. Полученные результаты составили большой банк технологических и эксплуатационных данных для проектирования, пуска и работы заводов по технологии Ausmelt и применения технологии с погружаемой сверху фурмой ко всем вариантам свинцовой плавки.

По технологии Ausmelt проводят совместную плавку металлической фракции и недесульфурезованной пасты [95, 96, 135] (Процесс 4 по [5]).

Технология Ausmelt для производства вторичного свинца состоит из двух стадий: на I стадии совместно плавят металлическую фракцию и недесульфурезованную пасту от разделки батарей, на II стадии проводят обеднение шлаков либо еще раз в той же или во второй печи Ausmelt [96, 135] (Процесс 4 по [5]) либо в печах другого типа, например, во вращающейся печи (Процесс 7 по [5]). Технология была успешно внедрена: компанией «Britannia Refined Metals Ltd» (1991 г.), компанией «Metaleurop» на свинцовом заводе в Норденхаме, Германия (1996 г.) и на свинцовом заводе компании «Tsumeb», Намибия (1997 г.) [136-139].

Технологическая схема (Процесс 4 по [5]) показана на рис. 27, схема установки с печами Ausmelt показана на рис. 28.

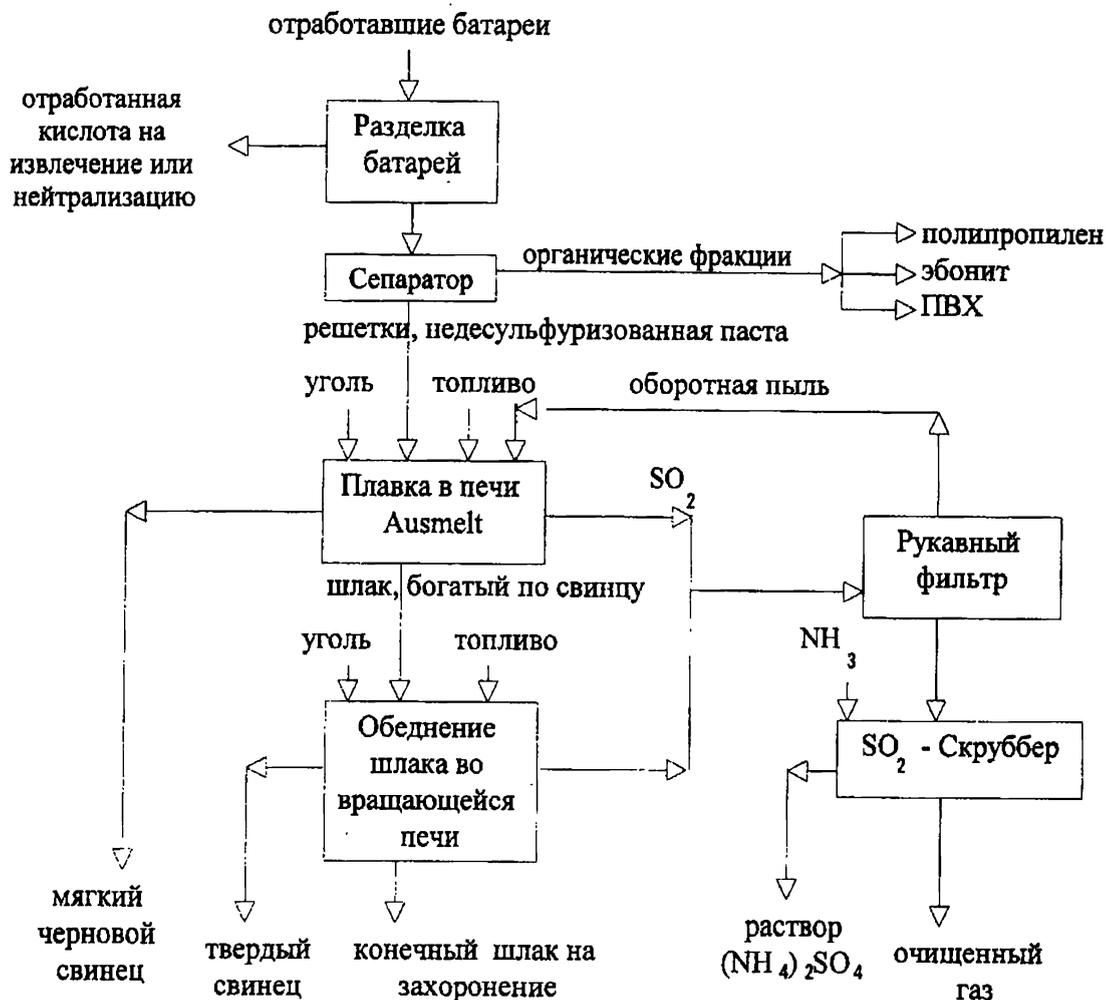


Рис 27. Технологическая схема совместной плавки металлической фракции и недесульфуризованной пасты

В зависимости от масштаба переработки обе стадии могут быть проведены в одной или в двух печах. При работе на одной печи стадии расплавления и восстановительного обеднения шлака выполняются последовательно. При двух печах расплавление шихты проводят в первой печи, а расплав непрерывно перетекает во вторую печь, где восстанавливают содержащийся в нем свинец (см. рис. 29).

Уже отмечалось, что при десульфуризации пасты сера полностью не удаляется: в десульфуризованном продукте остается около 1% серы. Эта остаточная сера будет переходить в газы на стадии расплавления, вызывая необходимость окончательной очистки отходящих газов от диоксида серы в скрубберах.

Metaleurop Weser Blei, Норденхам, Германия, в 1996 г. по экономическим, экологическим и техническим причинам отказался от традиционного процесса агломашина – шахтная печь и ввел в эксплуатацию завод на базе технологии Ausmelt. В настоящее время этот завод перерабатывает несколько

видов сырья, в том числе вторичного, при снижении себестоимости тонны полученного свинца на 20% за счет уменьшения затрат на энергию, рабочую силу, обслуживание и ремонт [8, 140].

Универсальность нового завода дает возможность перерабатывать шихту, на 100% состоящую из вторичного сырья и свинцовых кеков, тогда как агломерация и шахтная печь позволяли добавлять кеки в количестве не более 5% от веса концентрата. Это позволяет компании «Metaleurop» быстро реагировать на изменение условий рынка вторичного сырья и концентратов.

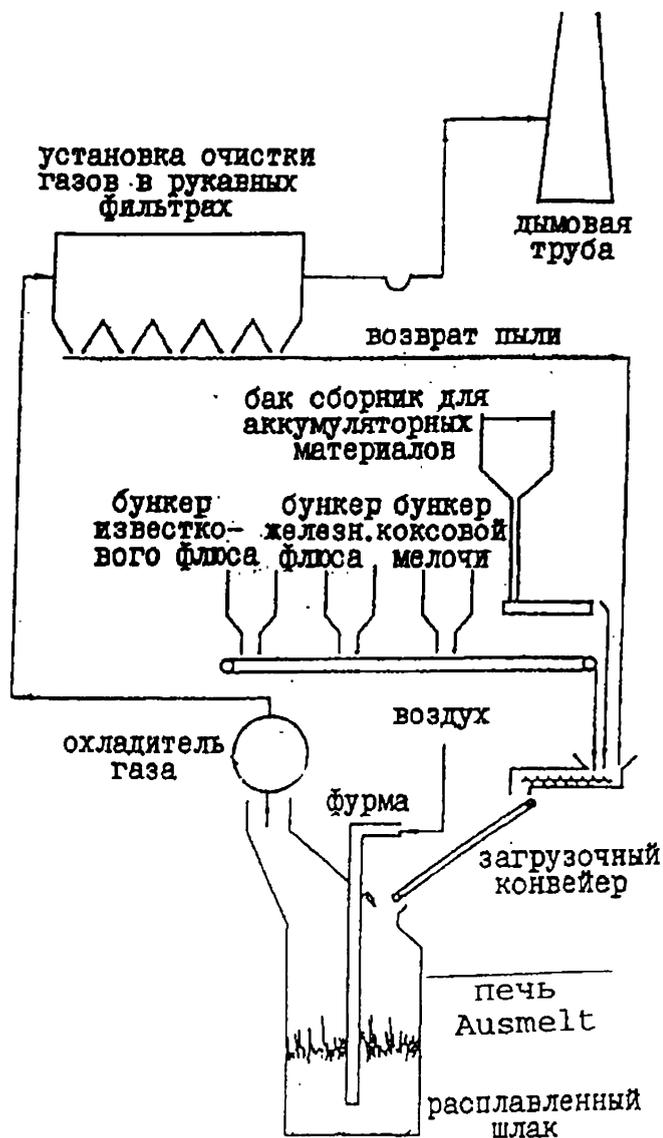


Рис. 28. Схема установки Ausmelt на заводе компании Britannia Refined Metals Ltd.

Замена агломашин и шахтной печи технологией Ausmelt вместе с заменой другого оборудования привела к значительному улучшению экологических показателей. Все выбросы резко уменьшились. Например, выбросы Pb, Cd, Sb, As, Tl, Hg, SO₂ уменьшились на 94-99,3%.

Расход энергии на тонну свинца уменьшился на 35%, выброс CO_2 на тонну сократился на 59%. Частично это произошло за счет возможности новой системы использовать в виде топлива не уголь, а природный газ, и частично за счет более высокой эффективности топлива.

Расход воды уменьшился на 3 млн. $\text{м}^3/\text{год}$ за счет новой системы охлаждения печи и лучшего использования энергии. Меньше первичного шлака получается при переработке большего количества подготовленной пасты. На той же печи успешно проведены отдельные кампании по обеднению текущего шлака и возгонке цинка при совместной переработке с накопленными высокосвинцовистыми шлаками, полученными при производстве чернового свинца из высокосортного сырья [97, 137].

Как уже отмечалось, технология Ausmelt весьма эффективна для переработки вторичных свинцовых материалов, в том числе отработавших аккумуляторных батарей, за счет ее гибкости и возможности перерабатывать батареи в любой форме, в том числе без разделки, но после предварительного слива электролита. По этой технологии можно перерабатывать также свинцовые концентраты и, таким образом, более полно использовать конъюнктуру рынка.

Из-за относительно низкой стоимости, простоты и экологичности технология Ausmelt привлекательна как для модернизации существующих заводов, так и для заводов, возводимых на новом месте.

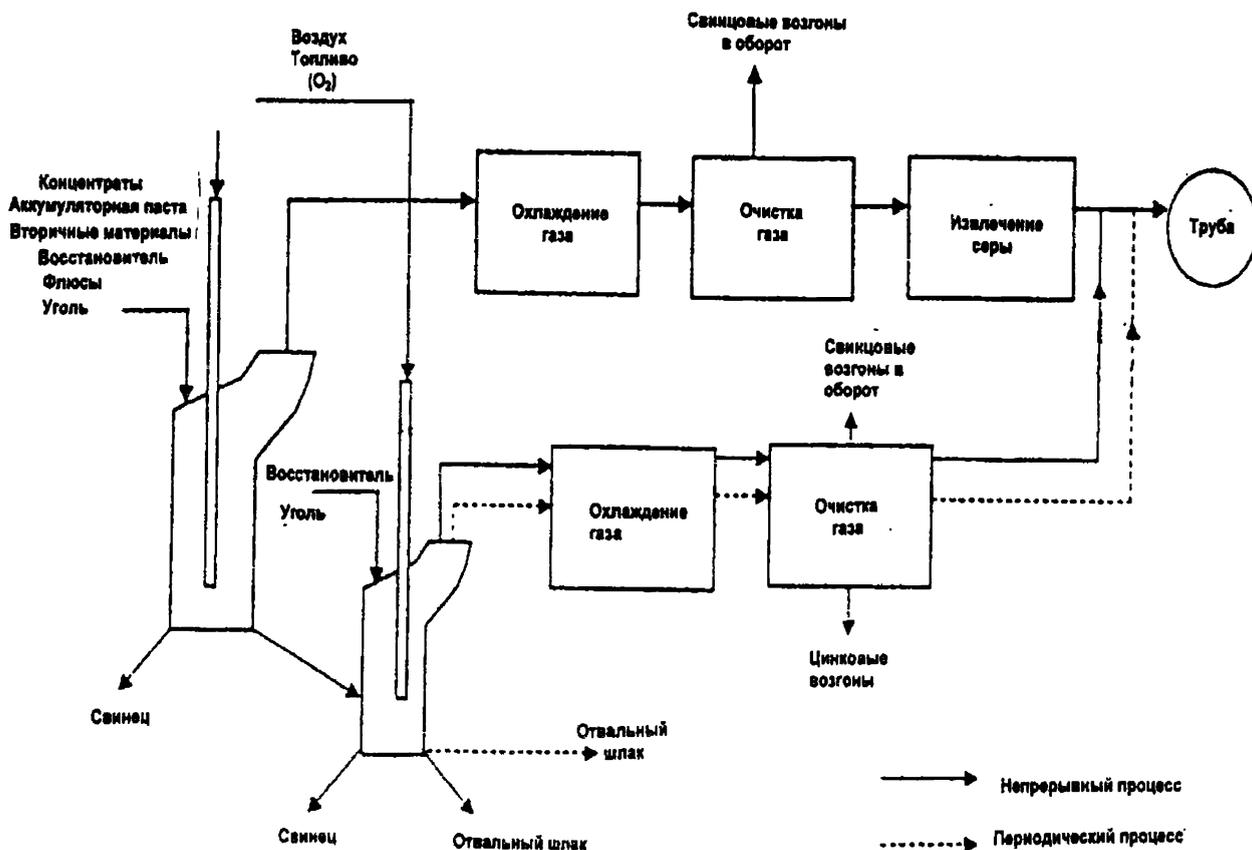


Рис.29. Схема непрерывного и периодического процесса с двумя печами Ausmelt

Этот процесс имеет то преимущество, что двухстадийная плавка может проводиться периодически в одной и той же печи [46, 135]. Печь достаточно герметична и выброс SO_2 может эффективно контролироваться. Содержащий SO_2 технологический газ с первой стадии процесса, как и газы второй стадии, обрабатываются в мокром скруббере до следов SO_2 . Образующиеся шлаки фаялитового типа экологичны. Есть одно промышленное предприятие, перерабатывающее аккумуляторную пасту в Ausmelt (Sirosmelt)-печи совместно со свинцовыми концентратами [141].

Технология Ausmelt для переработки различных видов сырья (сульфидных и окисленных) в стационарном аппарате с верхней погружной фурмой является многоцелевым, малозатратным, высокоинтенсивным способом плавки руд и концентратов в печи и извлечения ценных металлов из отходов и отвальных материалов [97]. По сравнению с традиционными или конкурирующими технологиями ее преимуществами являются рентабельность, экологические показатели, удобство работы и обслуживания печей.

Несомненно, технология и печи Ausmelt имеют преимущества перед шахтной и отражательной плавкой, но без сравнения технико-экономических показателей, а также без учета региональных условий (стоимости энергоносителей, транспортных тарифов, экологических нормативов, наличия доступного сырья, государственного и муниципального стимулирования и ряда других данных) сравнительная оценка эффективности той или иной технологии некорректна.

5.2.5. Электроплавка

В анализе промышленно освоенных технологий по переработке ОАБ [5] не нашла отражения технология электротермической плавки свинецсодержащих фракций от разделки батарей.

За рубежом эта технология применяется редко, и электропечи используются, в основном, как вспомогательные для обеднения шлака отражательных печей [98]. На Лениногорском полиметаллическом комбинате (ЛПК), Казахстан, электротермические печи используются для переработки фракций от разделки свинцово-кислотных аккумуляторных батарей на протяжении многих лет. В лучшие годы производительность завода по выпуску свинца и его сплавов превышала 40 000 т/год. В настоящее время в электропечах перерабатывают фракции от разделки батарей на заводе ОАО «Рязцветмет», Рязань, Россия.

Переработку сырья на ЛПК проводили сначала с использованием натрийсодержащих штейно-шлаков, затем перешли на железосиликатные шлаки.

Технология электротермической переработки вторичного свинецсодержащего сырья в варианте содово-восстановительной электроплавки на свинцовосурьмянистый сплав была разработана Институтом металлургии и

обогащения АН Казахстана и Лениногорским полиметаллическим комбинатом (Казахстан) [54, 61, 142, 143].

В промышленном масштабе эта технология была внедрена на Лениногорском свинцовом заводе ЛПК. Ее особенностью является прямое получение свинцово-сурьмянистого сплава марки ССуА по ГОСТ 1292-81 Е при плавке вторичных материалов с добавкой кальцинированной соды, известняка и железосодержащих материалов в качестве флюсов.

В электропечи при получении свинцово-сурьмянистого сплава совмещаются процессы плавки и взаимодействия сульфата и оксида свинца с содой, другими оксидными компонентами шихты и углеродистым восстановителем.

Поскольку содержание компонентов пустой породы во вторичном сырье невысокое, они не образуют отдельной шлаковой фазы, а входят в состав единого штейно-шлакового расплава.

Считается, что натриевые силикатные шлаковые расплавы растворяют незначительное количество свинца и сурьмы, вследствие чего при плавке получаются сравнительно небольшие потери металлов с сульфидно-шлаковым расплавом.

Равновесная концентрация свинца и сурьмы в штейно-шлаковом расплаве повышается с ростом температуры в системах, содержащих сульфиды этих металлов. Повышенное содержание кремнезема снижает равновесную концентрацию свинца, а введение в шлаковую систему оксида железа повышает ее.

Качественное разделение продуктов плавки, с учетом растворимости металлов и их сульфидов в шлаковом расплаве, возможно за счет регулирования глубины ванны. Разность температуры по высоте расплава обеспечивает ликвацию сульфидов свинца, сурьмы, меди и активное взаимодействие их со штейновым расплавом.

Схема процесса с использованием электроплавки приведена на рис.30.

Технологические показатели процесса электроплавки находятся в зависимости от таких свойств шлакового расплава, как вязкость и электропроводность. Увеличение содержания кремнезема и снижение содержания оксидов кальция и натрия в шлаках увеличивает вязкость шлаков и затрудняет их выпуск из электропечи. Кроме того, повышенное содержание кремнезема снижает удельную электропроводность.

Ниже приведены данные зависимости вязкости и электропроводности шлакового расплава от температуры (31,0% SiO₂; 35,25% Na₂O; 8,75% CaO; 29% FeO):

Температура, °С	750	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
Вязкость, Па·с	84	36	24	14	11	80	5,9	3,4
Электропроводность, См·см ⁻¹	0,76	1,11	1,61	1,91	-	-	-	-

В промышленной практике электроплавки вторичного свинцового сырья первоначально использовали содово-восстановительный процесс с полу-

чением штейно-шлакового расплава, содержащего, %: 28-42 SiO_2 ; 28-40 Na_2O ; 15-24 CaO ; 10-20 FeO . Такой состав обеспечивает получение бедного по свинцу штейно-шлакового расплава и повышенное извлечение свинца и сурьмы.

На электроплавку поступают: лом и отходы металлического свинца; аккумуляторный лом; изгарь; шламы; металлизированный продукт от разделки аккумуляторного лома.

Электроплавка на свинцово-сурьмянистый сплав предъявляет повышенные требования к приемке, сортировке, разделке и подготовке сырья к плавке. В холодный период года сырье обязательно сушат до остаточной влаги не более 4%.

При подготовке шихты для плавки в электропечи вторичное сырье (содержание свинца не менее 75%) принимают за 100% и смешивают его с флюсами, доля которых от массы вторсырья составляет: кальцинированной соды 4-6%; известняка 1,5-2,0%; железной стружки 2-3%; металлургического кокса 5-8%.

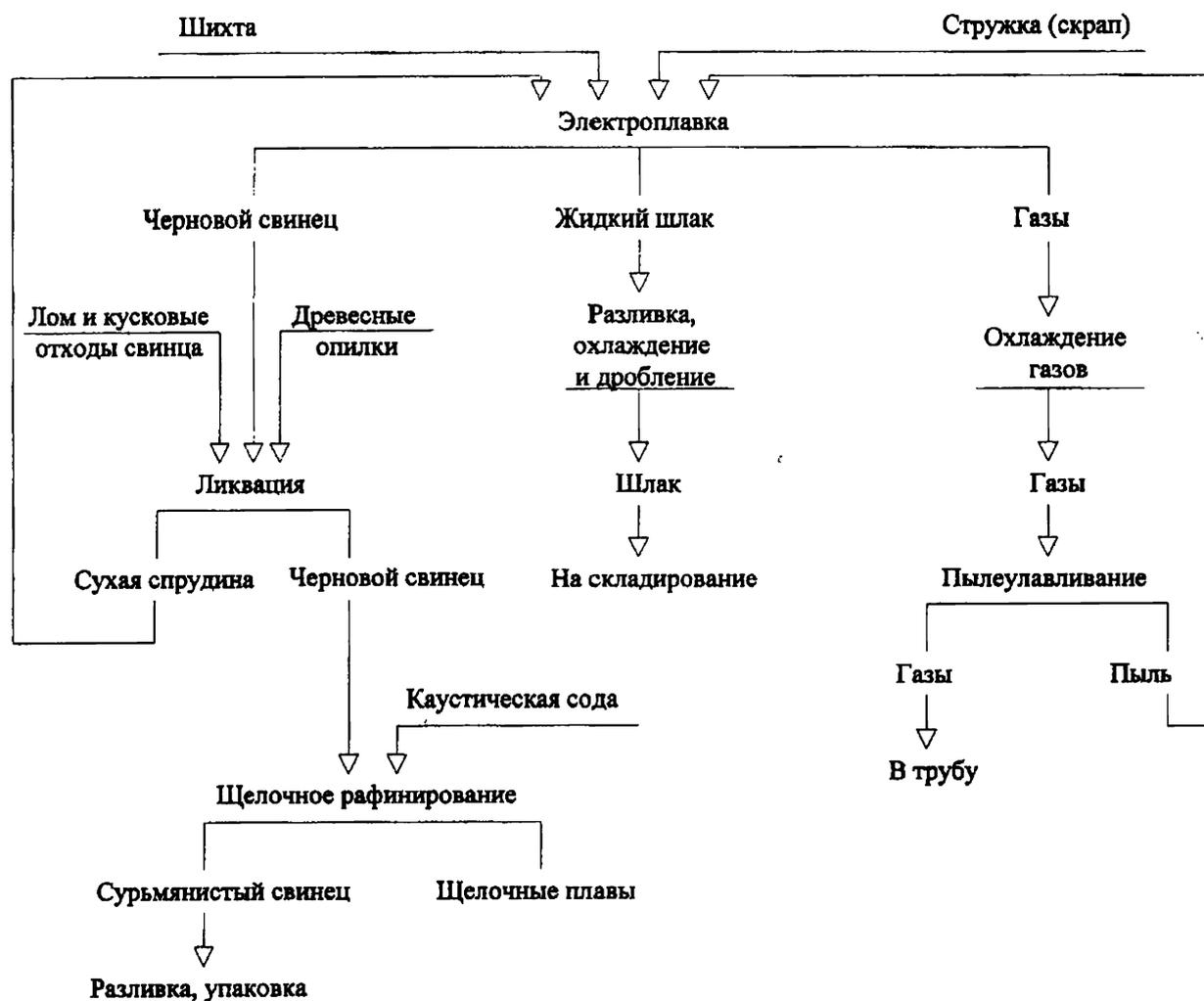


Рис. 30. Технологическая схема электроплавки вторичного свинецсодержащего сырья ЛПК

Состав шихты определяется необходимостью получения шлако-штейнового расплава следующего состава, %: 3-5 Pb; 23-30 Fe_{общ.}; 1,2-3,0 Cu; 12-15S; 17-20 Na; 7-9 SiO₂; 12-14 CaO; 7,3-16,0 – прочие. Содержание SiO₂ в шлакоштейне на уровне 7-9% обусловлено его поступлением с золой кокса и изгарью.

Шихту в печь загружают пластинчатым питателем или шнек-трубой на поверхность шлака равномерно небольшими порциями без образования откосов. По мере поступления шихты в расплав начинают идти реакции восстановления металлов и образования штейно-шлакового расплава. Загрузку и плавку шихты ведут в течение 4-4,5 ч. За этот период в печь загружают 27-32 т шихты и оборотные материалы (пыль и спрудину).

Процесс плавки осуществляют в трехфазной трехэлектродной печи (рис. 26) с электродами диаметром 0,3 м. Печь характеризуется следующими параметрами:

Мощность печи, кВт·А	2300
Удельная производительность по шихте, т/(м ² ·сут)	9,8
Расход электродов на 1 т шихты, т	0,0096-0,011
Расход электроэнергии на 1 т шихты, кВт·ч	600-650
Площадь пода, м ²	7,37

Электрический ток подводится в рабочее пространство печи тремя графитизированными электродами, концы которых погружают в шлаковый расплав на 180-450 мм.

Теплообмен в ванне обеспечивается за счет конвективного перемешивания шлакового расплава, но тепловое поле в расплаве довольно неравномерно. Наибольшая температура 1250-1300°C создается в приэлектродной зоне. На участках, близких к стенкам печи и донной зоне, температура составляет 1000°C, а на поду печи снижается до 700°C. Неравномерность температуры определяет и порядок загрузки шихты: большая ее часть – до 90% загружается в приэлектродное пространство, а меньшая (10-15%) – ближе к продольной стенке печи.

После достижения жидкой ванны уровня 1,3-1,4 м, начинается загрузка железной стружки. Температура ванны должна быть не ниже 1200-1300°C. После отстаивания производят выпуск продуктов плавки. Черновой свинец выпускают в ковш емкостью 0,7 м³, который транспортируется в рафинировочное отделение. Штейно-шлаковый расплав разливают в изложницы, охлаждают, дробят и направляют на складирование.

Технико-экономические показатели электроплавки приведены в табл. 34.

Технико-экономические показатели электроплавки

Состав шихты, %:	
вторичного сырья	100
соды (% от сырья)	5,5
известняка	1,5
железного скрапа	2,9
кокса	3,8
Удельный проплав сырья, т/(м ² ·сут)	8,3
Выход продуктов плавки, % от сырья:	
чернового сурьмянистого свинца	74,0
штейно-шлака	13,0
щелочных плавов	0,3
пыль	6,0
Извлечение в готовый аккумуляторный сплав, %:	
свинца	94,2
сурьмы	89,0
Извлечение в штейно-шлаковый расплав, %:	
свинца	0,65
сурьмы	2,10
Расход электродов, кг/т сырья	13,0
Расход электроэнергии, кВт·ч/т сырья	600
Температура, °С:	
на ванне печи	1500
под сводом печи	900
выпускаемого свинца	860
Разрежение под сводом печи, кПа	3,0

Электротермический содово-восстановительный процесс является способом прямого получения свинцово-сурьмянистого сплава с высоким извлечением свинца и сурьмы. Вместе с тем, с точки зрения комплексности использования сырья процесс не обеспечивает достаточного извлечения меди и олова. Потери меди со штейно-шлаком составляют до 91%, олова 8-10%.

Получение нерасплаивающегося штейно-шлакового расплава определяет необходимость его спецзахоронения, т.к. содержащиеся в нем растворимые соединения создают угрозу загрязнения окружающей среды.

В дальнейшем институт ВНИИцветмет и Лениногорский полиметаллический комбинат (Казахстан) разработали и освоили бессодовую технологию переработки окси-сульфатной [75] и металлизированной [76] фракций от разделки аккумуляторного лома.

Технологическая схема переработки оксисульфатной фракции лома включает: смешивание сырья и флюсов, сушку и окомкование смеси на ленточной спекательной машине, электроплавку и рафинирование.

Параметры работы спекательной машины: высота слоя 100-120 мм, скорость движения палет 0,4-0,7 м/мин, температура зажигания 650-750°С, разрежение при прососе 1,47-2,45 кПа. Цементируют шихту при окомкова-

нии силикаты и сульфаты свинца. Степень десульфуризации на стадии окомкования 10-15%. Проверен вариант подготовки шихты, заключающийся в окомковании на чашевом грануляторе и сушке на агломашине.

Плавка шихты осуществляется в электротермических печах с установленной мощностью трансформаторов 4500 и 6300 кВА. Печи прямоугольные, трехэлектродные. Диаметр электродов 400 мм. Удельный проплав 7,2 т/м² в сутки по шихте, выход шлака 23,6% от массы шихты, среднее содержание свинца в шлаках 2,64%, расход электроэнергии 560-580 кВт·ч на тонну шихты. Извлечение свинца в свинец после процесса обезмеживания 93,0%.

Металлическую фракцию подсушивают до влажности не более 4,0%, равномерно подают ее с флюсами и коксом в печь, затем выпускают свинцово-сурьмянистый сплав и шлак. Черновой свинец рафинируют от меди и, при необходимости, от олова, мышьяка и цинка, съемы возвращают в плавку совместно с пликерами обезмеживания черного свинца, получаемого при плавке окисульфатной фракции.

Удельный проплав по шихте при плавке металлизированной фракции составляет 12-14 т/м² сутки, расход кокса 1,0% от массы шихты, расход электроэнергии 372 кВт·ч/т шихты. Извлечение свинца в свинцово-сурьмянистый сплав с учетом переработки оборотов 97,5-98,0%. Шлаки гранулируют.

Авторы считают, что основные преимущества бессодовой технологии электротермической переработки металлизированной и окси-сульфатной фракций от разделки аккумуляторного лома состоят в повышении удельного проплава и извлечения свинца, снижении расхода электродов, кокса и электроэнергии, а также в получении шлаков, неопасных для окружающей среды. Однако, не сообщается содержание в шлаках свинца, сурьмы и других цветных металлов, и термин «инертные» не позволяет определить возможность загрязнения окружающей среды растворимыми соединениями.

Государственным научно-исследовательским институтом цветных металлов «Гищцветмет» разработана и запатентована [144] экологичная технология бессодовой, бесштейновой электротермической плавки разделанного аккумуляторного лома и других видов вторичного свинцового сырья [48, 145-148].

Технология внедрена в 1994 г. на ОАО «Рязцветмет» на электропечах мощностью 1,8 МВА, площадью пода 12 и 13 м², проводится подготовка к внедрению еще на одном заводе Российской Федерации.

В шахтных и короткобарабанных печах для переработки вторичного свинцового сырья основными реакциями являются восстановление сульфата свинца углеродом до сульфида (основная, термодинамически предпочтительная реакция), а также ступенчатое разложение сульфата свинца, взаимодействие между оксидами, сульфидом и сульфатом свинца. Контакт сульфата и оксида свинца с углеродом приводит к первоочередному образованию сульфида и свободного металла, причем оба компонента находятся в расплавленном состоянии и быстро выводятся из реакционной зоны. Таким об-

разом, при этих плавках неизбежно образование свинцово-железного или свинцово-медно-железного штейна.

При электротермии, в отличие от этих плавок, создаются наиболее благоприятные условия для реакционной плавки, так как расплавы из-за конвективных потоков около электродов постоянно перемешиваются и сульфиды более полно реагируют с оксидами и сульфатами с образованием быстро стекающего вниз расплавленного свинца.

Снижение температуры плавления шлака осуществляется за счет наличия в нем фиксированного отношения $\text{FeO}:\text{SiO}_2:\text{CaO}$ и повышенного содержания силикатов свинца. Сода в шихту не подается. Дозированная подача коксика регулирует частичное восстановление сульфатов до сульфидов, но лишь в количестве, необходимом для реакционного взаимодействия их с оксидами с образованием диоксида серы. Переход диоксида серы в газовую фазу сдвигает равновесие реакции и способствует полному разложению сульфидов, что исключает возможность образования штейна.

Электротермические печи герметичны, объемы отходящих газов в них определяются только образованием газообразных веществ при реакционном взаимодействии компонентов шихты, технологические режимы легко регулируются изменением параметров электропитания при изменении температуры и состава сырья.

Наличие на заводе «Рязцветмет» электротермического, газоочистного и рафинировочного оборудования необходимых параметров позволило «Институту «Гинцветмет» и заводу значительно ускорить разработку и реализацию проекта реконструкции свинцового производства на выпуск 15 тыс. т в год свинца и свинцово-сурьмянистых сплавов с последующим расширением его до 30 тыс. т в год.

В основу технологической схемы заложена бессодовая электроплавка (рис. 31, 32).

Первоначально на заводе «Рязцветмет» перерабатывали разделанный аккумуляторный лом и отходы аккумуляторных заводов, поставляемые от сборщиков вторичного свинцового сырья, а также продукты разделки отработавших ОАБ на собственной промплощадке.

С учетом опыта работы существующих установок для механизированной разделки отработавших ОАБ на заводе была разработана и в 1998 г. внедрена установка собственной конструкции. Технология включает предварительную сортировку лома, его дробление, грохочение, классификацию, гидросепарацию, отмывку, десульфуризацию, сгущение и фильтрацию. Получают крупную и мелкую металлическую фракцию, кеки, пески, органические фракции и ПВХ.

Свинцосодержащие продукты подвергаются электроплавке с последующим рафинированием металла и получением марочных сурьмосодержащих сплавов и мягкого свинца. Крупную металлическую фракцию перерабатывают отдельно в рафинировочных котлах, органику направляют потребителям, а ПВХ – в отвал.

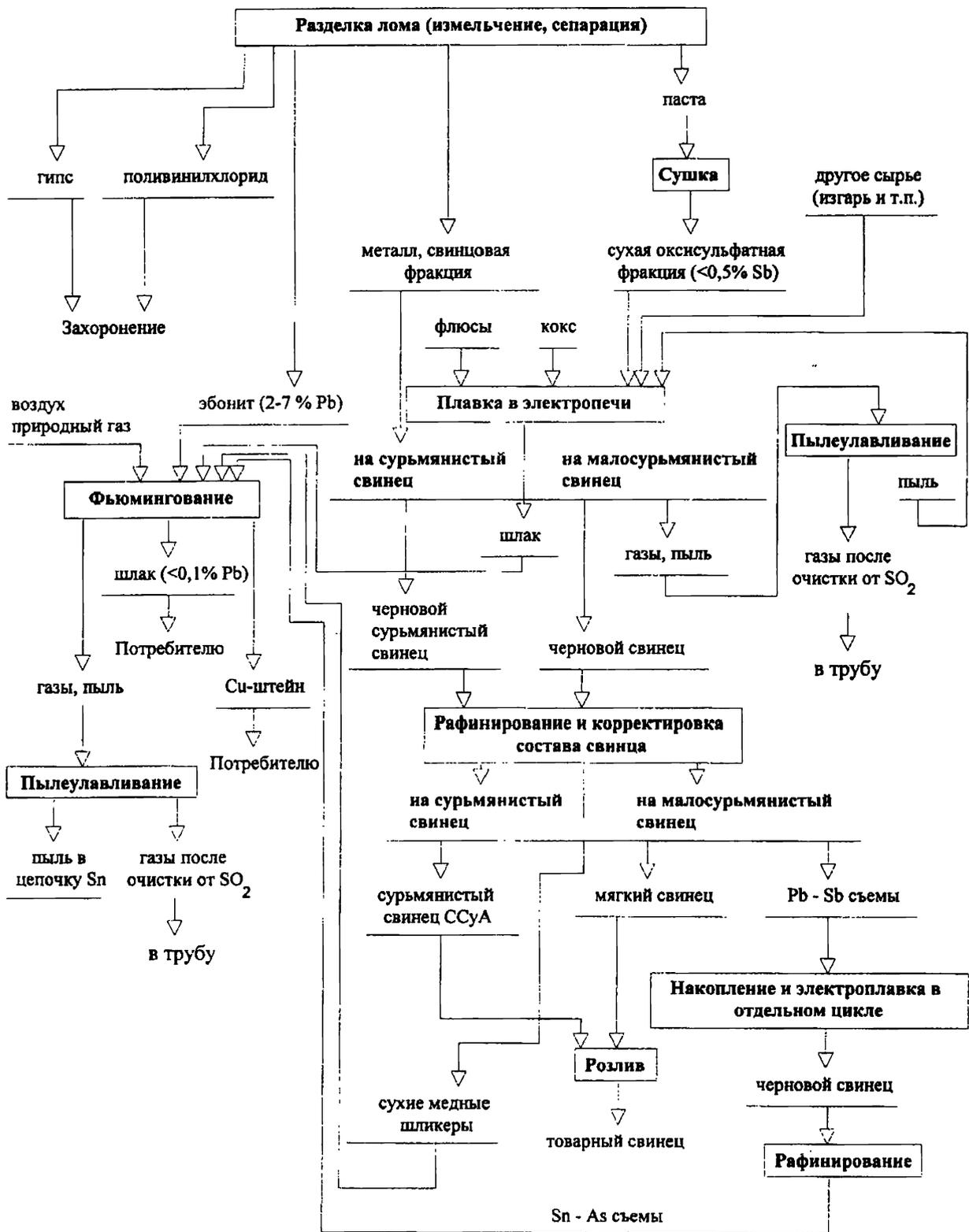


Рис. 31. Технологическая схема переработки свинецсодержащего вторичного сырья на АО «Рязветмет»

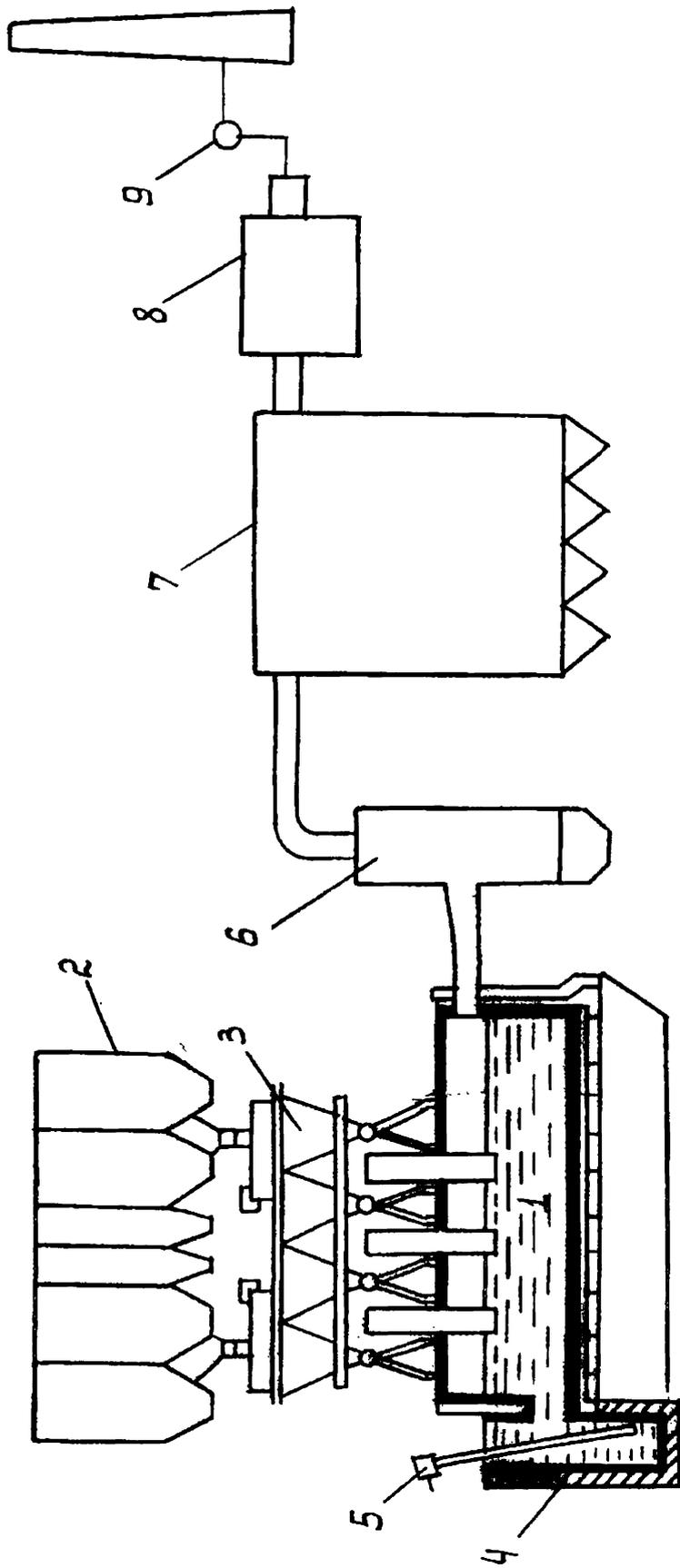


Рис. 32. Схема установки для бесшлейновой, бессодовой электроплавки разделанного аккумуляторного лома:
 1 - электропечь; 2 - система загрузки; 3 - дозировка загрузки; 4 - сифон; 5 - насос; 6 - осадительная камера; 7 - фильтр УРФМ (2 ступени); 8 - санитарная очистка; 9 - насос.

Характеристика электропечи и технологические показатели бессодовой электротермической плавки свинецсодержащих компонентов разделанного аккумуляторного лома на заводе «Рязцветмет» приведены в табл. 35.

Там же на отдельной двухэлектродной электропечи с площадью пода 2,2 м² и номинальной мощностью электропитания 0,5 МВА внедрена технология переработки отходов и пасты аккумуляторных заводов с прямым получением мягкого свинца. Плавка ведется при температуре 1100-1150°С, удельный расход электроэнергии 550 кВт.ч на тонну свинца, производительность по свинцу 10-12 т/сутки, расход кокса 3-5,5% от массы шихты, извлечение (с учетом переработки оборотов) – 99,0%.

Двухступенчатая очистка отходящих газов, включающая предварительное обеспыливание технологических газов в циклонах и рукавных фильтрах с импульсной регенерацией ткани, и последующая доочистка смеси этих и вентиляционных газов в фильтрах со струйной продувкой обеспечивает остаточную запыленность выбрасываемых газов на уровне 1-2 мг/м³.

Таблица 35

Характеристика электропечи и технологические показатели бессодовой электроплавки свинцовых фракций на заводе «Рязцветмет»

Форма рабочего пространства	овальная (круглая)
Площадь пода, м ²	13
Номинальная мощность, кВА	1850
Удельная мощность, кВА/м ²	168
Количество электродов, шт	3
Диаметр электродов, м	0,4
Емкость печи по шлаку, т	23-24
Глубина ванны расплава, м	0,65
Количество шпуров для выпуска свинца и шлака, шт	4
Материал кладки	хромомагнетит
Температура шлака, °С	1100-1150
Температура свинца, °С	900-950
Удельный расход электроэнергии кВт.ч /1т свинца черного	480-520
Расход графитовых электродов, кг/т свинца черного	10
Производительность по сурьмянистому свинцу, т/сутки	45,0-50,0
Выход шлака, % от шихты	1,6-2,5
Пылевывос, % от массы шихты	5-6,0
Количество отходящих газов (без подсосов) м ³ /ч	300-500
Расход кокса, % от массы шихты	2,5-3,5
Извлечение свинца при плавке на сурьмянистый свинец (с учетом переработки собственных оборотов), %	98,3

Получаемые шлаки электроплавки при внутривспечном обеднении перед выпуском содержат 1,2-1,7% свинца и согласно заключению НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина [77] экотоксичности не имеют.

На заводе выпускаются все товарные марки мягкого свинца и сурьмусодержащих сплавов (в т.ч. модифицированные селеном) в соответствии с требованиями российских ГОСТов, а также свинцовые порошки.

Выпуск свинцовой продукции на заводе «Рязцветмет» в 2001 г. составил 27,0 тыс. т. Намечается последующее расширение производства [38].

На заводе «Рязцветмет» в опытно-промышленном масштабе проведены испытания технологии глубокого обеднения свинецсодержащих шлаков в печах фьюмингования с заменой части восстановителя и топлива ломом эбонитовых корпусов.

На промышленной печи с площадью пода 10 м² проводили обеднение шлаков собственной электроплавки с содержанием свинца до 1,7%. В шихту добавляли медные шликеры и олово-мышьяковые съемы рафинирования, другие обороты и загружали в печь лом эбонитовых корпусов. Режим работы – периодический. Удельная производительность 10 т/м² сутки, удельный расход природного газа 190 м³/т перерабатываемой шихты, расход дутьевого воздуха 4400 м³/т шихты, средняя температура шлака в печи 1100-1150°C, количество эбонита в загрузке 1200 кг/час. Запыленность газов на входе в мокрую газоочистку – 10 г/м³, на выхлопе – 20 мг/м³. Содержание компонентов в отвальном шлаке, %: свинец – 0,07; сурьма – 0,12; медь – 0,18; железо – 31,21; диоксид кремния – 25,07; диоксид кальция – 6,07. Такой шлак может быть использован предприятиями стройиндустрии.

При значительном содержании меди в шихте возможен ее вывод в штейн за счет увеличения содержания серы в загрузке с последующим раскислением штейна и шлака в выносном электрогорне.

На основании проведенных исследований, опыта работы завода «Рязцветмет», выполненных регламентов на производство свинца и сплавов из вторичного сырья для Подольского и Ярцевского заводов «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ» по поручению Миннауки России разработал технико-экономическое обоснование инвестиций и техдокументацию основного оборудования модульного предприятия для переработки отработавших ОАБ и отходов аккумуляторной промышленности с производством 15 тыс. т в год товарного марочного свинца и сплавов.

Схема безотходной технологии переработки отработавших аккумуляторов (рис. 33) включает: механизированную разделку батарей, плавку металлических фракций в котле, плавку оксисульфатной фракции в электропечи, рафинирование черного свинца и переработку оборотов с получением товарных продуктов.

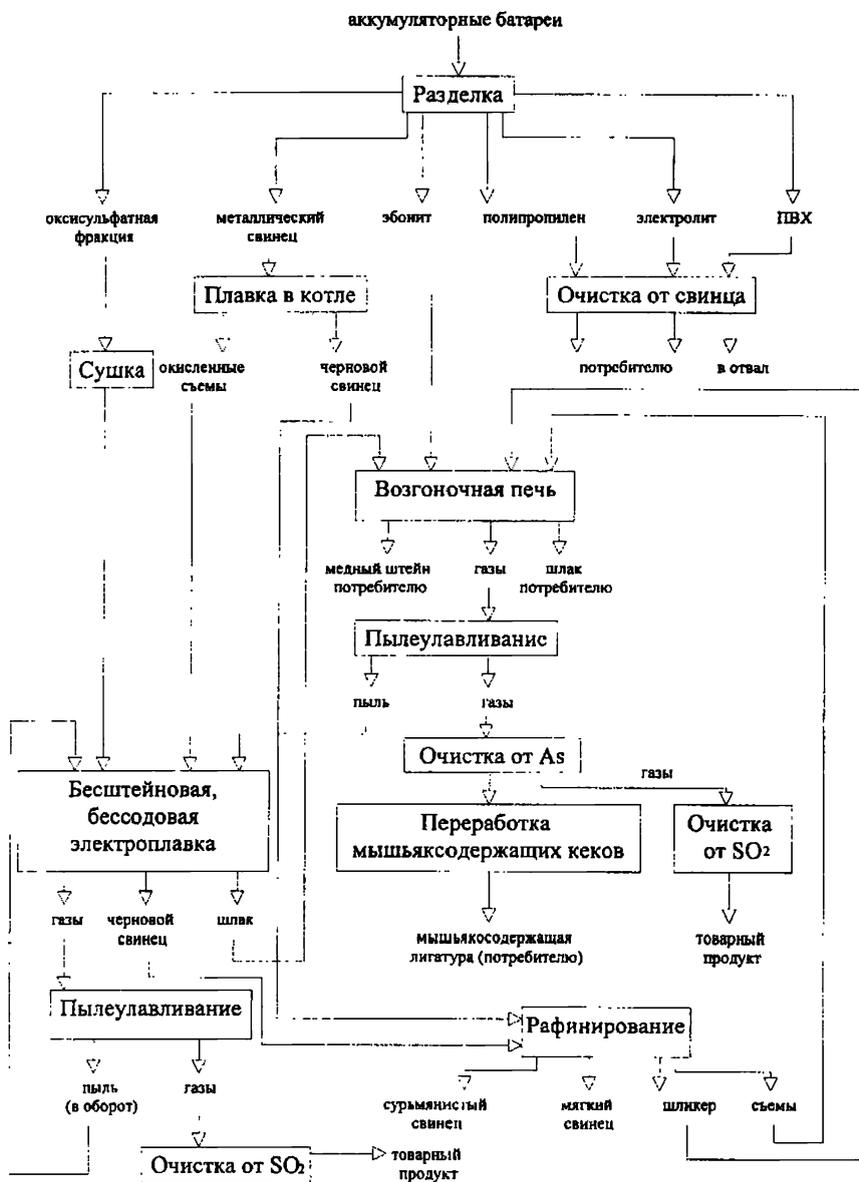


Рис. 33. Схема безотходной переработки отработавших аккумуляторных батарей

Проведенный анализ технологий разделки аккумуляторного лома показал, что для условий России наиболее приемлемым и целесообразным является предложение итальянской фирмы «Engitec Technologies Srl.». Установка «CX-compart» экологична, требует небольшой строительный объем, низкие капитальные вложения, малый срок монтажа и разделяет аккумуляторный лом на пять фракций (металлическую, оксисульфатную, полипропилен, поливинилхлорид и эбонит). Возможно также использование технологических схем разделки с учетом опыта завода «Рязцветмет» или ЛПК.

Плавка свинцового сырья осуществляется в электротермической печи по разработанной институтом «Гинцветмет» технологии, отличающейся тем, что исключается применение соды в качестве флюсующегося агента, процесс ведется без образования штейна и количество шлака сокращено до миниму-

ма, так как его образование определяется только зольностью кокса и качеством разделки лома.

Технологические показатели электроплавки:

Удельная производительность по черновому свинцу	4,5 т/м ² сутки
Расход электроэнергии на плавку	480-520 кВт.ч/на 1 т Pb
Расход кокса (по углероду)	3-4%
Выход шлака	3-5%
Безвозвратные потери свинца менее	1-1,5%
Температура шлака	1100-1150°С
Температура свинца	800-850°С
Количество образующихся технологических газов	200-250 нм ³ /на 1 т Pb.

Основные преимущества технологии электроплавки по сравнению с шахтной плавкой и плавкой в короткобарабанных песчах:

- без использования технического кислорода значительно уменьшено количество образующихся технологических газов, что при равноценной газоочистке обеспечивает 3-5 кратное снижение выбросов свинецсодержащих пылей и сернистого ангидрида в атмосферу на единицу выплавляемого свинца;
- уменьшен пылевынос, сокращено количество оборотов;
- снижен выход шлака (с 20-25 до 3-5%);
- уменьшен расход кокса (с 10-14 до 3-4%).

Рафинирование черного свинца осуществляется по известной пирометаллургической технологии, на ряд приемов рафинирования Гинцветмет является владельцем «ноу-хау».

Переработка продуктов электроплавки вторичного свинцового сырья и рафинирования черного металла (шлаки, шликеры, съемы), эбонитовой фракции (дробленых корпусов аккумуляторов) осуществляется в возгоночной печи оригинальной конструкции, на которую оформлен патент РФ [149].

В процессе плавки шихты в возгоночной печи получают: шлак, содержащий 0,1% свинца и 0,18% меди, и медный штейн, содержащий 25,0% меди и 1,5% свинца. Возгоны свинца и сурьмы возвращают в шихту электроплавки. Расход природного газа на 1 т шихты составляет 230 м³, воздуха - 5000 нм³.

Лом полипропиленовых корпусов батарей и поливинилхлоридных сепараторов отмывают от свинца с возвратом свинцовых соединений в плавку, полипропилен отправляют потребителям, ПВХ – в отвал.

Предлагаемая технологическая схема не имеет отходов (кроме ПВХ) и обеспечивает получение следующих товарных продуктов:

- свинец марки С0, С1 или сурьмянистый;
- штейн медный;
- висмутистый свинец;
- мышьяковистая лигатура;

- шлак отвальный, пригодный для использования в стройиндустрии;
- гипс (или другой серусодержащий продукт);
- полипропилен.

Все процессы технологической схемы ориентированы на выполнение экологических нормативов Российской Федерации.

Для обеспечения санитарных норм остаточного содержания контролируемых ингредиентов в выбрасываемых в атмосферу газах в типовом проекте применены следующие системы пылегазоочистки:

1. Газы сушильного барабана очищаются в циклоне, рукавном фильтре первой ступени с импульсной регенерацией (типа ФРКИ-90), затем направляются на очистку в фильтр второй ступени со струйной продувкой (типа РФСП), обеспечивающий надежную санитарную очистку.

2. Газы электроплавильной печи после дожигания горючих компонентов и охлаждения до 500-550°C обеспыливаются в циклоне типа ЦН-15, затем направляются в прямоточный скоростной абсорбер (АПС) и далее совместно с газами возгоночной печи очищаются от диоксида серы орошением «известковым молоком» в таком же абсорбере второй ступени.

3. Газы возгоночной печи после очистки в стояке, циклоне-охладителе и рукавном фильтре очищаются от диоксида серы (как показано выше) во второй ступени АПС.

4. Аспирационные газы рафкотлов после смешивания с газами сушки, плавки и возгонки направляются в фильтр со струйной продувкой типа РФСП.

Таким образом, в принятой схеме очистки газов предполагается использовать стояк-охладитель и 4 циклона, два фильтра с импульсной регенерацией типа ФРКИ-90, три скоростных абсорбера, фильтр со струйной продувкой типа РФСП-800 для санитарной очистки.

В случае необходимости выделения мышьяка из возгоночных газов и в случае повышения его содержания в газах предусматривается отделение основной массы оборотной пыли от мышьяка в циклоне при температуре выше 400°C. Соединения мышьяка при этой температуре находятся в газообразном состоянии и проходят через циклон, а по мере понижения температуры газового потока конденсируются и улавливаются в рукавном фильтре.

Для производства свинцовых сплавов с повышенным содержанием мышьяка разработана технологическая схема получения свинец-мышьяковой лигатуры из пылей рукавных фильтров возгоночной печи.

Таким образом, схема пылегазоулавливания при производстве из вторичного сырья 15 тыс. т свинца и сплавов в год позволяет обеспечивать очистку выбрасываемых в атмосферу газов от токсичных компонентов на уровне, отвечающем необходимым требованиям. Годовые выбросы свинца и сурьмы составляют, соответственно, 686 и 41 кг, мышьяка 0,5 кг/год, серы в газах – 3,2 тонны. По остальным компонентам выбросы соответствуют нормативам по защите окружающей среды.

Из изложенного следует:

Разработана и длительное время эксплуатируется на Лениногорском полиметаллическом комбинате (Казахстан) плавка разделанного аккумуляторного лома в электротермических печах первоначально по технологии с использованием в качестве флюсующего агента соды и железного скрапа, а позже – в варианте бессодовой плавки [59, 142].

В Гинцветмете разработана и на российском заводе "Рязцветмет" внедрена бессодовая, бесштейновая электроплавка оксисульфатной фракции разделанного аккумуляторного лома с высокими технико-экономическими и экологическими показателями [144-148].

Характерные для электропечей незначительные объемы отходящих технологических газов при плавке с использованием реакционного взаимодействия сульфидов свинца с оксидами и сульфатами, низкий расход дефицитного углеродного восстановителя, малое количество образующихся шлаков и герметичность оборудования, обеспечивающего регламентируемые для свинцового производства санитарно-гигиенические условия работы обслуживающего персонала определяют экологичность электротермического процесса переработки вторичного свинцового сырья и перспективу его распространения.

В случае же проведения десульфуризации пасты содой с переводом сульфатов свинца в карбонаты электротермическая плавка упрощается и в отходящих газах диоксид серы практически отсутствует.

Сравнительный анализ, выполненный в работе [142], показывает высокую эффективность плавки разделанного аккумуляторного лома в электротермических печах.

5.3. Совместная переработка первичного и вторичного сырья

По мнению специалистов Международной Исследовательской Группы по свинцу и цинку (ILZSG), возможны два пути развития производства свинца из вторичного сырья: строительство предприятий, работающих по одной из современных технологий и совмещение производства свинца из вторичного и первичного свинца на одном предприятии [150].

Основные преимущества утилизации свинца из первичного и вторичного сырья при совместной переработке: экономия за счет роста масштаба производства, интеграция переработки пыли и шлака, объединение плавильных процессов и рафинирования.

Совместное производство является рентабельным как при строительстве нового, так и при модернизации действующего производства [151].

Для совмещенного производства могут использоваться различные технологические схемы.

Все способы плавки предусматривают последующее рафинирование черного свинца и перевод примесей в шлак.

5.3.1. Кислородно-взвешенная электротермическая плавка (КИВЦЭТ)

В настоящее время по КИВЦЭТ-технологии работают три завода общей производительностью по свинцу 275 тыс. т/год [152-155].

Завод в Усть-Каменогорске (Казахстан) пущен в 1986 г., на Сардинии, Италия – в 1987 г. и самый крупный завод, на 120 тыс. т Рb/год в Канаде компании Cominco вышел на полную производительность в 1998 г.

Технология КИВЦЭТ-процесса основана на обжиге/плавке свинецсодержащей шихты в атмосфере кислорода с образованием газа с высоким содержанием SO_2 . Десульфуризованный и расплавленный материал собирается на дне шахты и проходит через коксовый фильтр, где восстанавливается основная масса металла. Восстановитель (коксовая мелочь) подается вместе со свинецсодержащей шихтой.

Металлический свинец образует жидкую ванну под расплавом шлака. Шлак и свинец под водоохлаждаемой перегородкой перетекают в электротермическую зону, где происходит завершение восстановления оксида свинца. С целью повышения возгонки цинка и максимального его извлечения на поверхность расплава в электротермическую часть печи дополнительно подается кокс.

Печь "КИВЦЭТ" (рис. 34) состоит из плавильной шахты, шахты для удаления газа и электротермической зоны, отделенной от плавильной зоны перегородкой, частично погруженной в расплав.

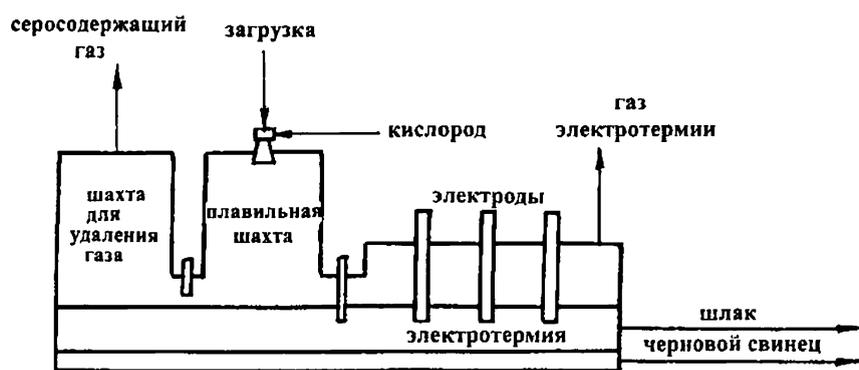


Рис. 34. Печь КИВЦЭТ

Блок-схема "КИВЦЭТ"-технологии на комбинате в Portovesme (Сардиния) представлена на рис. 35.

Для подготовки шихты определенного соотношения свинецсодержащего сырья, флюсов и восстановителя предусмотрена система выгрузки и дозирования, перед подачей в печь шихта сушится до влажности $<1,0\%$.

Загрузка печи диспергируется в помощью технического кислорода и смешивается с ним в регулируемом соотношении для обеспечения полной ее десульфуризации. В атмосфере технического кислорода благодаря теплу экзотермических реакций окисления сульфидов происходит загорание ших-

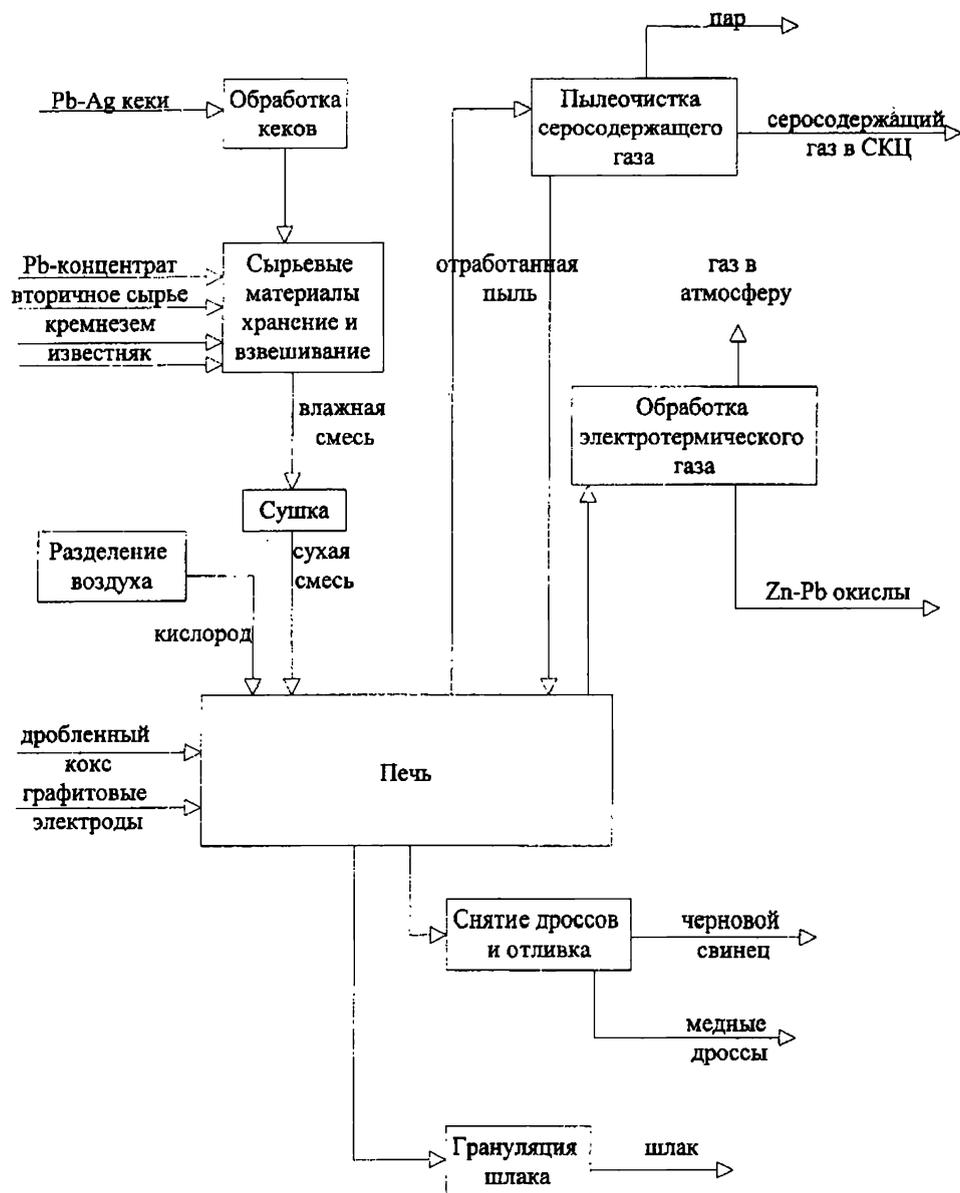


Рис. 35. Блок-схема процесса КИВЦЭТ

-ты, обжиг и плавка.

Для восстановления остаточного количества оксида свинца, возгонки цинка в электротермической части печи и поддержания ванны в расплавленном состоянии в шлаковую ванну с помощью угольных электродов подается электроэнергия.

Процесс позволяет перерабатывать смесь первичных и вторичных материалов. Доля вторичного сырья в шихте для плавки на заводе в Portovesme составляет 27%, в Cominco - 73%. Основу вторичного сырья на заводе Portovesme составляет аккумуляторная паста и свинецсодержащие отходы, на комбинате Cominco - свинцовые кеки от высокотемпературного выщелачивания кеков гидрометаллургического цинкового производства.

В КИВЦЭТ-процессе извлечение свинца, золота и серебра в черновой металл составляет 93,8%, 98,6% и 98,2 соответственно.

При содержании меди в сырье >1,0% образуется отдельная штейновая фаза, а если меди мало – она концентрируется в свинцовом расплаве.

Содержащийся в сырье цинк в основном концентрируется в шлаке и лишь частично возгоняется в электротермической части печи. Шлаки из печи, содержащие 4-5% свинца и 9-17% цинка (практика работы заводов Cominco и Portovesme), подвергаются фьюмингованию до остаточного содержания <0,2% Pb и <3% Zn.

Утилизация тепла отходящих газов позволяет получать дополнительную энергию.

Высокая концентрация SO₂ в отходящих газах способствует меньшим эксплуатационным затратам при переработке газов на серную кислоту.

Малый объем выходящих газов минимизирует выделение дымов и пылей в атмосферу.

5.3.2. Процесс QSL

Процесс QSL (Queneau-Schuman-Lurgi) позволяет получать свинец как из первичного, так и вторичного сырья с соблюдением современных норм и требований к энергозатратам и охране окружающей среды [136, 152, 156].

Плавка протекает в горизонтальном реакторе, где черновой свинец и шлак перемещаются в противотоке. Реактор разделен на две различные зоны: зона окислительной (автогенной) плавки сырья, в которой расплав снизу продувается через фурмы техническим кислородом, и зона восстановления шлака пылеуглем, продуваемым снизу через фурмы.

Процесс внедрен на трех заводах общей производительностью по свинцу 200 тыс. т/год.

Сырьевые материалы, совместно с флюсами, оборотной пылью и, если требуется, твердым топливом могут предварительно окатываться или брикетироваться. В настоящее время нет системы сушки и агрегирования сырьевых материалов, имеются лишь дозирующие и перемешивающие устройства [157].

Схема завода компании Metallgesellschaft AG (Германия) в Штольберге приведена на рис. 36. Установка введена в строй в 1990 г. и предназначена для переработки 150 тыс. т/год свинцосодержащих материалов, доля вторичного сырья в которых по проекту составляет около 1/3. В отдельные периоды работы соотношение аккумуляторного лома к концентрату составляет 1:1 и даже 3:2.

Производительность конвертера QSL по свинцу составляет 80 тыс. т/год при длине 33 м, в том числе длине плавильной зоны 12,5 м, зоны восстановления шлака – 20,5 м, их диаметрах 3,5 и 3 м соответственно.

Содержание свинца в шлаке при 1200°C в зоне восстановления снижается до 2%. Общее извлечение свинца превышает 98%. Кислород вдувают через 3 донных фурмы в зоне плавления. Смесь O₂ + уголь вдувается в зону восстановления через пять фурм. Газ с 10% SO₂ очищается в электростатическом фильтре и поступает в сернокислотное производство.

С 1992 г. технология QSL внедрена на свинцовом заводе компании Korea Zink в г. Onsan, Республика Корея. Установка рассчитана на 60 тыс. т свинца в год и работает на смеси различных концентратов и вторичных материалов, главным образом, свинцово-серебряных кеков собственного производства. Содержание вторичного сырья в шихте 35-47%. Конвертер подобен германскому, однако в конце шлаковой зоны имеет второй газоход для вывода цинковых-паров, которые осаждаются в рукавных фильтрах и поступают в гидрометаллургический передел. Общее извлечение свинца составляет ~98%, но возгонка цинка из шлаков осуществляется лишь на 30-40%. Окончательное их обеднение до 3% по Zn и до 1% по Pb проводится в печи Ausmelt с погружной фурмой.

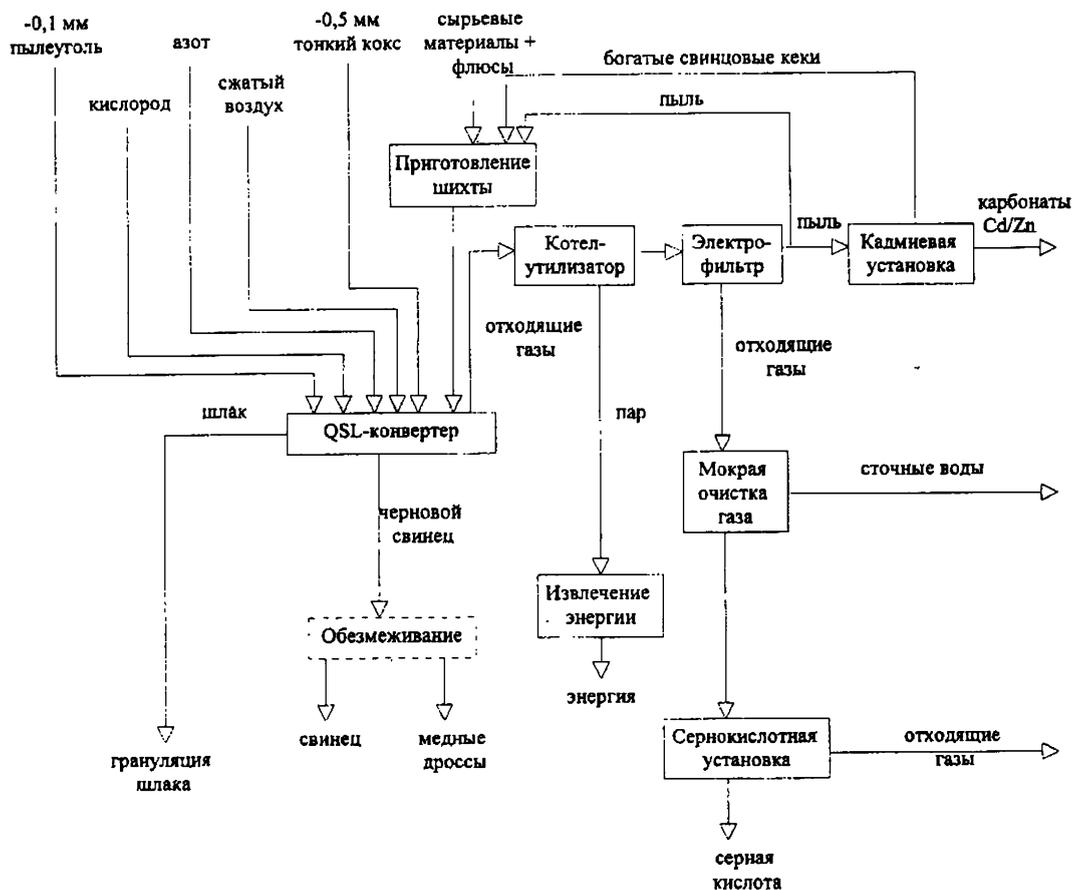


Рис. 36. Схема QSL-завода в Штольберге (Германия)

Информация о пуске подобной установки QSL – плавки для свинцового сырья в КНР в 1997 г. дана в [157]. Техничко-экономические показатели не сообщаются. Завод должен производить 52 тыс. т Pb/год.

Компания Cominco (Канада) пыталась ввести в строй в 1989 г. установку по технологии QSL для получения свинца совместно из первичного и вторичного сырья. В соответствии с требованиями компании для восстановления шлака было запроектировано применение природного газа, а не пылеугля. Процесс не был освоен [156]. После неудачных попыток заменить пыле-

уголь на медленно горящий метан реактор QSL был заменен КИВЦЭТной печью.

5.3.3. Kaldo-процесс

Kaldo-процесс внедрен компанией Boliden Metall AB, в Швеции, для переработки свинецсодержащих материалов и осуществляется в компактном конвертере (объемом 1 или 2 м³) с верхним дутьем (рис. 33) в периодическом режиме [152, 158].

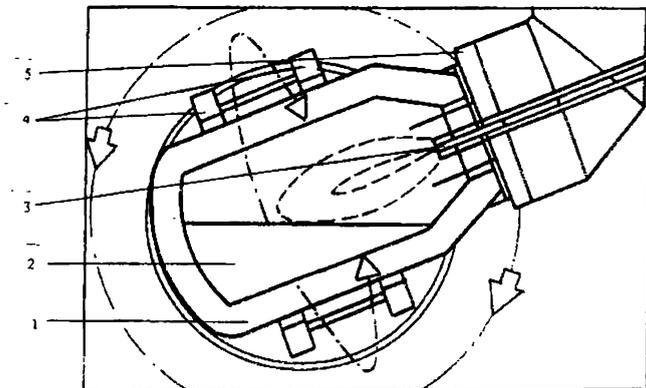


Рис. 37. Конвертер для Kaldo-технологии:

1 - кожух конвертера; 2 - расплав; 3 - фурма; 4 - опорно-поворотное устройство; 5 - напыльник.

Первоначально процесс использовали для переработки свинецсодержащих пылей медного производства, затем - для смеси свинцовых концентратов, лома аккумуляторных батарей и оборотных пылей [159], в настоящее время перерабатывают только свинцовые концентраты и пыли.

Kaldo-процесс включает две стадии: автогенную кислородно-факельную плавку сырья (при переработке концентратов) и восстановительное обеднение расплава, которое осуществляется в этом же конвертере после расплавления шихты.

Свинцовый концентрат перед загрузкой сушат до содержания влаги не более 0,5% и пневматически подают в конвертер вместе с кислородно-воздушной смесью через фурму специальной конструкции.

Выделяющееся на I стадии тепло от окисления сульфидов расплавляет концентрат и добавляемые флюсы. Как при отражательной плавке или на I стадии плавки Ausmelt, основную часть свинца восстанавливают до металла, но содержание его в шлаке I стадии плавки оставляют около 30%. Окончательное восстановление свинца до содержания его в шлаке около 4% проводят на II стадии после добавления кокса к расплаву.

Процесс используется на заводе Rönnskär, Швеция, для производства 35 000 т свинца в год из сульфидных свинцовых концентратов и на заводе Иранской Национальной свинцово-цинковой компании в Занджане, Иран, для производства свинца из оксидных свинцовых концентратов (с добавкой топлива на I стадию).

Компания Boliden предложила также к внедрению процесс плавки лома свинцовых батарей после слива электролита без разделки или металлизированной и оксисульфатной фракций после разделки батарей [160]. При использовании конвертера емкостью 2 м³ производительность завода по свинцу в первом случае составит 12 тыс. т/год, во втором - 37,6 тыс. т/год.

В конвертор могут быть загружены:

- целые батареи вместе с корпусами (без электролита);
- металлизированная фракция и паста после разделки батарей;
- металлизированная фракция и продукт десульфуризации пасты.

Расплавление шихты осуществляют с помощью кислородно-мазутной горелки. Состав газа в печи на I стадии плавки регулируют путем изменения отношения кислорода и мазута с восстановлением углеродом части свинца из оксидов и сульфатов до металла.

Для вывода SO₂ из отходящих газов необходима система их мокрой газоочистки (скруббер). Выделение SO₂ в газы может быть уменьшено за счет добавки лома металлического железа и перевода серы в штейн, удаляемый вместе со шлаком.

Разделка батарей позволяет увеличить производительность плавильного оборудования почти в два раза, выделить полипропилен в товарный продукт, а десульфуризация пасты снижает содержание серы в шихте менее, чем до 1%. Эбонит вместе со свинецсодержащими фракциями загружают на плавку, где он может быть восстановителем свинца. Выход отвального шлака снижается в несколько раз.

Основным конечным продуктом плавки на I стадии является мягкий черновой свинец, на II стадии - свинцово-сурьмяный сплав и отвальный шлак с содержанием свинца около 4%, которые сливают в ковни и перед разливкой охлаждают под кожухом печи.

Полная продолжительность цикла от загрузки шихты до выпуска продуктов плавки составляет 2-4 часа.

В табл. 36 приведены основные производственно-технические показатели и расходные коэффициенты при переработке отработавших батарей.

Таблица 36

Технические показатели переработки отработавших батарей с использованием Kaldo-процесса [160]

Показатель	Дробленые батареи			
	без разделки		после разделки	
Содержание свинца, %	~ 63		~ 82	
Производительность по батареям, т/год	9600	19 200	23 000	46 000
Число рабочих дней в году	320	320	320	320
Длительность одного цикла, час	4	4	2	2
Число циклов в сутки	6	6	2	2
Число циклов в год	1 920	1 920	3 840	3 840
Производительность по черновому свинцу, т/год	6 000	12 000	18 800	37 600
Расход материалов:				
Мазут, м ³ /год (1 л мазута = 1,3 м ³ природного газа)	240	480	1150	2300
Кислород, млн. м ³ /год	1	1,6	2,9	5,8

Технология рекомендуется для предприятий средней производительности по свинцу, обеспечивает гибкость управления процессами и совместную или отдельную переработку различных первичных и вторичных свинецсодержащих материалов, оборотных пылей. Для переработки только отработавших батарей в промышленном масштабе Kaldo-процесс еще не внедрен.

5.4. Пирометаллургические процессы в стадии разработки

5.4.1. КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ процессы

В институте ВНИИЦветмет (Казахстан) разработаны базовые пирометаллургические процессы КЭПАЛ-ЖВ, КЭПАЛ и соответствующие им агрегаты, проведены их полупромышленные испытания [33, 161-163].

В основу процесса КЭПАЛ-ЖВ заложена концепция автогенной плавки дробленого аккумуляторного лома в барботируемой жидкой ванне технологического расплава с восстановлением оксидов свинца содержащейся в ломе органикой. Для эффективной реализации этого процесса разработан агрегат КЭПАЛ-ЖВ, схематически изображенный на рис.38 и состоящий из плавильной и электротермической частей.

Шихта крупностью не более 150 мм подается через загрузочное отверстие в своде плавильной шахты и падает на поверхность расплава. Через фурмы в расплав подается технический кислород или воздух, обогащенный кислородом. Тепло экзотермических реакций взаимодействия кислорода и органических материалов обеспечивает нагрев расплава до заданной температуры, разложение сульфатов свинца до оксида и восстановление его до металлического свинца.

На базе процесса и агрегата КЭПАЛ-ЖВ (рис. 38) разработана технологическая схема переработки дробленого неразделанного аккумуляторного лома (рис. 39). Основными продуктами процесса являются свинцово-сурьмянистый сплав, кондиционный медный штейн и отвальной шлак. Хлор ПВХ-сепараторов выводится из процесса с хлорсодержащими пылями, а затем переводится в товарный хлорид натрия. Сера из сульфатов свинца и эбонита переводится в штейн и товарный строительный гипс.

Полупромышленные испытания этого процесса на установке производительностью около 40 т лома в сутки позволили получить следующие показатели:

Удельная производительность по шихте, $t/m^2 \cdot сутки$		40-50
Расход кислорода, nm^3/t шихты	не более	350
Извлечение свинца в Pb-Sb сплав, %		97,3
Выход шлака, % от сырья	не более	10
Содержание свинца в шлаке, %	менее	1
Извлечение Cu в товарный штейн, %		80
Расчетный расход электроэнергии на промышленной установке, кВтч/т черного свинца		210

На переработку обычно поступает смесь аккумуляторного лома с корпусами из полипропилена и частично из эбонита. Полипропилен может быть использован повторно для различных промышленных целей, а сжигание его в агрегате КЭПАЛ-ЖВ или захоронение экономически нецелесообразно.

В институте ВНИИцветмет разработана также технология разделки отработанных аккумуляторов, содержащих полипропилен и эбонит [33, 34]. Основу ее составляют два основных процесса: гидродинамическое разделение лома на фракции (в том числе полипропиленовую) и пирометаллургическая переработка свинецсодержащих фракций и эбонита с использованием КЭПАЛ-ЖВ или КЭПАЛ - процессов.

В основу КЭПАЛ-процесса заложена концепция автогенной взвешенной плавки высушенной смеси всех отделенных от полипропилена фракций и восстановления оксидного расплава органикой корпусов в агрегате КЭПАЛ. Процесс и агрегат для его осуществления аналогичны промышленно освоенным КИВЦЭТ-ЦС процессу и КИВЦЭТному агрегату, состоящему из плавильной и электротермической частей, газовые пространства которых разделены охлаждаемой перегородкой, погруженной в расплав. Автогенность плавки в агрегате КЭПАЛ достигается за счет тепла сгорания органики. Свинец из оксидного расплава восстанавливается в плавильной шахте печи КЭПАЛ органикой корпусов без добавки дополнительного топлива или восстановителя.

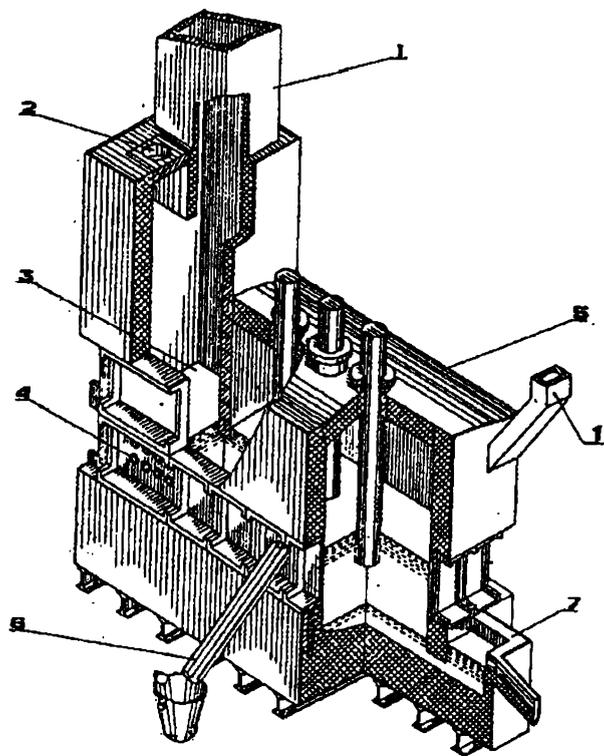


Рис. 38. Агрегат КЭПАЛ-ЖВ:

1-стояк; 2-загрузка; 3-плавильная шахта; 4-фурмы; 5-электроотстойник;
6-выпуск шлака; 7-сифонный выпуск свинца

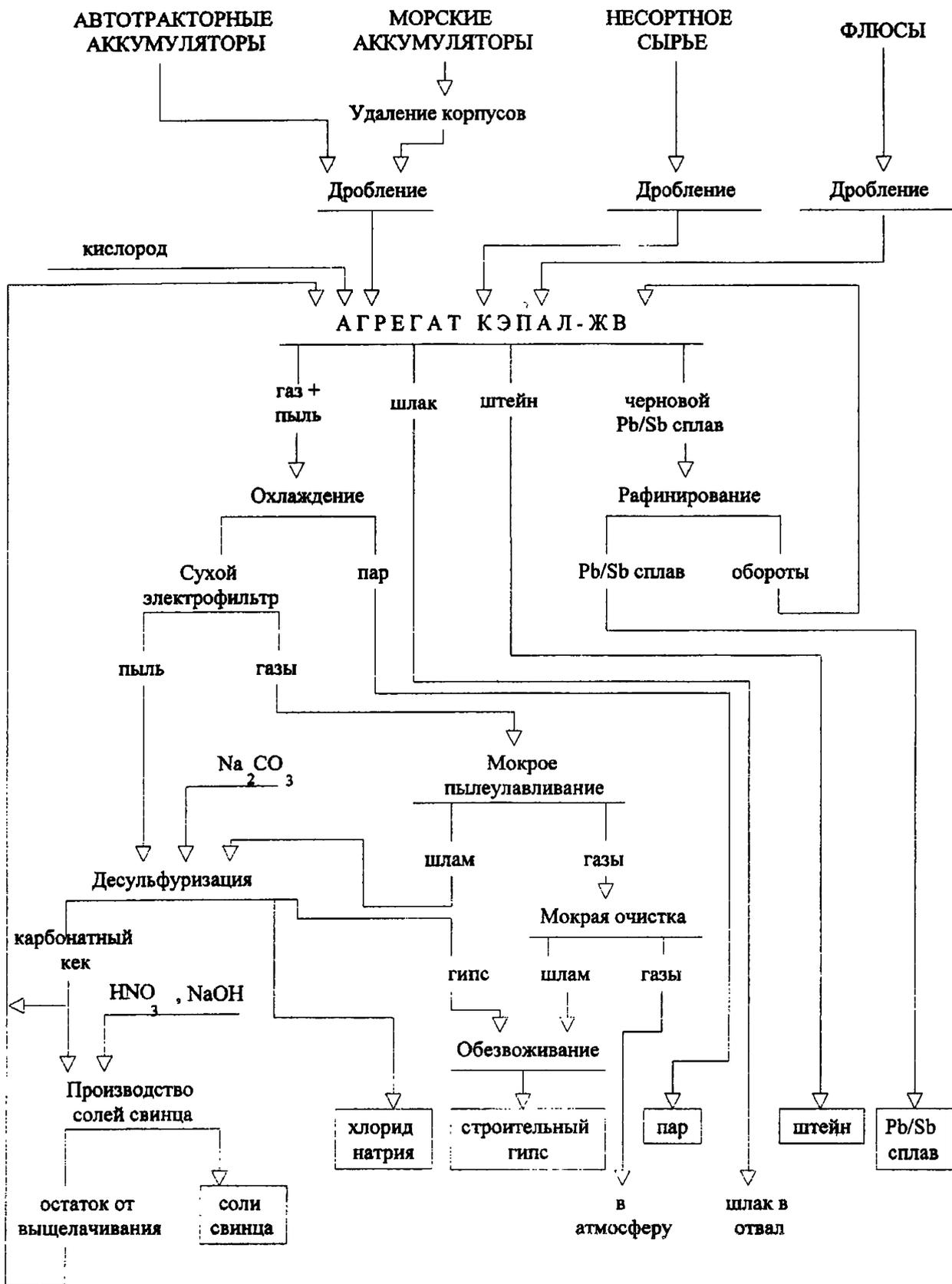


Рис. 39. Технологическая схема переработки лома свинцовых аккумуляторов без предварительной разделки

Базовый вариант технологической схемы переработки разделанного аккумуляторного лома с использованием КЭПАЛ - процесса и КЭПАЛ агрегата представлен на рис. 40.

Технология предусматривает механическую и гидродинамическую разделку аккумуляторного лома с получением полипропилена, десульфуризацию сульфатно-оксидной фракции раствором карбоната натрия с получением товарного сульфата натрия, десульфуризацию пылей с получением товарного хлорида натрия и строительного гипса, плавку карбонатов в агрегате КЭПАЛ с получением черного свинцово-сурьмянистого сплава.

Сухую смесь сульфатно-оксидной фракции и оборотных пылей после десульфуризации вместе с металлизированной фракцией, эбонитом крупностью не более 30 мм и ПВХ-сепараторами загружают в печь в потоке технического кислорода через вертикальную горелку в своде плавильной шахты. За счет тепла реакций окисления органических веществ температура в факеле достигает 1300-1400°C, а сульфат свинца термически разлагается с образованием капель оксидного расплава и диоксида серы. Диспергированный расплав падает на слой горячей органики на поверхности шлака и оксиды свинца восстанавливаются в нем до металла. Расплав перетекает в электротермическую часть печи, где происходит гравитационное его разделение на свинцово-сурьмяный сплав и отвальной шлак. Хлор из ПВХ-сепараторов выводится из процесса с пылью, а затем после обработки ее содой переводится в товарный хлорид натрия. Сера из эбонита выводится в пыли и из растворов после их десульфуризации - в гипс.

При полупромышленных испытаниях этого процесса на установке производительностью 40 т лома в сутки были получены следующие результаты:

Удельная производительность плавильной зоны по шихте, т/м ² сутки		40
Расход кислорода, м ³ /т шихты	не более	300
Извлечение свинца в черновой сплав, %		97,2
Выход шлаков, % от сырья		4
Содержание свинца в шлаке, %	мнее	1
Расход электроэнергии на промышленной установке, кВтч/т черного свинца		220

Использование КЭПАЛ процесса позволяет существенно повысить гибкость технологии переработки аккумуляторного лома, как с точки зрения достижения высоких технических показателей, так и с точки зрения получения различных видов товарной продукции.

Возможно получение попеременно как свинцово-сурьмянистого сплава, так и малосурьмянистого свинца в одной и той же печи КЭПАЛ.

КЭПАЛ и КЭПАЛ-ЖВ процессы открывают возможности для переработки других видов вторичного свинцового сырья: свинцовой изгари, пасты, пылей, сплавов, стружки, кабельных оболочек, различных промпродуктов: некондиционных штейнов, оборотов рафинирования свинца и др.

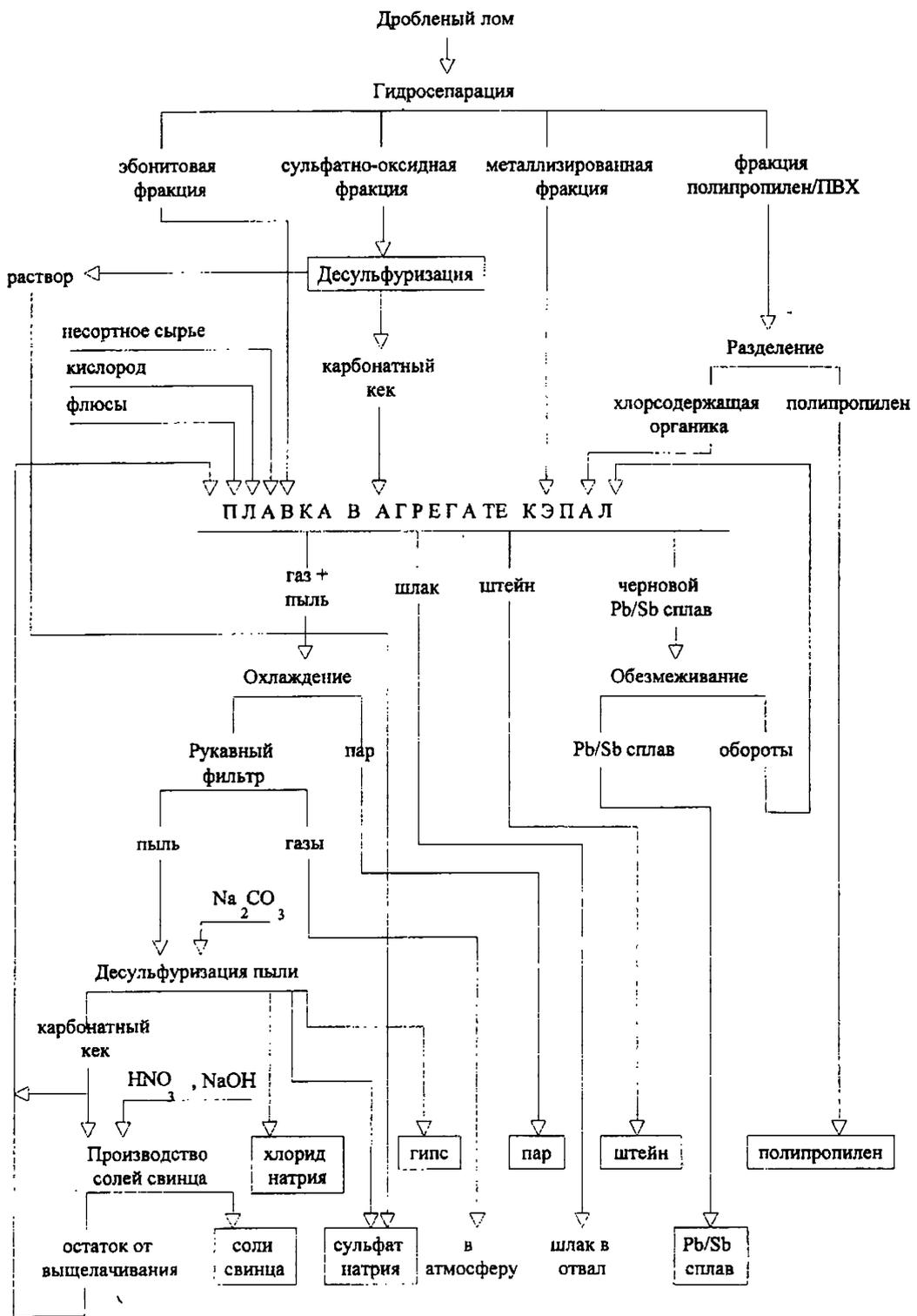


Рис. 40. Технологическая схема переработки лома свинцовых аккумуляторов с предварительной разделкой

По мнению авторов, процессы КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ обеспечивают следующие преимущества технологии переработки аккумуляторного лома:

- автогенность процессов;
- высокая удельная производительность по сырью;
- незначительная зависимость технологических показателей переработки исходного сырья от его состава;
- низкий уровень расхода топлива и электроэнергии;
- исключение сложных стадий подготовки сырья;
- уменьшение объема технологических газов и достижение норм выброса вредных веществ в окружающую среду;
- исключение расхода топлива на дожигание органики в газах;
- использование тепла отходящих технологических газов для получения энергетического пара;
- отсутствие сточных вод;
- отсутствие необходимости в специализированных хранилищах для захоронения отвальной органики и водорастворимых шлаков;
- безопасные условия труда.

На основании изложенного авторы утверждают, что использование процессов КЭПАЛ-ЖВ и КЭПАЛ позволяет создать практически безотходную эффективную технологию переработки вторичного свинцового сырья.

5.4.2. Низкотемпературные процессы

Учитывая, что при переработке вторичного свинцового сырья необходимо соблюдение повышенных требований по охране окружающей среды, для легкоплавкого, летучего и токсичного свинца наиболее перспективными могут оказаться низкотемпературные процессы, поиск и разработка которых ведется.

5.4.2.1. Совместная щелочная плавка металлической и оксидной фракций от разделки батарей

В Гишветмете в 1960 г. разработан и опробован в опытно-промышленном масштабе на Подольском заводе вторичных цветных металлов щелочной низкотемпературный способ переработки вторичного свинец-содержащего сырья [164].

Лабораторные опыты по плавке разделанных свинцовых аккумуляторов (без органики) осуществлялись в тиглях из стали, опытно-промышленные плавки - в электротермической печи.

Температура процесса - 700°C. Было установлено, что при расходе щелочи 25% к весу лома и 2% серы (или сульфидного свинцового концентрата в пересчете на 2% серы) извлечение металлов составляет 98-99,6%. Продукты плавки выпускаются из печи в жидком виде. Содержание примесей в получаемом сурьмянистом свинце, %: Sb-2,2; Cu – 0,05; Sn – 0,05; As – 0,02. Плав на 50-60% состоит из сульфата натрия и его предполагается использовать в стекольной промышленности.

Позднее в 1996-97 гг. в Гинццветмете [165] были продолжены исследования низкотемпературной плавки оксисульфатных фракций аккумуляторного лома. Разработан технологический регламент и выполнен эскизный проект на создание опытно-промышленной установки по переработке лома аккумуляторных батарей (без органики) по щелочной схеме.

При плавке вторичного свинцового сырья при 700°C с добавкой 25% щелочи (едкий натр) и 3% коксика извлечение свинца и сурьмы в сплав составило, соответственно, 98,0 и 48,6% (остальная сурьма перешла в щелочной плав).

Разработана схема переработки щелочного плава с выделением полупродукта – Pb-Sb шлама и раствора сульфата натрия, соответствующего ТУ Рязанского завода искусственного волокна.

Технологическое направление щелочной плавки аккумуляторного лома перспективно при условии решения проблемы утилизации всех промпродуктов (в первую очередь щелочного плава), т.к. безвозвратно использованный, не утилизируемый дорогостоящий едкий натр существенно ухудшает экономику процесса и экологическую безопасность производства.

5.4.2.2. Щелочная плавка металлической фракции от разделки батарей

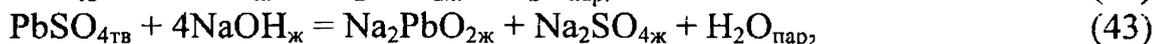
Получившие распространение процессы предварительной разделки лома аккумуляторных батарей позволяют выделить металлизированную и оксидно-сульфатную свинецсодержащие составляющие лома в отдельные фракции. Их раздельная переработка дает возможность с наибольшей экономической эффективностью извлекать свинец из вторсырья.

Металлические фракции разделанного аккумуляторного лома (решетки, полюса, перемишки) успешно перерабатывают на черновой сурьмянистый свинец в приведенных выше схемах в плавильных печах (короткобарабанных, отражательных и др.) с высоким прямым выходом свинца. Однако, в этих технологиях применяется температура процесса выше 900°C, позволяющая восстановить углеродом расплавленный оксид свинца. При плавке металлических фракций в котлах при более низкой температуре (500-550°C) прямой выход металлического свинца не превышает 75% и оксидный сьем, содержащий значительное количество свинца, отправляют в плавку оксисульфатной фракции лома.

Для низкотемпературной плавки металлизированной фракции предложено переплавлять ее в котле при 470-550°C с наведенной ванной расплавленного свинца, покрытого слоем флюса из гидроксида натрия [57].

Удельный расход гидроксида натрия составляет 5,8% от веса лома, при этом обеспечивается извлечение свинца в металл до 96,5%.

Применение флюсового слоя способствует растворению окисных твердых фаз с поверхности металла по реакциям:



и предохраняет расплав свинца от окисления.

Образующиеся Na_2PbO_2 и Na_2SO_4 растворимы в расплавленном гидроксиде натрия.

По мнению автора публикации, отработанный плав (солевой шлак) может использоваться для десульфуризации аккумуляторной пасты перед ее плавкой.

Процесс проверен в лабораторном масштабе с навесками до 2 кг.

5.4.2.3. Переработка оксисульфатной фракции в содово-солевом расплаве

Для извлечения свинца из оксидно-сульфатной фракции от разделки лома аккумуляторных батарей разработан и проверен в укрупненно-лабораторном масштабе усовершенствованный способ содово-восстановительной плавки [166].

С целью снижения температурного предела использования кальцинированной соды, как флюсующего агента, предложена солевая смесь Na_2CO_3 - NaCl , образующая эвтектику с 36,5 мол.% хлорида натрия при температуре 634°C .

По этому способу оксидно-сульфатная фракция (ОСФ) шихтуется с карбонатом и хлоридом натрия в соотношении 100:14:4,7 и расплавляется в нейтральной или слабоокислительной среде при 700°C . После прекращения газоотделения, свидетельствующего о завершении реакций между сульфатом свинца и содой, в объем расплава при постоянном перемешивании подается твердый восстановитель в количестве 3,5% (к весу лома). Получаемый свинец осаждается в донной части под флюсом.

Химический состав исходной ОСФ и продуктов ее переработки содово-восстановительной плавкой приведен в табл.37.

Таблица 37

Химический состав исходной ОСФ и продуктов ее переработки

Продукт	Выход, %	Содержание элементов, %								Извлечение, %	
		Pb	Sb	Cu	Fe	Sn	S	п.п.	Na	Pb	Sb
ОСФ	100	67,5	0,52	0,48	0,61	0,02	3,52	12,97	-	100	100
Металл	67,3	осн.	0,65	0,08	0,01	н.о.	0,01	-	-	98,81	84,13
Солевой шлак	39,3	1,64	0,19	1,08	1,42	0,05	8,93	-	19,83	0,96	14,36

Извлечение свинца в металл $>98\%$. В газовых выбросах содержится минимальное количество вредных составляющих (диоксида серы, хлора, свинца).

К недостаткам предложенной технологии авторы относят отсутствие схемы переработки получаемого водорастворимого солевого шлама при достаточном высоком содержании в нем свинца.

5.4.2.4. Электротермическая плавка в расплаве карбонатов

В институтах Уральского отделения РАН проведен цикл работ по переработке техногенных отходов и вторичного сырья, в т.ч. лома аккумуляторных батарей и отходов аккумуляторных заводов [167, 168].

Разработана технология электротермической плавки аккумуляторного лома (по-видимому, после отделения органических компонентов батарей) под слоем расплава смеси карбонатов натрия и калия при температуре 800-950°C.

Прямое извлечение свинца в свинцово-сурьмянистый сплав при полупромышленных испытаниях технологии составило 98-99%, пылеунос – доли процента, расход электроэнергии – 600-700 кВтч на 1 т сплава.

Однако, в карбонатном расплаве накапливаются соединения As, Se, Te и других элементов, остается неясным, нужна ли предварительная десульфуризация пасты и в виде чего выводить из нее серу, сколько плавов можно провести на одном расплаве без его замены, не разработана технология регенерации расплава и вывода накапливающихся в нем примесей.

До решения этих основных вопросов использование разработанного процесса в промышленности вряд ли возможно.

5.5. Технологические схемы производства свинца из свинецсодержащих промпродуктов предприятий цветной металлургии

На предприятиях по переработке медных и цинковых концентратов, а также на горнообогатительных комбинатах, перерабатывающих полиметаллическое сырье, образуются свинецсодержащие промпродукты (пыли, кеки, шламы, шлаки и некондиционные по основным цветным металлам коллективные продукты обогащения), самостоятельная переработка которых в настоящее время не ведется, несмотря на значительное количество в них цветных и благородных металлов. Обычная практика извлечения ценных компонентов из этого техногенного сырья заключается в подмешивании его к шихте свинцовых заводов, перерабатывающих рудные концентраты. При этом из-за увеличения объема отвальных шлаков на этих предприятиях все равно происходят большие потери цветных и благородных металлов.

Предложенные до сих пор пиро- и гидрометаллургические схемы переработки таких сложных по составу промпродуктов не получили признания из-за неудовлетворительного разделения меди, свинца и цинка в самостоятельные товарные продукты (пирометаллургия) или из-за образования больших объемов загрязненных технологических растворов, требующих дорогостоящей очистки (гидрометаллургия). Кроме того, извлечение благородных

металлов, как правило, было недостаточным, а распределение металлов по различным товарным продуктам неудовлетворительным.

В "Институте "Гинцветмет" разработаны и испытаны в полупромышленном масштабе технологические схемы металлургической переработки свинцовых кеков цинковых заводов, пылей и шлаков плавильных и конвертерных переделов медеплавильных заводов, коллективных промпродуктов и некондиционных свинцово-цинково-медных концентратов, содержащих благородные металлы, с использованием в качестве основной плавильной технологии процесса усовершенствованной электротермической плавки предварительно прокаленной (обоженной) шихты. Эта технология существенно снижает суммарные затраты (в первую очередь энергетические и на пылегазоулавливание) и создает предпосылки для эффективного решения экологических проблем при очистке небольших объемов отходящих металлургических газов. Отказ от использования соды в плавильной технологии позволяет получать черновой свинец и хорошо расслаивающиеся штейн и шлак, в которых концентрируются ценные компоненты (в штейне – медь, в шлаке – цинк). Так как черновой свинец является коллектором драгметаллов, то при плавке они практически полностью извлекаются в свинец, частично в штейн, а далее по известной технологии переводятся в товарные продукты [169-171].

Следует отметить, что даже при значительной концентрации золота и серебра в черновом свинце наличие промежуточного (буферного) слоя штейна гарантирует достижение небольших потерь драгметаллов со шлаками, которые определяются коэффициентом распределения драгметаллов между штейном и шлаком при содержании их в штейне в 10 раз меньшем, чем в черновом свинце.

В результате проведенной научно-исследовательской работы и полупромышленных испытаний разработана экологичная малоотходная технология переработки некондиционных свинец-медь-цинксодержащих концентратов и промпродуктов с получением следующих товарных продуктов: черного свинца, содержащего основную часть благородных металлов; штейна и шлака, содержащего более 15% ZnO, который рентабельно перерабатывать в виде расплава шлаковозгонкой или вельцеванием гранулированного шлака. Сера может быть утилизирована или нейтрализована. По разработанной технологии извлечение свинца в черновой свинец – 88,54% и в медно-свинцовый штейн – 5,52%; золота и серебра в черновой свинец и штейн – до 98,3%, в том числе в черновой свинец - более 96%; извлечение меди в штейн - 85,5%, цинка в шлак – 97,3%, серы в газы – 92%.

Технологическая схема (рис. 41) включает переделы окислительного обжига во вращающейся трубчатой печи и электротермической плавки с большим объемом отходящих газов.

Процесс переработки некондиционных свинецсодержащих материалов осуществляется реакционной плавкой, для чего в шихте, поступающей на плавку, соотношение сульфидного свинца к сульфатному и оксидному должно быть не менее 1:2.

Герметичная аппаратура и малые объемы отходящих газов обеспечивают экологичность технологии и снижают затраты на газопылеулавливание.

Очистка газов от пыли в рукавных фильтрах со струйной продувкой или близких по показателям фильтрах с импульсной регенерацией снижает остаточную запыленность до 1-3 мг/нм³.

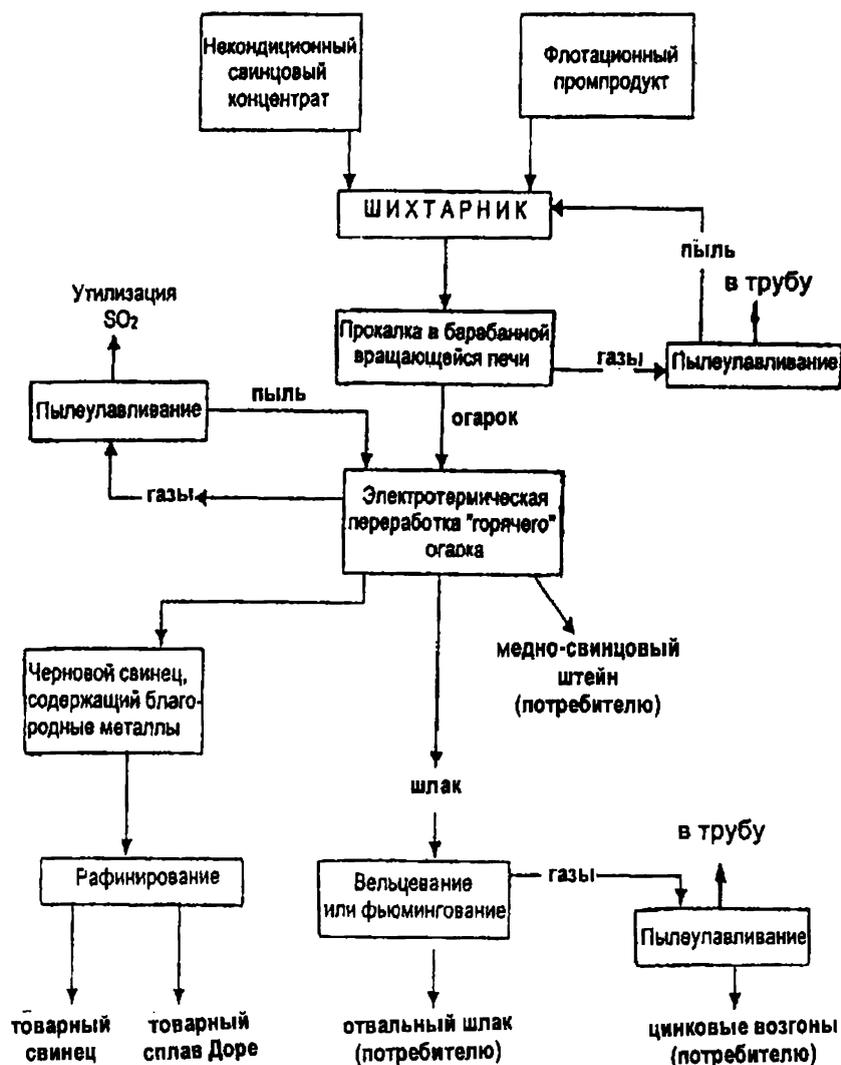


Рис. 41. Технологическая схема безотходной переработки некондиционных концентратов, содержащих благородные металлы

Извлечение цинка из богатых шлаков целесообразно осуществлять фьюмингованием, используя для улучшения экономических показателей этого процесса заливку расплавленного шлака и подачу в печь некондиционного угля в качестве части необходимого топлива и восстановителя (рис. 42). Для осуществления использования дешевого топлива и создания необходимых условий дожигания горючих компонентов в подсводовом пространстве разработана и запатентована возгоночная печь оригинальной конструкции [149].

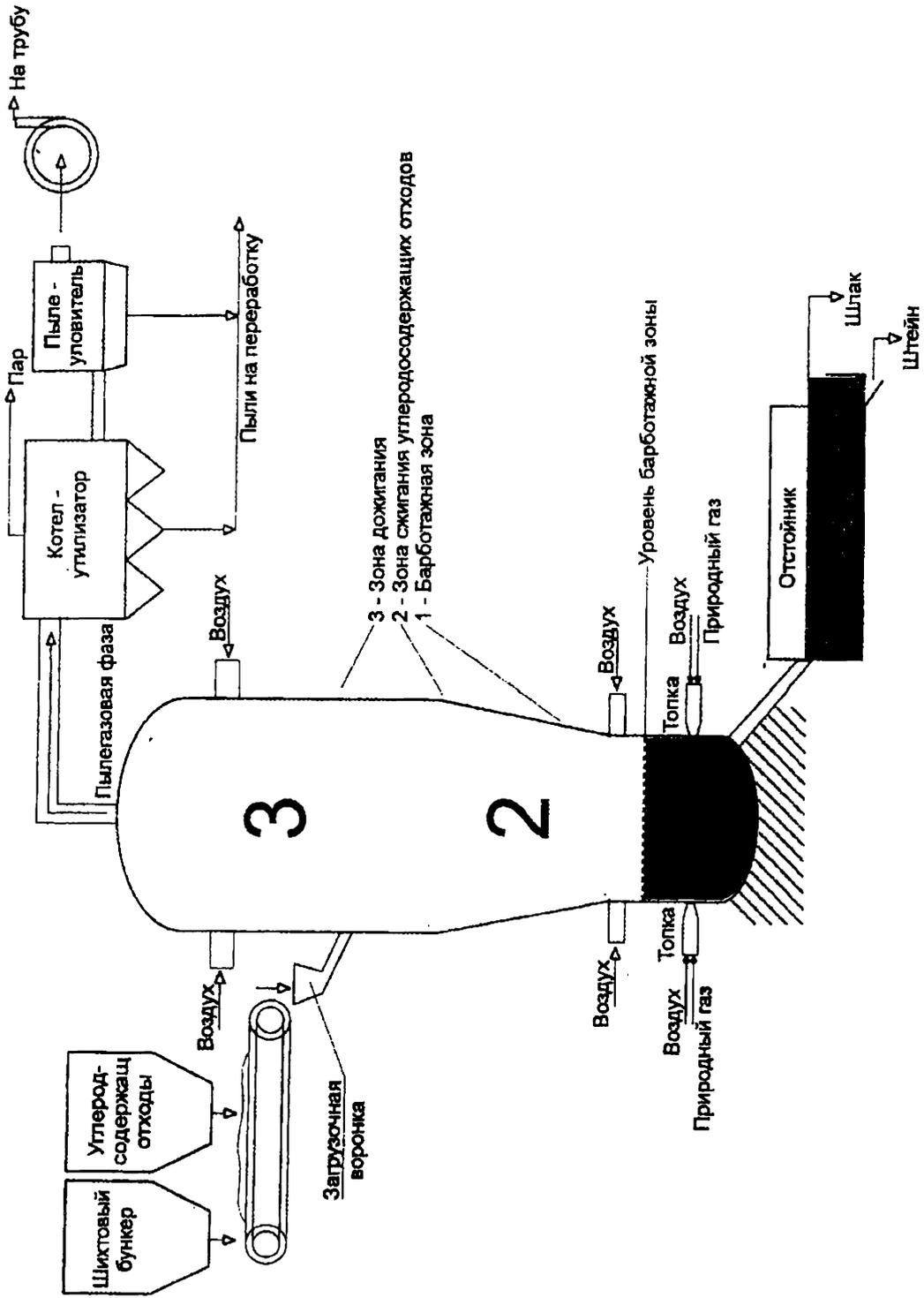


Рис. 42. Схема установки фьюмингования богатых свинецсодержащих шлаков (расплавленных или твердых)

Полученные результаты прокалки (окислительного обжига) и плавки прокаленной шихты на электротермической печи Рязанского опытно-экспериментального завода Гинцветмета позволили разработать технологические режимы всех переделов (обжигового, плавильного, шлаковозгоночного, газопылеуловительного) и полного комплекса переработки некондиционных свинцовых концентратов, содержащих повышенное количество благородных металлов. Сводный технологический баланс комплекса по переработке некондиционных концентратов и промпродуктов на объем производства одного из российских ГОК приведен в табл. 38.

Предлагаемые технические решения, безусловно, имеют преимущество перед ранее применявшимся подмешиванием некондиционных свинцовых продуктов к шихте агломерации и шахтной плавки свинцовых товарных концентратов, т.к. в предлагаемой технологии вредные примеси удаляются из сравнительно небольших объемов расплавов и газов с меньшими затратами, а извлечение свинца и драгметаллов более высокое (уменьшаются потери).

Для медно-цинковых промпродуктов и шлаков, не содержащих значительных количеств свинца, данная технологическая концепция также применима, особенно при использовании разработанной в Гинцветмете модификации возгоночной электротермической плавки с питанием печи постоянным током [172].

Опытная проверка показала возможность извлечения ценных компонентов из обогащенного цинком, свинцом и медью расплавленного конвертерного шлака с использованием в качестве восстановителя коксика или клинкера цинкового производства и извлечением в богатые возгоны около 80% цинка и более 75% свинца. Полученные возгоны, содержащие по 35-40% оксидов цинка и свинца, являются сырьем для последующей гидрометаллургической переработки, а богатый медный штейн (до 50% меди) – товарным продуктом для конвертирования. Следует также отметить, что медный штейн -- хороший коллектор драгметаллов, в нем (в отсутствие расплава металлического свинца) концентрируются практически все драгметаллы. Обедненный шлак является отвальным и может быть использован в строительной индустрии.

"Институтом "Гинцветмет" разработана и в опытно-промышленном масштабе проверена технологии переработки свинцового кека текущего производства и лежалого кека из хранилища ОАО "Челябинский цинковый завод" по технологической схеме, включающей прокалку влажной шихты с удалением избыточного углерода и сульфатизацией части свинца для последующей реакционной плавки в электротермической печи с извлечением свинца и благородных металлов в черновой свинец, меди - в товарный штейн и цинка - в богатый шлак. Цинк из шлака в дальнейшем извлекается в вельц-переделе ЧЦЗ при совместной переработке с цинковым кеком основного производства, серосодержащие газы электроплавки направляются в серно-кислотное производство завода.

Сводный материальный баланс переработки некондиционных свинцовых концентратов

Материалы и продукты	Вес, т/год	Pb		Zn		Cu		S		Ag		Au		Прочие	
		%	т	%	т	%	т	%	т	г/т	кг	г/т	кг	%	т
Концентраты:															
свинцовый	6914,9	33,40	239,04	10,30	711,9	4,56	315,2	18,35	1268,6		6135,0		94,5	33,39	2309,8
гравитационный	255,3	19,96	43,3	2,12	5,4	0,35	0,9	26,32	67,2		79,92		64,08	51,25	138,5
флотационный	2659,6	4,32	114,8	4,52	120,3	0,68	18,2	13,65	363,0		5263,75		83,75	76,83	2043,3
сера	2,3							2,3							
селитра	40,06													100,0	40,06
едкий натр	8,68													100,0	8,68
цинк	41,29				41,26										
известняк	0,34													100,0	0,34
карбонат натрия	0,38													100,0	0,38
кварцевый флюс	0,37													100,0	0,37
восстановитель	0,82													100,0	0,82
коксовая мелочь	1669,9													100,0	1669,9
кислород воздуха	2711,55													100,0	2711,55
Итого:	14305,49		2467,5		878,89		334,3		1701,1		11478,67		242,58		8923,7
Получено:															
свинец товарный	1920,17	99,995	1920,07	0,001	0,02	0,001	0,02	20,41	121,9	10,0	19,2	0,21	0,406	0,003	0,06
штейн	597,25	22,8	136,17	3,9	23,29	47,8	285,48	0,03	0,4	273,0	163,3	5,18	3,451	5,09	30,41
вещьохислы	1178,65	10,46	123,34	66,00	778,06	0,08	1,0	0,03	0,4	14,9	17,6	0,32	0,372	23,43	275,85
пыль от плавки пены (оборот)	46,07	14,57	6,71		31,20					391,0	18,0	8,25	0,326	7,51	8,16
щелочные стемы (оборот)	327,0	78,92	258,05							629,0	206,4	13,34	4,362	21,07	68,95
клинкер или шлак к взвешивочной лечи	4632,12	0,5	23,16	1,0	46,32	1,03	47,8	0,34	15,6	34,2	158,2	0,72	3,343	97,13	4499,24
газ	5604,23								1563,2						
Итого:	14305,49		2467,50		878,89		334,3		1701,10	97,93	11478,67	2,07	230,266		8923,7
										Сплав Доре					
										10895,97	2,07	230,266			

Черновой свинец, обогащенный по содержанию благородных металлов, является самостоятельным товарным продуктом, но схема установки по переработке свинцовых кеков дополнена установкой по извлечению благородных металлов в сплав Доре. Гинцветметом разработаны технологический регламент и ТЭО инвестиций для внедрения разработанной технологии переработки свинцовых кеков для ЧЦЗ. Аппаратурная схема отделения переработки свинцовых кеков представлена на рис. 43.

Производство состоит из следующих основных операций:

1. Сушка свинцового кека влажностью 35% до содержания влаги 15-17% в барабанной трубе-сушилке (в дальнейшем предполагается вакуумная фильтрация).

2. Удаление избыточного углерода из свинцового кека с содержанием влаги 17% в прокалочном барабане при температуре 750°C.

3. Плавка прокаленного свинцового кека в трехэлектродной электротермической печи мощностью 1,5 МВт при температуре - 1200-1250°C с очисткой отходящих газов от пыли и сернистого ангидрида.

4. Грануляция и вельцевание цинксодержащих шлаков, полученных в электротермической печи, в вельц-печах завода.

5. Рафинирование черного свинца, полученного в электропечи, в газообогреваемых 25-тонных рафинировочных котлах от меди, сурьмы, олова, висмута с выводом драгметаллов и получением товарных марок свинца С1 и С0, товарного висмутистого свинца.

6. Переработка серебряистой пены в электропечи мощностью 0,2 МВт с получением товарного сплава Доре в купеляционной отражательной печи площадью пода 2 м².

Технологическая схема предусматривает полную переработку оборотов и промпродуктов: пыли направляют на выщелачивание, цинковистые шлаки и щелочные съемы на вельцевание в существующую на заводе технологическую схему, шлак электроплавки пены - в отвал. Система эвакуации отходящих газов печей предусматривает транспортировку газов сушки свинцового кека на очистку в двухступенчатый абсорбер полый скоростной (АПС), газов прокалочной печи и газов электроплавки огарка - на очистку в циклон, электрофильтр и далее совместно с газами печей "КС" завода - на производство серной кислоты, газов электроплавки серебряистой пены и купеляции - в рукавные фильтры.

С учетом извлечения свинца из промпродуктов, образующихся при переработке свинцового кека (шлаков электроплавки свинцового кека и серебряистой пены, щелочных съемов рафинирования свинца, оборотных пылей и шлака (глета) купеляции), при возврате их в шихту извлечение металлов в товарные продукты составит: свинца - 90,52%, благородных металлов - 92,06% в сплав Доре, меди в штейн - 91,43% и цинка в шлак - 96,9%.

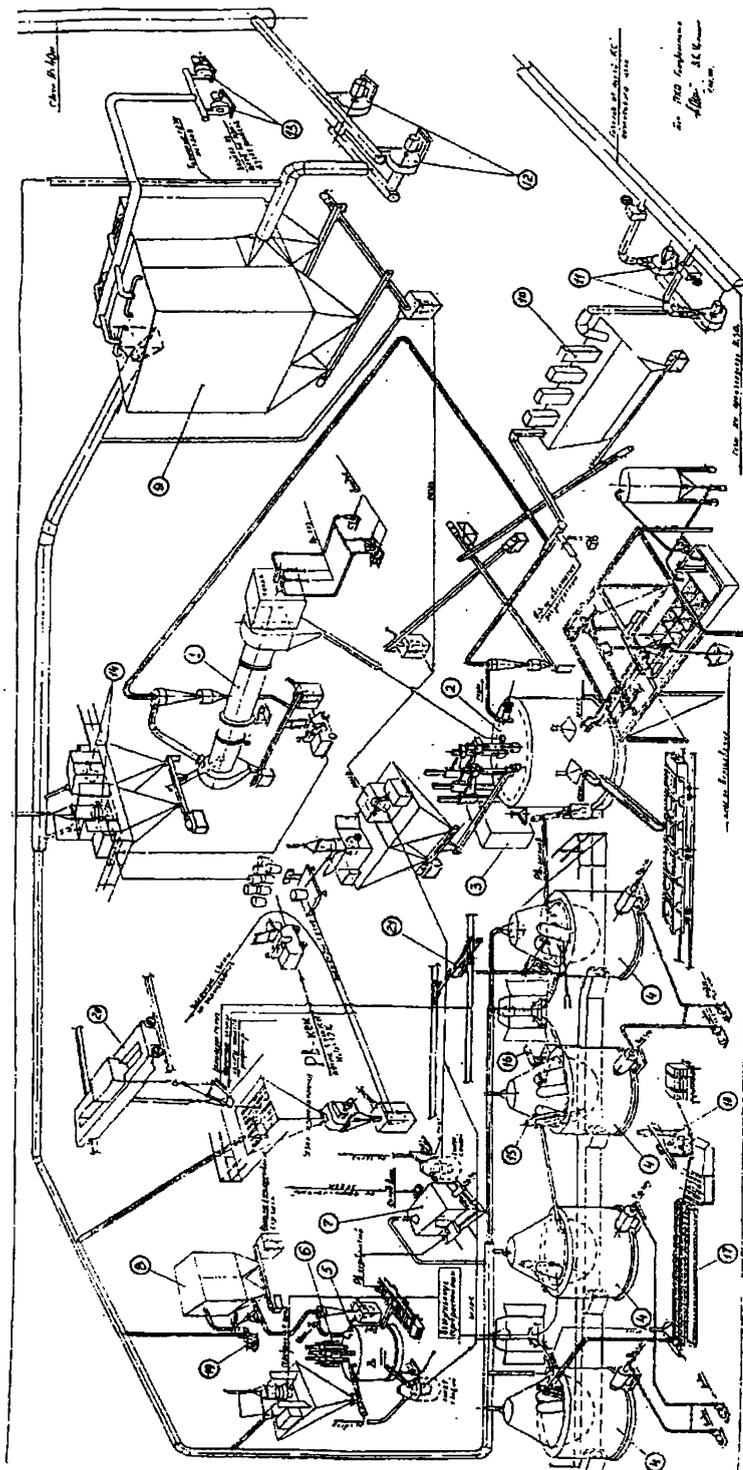


Рис. 43. Аппаратурная технологическая схема отделения переработки свинцовых кеков ЧЭЗ:

1 - печь барабанная прокаточная с жаропрочной футеровкой; 2 - электропечь руднотермическая, трехэлектродная, мощность 1,5 Мвт; 3 - печной трансформатор типа ЭТМНР - 2500/10-УХЛЧ; 4 - рафинировочный котел с газовым обогревом; 5 - электропечь руднотермическая трехэлектродная, мощностью 0,25 Мвт; 6 - автогазоформатор типа АТСП-250/0,5-УЗ; 7 - отражательная печь кузельционная; 8 - рукавный фильтр типа ФРЖИ-30; 9 - рукавный фильтр типа РФСП-632; 10 - электрофильтр ОГП-4-8; 11 - вентилятор когельный типа ВГДН-15; 12 - дымосос ДН-19Б; 13 - воздуходувка: ТВ 200-1 12 М1-01; 14 - устройство для опрокидывания контейнеров; 15 - насос для перекачки свинца; 16 - перемешивающее устройство для свинца; 17 - прямолинейная разливающая машина для свинца; 18 - шарнирно-балансный манипулятор ШБМ-150; 19 - вентилятор ВПЗ 0,72/1000; 20 - кран подвесной электрический однопротлетный; 21 - кран мостовой электрический двухпроткоковый.

Распределение свинца по продуктам при переработке свинцового кека следующее: в штейн - 7,6%, в клинкер - 0,38%, в висмутистый свинец - 2,12% и в марочный свинец - 88,40%.

Распределение благородных металлов по продуктам переработки свинцового кека следующие: в сплав Доре - 92,06%, в марочный свинец и штейн - 2,7%, в шлак и щелочные съемы - 4,24%, шлак и пыли купеляции - 0,5%.

Результаты оценки эффективности технологии показали, что производство является безубыточным со сроком окупаемости 35 месяцев с момента начала реализации проекта и 20 месяцев с момента начала промышленной эксплуатации. Производство на ЧЭЦЗ 2244 тонн марочного свинца и попутно 4341 кг серебра в сплаве Доре, а также получение 680 тонн цинка из цинковистого шлака является рентабельным, удовлетворяет современным экологическим требованиям. При этом решается важнейшая экологическая задача по утилизации на ЧЭЦЗ накапливающихся свинцовых кеков.

Присущие электротермической технологии малые объемы отходящих газов определяют экономичность эксплуатации пылеулавливающего оборудования, а применение различных способов внепечного нагрева перерабатываемой шихты (за счет дешевых видов топлива или отходящих газов после дожигания СО), и использование для переработки расплавов технологических аппаратов металлургического производства, предшествующих электропечному переделу, существенно снижает удельный расход электроэнергии на тонну перерабатываемого сырья.

Тем самым, использование электротермии при переработке некондиционных полиметаллических продуктов металлургических и обогатительных предприятий позволяет разрабатывать рациональные схемы комплексного извлечения цветных и благородных металлов из низкокачественного труднообогатимого рудного и техногенного сырья.

6. РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО СВИНЦА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

6.1. Требования к свинцу и его сплавам

В металлургии вторичного свинца технология рафинирования определяется составом чернового "мягкого" свинца и чернового сурьмянистого сплава, а также требованиями потребителей.

В большинстве стран ГОСТами и техническими условиями (ТУ) в "мягком" свинце лимитируются примеси серебра, меди, цинка, висмута, мышьяка, олова, сурьмы, железа, суммы магния, кальция и натрия. В табл. 39 приведены требования по содержанию примесей в "мягком" свинце в европейских странах [11].

Лимитируемые содержания примесей в свинце, Европа, %

Pb ≥	Bi	Ag	Cu	Zn	Ni	Cd	Sb	Sn	As
99,99	0,0080	0,0015	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005
99,985	0,0150	0,0025	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005
99,97	0,030	0,0050	0,0030	0,0005	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
99,94	0,060	0,0080	0,0050	0,0005	0,0020	0,0020	0,0010	0,0010	0,0010

В Российской Федерации действует стандарт на марки "мягкого" свинца, ГОСТ 3778-77, с внесенными изменениями (перездан в 2000 г.), табл. 40 [173].

Таблица 40

Содержание примесей в рафинированном свинце по ГОСТ 3778-77, %

Обозначение марок	Химический состав, %										
	Свинец, не менее	Массовая доля примесей, не более									
		серебро	медь	цинк	висмут	мышьяк	олово	сурьма	железо	магний, кальций и натрий в сумме	Всего нормируемых примесей
СО	99,992	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,004	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,008
С1С	99,99	0,001	0,001	0,001	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,002	0,01
С1	99,985	0,001	0,001	0,001	0,006	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,003	0,015
С2С	99,97	0,002	0,002	0,002	0,02	0,002	0,001	0,005	0,001	0,003	0,03
С2	99,95	0,0015	0,001	0,001	0,03	0,002	0,002	0,005	0,002	0,015	0,05
С3	99,9	0,0015	0,002	0,005	0,06	0,005	0,002	0,005	0,005	0,01	0,1
С3С	99,5	0,01	0,09	0,07	0,15	0,05	0,10	0,20	0,01	-	0,5

В ряде стран требования к содержанию примесей в "мягком" свинце могут отличаться от приведенных в европейском или российском нормативах, но они также являются жесткими и должны обеспечить требования основных потребителей товарного свинца. Для примера приведем состав примесей в "мягком" свинце компании RSR Corporation, Inc., США, табл. 41 [86]. Создание специализированных аккумуляторных батарей для оснащения электромобилей потребовало производства рафинированного ("мягкого") свинца с более низким содержанием ряда примесных элементов, табл. 42.

Таблица 41

Содержание примесей в рафинированном свинце RSR, %

сурьма	мышьяк	олово	медь	селен	теллур	цинк	железо	никель	кобальт	марганец	кадмий
0,0008	0,0002	0,0002	0,0008	0,0005	0,0002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

серебро - 0,0012 - 0,002%

висмут - 0,007 - 0,0015%

Нормируемые примеси в мягком свинце при производстве батарей для электромобилей

Примеси*	Элементы														
	Ag	As	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	S	Sb	Se	Te	V
Содержа-нис, г/т	10	1	10	1	5	10	5	3	3	2	10	1	1	0,3	4

* Содержание Sn, Bi и Cd не пересматривается, т.к. при производстве новых батарей примеси этих элементов в мягком свинце полезны (они являются модификаторами); 1 г/т = =0,0001%

Следует отметить, что контроль содержания селена, теллура, никеля, кобальта, марганца и, особенно, серебра является следствием, как распространения в США аккумуляторных сплавов, содержащих эти элементы, так и переработки на ряде заводов (например, на RSR) аккумуляторных батарей другого состава без предварительной сортировки.

Практически весь получаемый свинец при рециклинге отработанных аккумуляторных батарей используется для производства новых аккумуляторов.

Анализ работы зарубежных заводов по переработке использованных свинцовых аккумуляторов показывает, что черновой малосурьмянистый свинец рафинируется до чистого свинца и свинец-кальциевых сплавов, а свинец с высоким содержанием сурьмы в основном перерабатывается на различные сплавы [86, 99, 111, 158]. Так, завод Voliden Bergsore – основной переработчик использованных свинцовых аккумуляторов в Скандинавии, выпускает около 60 свинцовых сплавов различного наименования, свыше 80% которых возвращается при рециклинге обратно на производство новых аккумуляторов [111].

Для повышения эксплуатационных характеристик и эффективности работы свинцово-кислотных батарей продолжается совершенствование их конструкции, рационализация состава аккумуляторных сплавов (замена свинцово-сурьмяных сплавов на свинцово-кальциевые, свинцово-оловянно-кальциевые и т.д.), а также применение модифицирующих добавок ряда элементов.

На предприятиях вторичного свинца Европы и Америки происходит постоянное расширение ассортимента свинцовых сплавов для аккумуляторной и других отраслей промышленности, причем тенденция сокращения содержания в них сурьмы или полной замены этого металла на кальций, олово, алюминий все возрастает. Для примера приведем состав отечественных свинцово-сурьмяных сплавов по ГОСТ 1292-81 (измененная редакция) [174] (табл. 43) и состав одного из зарубежных свинцово-сурьмянистых сплавов (Испания) (табл. 44).

Марки свинцово-сурьмянистых сплавов в РФ по ГОСТ 1292-81

Обозначение марок сплавов	Химический состав, %											
	Массовая доля основных компонентов					Массовая доля примесей, не более						
	Сурьма	Медь	Олово	Мышьяк	Свинец	Мель	Мышьяк	Олово	Висмут	Цинк	Железо	Всего
PbSb0,2SnCu	От 0,15 до 0,30	От 0,02 до 0,05	От 0,35 до 0,5 Те	Те до 0,005		-	0,002	-	0,03	0,003	0,003	0,10
ССУМТ	От 0,3 до 0,45	От 0,02 до 0,05	От 0,03 до 0,05	-		-	0,005	0,005	0,05	0,005	0,005	0,10
ССу	От 0,4 до 0,6	-	-	-		-	0,005	0,005	0,05	0,005	0,005	0,10
ССуМ	От 0,4 до 0,6	От 0,02 до 0,05	-	-		-	0,005	0,005	0,05	0,005	0,005	0,10
PbSb0,9	От 0,6 до 1,2	-	-	-		0,02	0,005	0,005	0,05	0,005	0,005	0,10
PbSb2,5AsSe	От 2,4 до 2,9	-	Se от 0,015 до 0,035	От 0,06 до 0,13		0,02	-	0,01	0,02	0,002	0,005	0,10
ССУ2	От 2,5 до 2,9	-	-	-		0,1	0,03	0,2	0,05	0,002	0,01	0,30
УСМ	От 3,0 до 4,0	-	-	От 0,15 до 0,3		0,02	-	0,01	0,03	0,001	0,003	0,10
ССУ3	До 5,0	-	-	-		0,2	0,03	Не ограничивается	0,05	0,03	0,001	0,4
PbSb ₄	От 3,8 до 4,4	-	-	-		0,02	0,02	0,01	0,03	0,002	0,005	0,10
PbSb ₃	От 4,5 до 5,5	-	-	-		0,02	0,01	0,01	0,04	0,002	0,005	0,08
PbSb _{5,5}	От 5,0 до 6,0	-	-	-		0,05	0,01	0,01	0,05	0,002	0,005	0,15
УС	От 5,0 до 6,0	-	-	-		0,06	-	0,01	0,03	0,001	0,005	0,15
УС-1	От 2,3 до 2,8	0,05-0,007	0,11-0,15	От 0,08 до 0,2 0,14-0,20		-	-	-	0,015	0,0015	0,003	0,02
PbSb _{6,5}	От 6,0 до 7,0	-	-	-		0,05	0,02	0,01	0,03	0,002	0,005	0,15
ССУА	От 2,0 до 7,0	-	-	-		0,2	0,05	0,01	0,03	0,001	0,005	0,20
ССУ8	От 7,0 до 8,5	-	-	-		0,002	0,005	0,01	0,03	0,002	0,005	0,10
ССУ10	От 9,0 до 12,0	-	-	-		0,002	0,005	0,01	0,03	0,002	0,005	0,10

Примечания:

1. В сплаве марки УСМ, применяемой для изготовления дробы, массовая доля основного компонента - мышьяка должна быть от 0,4% до 0,7%.
 2. Допускается изготовление сплава марки PbSb 0,9, легированного медью с массовой долей от 0,02 до 0,06%.
- К обозначению марки такого сплава добавляется обозначение Cu.
3. В сплаве марки УС1С для аккумуляторной промышленности проводится добавка селена массовой долей 0,02-0,03%.

Состав свинцово-сурьмяного сплава, %

Sb	As	Cu	Sn	Bi	Zn	Co	Fe	Mn	Ni	Ag
3,00-3,30	0,10-0,20	0,02-0,05	0,25-0,40	0,015	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,008

Представленный в табл. 44 сплав характерен для настоящего времени не только повышенным содержанием олова и мышьяка, но и серебра, что вызвано положительным влиянием серебра на эксплуатационные и механические свойства решеток при повышенных температурах [175]. С 1995-1996 гг. в США при изготовлении аккумуляторных сплавов стали добавлять до 100-450 г/т серебра. Анализ показал, что в связи с этим, начиная с 1999 г. при рециклинге серебро прогрессивно накапливается в свинце. Рис. 44 иллюстрирует увеличение содержания серебра в "мягком" свинце, производимом компанией RSR Corp. (США) и прогноз роста этого показателя в последующие годы [176].

В связи с внедрением новых сплавов при рециклинге аккумуляторных батарей во вторичном свинцовом сырье также идет нарастание содержания ряда примесей – меди, никеля, олова, алюминия, мышьяка, селена и других.

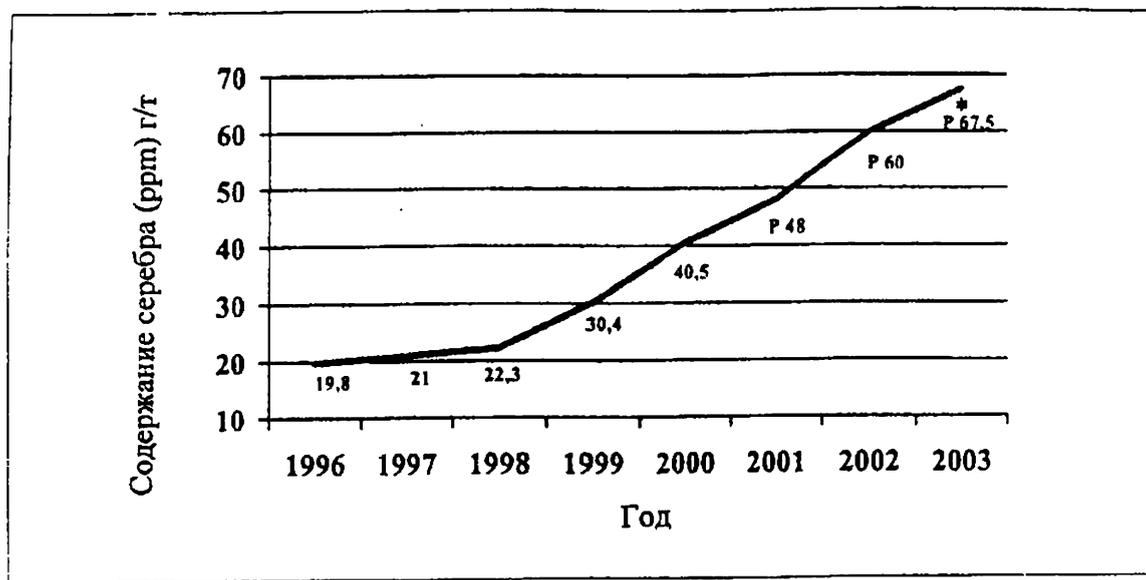


Рис. 44. Динамика содержания серебра в "мягком" свинце заводов RSR Corp. (США)

* - ожидаемое содержание.

Технологически вывод этих металлов при рафинировании может быть осуществлен, но, как следствие, резко возрастают затраты на рафинирование, требуется доработка этих процессов.

Например, очистка черного свинца от серебра и висмута, относящихся к наиболее трудноудаляемым примесям или по крайней мере, удаляемым с наибольшими экономическими затратами, безусловно, убыточна при переработке аккумуляторных батарей, поэтому требуется поиск новых подходов к проблеме создания батарей новых поколений и переработки вторичного свинцового сырья, в том числе к рафинированию черного свинца.

Так, применение разделки использованных аккумуляторов и последующей отдельной переработки оксисульфатной и металлизированной фракций позволяет исключить загрязнение черного "мягкого" свинца, полученного от переработки более чистой оксисульфатной пасты, примесями, присутствующими в материале решеток и других металлических частей аккумулятора. Например, в аккумуляторной пасте от разделки свинцовых батарей по технологии Engitec SX содержание серебра и висмута, соответственно, %: Ag <0,003-0,001 и Bi <0,013-0,007 [11].

Поскольку очистку от Bi и Ag проводят еще в I цикле, при получении свинца из рудного сырья, рафинирование от них вторичного свинца стараются не проводить, т.к. удаление малых количеств этих примесей затруднено и не оправдывает затрат. Поэтому стараются проанализировать поступающее вторичное сырье и отбирают материалы с наименьшим содержанием Ag и Bi, чтобы по этим металлам не превысить нормы хотя бы на свинец 99,885% [11].

В качестве примера рассмотрим практику работы завода Britannia Refined Metals (Northfleet, UK) [138].

Завод рафинирует привозной свинец из первичного сырья и перерабатывает аккумуляторный лом по схеме – разделка батарей по технологии Engitec Impianti и последующая попеременная раздельная плавка оксисульфатной пасты и решеток по технологии Isasmelt [139].

На рафинирование поступает два типа черного свинца из первичного сырья:

- очень чистый свинец с завода Mount Isa (Австралия), содержащий Cu <0,003%, As<0,003%, Bi<0,0015%, Ag-0,23%;

- свинец от плавки свинцово-цинковых концентратов по схеме Imperial Smelting (из Европы и с Britannia Zinc), содержащий, %: Cu до 3,46; Sb<0,4; Bi-0,13, Ag-0,4.

При рафинировании первого исключаются переделы обезвисмучивания и обезмеживания, второй свинец рафинируется по классической схеме со всеми переделами.

Поступающий на рафинирование черновой свинец от плавки отработавших аккумуляторов после внедрения операции их разделки имеет состав, %: S-0,01; As-0,001; Sb-0,1; Sn-0,001; Cu-0,1 и рафинируется отдельно [44, 138].

На Britannia Refined Metals созданы две линии переработки поступающего с других заводов черного свинца и собственных полупродуктов: отдельно для материалов с высоким и низким содержанием серебра. Каждая линия оснащена складскими емкостями для отдельного хранения сырья с высоким и низким содержанием висмута.

Это позволяет не смешивать потоки поступающих материалов и сократить цикл рафинирования черного свинца, не содержащего серебра или висмута.

В то же время практика совместной переработки пасты после разделки аккумуляторов различного типа (свинцовых, железо-никелевых, кадмийсодержащих и др.) в отражательной печи на заводах RSR-Corporation (США) приводит к получению шликеров состава, %: медь – 2,7-9,9; никель – 0,024-2,7; сурьма – 0,04-6,4; олово – 0,13-4,6; мышьяк – 0,11-0,76; сера – 0,001-10,6; железо – 0,11-2,1, для переработки которых в настоящее время нет разработанных рациональных технологий.

6.2. Исходное сырье и основные этапы рафинирования

В табл. 45 приведены составы черного свинца ряда предприятий, перерабатывающих отдельно первичное и вторичное сырье, а также совместно все виды сырья.

Из приведенных данных видно, что черновой свинец, получаемый от плавки только вторичного сырья (в основном отработавших свинцовых батарей), обладает значительно меньшим количеством примесей и, следовательно, требует меньших затрат при рафинировании.

В свою очередь, качество вторичного черного свинца зависит от того, плавятся ли неразделанные аккумуляторные батареи с последующей переработкой всего черного свинца на марочный (Boliden Bergsoe, Varta, Noboken) или для плавки на "мягкий" черновой свинец берется только аккумуляторная паста (RSR Corporation, Northfleet).

Черновой свинец от совместной плавки первичного и вторичного сырья подвергается рафинированию до чистого по стандартным схемам, применяемым в промышленности:

- пирометаллургическое рафинирование (основные этапы процесса приведены в табл. 46) [11];
- электрорафинирование (как правило, после операции предварительного обезмеживания свинца).

Состав черного свинца на различных заводах

Завод, тип шлавки	Тип переработанного сырья	Содержание, %										
		Pb	Cu	Sb	As	Sn	Bi	Ag	S			
Mount Isa Mines Limited – Австралия шахтная печь [152]	свинцовые концентраты	99,65	0,002	0,11	<0,003		<0,0015	0,23-0,24				<0,05
Размиско Port Pirie Smelter – Австралия шахтная печь [152,177,178]	свинцовые концентраты	95,0	2,2	0,5	0,15-0,2		0,13	0,4 Au- 0,000012				0,4
Sumitomo Metal – Япония ISF [152]	свинцовые концентраты	98,5	0,1*-0,6	0,2-0,5	0,05	0,05	0,13	0,2				0,1
Boliden Mineral AB – Швеция Kaldo – процесс [152]	свинцовые концентраты	99,3	0,2	0,1				0,05				0,2
Korea Zinc Co – Южная Корея QSL [152]	Pb-Zn конц-т, Pb-кеки, паста – 35%	98	1,5 (<0,05*)	0,2-0,8	0,02		0,25	0,23				0,05
Cominco Ltd – Канада Кивцэг [152,155,178]	концентраты, 73% вторсырья (Pb кеки, паста)	94-98	0,6-1,96 (0,004*)	0,65-1,42	0,26-0,4	0,003	0,12-0,4	0,12-0,3				1,0
Asarco Inc – США шахтная печь [152,179]	Pb-конц-т, до 25% пром/прод.	95,4-96,9	0,02	1,6-2,1			есть	1,2-1,5				
Duisburg GmbH Германия ISF [152]	Pb-Zn-конц-т, 40% Zn-отходы	93,0	3,1	0,27				0,15				
Portovesme srl – Италия Кивцэг [152]	Pb – конц-т 27%-Pb паста	98,2	0,6-1,2	0,15			0,12	0,1-0,15				0,4
Varta Recycling GmbH – Германия, шахтная печь [116,180]	неразделанные аккумуляторы		0,01-0,1 0,5	1,5	0,02-0,2	0,02-0,2	0,01-0,03	0,01-0,001				
RSR-Corporation – США отражательная печь [85, 86]	батареяная паста		0,2	<0,3	0,00	0,00	0,007-0,012	0,0012-0,002				0,2-0,3
Kamioka Mining and Smelting Co. – Япония, шахтная печь [152]	разделанные аккумуляторы	94-98	0,1	0,9-1,0	0,1	0,1	0,3	0,1				
BRM Northfleet – Великобритания [44,62, 138, 152]	батареяная паста	99,8	0,1	0,1				0,005				

* - после обезмзживания

Процессы пирометаллургического рафинирования черного свинца

Примесь	Процесс	Реагент	Полупродукт	Конечный продукт
Cu (Fe, Zn)	ликвация	охлаждение	медные дрoссы	Cu-штейп, медь
Cu (Ni)	тонкое обезмжживание (Colcord)	S (Zn, Al, P)	S-Cu дрoссы	в оборот
Sn	удаление Sn	хлориды O ₂ (воздух)	Sn-хлориды Sn-оксиды	SnCl ₄ Sn-металл
Sn, As, Sb	смягчение по Harris	O ₂ (воздух) NaOH	Sn-As-Sb шлак щелочные плавы	Pb-Sb (20-35%) Ca-станнат Ca-арсенат Na-антимонат
Ag Ag (Au, Pt)	обессеребрение по Pattinson	охлаждение	богатый по Ag свинец, полученный ликвацией	
	по Parkes	Zn (металл)	Ag-дрoссы	Pb-Ag-Zn сплав → сплав Доре
Zn (металл)	дистилляция	вакуум	Zn-металл	в Parkes-процесс
Bi	обезвисмучивание по Kroll-Betterton	Ca+Mg	Bi-дрoссы	Pb-Bi (10%)
Zn, Ca, Mg	доводка	NaOH	плавы	в оборот

Черновой свинец, полученный из вторичного сырья, рафинируется в основном пирометаллургическими способами по неполной схеме с использованием ряда уже отработанных для свинца переделов, но с учетом наличия отдельных примесных элементов и требуемой чистоты получаемого продукта рафинирования.

Однако, в ряде случаев используется электролитическое рафинирование (способ Бетса) для очистки вторичного черного свинца – практика работы японских заводов и установки АО "Уралэлектромедь".

6.3. Пирометаллургическое рафинирование

Вопросу рафинирования черного свинца от примесей пирометаллургическими способами посвящено много работ. Подробный обзор дан в [177, 180-182]. Основные положения процесса рафинирования и его закономерности пригодны также для рафинирования черного свинца, полученного из вторичного сырья.

Установлено, что медь расстраивает процесс селективного удаления других примесей на последующих стадиях рафинирования, а примесь сурьмы, особенно в количестве $>1,0\%$, ингибирует ликвационное обезмеживание свинца и отрицательно сказывается на тонком обезмеживании.

Поэтому при значительных содержаниях сурьмы в черновом свинце перед обезмеживанием проводят операцию предварительного смягчения.

Производители чистого свинца из вторичного сырья, как правило, не ведут пирометаллургических операций удаления примесей серебра и висмута в связи с малыми количествами их в исходном материале.

В табл. 47 приведены данные по содержанию висмута и серебра в свинце, полученном из первичного и вторичного сырья на ряде заводов. Некоторое превышение содержания этих примесей в рафинированном свинце над регламентированным по нашему ГОСТу объясняется действием других стандартов за рубежом.

Таблица 47

Состав свинца на различных заводах до и после отдельных переделов рафинирования [85, 86, 138, 152]

Завод	Тип сырья	Содержание Bi, %		Содержание Ag, %	
		до рафинир.	после рафинир.	до рафинир.	после рафинир.
Mct-Mex Penoles (Мексика)	смешан.	0,704	0,01	1,4	0,0005
Noranda (Канада)	смешан.	0,25	0,008-0,015	0,037	0,0008
Berzelius (Германия)	смешан.	0,05-0,15	$<0,01$	0,1-0,5	$<0,001$
BRM (UK)	перв.	0,21	0,014	0,17-0,45	0,0005
Norddeutsche Affinerie (Германия)	смешан.	0,3-1,0	0,01-0,015	1,0-1,6	$<0,0015$
Portovesme (Италия)	смешан.	0,12	0,07-0,025	0,15	0,0006
RSR-Corporation (США)	втор.	0,007-0,012	0,007-0,012	0,002-0,0012	0,002-0,012

В случае значительных концентраций серебра или висмута в черновом свинце, получаемом при плавке вторичного сырья, ведется рафинирование его с целью извлечения примесей как товарного продукта.

Так серебрясодержащие аккумуляторы перерабатываются на металлургическом свинцово-серебряном заводе Braubach (концерн Metallgesellschaft AG, Германия) с циклом обессеребрения черного свинца в две стадии по методу Parkes'a [183] и переводом серебра в металлический цинк.

Содержащий серебро черновой свинец от плавки разделанных аккумуляторов в шахтной печи на японских заводах Kamioka Mining and Smelting и Hosokura Smelting and Refining подвергается электролитическому рафинированию [152] после предварительного обезмеживания.

Практика работы заводов по получению марочного свинца из вторичного сырья показывает, что пирометаллургическое рафинирование черного свинца в основном осуществляется по одной из схем:

- ликвационное обезмеживание – смягчение (окислительное удаление сурьмы, мышьяка, олова) – тонкое обезмеживание – окончательное рафинирование (и разливка);

- снятие окислов – тонкое обезмеживание – щелочное рафинирование по Гаррис-процессу от сурьмы, мышьяка, олова.

В наиболее распространенных схемах производства свинца из вторичного сырья используют классические процессы пирометаллургического рафинирования в обогреваемых газом или электрическим током стальных котлах.

Схема котла с топкой приведена на рис. 45.

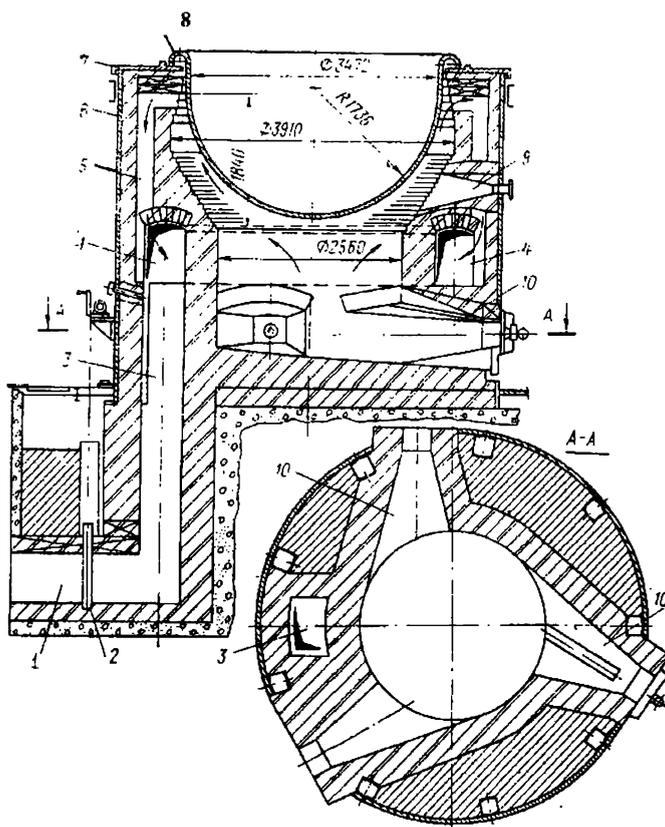


Рис. 45. Котел для рафинирования свинца с обогревом природным газом (емкость 150 т):

1-боров; 2-шибер; 3-коллектор отходящих газов; 4-кольцевой канал, объединяющий дымоходы; 5-дымоходы (12 шт.); 6-кожух топки; 7-опорная плита; 8-корпус котла; 9-камера подсоса воздуха для охлаждения котла; 10 - камера сгорания топлива.

На заводах, перерабатывающих совместно первичное и вторичное свинцовое сырье, обезмеживание черного свинца, как правило, предваряет операцию рафинирования от сурьмы, мышьяка, олова [152].

В то же время на заводах, специализирующихся на переработке только вторичного сырья, на первом этапе рафинирования проводят смягчение свинца, лишь затем всдут операцию обезмеживания [85, 86, 180].

6.3.1. Удаление сурьмы, мышьяка, олова

Рафинирование черного свинца от сурьмы, мышьяка, олова ("смягчение") основано на большем сродстве этих примесей к кислороду, чем у свинца.

Существуют два способа рафинирования: окислительный и щелочной (Гаррис-процесс).

Окислительное рафинирование осуществляют путем подачи кислорода к поверхности ванны или путем продувки ее воздухом при 450-750°C.

Образующийся при этом оксид свинца окисляет растворенные в свинце примеси, обладающие большим сродством к кислороду, чем свинец.

Часть сурьмы, мышьяка и олова окисляется непосредственно воздухом, но основным окислителем служит оксид свинца, имеющий с расплавом больший контакт, чем воздух.

Окислительное рафинирование применяют для смягчения свинца в начале процесса рафинирования.

Удаление сурьмы, мышьяка, олова из вторичного черного свинца перед операцией тонкого обезмеживания осуществляется не только при содержании сурьмы в свинце >1,0-1,5%, но часто предварительное смягчение проводят и при меньших концентрациях сурьмы.

Процесс предварительного смягчения в настоящее время осуществляется и на ряде заводов, работающих со смешанным сырьем, например Asarco Inc., США [179].

Смягчение окислительным рафинированием проводят стандартным способом в обычных котлах при 500-700°C или в отражательной печи при 750-800°C [60, 177]. В качестве дутья используют воздух или воздух, обогащенный кислородом.

Так на свинцовом заводе в Mežica (Словения) при производстве вторичного свинца из аккумуляторного лома установлено, что использование дутья, обогащенного кислородом до 71%, позволяет снизить концентрацию сурьмы в свинце в 2,5 раза и при 700°C довести ее до 0,03-0,05% [184].

Фирмой Varta Batterie, Германия, для очистки свинцового расплава от сурьмы, мышьяка и олова предложен способ продувки кислородсодержащего газа через специальную фурму типа труба в трубе, где через внутреннюю трубку пропускают кислородсодержащий газ, а через наружную – инертный, для защиты выходного конца фурмы [185].

Окислительное рафинирование, как первая стадия рафинирования черного свинца, полученного из аккумуляторного лома, также применяется на заводе NZ Industries, Pedrictown (США), на французских заводах вторичной металлургии [87, проспекты].

По данным [85] на заводах RSR Corporation (США) предварительное смягчение свинца, содержащего 0,3% Sb и следы Sn, As, после расплавления чушек черного свинца и снятия окисленного свинца проводилось окислением этих металлов за счет перемешивания свинцового расплава или использованием оксида свинца, генерированного на поверхности расплава, чтобы удалить сурьму, мышьяк, олово в виде сухих дроссов.

Позднее поступила информация, что предварительное окислительное рафинирование на заводах этой корпорации для такого свинца было заменено рафинированием по методу Гарриса после стадии обезмеживания [86].

Гаррис-процесс или щелочное рафинирование [60, 177] основано на способности оксидов мышьяка, сурьмы и олова образовывать со щелочью перастворимые в свинце соединения.

Процесс состоит из следующих основных операций: окисление примеси в расплавленном свинце; взаимодействие образовавшихся оксидов мышьяка, сурьмы и олова с расплавом NaOH, сопровождающееся переводом примесей в щелочной плав; разделение металлической фазы и щелочного плава с последующей их переработкой.

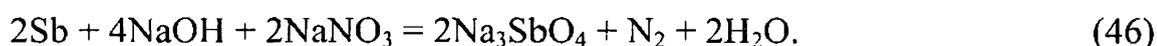
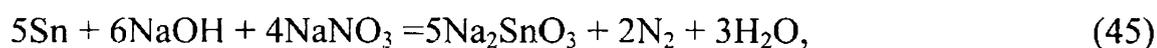
Способ приведения в контакт двух жидких (расплавленных), но не смешивающихся фаз – циркуляция жидкого свинца через слой щелочного расплава – позволяет резко увеличить скорость массообменных процессов.

Для интенсификации процесса окисления примесей в свинце необходимо в одну из фаз вводить достаточно сильный окислитель. Таким окислителем является нитрат натрия (натриевая селитра), хорошо растворяющийся в щелочном расплаве.

С целью экономии дорогого едкого натра в щелочной расплав вводят NaCl в количестве не более 20% (по массе).

Физико-химические свойства обеих фаз обеспечивают высокую эффективность процесса при 420-450°C.

Суммарные реакции, протекающие при щелочном рафинировании, можно представить в следующем виде:



Щелочной плав представляет собой гетерогенную смесь расплава $\text{NaOH-NaCl-Na}_3\text{AsO}_4$, твердых частиц антимоната и станната натрия.

Щелочное рафинирование проводят в обычных рафинировочных котлах при помощи специального аппарата. Общий вид аппарата представлен на рис. 46. Он собран на раме, установленной на бортах рафинировочного котла. Аппарат состоит из реакционного цилиндра с коническим основанием. Через клапан при погружении аппарата в рафинируемый свинец нижняя часть аппарата заполняется свинцом. Циркулирующий через аппарат свинец хорошо перемешивает расплав, поэтому надобности в мешалке нет.

Максимально допустимое насыщение щелочного плава примесями, обеспечивающее достаточную их жидкотекучесть при 400°C для полного отделения от свинца и выпуска из аппарата, составляет по мышьяку и сурьме 21-24% в сумме, по олову 13%.

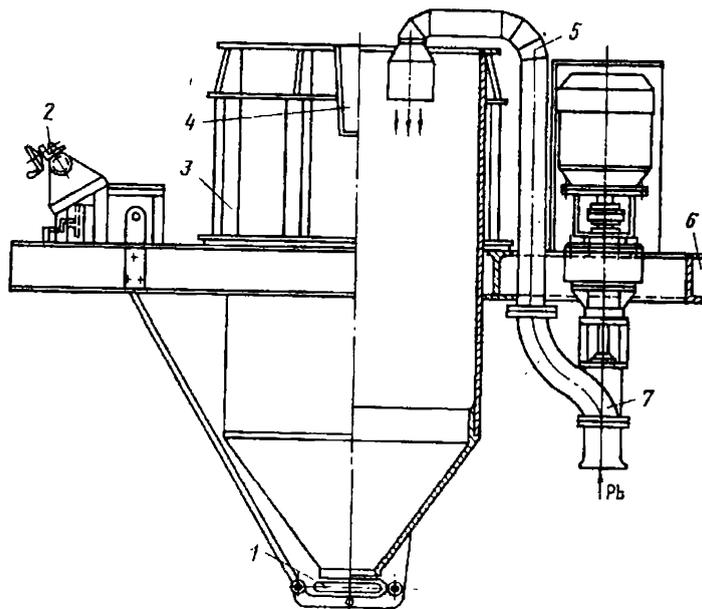


Рис. 46. Аппарат для щелочного рафинирования:

1-клапан; 2-механизм управления клапаном; 3-реакционный цилиндр; 4-желоб для слива плава; 5-нагнетательные трубы; 6-рама; 7-насос

6.3.2. Обезмеживание свинца

Содержание меди в поступающем на рафинирование вторичном черновом свинце колеблется в пределах 0,1-0,5%. Считают [180], что в ряде случаев целесообразно вести его рафинирование в две стадии.

Грубое обезмеживание расплава черного свинца ликвацией кристаллов меди и ее соединений за счет разности удельных весов и концентрирова-

ния их на поверхности расплава при охлаждении свинца с 700-900°C до 330-335°C осуществляется аналогично процессу грубого (ликвационного) обезмеживания черного свинца, полученного из первичного сырья [177, 180-182].

В работе [180] обобщены известные ранее закономерности ликвационной очистки черного свинца для снижения концентрации меди в зависимости от содержания в свинце третьего элемента. Показано, что олово и мышьяк способствуют удалению меди, а сурьма затормаживает этот процесс.

Мышьяк оказывает большее влияние на процесс ликвационного обезмеживания, чем олово. Так, содержание меди в черном свинце 0,05% достигается после ликвации уже при концентрации мышьяка 0,01%, а для получения таких же показателей от присутствия олова содержание его должно составлять не менее 0,06%.

В то же время, при увеличении содержания олова выше 2% и мышьяка более 0,25% растворимость меди в свинце начинает расти. Объясняется это образованием ряда интерметаллических фаз, обладающих различной растворимостью в свинце.

В системе Pb-Cu-Sb наблюдается слабое снижение растворимости меди при 337°C с 0,07 до 0,06% с ростом концентрации сурьмы до 1-1,5%, затем идет резкое повышение растворимости меди в сурьмянистом свинце.

Отмечается, что при концентрации сурьмы 1-2% олово практически не влияет на растворимость меди в свинце, соответственно положительное влияние мышьяка начинается с концентраций 0,015-0,042% As.

В литературе нет данных по системе Pb-Cu-As-Sn-Sb, но из изучения свойств бинарных и тройных систем свинца известно, что эти элементы-примеси не дают интерметаллических соединений со свинцом и поэтому возможна оценка фазовых структур меди и других примесей по свободной от свинца системе Cu-As-Sb-Sn [180].

Отмечается, что при плавке неразделанных аккумуляторных батарей (процесс Varta) состав черного свинца характеризуется отношением As-Sn-Sb/Cu \approx 9,5, а т.к. концентрации олова и мышьяка очень малы, следует рассматривать главным образом подсистему Sb-Cu₃Sn-Cu₃As-Cu₂Sb и медь связывается и выводится в дрoссы в виде этих соединений.

Съем медных дрoссов на зарубежных заводах в основном осуществляется автоматически. Широко распространена система Worswick (рис.47).

Остаточное содержание меди в черном свинце после ликвационного обезмеживания составляет 0,05-0,1%.

Для тонкого обезмеживания черного свинца, полученного из первичного сырья, в настоящее время почти повсеместно применяется сульфидирование меди вмешиванием элементарной серы в расплав черного свинца при температуре 320-400°C.

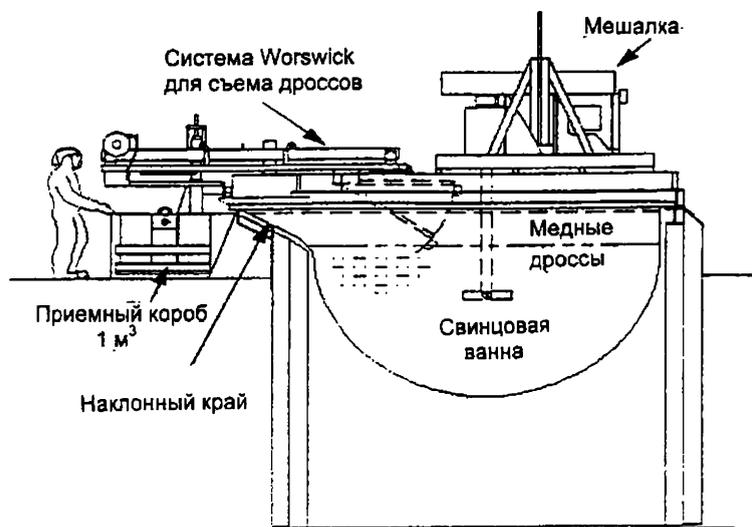


Рис. 47. Съем дрессов с поверхности расплавленного свинца в рафинировочном котле

Анализ данных, представленных в табл. 48, показывает, что обезмеживание серой на всех фабриках индивидуально, параметры режима не совпадают. В зависимости от условий ведения процесса олово полностью остается в свинце или частично переходит в дрессы, переход серебра в последние не наблюдается.

Несмотря на то, что процесс тонкого обезмеживания серой известен давно, механизм его до конца не изучен.

Однозначно установлено, что чистый свинец, содержащий 0,05% меди с помощью серы дальше не обезмеживается [182, 186, 187].

В то же время наличие определенных количеств серебра или олова позволяет снизить остаточное содержание меди до 0,001-0,005%. Показано, что для серебра минимальным содержанием, при котором происходит достаточное обезмеживание свинца, является 0,008-0,025%, для олова – 0,1-0,2% [181, 182, 188]. Присутствие других элементов (Sb, As, Bi, Zn) не позволяет добиться нужного уровня обезмеживания, хотя мышьяк и висмут в некоторой степени способствуют процессу. Присутствие больших количеств сурьмы (несколько процентов) затрудняет обезмеживание.

Заводской практикой и исследованиями установлено, что при использовании серебра в качестве "катализатора" температура процесса обезмеживания должна составлять 330-335°, при использовании олова температуру можно поднять до 370-390°С.

Данные практики обезжелезивания [180]

Содержание до обработки S, % вес			Содержание после обработки S, % вес			Расход S, кг/т	Темпера- тура, °С	Вмести- мость котла, т Pb	Время реакции, мин.	Выход дроссов, кг/т Pb
Cu	Ag	Sn	Cu	Ag	Sn					
0,04	0,1		0,002	0,01		0,8	320	90	10	44,4-55,5
0,42	0,21	0,14	0,01	0,23	0,07	2,1	350	60	60	50-67
0,06	0,001	0,15	0,001	0,001	0,15	1	370	100	10	7
0,06			0,01	0,1	0,01	0,5-1	340-350	100	20-30	30
0,5	0,8	0,7	0,05	0,8	0,7	0,8	350-370	30	15-20	3,3
0,1	0,37		0,03	0,32		0,7	340	230	90	21,7
2,28	0,55	2,0	0,05	0,59	0,99	1,25	320	200	65	125
0,08	0,73	0,07	0,009	0,73	0,017	2,2	330	220	90	36,4
0,12	0,16	0,01	0,06	0,16	0,01	0,2-0,25	380-400		30	30
0,3	0,15	0,05	0,08	0,15	0,01	0,5	370-390	60	30	33,3
0,1	0,01		0,009	0,01		1,5	345	230	25	39,1
			0,02	0,02	0,68	0,6	335	100	360	
0,5			0,008	0,01		0,9+1,8 FeS ₂	360-400	200	120-180	25

В отсутствие серебра и олова одна сера может дать положительный эффект обезмеживания, если многократно повторять ввод ее в расплав. Но при этом остаточное содержание меди не становится ниже 0,01% и увеличивается выход богатых по свинцу дроссов.

Обезмеживание свинца серой в присутствии серебра или олова ниже предела 0,05-0,06% термодинамически необъяснимо.

Предложено несколько объяснений этому факту [181]. К заслуживающему внимания относится предположение [188], что эффект добавки серебра сверх критического содержания способствует изменению сульфида свинца от п-типа к р-типу, вследствие чего наблюдается быстрая диффузия меди через пленку твердого PbS, в то время как диффузия свинца или серы через эту пленку замедлена. Определены коэффициенты диффузии.

Другие авторы [189] считают, что в процессе тонкого обезмеживания свинца серой идет образование непрерывного ряда твердых растворов в системе Cu_2S-PbS из жидкой свинцовой фазы при создании небольшого пересыщения ее серой. Сера внедряется в жидкую структуру свинца по ослабленным связям Pb-Ag и Pb-Sn.

Наличие растворенного серебра или олова в виде кластеров - коллоидных частиц обеспечивает равномерное пересыщение свинца серой по всему объему и рост твердой фазы из всего объема свинца (через раствор), а не с поверхности.

Черновой свинец, полученный при плавке вторичного сырья, как правило, не содержит серебра и олова в количествах, достаточных для процесса обезмеживания серой, и поэтому классический способ непригоден.

Известен процесс обезмеживания свинца с применением различных металлических присадок.

Так на заводе Бьюик (США) [178] черновой свинец с 0,4 для 0,08% обезмеживается ликвацией, а в связи с низким содержанием серебра и отсутствием примесей Sb и Sn для тонкого обезмеживания в котлах при 440-460°C в свинец совместно со шликерами от предыдущей операции вмешивается цинковая пена от первой стадии обессеребрения. Затем расплав охлаждается до 350°C для образования шликеров и свинец из-под корки перекачивается на обессеребрение.

Использование цинка для промышленного удаления меди из свинца было частой практикой до внедрения процесса обезмеживания серой, но оно неоправданно для удаления меди из черного свинца, не содержащего драгметаллы из-за высокой стоимости цинка и необходимости последующего обесцинкования рафинируемого свинца и переработки цинковистых съёмов.

По публикациям 80-х годов на заводах RSR Corporation (США) для обезмеживания использовался металлический алюминий [85]. Но в связи с опасностью образования арсина или стибина из дроссов при хранении в присутствии влаги, если мышьяк и сурьма не полностью удалялись из свинца до обработки алюминием, от применения алюминия отказались и обезмеживание черного свинца некоторое время проводили с помощью фосфора. При

этом образовывались твердые интерметаллические соединения, которые снимали с поверхности ванны.

Дальнейшие исследования по разработке процесса тонкого обезмеживания для первичного и вторичного черного свинца проводились, в основном, в направлении использования серы и ее соединений [190-195].

Для обезмеживания черного свинца, не содержащего олова и серебра, предложены реагенты: сера в смеси с гидроксидом натрия [190], пирит в смеси с гидроксидом натрия [191], смесь серы с гидроксидом натрия и содой [192]. Остаточное содержание меди в свинце при этом составляет 0,005-0,006%.

Примером использования смеси пирита и гидроксида натрия для рафинирования черного свинца от меди служит технология завода Asarco Inc. [179]. Хотя черновой свинец, получаемый из свинцовых концентратов и вторичного сырья после шахтной плавки, содержит 0,02% меди, за счет возврата оборотов от последующих операций рафинирования на передел обезмеживания поступает свинец с концентрацией меди 0,09%.

Несмотря на то, что в этом свинце содержание серебра достигает 1%, но присутствуют только следы олова, применение серы для тонкого обезмеживания такого свинца успешно лишь при температурах $<340^{\circ}\text{C}$. В связи с этим оказалось организационно и экономически невыгодно вести процесс таким способом, так как предыдущие и последующие стадии рафинирования (смягчение, удаление теллура и обессеребрение) проходят при значительно более высоких температурах. Поэтому был разработан и применен двухстадийный способ тонкого обезмеживания такого свинца при температурах $370-400^{\circ}\text{C}$ смесью пирита и едкого натра, подаваемой на вторую стадию обезмеживания в количестве 0,11% и 0,15-0,25% к массе свинца, соответственно. На первую стадию подаются шликера со второй стадии.

Конечный результат по содержанию меди в черновом свинце достигал $\leq 0,005\%$.

Для получения остаточной концентрации меди в свинце $\leq 0,001\%$ в Гинцветмете предложено в расплав черного свинца, содержащий $\leq 0,01\%$ меди, последовательно вмешивать при $340-370^{\circ}\text{C}$ гидроксид натрия и смесь элементарной серы с сульфидом натрия [193].

Количество вводимых реагентов составляет, %: гидроксид натрия 0,2-0,3% от массы свинца, элементарная сера 0,05-0,1%, сульфид натрия – 0,03-0,06%. Введение реагентов осуществляется порциями 1-4 раза в зависимости от содержания меди в исходном сырье. В результате образуется двойной медно-натриевый сульфид, который всплывает на поверхность и снимается после каждого вмешивания отдельной порции серосодержащих реагентов.

Широкое распространение в промышленной практике нашел найденный в 1970 г. на Vixby Refinery of ASARCO [194] и детально проработанный позднее [195] метод обезмеживания черного свинца серой совместно с пиритом, эффективность которого не зависит от присутствия серебра или олова.

При применении пирита в смеси с серой не наблюдается обратного перехода меди из дрессов в металл, возможно применение более высоких температур (до 450°). Использование только пирита (вне зависимости от наличия олова и серебра) не дает достаточного обезмеживания свинца [181]. Возможно, сера способствует улучшению смачиваемости зерен пирита жидким свинцом и способствует сульфидированию меди.

Рекомендуемое соотношение пирита и серы равно 4:1. Гидроксид натрия не применяется.

Как уже отмечалось, при повышенном содержании сурьмы невозможно обезмеживать свинец серой до нужного уровня и трудно обезмеживать его смесью серы с пиритом даже при многократной обработке с получением значительного количества дрессов.

Процесс удаления меди с применением серы и пирита из вторичного свинца исследован на Varta Recycling [180]. Если в ходе рафинирования расплав отделялся от твердых частиц (вакуумной фильтрацией), содержание меди плавно снижалось за 20 минут с 0,008 до <0,001% и далее не менялось.

Без фильтрации через 12-15 минут происходил переход меди обратно в расплав и последующее снижение концентрации меди наблюдалось лишь через 30-40 минут. Одновременно с изучением поведения меди следили за поведением сурьмы, мышьяка, олова (рис. 48).

Ход кривых свидетельствует о тесной связи между удаляемыми элементами.

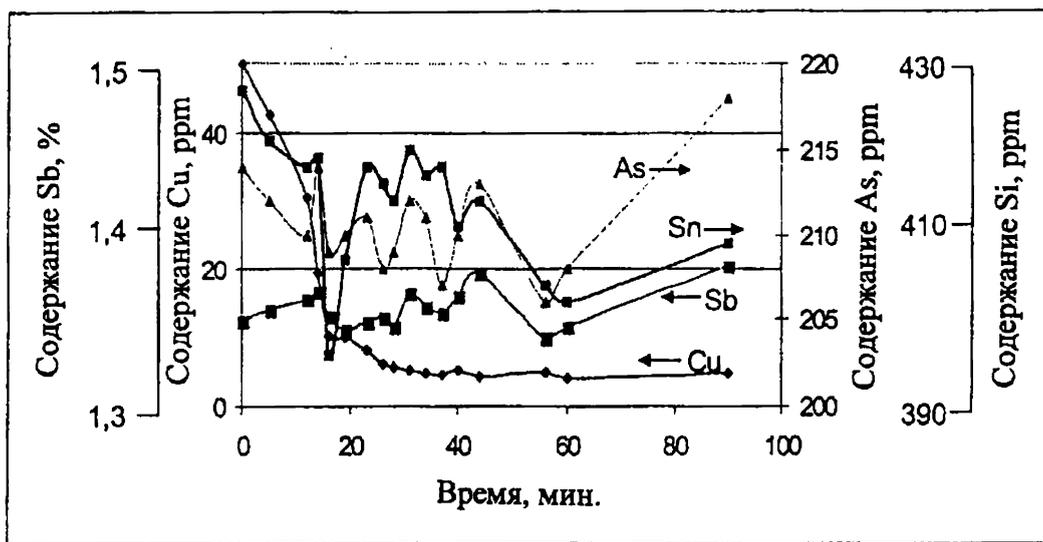


Рис. 48. Изменение концентрация меди, олова, мышьяка и сурьмы в свинце в процессе рафинирования (прт = 0,0001%)

Преимущества использования серы и серосодержащих соединений по сравнению с металлическими присадками для тонкого обезмеживания, заключающиеся в большей экономичности процесса и простоте переработки снимаемых медистых дрессов, привели к тому, что этот способ вытеснил другие способы, ранее используемые на заводах, рафинирующих вторичный черновой свинец [86, 152, 180].

После выполнения предусмотренных операций рафинирования свинец перекачивается в рафинировочный котел или ковш для разливки.

Чтобы гарантировать максимальную чистоту свинца, здесь его подвергают окончательному рафинированию – очистке от следов суспензированных окислов. Реагентами являются каустик или каустик в смеси с селитрой, в зависимости от предыдущих операций. Температура процесса в диапазоне 400-600°C.

После щелочного рафинирования операцию окончательного рафинирования не проводят.

Например, на заводах RSR Corporation, являющихся крупным поставщиком вторичного свинца в США, рафинируют черновой свинец состава, %: Sb-0,3; Sn, As – следы, Cu-0,2, Ni-0,005, Te-0,004, Se-0,004, Bi-0,007-0,0012, Ag-0,0012-0,002, S-2-3 [86].

В настоящее время первой стадией рафинирования на этих заводах является снятие дрессов для удаления серы, оксидов свинца, частично меди и никеля. Затем оставшиеся медь и никель удаляют смесью серы с пиритом. Так как сурьмы в металле мало, рафинирование свинца от сурьмы, олова, мышьяка, селена, теллура производится Гаррис-процессом, после обезмеживания.

Состав получаемого свинца приведен в табл. 41. Он содержит сверхмалые количества Sb, As, Sn, Se, Te, Zn, Ni, Co, Mn, Cd. Рафинирование свинца от висмута и серебра не проводится.

6.4. Электролитическое рафинирование

Электролитическое рафинирование черного свинца, полученного из вторичного сырья, применяется на заводах Японии [152]. В настоящее время завод Hosokura Smelting and Refining Co не осуществляет электрорафинирование. Показатели процесса работы завода Kamioka Mining and Smelting Co мощностью 30 тыс. т рафинированного свинца в год приведены в табл. 49.

**Показатели процесса электрорафинирования свинца
на некоторых заводах [152, 196]**

	Kamioka Mining and Smelting	АО "Уралэлект- ромедь"	Cominco Ltd
Состав анодов, %			
Pb	94-98	95-97	94-98
Sb	0,9-1,0	2-4	1,3
Cu	0,1	0,03-0,12	0,004*
Bi	0,3	0,02	0,4
Sn	0,1	0,003	
As	0,1		0,26
Ag	0,1		0,3
Состав электролита, г/л			
Pb	120		170-180
H ₂ SiF ₆ общ.	160		
H ₂ SiF ₆ своб.	70	60-100	85-95
PbSiF ₆		60-80	
Катодная плотность тока, а/м ²	127	50-100	178-192
Напряжение, в	0,6	0,4-0,7	0,45-0,5
Выход по току, %	94,6	80-96	92
Температура электролита, °С	40	35	38-42
Расход электроэнергии, квт.ч/т Pb	170	115-180	120
Выход шлама, %	5	5-7	4,0
Состав шлама, %			
Pb	20	20-40	7,8
Sb	40	40-60	40
Cu	2	1,5-4	0,16
Bi	10	0,5-2,0	14
Sn		1-2	
Ag	5		15,5
As	3	1,2-3	7,8

* после обезмеживания черного свинца.

Процесс электрорафинирования вторичного черного свинца аналогичен электрорафинированию первичного свинца и заключается в растворении свинца с анода, отлитого из черного металла, и осаждении его на катоде в виде чистого марочного металла. Примеси черного свинца остаются в виде шлама на аноде или переходят в электролит, не осаждаясь на катоде.

На заводе Kamioka свинец, подвергаемый рафинированию, разливают с помощью горизонтальной отливочной машины в аноды размером 1140 x 985 x 25 мм. Катодные матричные листы выполняются из рафинированного свинца толщиной 0,7 мм, весом 12-13 кг. Время пребывания катода в ванне 5-6 дней.

Электролиз ведут в бетонных ваннах, изолированных изнутри поливинилхлоридом. Размеры ванн: длина – 5 м, ширина – 1,37 м, глубина – 1,6 м. Число ванн – 78, в каждой ванне устанавливаются 43 анода.

Катоды, извлеченные из ванны, промывают водой и направляют в котлы для переплавки и дополнительного рафинирования от сурьмы.

Катоды плавят при 450°C под слоем едкого натра, расход которого составляет 0,3 кг/т Рb.

Марочный свинец, отвечающий стандарту, разливается в слитки весом 50 кг.

В России на АО "Уралэлектромедь" в течение нескольких месяцев работал участок электрорафинирования черного свинца после шахтной плавки аккумуляторного лома на Верх-Нейвинском заводе цветных металлов [196].

Схема электрорафинирования приведена на рис. 49, показатели процесса даны в табл. 49.

В настоящее время на АО "Уралэлектромедь" происходит реконструкция участка электрорафинирования и намечается производство электролитного свинца в количестве 12 тыс.т/год [197].

Для сравнения в этой же таблице приведены показатели электролитического рафинирования черного свинца из первичного сырья на заводе Cominco Ltd (Trail, Canada) производительностью 120 тыс. т свинца в год.

Как видно, основные параметры ведения процесса электролитического рафинирования близки для предприятий переработки первичного и вторичного черного свинца. В то же время катодная плотность тока значительно выше на ваннах завода первичного свинца, за счет чего расход электроэнергии на 1 т получаемого свинца ниже.

Основным способом для рафинирования черного свинца, полученного из вторичного сырья, является пирометаллургический.

Электролитическое рафинирование используется при наличии имеющихся свободных на данном предприятии мощностей, либо в случае необходимости рафинирования вторичного черного свинца от несвойственных ему примесей (Bi и Ag).

6.5. Заключение

Основным способом для рафинирования черного свинца, полученного из вторичного сырья, является пирометаллургический.

Электролитическое рафинирование используется при наличии имеющихся свободных мощностей на данном предприятии, либо в случае необходимости рафинирования вторичного черного свинца от несвойственных ему примесей (Bi и Ag).

Пирометаллургическое рафинирование черного свинца на предприятиях переработки вторичного свинцового сырья принципиально отличается от технологических схем рафинировочных отделений заводов, извлекающих свинец из рудных концентратов, отсутствием переделов обессеребрения и обесвисмучивания. Это обусловлено низким уровнем содержания серебра и висмута во вторичном свинцовом сырье, позволяющим получать марочный "мягкий" свинец и специальные аккумуляторные сплавы без очистки от указанных примесей. При этом еще в технологии плавки и обеднения шлаков

газы не требуют охлаждения и могут быть очищены от свинецсодержащей пыли до санитарных норм в рукавных фильтрах в одну ступень.

Разработанные в последние годы приемы малой механизации съема шликеров, дроссов и других оборотных промпродуктов с поверхности металла позволили облегчить труд обслуживающего персонала. Получаемый в пиromеталлургических рафинировочных отделениях заводов вторичного свинца товарный металл и сплавы по качеству удовлетворяют практически всех потребителей этой продукции. Продолжающееся совершенствование аккумуляторной техники, требующей расширения ассортимента аккумуляторных сплавов, обеспечивается существующим оборудованием действующих рафинировочных отделений, и только значительные изменения состава новых сплавов (в частности, по содержанию серебра) потребуют разработки новых или совершенствования существующих технологий.

7. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШИХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

Необходимость повышения экономической эффективности вторичного производства свинца и удовлетворения возрастающих требований к защите окружающей среды от выброса вредных веществ привела к разработке и постепенному внедрению в существующее пиromеталлургическое производство сначала отдельных гидрометаллургических процессов и установок.

Первой по срокам внедрения и наиболее удачной внедренной разработкой с использованием гидрометаллургической технологии была технология разделки дробленых отработавших батарей [25-37]. Затем в производство была внедрена технология десульфуризации пасты растворами кальцинированной или каустической соды [25-28]. Подробное описание этих процессов приведено в разделе 3.

Разработана и внедрена технология жидкостной экстракции железа из отработавшего электролита с подкреплением кислотой и возвратом очищенного электролита на заливку новых батарей, а также электрохимическая технология очистки растворов орошения скруббера от селена [19].

Разработана также технология производства различных соединений свинца непосредственно из пасты батарей без промежуточной стадии получения и рафинирования металлического свинца.

Длительное время проводилась работа по созданию гидрометаллургической технологии переработки свинецсодержащих фракций от разделки отработавших батарей, исключаяющей высокотемпературные процессы, образование возгонов и шлаков. К настоящему времени разработаны два варианта технологии переработки свинецсодержащих фракций:

- комбинированная технология, включающая низкотемпературную пиromеталлургическую переплавку металлической фракции, гидрометаллургическую технологию десульфуризации пасты с последующей гидрометал-

лургической же переработкой десульфуризованной пасты и получением металлического свинца из раствора электролизом;

- полностью гидрометаллургическая технология переработки свинецсодержащих фракций с получением металлического свинца из раствора электролизом и последующей переплавкой, окончательным рафинированием и разливкой катодного свинца существующими низкотемпературными пирометаллургическими способами.

7.1. Очистка электролита отработавших батарей от примесей

Одним из продуктов разделки отработавших батарей является электролит – раствор серной кислоты с плотностью 1,05-1,15 г/см³. Обычно этот раствор нейтрализуют известью с получением отвального гипса или содой с последующей очисткой, выпариванием раствора и получением кристаллического сульфата натрия.

Отработавший электролит после подкрепления крепкой серной кислотой можно было бы использовать для заливки в новые батареи. Однако, в процессе эксплуатации и разделки батарей в нем снижается концентрация кислоты и накапливаются примеси, снижающие эффективность работы новых батарей. Основной из них является железо.

Компания East Penn Manufacturing Inc. (США) разработала технологию очистки электролита от железа с помощью раствора жидкого ионообменника в органическом растворителе [19, 198]. Технология включает непрерывную противоточную жидкостную экстракцию и реэкстракцию железа в экстракторах типа смеситель-отстойник. Реэкстракцию железа из органической фазы проводят более концентрированным раствором серной кислоты (35-38%). Для удаления остатков экстрагента очищенный раствор обрабатывают активированным углем, а затем подкрепляют серной кислотой и заливают в новые батареи.

Экстрагент состоит из смеси реагента (30 объемных %) и растворителя, не имеющего запаха (70 объемных %). Реагентом является смесь замещенного 8-гидроксихинолина (Kelex-100), ди-2-этилгексил-фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и тридеканола.

В органическую фазу переходит только Fe³⁺, а для извлечения всего железа ионы Fe²⁺ необходимо перед экстракцией окислять путем продувки воздуха через электролит.

Реэкстракт (35-38% H₂SO₄) используют на реэкстракции несколько раз. Конечный выход его не превышает 10% от исходного раствора. Рекомендуется 5 стадий экстракции и 3 стадии реэкстракции. Концентрация железа в очищенном растворе не превышает 15 ppm (1 ppm равен 0,0001%).

Для исключения образования третьей фазы при экстракции и улучшения расслаивания фаз исходный раствор необходимо фильтровать.

Экстрагент устойчив в течение нескольких лет. Содержание органики в очищенной кислоте составляет от 50 до 100 ppm, что свидетельствует о ее

незначительных потерях. Пропускание очищенного раствора через колонку с активированным углем снижает содержание органики до 30 ppm и менее.

Установлено, что восстановление Fe^{3+} в реэкстракте до Fe^{2+} существенно увеличивает емкость реэкстрагента по железу (до 2-3 г/л). Восстановление проводят в электролизере с разделением катодного и анодного пространств анионообменной мембраной.

Нагрев до 30°C повышает скорость разделения фаз. После 2 лет работы было замечено уменьшение экстракционной способности экстрагента. Установлено, что периодическая добавка Kelex-100 восстанавливает экстракционную способность до прежнего уровня. Установка находится в постоянной промышленной эксплуатации и с 1992 по 2000г., на ней переработано более $30\,000\text{ м}^3$ электролита.

Экстракционная очистка электролита исключает образование жидких и твердых отходов при переработке отработавшего электролита батарей, уменьшает расход крепкой серной кислоты и деионизированной воды в производстве новых батарей, исключает необходимость использования теплообменников для отвода тепла из раствора от смешения крепкой кислоты и воды при приготовлении нового электролита.

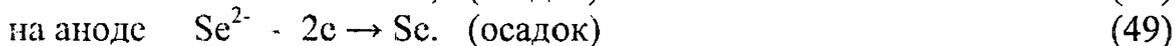
7.2. Очистка растворов орошения скрубберов от селена

На заводе компании East Penn Manufacturing Inc., США, в скруббере очищают отходящие газы отражательной печи и восстановительной шахтной печи. Раствор содержит сульфит, бисульфит и тиосульфат аммония, а также небольшие количества ионов металлов. В конечном итоге раствор отправляют на производство удобрений, но содержание таких примесей, как As, Ba, Cd, Cr, Hg, Se и Ag, должно соответствовать установленным нормам.

Содержание селена превышает установленную норму 1 ppm. Фактическое состояние ионов селена в растворе неизвестно, т.к. он может находиться в виде ионов разной валентности: в селенате ($6+$), в селените ($4+$) и в селениде ($2-$).

Было установлено, что эффективное снижение содержания селена до установленной нормы может быть достигнуто в электролизере с разделением катодного и анодного пространств анионообменной мембраной и разработанная технология вывода его из электролита [199-200].

Предположительно, на электродах происходят следующие реакции:



Конечное содержание селена в очищенном растворе <1 ppm.

В промышленном электролизере раствор орошения скруббера поступает через отверстие в дне анодного отделения, а сливается сверху и поступает в 1 микронный полипропиленовый рукавный фильтр (Filter Pure Model

1RМХ30). Затем через дно он подается в катодное отделение и при выходе из его верхней части фильтруется второй раз. Для разделения катодного и анодного пространств были использованы рамы фильтр-пресса и анионоселективная мембрана IONAC MA 3475. В качестве электродов используются прокатанные пластины из чистого свинца, и в каждое пространство загружается гранулированный графит.

Большое влияние на удаление селена оказывают следующие лимитирующие факторы процесса:

1. Температура раствора не должна превышать 65°C.
2. Время пребывания раствора в электролизере зависит от содержания в нем селена и должно исходить из максимального его содержания.
3. В процессе очистки раствора на гранулированном графите происходит осаждение твердых веществ и поэтому необходимо увеличивать напор насоса, что может привести к повреждению мембран.
4. Электроды покрываются осажденным материалом и их необходимо чистить. Мембраны со временем загрязняются и их необходимо заменять.

На заводе East Penn Manufacturing перерабатывают 30 л раствора в минуту. Расход тока составляет около 600 А при напряжении 12 В.

Кроме уменьшения содержания селена при переработке раствора в электролизерах есть несколько сопутствующих положительных эффектов:

- выходящий раствор очень чистый, прозрачный;
- перед вводом в электролизер в сборном баке образуются кристаллы солей, но после электролизера кристаллы не образуются и не создают трудностей в циркуляционной цепочке;
- процесс идет в непрерывном режиме.

Затраты на электролизер незначительны.

Продолжается работа по совершенствованию конструкции электролизеров, подбору мембранных материалов и других материалов для электродов.

Ожидается, что с увеличением количества новых батарей с решетками из сплава, модифицированного селеном, проблема очистки растворов газоочистных сооружений от селена будет приобретать все большее значение.

7.3. Технология получения химических соединений свинца из отработавших батарей

Одной из крупных областей потребления свинца (кроме производства аккумуляторных батарей) является производство его химических соединений, используемых при получении специальных стекол (электровакуумных, электротехнических, оптических, антирадиационных и пр.), хрусталя, красок (свинцовых и свинцово-молибденовых кронов, антикоррозионных красок на основе сурика и пр.), пластмасс (стабилизаторов поливинилхлоридных пластикатов).

В настоящее время химические соединения свинца производят из его оксида (глета), который получают окислением расплавленного марочного

металлического свинца, что требует существенных затрат на исходный металл и не всегда обеспечивает высокое качество изделий из-за присутствия в глете небольшого количества металлического свинца.

Разработана гидрометаллургическая технология получения соединений свинца из промпродуктов переработки отработавших батарей, принципиальная схема которой представлена на рис.50 [201]. В качестве исходного сырья могут быть использованы сульфат-оксидная фракция от разделки батарей (паста) и пыли (в т.ч. хлорсодержащие) от ее переработки в печах различного типа.

Технология переработки этих промпродуктов включает следующие основные гидрометаллургические операции:

- десульфуризация (обесхлоривание) пасты кальцинированной содой;
- упарка растворов после десульфуризации (обесхлоривания) с получением товарных солей (сульфата или хлорида натрия), не содержащих свинца;
- выщелачивание карбонатного кека азотной кислотой (HNO_3);
- упарка раствора нитрата свинца;
- кристаллизация нитрата свинца;
- сушка нитрата свинца;
- осаждение трехосновного сульфата свинца или силиката свинца из раствора нитрата свинца.

Возможна комбинированная технология переработки, включающая пирометаллургическую переработку нитрата свинца с получением глета и силиката свинца (фритты) высокого качества и с заданными свойствами.

По сравнению с существующей технологией получения соединений свинца из марочного металла гидрометаллургическая технология получения их из промпродуктов переработки батарей позволяет:

- исключить пирометаллургические переделы получения и рафинирования металлического свинца, используемого для производства химических соединений, и связанные с ними затраты на производство металлического свинца и защиту окружающей среды от выброса вредных веществ;
- снизить энергоемкость производства химических соединений свинца;
- повысить качество готовой конечной продукции за счет отсутствия в ней примеси металлического свинца;
- повысить прямое извлечение свинца в готовую продукцию.

Гидрометаллургическая технология проверена в полупромышленных условиях, полученные партии химических соединений свинца прошли испытания у потребителей и получили подтверждение их высокого качества. Технико-экономические расчеты показали высокую экономическую эффективность этой технологии.

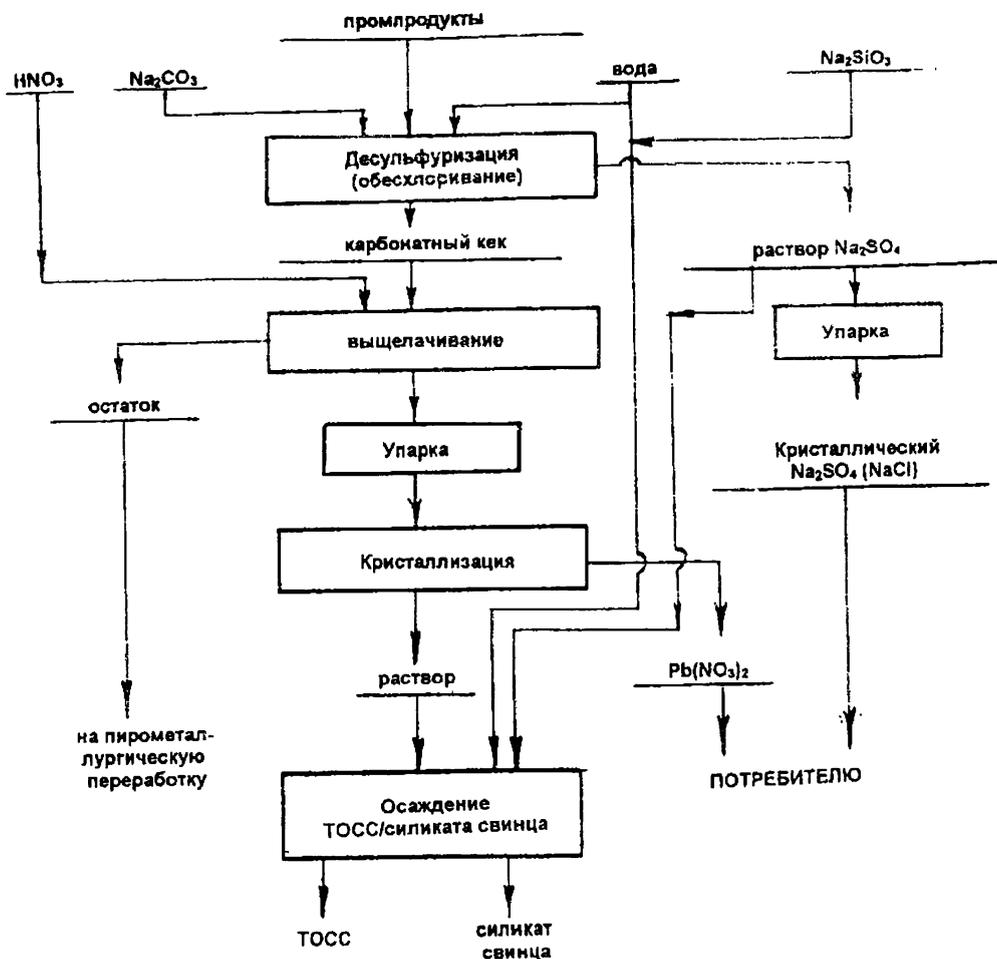


Рис.50. Принципиальная технологическая схема получения химических соединений свинца из промпродуктов переработки батарей
ТОСС – трехосновный сульфат свинца

7.4. Технология производства свинца из продуктов разделки отработавших батарей

Параллельно с совершенствованием пирометаллургических способов переработки отработавших батарей в различных странах в течение длительного времени проводились исследования по разработке гидрометаллургической технологии извлечения свинца из батарей [202]. Разработаны технология, специальное оборудование, проведены их испытания в полупромышленных условиях, но по разным причинам в производство они еще не внедрены.

Каждая из разработанных технологий имеет свои особенности, но практически все они включают следующие основные операции:

- дробление и разделение батарей на фракции;
- превращение нерастворимых соединений свинца в растворимые, в т.ч. восстановление PbO_2 ;

- выщелачивание свинца из растворимых соединений обратным электролитом;
- очистка растворов свинца от примесей;
- электролитическое извлечение свинца из раствора;
- плавка и разливка катодного свинца;
- переработка остатков выщелачивания.

Часть этих операций, например, механизированная технология дробления батарей, разделения их на фракции, десульфуризации пасты успешно используется в промышленности и существенных проблем не вызывает (см. Раздел 3).

7.4.1. Извлечение свинца в раствор и очистка растворов от примесей

Наиболее интересные способы и краткая характеристика процессов гидрометаллургической переработки свинецсодержащих фракций от разделки батарей приведены в табл. 50, где они расположены в порядке появления информации о них [203-227].

Значительные трудности были преодолены при разработке технологии перевода содержащихся в пасте нерастворимых соединений свинца (в основном, $PbSO_4$, PbO_2) в растворимые ($PbCO_3$ или PbO). В 1980-х гг. сульфат свинца переводили в растворимые карбонаты или оксид свинца путем десульфуризации пасты растворами карбонатов или гидроксидов щелочных металлов или аммония [203-208]. Затем эти соединения растворяли в растворах различного состава, полученные растворы с высоким содержанием свинца очищали от примесей и направляли на его электрохимическое извлечение в электролизерах различной конструкции. В 1990-х гг. появились другие способы перевода свинца из $PbSO_4$ в раствор или даже прямого электрохимического разложения его в электролизерах [209-211, 214].

Трудности вызвало также превращение PbO_2 в растворимые формы или хотя бы в сульфат свинца. В результате исследований было разработано несколько способов его разложения (как термических, так и гидрометаллургических):

1) Термическое разложение до PbO при нагреве пасты до температуры $290^\circ C$ [203] по реакции:

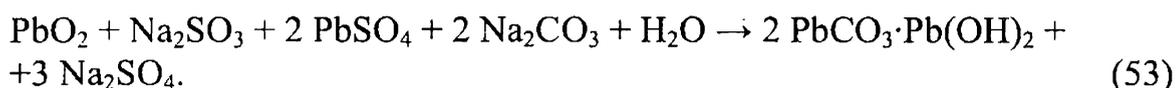
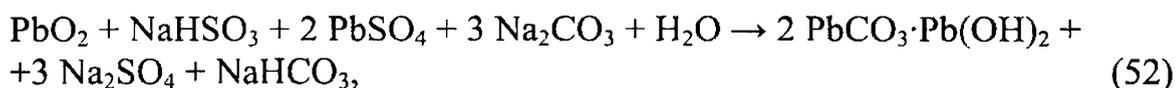
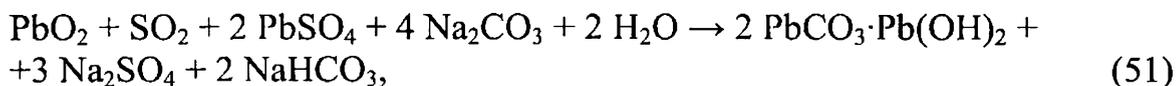


2) Добавка диоксида серы, сульфитов или бисульфитов щелочных металлов при десульфуризации пасты растворами карбонатов или гидроксидов [203] по реакциям:

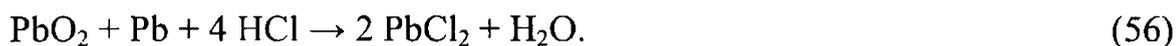
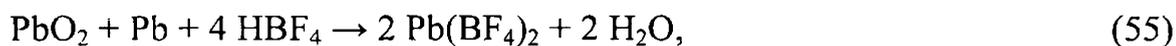
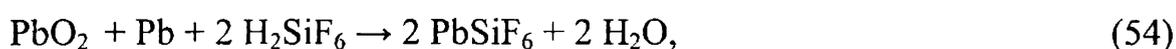
Способы гидрометаллургической переработки свинецсодержащих фракций от разделки батарей

Наименование технологии	Реагенты для десульфуризации	Способ восстановления PbO ₂	Раствор для выщелачивания	Литература	Год публикации	Примечание
RSR Process	карбонаты щелочных металлов и NH ₄ ⁺	добавка сульфита или бисульфита этих металлов	H ₂ SiF ₆ или HBF ₄ с добавкой H ₃ BO ₃	[203-207]	1980	
Bureau of Mines Process	карбонаты щелочных металлов и NH ₄ ⁺	выщелачивание в H ₂ SiF ₆ с добавкой Pb порошка	HBF ₄ с добавкой H ₃ BO ₃	[205-208]	1981-1985	Большой расход Pb порошка
Ginatta Process	-	-	электроразложение в HBF ₄	[209-211]	1984	
Engitec CX-EW	Na ₂ CO ₃ или NaOH	выщелачивание в HBF ₄ с добавкой Pb порошка или H ₂ O ₂		[25, 26, 27, 212, 213]	1988-1991	Большой расход Pb порошка
PbSO ₄ Slurry Process	-	добавка SO ₂ или Na ₂ SO ₃ к остатку от электроразложения	электроразложение PbSO ₄ в растворе Na ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄	[214]	1991	
PLACID Process	-	выщелачивание в HCl + NaCl с восстановлением PbO ₂ Pb порошком, цементацией примесей, кристаллизацией PbCl ₂ и растворением его в HCl		[215-221]	1991	Большой расход Pb порошка
AAS Process	-	выщелачивают в растворе (NH ₄) ₂ SO ₄ + NH ₄ OH (AAS *), затем остаток разлагают в H ₂ SO ₄ (>50%) при t>80°C с возвратом PbSO ₄ на выщелачивание		[222]	1993	
CX-EWS + FLUBOR® Process	сульфидизацию свинца и восстановление Na ₂ S помощью Na ₂ S	восстановление PbO ₂ , проводят с	PbS выщелачивают в растворе Fe(BF ₄) ₃	[223-227]	1995	
THIOPAQ® + FLUBOR® Process	-	бактериальное восстановление PbO ₂ и сульфидизация	PbS выщелачивают в растворе Fe(BF ₄) ₃	[228]	2000	

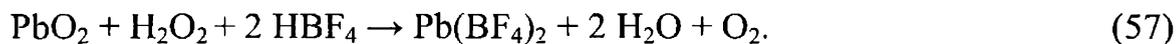
*) AAS – аммиачно-аммонийный сульфат



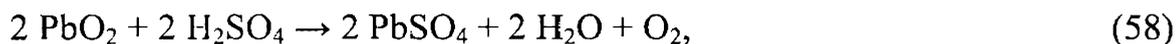
3) Введение тонкого свинцового порошка в растворы кислот при выщелачивании карбоната свинца [205-208, 212,213, 215-221]:



4) Добавка H_2O_2 при выщелачивании в HBF_4 [212, 213]:



5) Сначала в раствор переводят PbSO_4 , а остаток с PbO_2 обрабатывают крепкой H_2SO_4 (более 50%) при температуре выше 80°C :



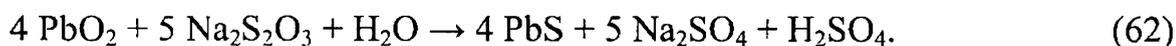
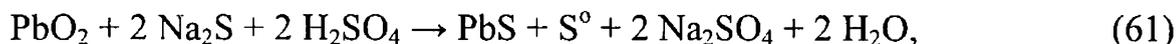
образующийся PbSO_4 возвращают на выщелачивание [222].

6) К остатку после электрохимического разложения PbSO_4 добавляют SO_2 или Na_2SO_3 и вновь полученный по реакциям (59) и (60) PbSO_4 :



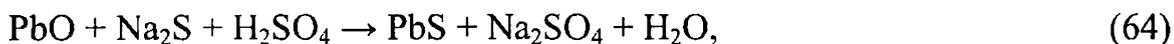
направляют на электрохимическое разложение [214].

7) Сульфидизация свинца в пасте [223-227]:

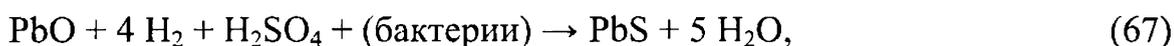
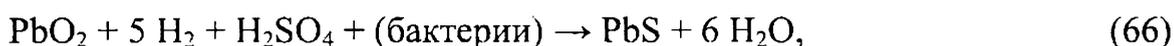
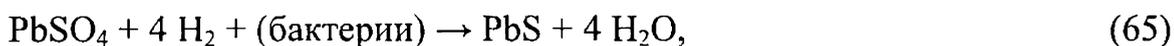


После приведения свинца к одной валентности (2+) и перевода в растворимые формы проводят его выщелачивание. Если свинец переведен в карбонаты или оксид, их выщелачивают соответствующей кислотой по обычным реакциям нейтрализации или разлагают электрохимическими способами с получением на катоде свинца, на аноде – кислорода.

Если свинец переведен в PbS [223-227] по реакциям (63) и (64):



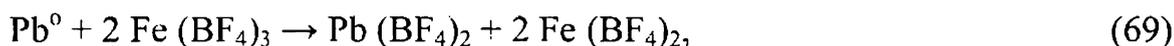
или с помощью бактерий [228] по реакциям:



перевод его в раствор проводят [223-227] по реакции окисления:



Аналогично [227], по реакции:



можно перевести в раствор свинец и из металлической фракции.

Сера из PbSO₄, при гидрометаллургической технологии переработки пасты может быть переведена в безводный кристаллический сульфат натрия Na₂SO₄ либо в элементную серу S⁰ и не будет загрязнять окружающую среду, как при пирометаллургической переработке.

Элементная сера может быть получена разными способами:

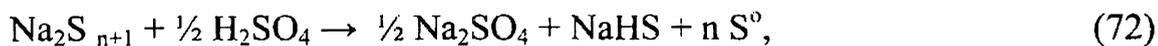
1. Сульфат натрия при температуре 900°C переводят в сульфид натрия [224] по давно используемой в промышленности реакции:



полученный сульфид натрия можно использовать для сульфидизации следующей порции пасты по реакциям (63-64) или для получения чистой серы из остатка от выщелачивания PbS. Для этого серу по реакции:



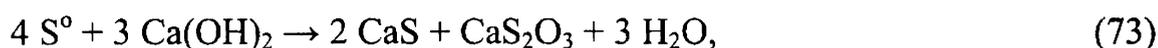
переводят в полисульфиды натрия и после отделения нерастворимого остатка к раствору полисульфидов натрия добавляют H_2SO_4 . По реакции:



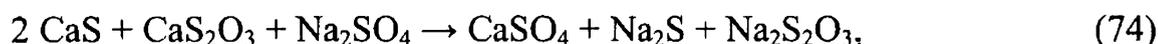
сера выпадает в осадок, отфильтровывается и после промывки и переплавки может быть товарным продуктом. Раствор возвращается на сульфидизацию свинца в пасте [224].

Для получения чистой серы предлагается [227] использовать органический растворитель – перхлорэтилен. Растворимость серы в нем зависит от температуры: при нагреве до 60°C сера растворяется, а при охлаждении до 20°C из него выпадают желтые кристаллы серы.

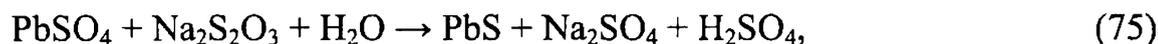
Предложен и другой путь использования части элементной серы [227]. Ее растворяют в растворе извести по реакции:



и раствор сульфида и тиосульфата кальция добавляют к раствору Na_2SO_4 . Полученный по реакции:



раствор после отделения гипса может быть использован для сульфидизации свинца в пасте по реакциям (61, 62). Образующийся тиосульфат натрия также участвует в сульфидизации по реакции (62) и реакциям:



Затем при окислительном выщелачивании PbS в электролите по реакциям (68, 72) снова получается элементная сера. Единственным используемым в процессе реагентом является недорогая известь.

7.4.2. Электрохимическое восстановление свинца из раствора

Растворы PbSiF_6 , $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ или PbCl_2 подают в катодное отделение электролизера, отделяемое от анодного диафрагмой или ионообменной мембраной.

Независимо от состава электролита на катоде происходит следующая реакция :



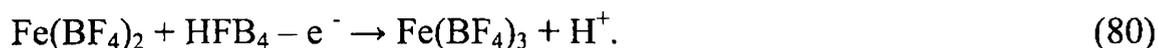
Для получения компактных осадков в раствор добавляют поверхностно-активные вещества, иногда очень экзотичные. Например, в [209-211] предлагается добавлять до 1 г/л Triton x-100 и фенолфталеин.

На аноде же в зависимости от состава электролита могут происходить следующие реакции:



Реакция (79) является нежелательной, и в раствор вводят добавки, ингибирующие образование PbO_2 на аноде: фосфат- и арсенат-ионы, ионы Co^{2+} , пероксид водорода H_2O_2 . Нужен строгий контроль за содержанием этих добавок в поступающем растворе.

При одновременном присутствии в растворе солей свинца и железа на аноде может происходить реакция:



Стандартный потенциал этой реакции почти на 1 вольт меньше, чем у двух предыдущих анодных реакций, и на аноде не выделяется ни газообразный кислород, ни твердый диоксид свинца.

Характеристика некоторых опубликованных процессов электрохимического получения свинца приведена в табл. 51 [215-228].

Из приведенных в ней данных видно, что выбор электролитов пока что невелик, и возможность реализации процесса будет определяться конструкцией электролизера и показателями его работы. В литературе (ссылки на нее приведены в таблицах 50 и 51) приводятся и другие детали этих процессов.

Большинство разработанных гидрометаллургических технологий не вышло за рамки полупромышленных испытаний. Единственным заводом, работавшим несколько лет по технологии Ginatta, был завод компании Elettrochimica Marco Ginatta в Santena, Турин, Италия, мощностью 4500т свинца в год [209-211]. Технология включала следующие основные операции:

- отрезание дна корпусов батарей;
- электрохимическая десульфатация электродов в растворе H_2SO_4 ;
- растворение свинца из электродов в растворе HBF_4 ;
- электроосаждение чистого свинца на катоде из полученного борфторидного раствора;
- дробление корпусов после растворения электродов и разделения, разделение массивных металлических деталей и полипропилена;
- переплавка массивных металлических деталей в котлах с получением свинцово-сурьмянистого сплава.

Характеристика процессов электроосаждения свинца из растворов от выщелачивания свинецсодержащих фракций батарей

Наименование технологии	Тип электролита	Концентрация, г/л		Ингибиторы осадения PbO ₂ на аноде	Поверхностноактивные вещества	Плотность тока на катоде, А/м ²	Материал анода	Тип осадка на катоде	Литература
		свинец	свободная кислота						
RSR Process	H ₂ SiF ₆ /HBF ₄ и соли Pb	70-120	>50 + H ₃ BO ₃	As>0,5г/л в виде AsO ₄ ³⁻			PbO ₂ на графите	плотн.	[203-204]
Bureau of Mines Process	H ₂ SiF ₆ + PbSiF ₆	>150		Фосфаты 1-2 г/л	0,05 г/л кос-тного клея + 4г/л лигнин-сульфоната	150-250	PbO ₂ на Ti	плотн.	[205-208]
Ginatta Process	HBF ₄ + соли Pb			Co>0,2 г/л		400	графит	плотн.	[209-211]
Engitec CX-EW	HBF ₄ + соли Pb	100-120	100	H ₂ O ₂	клей	350	PbO ₂ /Ta/Cu или Pt/Ta/Cu	плотн.	[25-27, 212,213]
PbSO ₄ Slurry Process	Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ , этилендиаминтетрауксусная кислота, нитрилотриацетат, уксусная и щавелевая кислоты	анод и катод разделены анионообменной мембраной						губка	[214]
PLACID Process	NaCl + PbCl ₂ + HCl	анод и катод разделены катионообменной мембраной						губка	[215-221]
AAS Process	(NH ₄) ₂ SO ₄ + NH ₄ OH + соли Pb							плотн.	[222]
CX-EWS + FLUBOR® и THIOPAQ® + FLUBOR® Processes	Pb(BF ₄) ₂ + Fe(BF ₄) ₂					300		плотн.	[223-228]

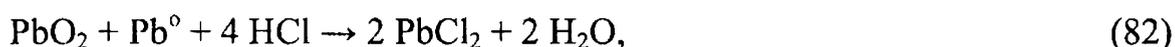
Завод проработал несколько лет, но был закрыт из-за большого объема ручного труда по установке батарей в электрические цепи, трудности дальнейшего укрупнения производства.

В настоящее время наиболее подготовленными к внедрению можно считать технологии PLACID [215-221] и PLINT [221], CX-EWS + Flubor [223-227], THIOPAQ[®] + Flubor [228].

7.4.3. Технологии PLACID и PLINT

Технология PLACID [215-221] включает следующие основные операции [216]:

- Хлоридное выщелачивание свинца из пасты при температуре 80°C по реакциям:



- Очистку раствора от сульфат-иона известью и/или раствором CaCl_2 по реакциям:



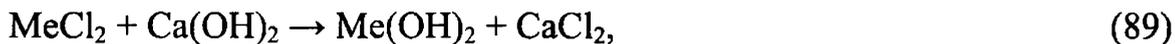
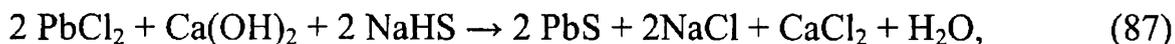
- Очистку раствора от примесей цементацией на свинцовом порошке по реакции:



- Электролитическое выделение свинца на катоде и кислорода на аноде с разделением катодного и анодного пространств электролизера ионообменной мембраной.

- Промывку и брикетирование свинцовой губки с катода, плавку брикетов и разливку катодного свинца.

- Очистку части раствора от примесей известью по реакциям:



с возвратом PbS на выщелачивание, а раствора CaCl₂ на стадию очистки основного раствора от сульфат-иона. Примеси выводятся с отвальными гидроксидными продуктами.

Принципиальная схема PLACID-процесса представлена на рис.51, принципиальная схема электролизера – на рис. 52.

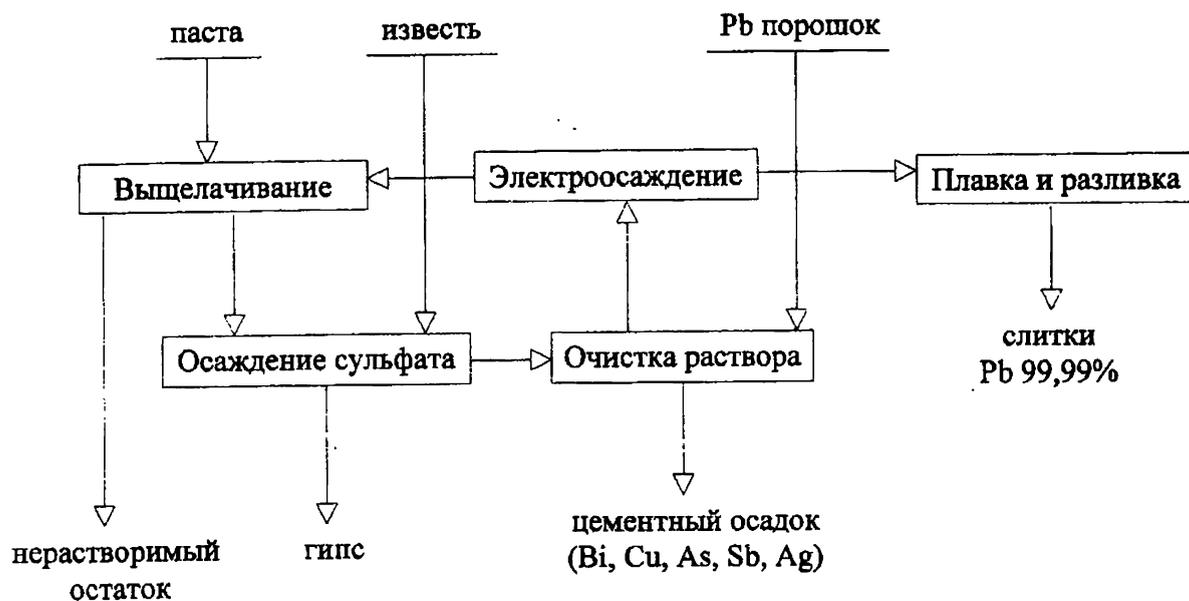


Рис. 51. Принципиальная схема PLACID-процесса

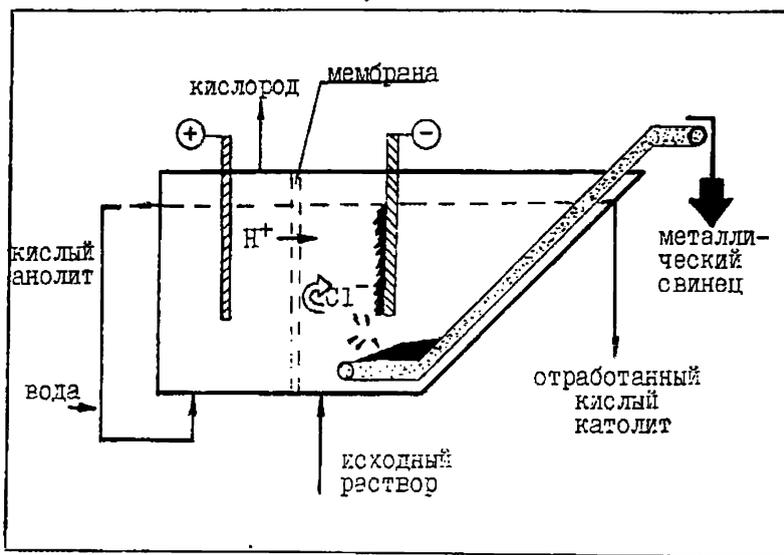


Рис. 52. Схема электроосадительной ванны PLACID

Свинец осаждается в виде губки, которая отрывается от катода и падает на дно, откуда специальным транспортным устройством ее выгружают из электролизера. Ожидаемый расход электроэнергии составит 800 кВтч/т

свинца. Расчеты показывают, что процесс электроосаждения более выгоден для крупных заводов.

Основные недостатки PLACID-процесса:

- свинец на катоде получается в виде губки, что приводит к его частичному окислению при промывке, брикетировании губки и переплавке брикетов, увеличению количества оборотных съемов при плавке;

- большой расход свинцового порошка на восстановление PbO_2 при выщелачивании пасты: учитывая, что почти половина свинца в пасте находится в виде PbO_2 , каждый раз в раствор возвращается то же количество свинца из свинцового порошка, на получение которого электроэнергия уже была израсходована. т.е. расход электроэнергии превышает теоретический почти в полтора раза;

- в осадке гипса после очистки раствора от сульфат-иона содержание свинца составляет от 1 до 3 %, т.е. с осадком теряется часть свинца, и на захоронение такого гипса потребуются дополнительные затраты (то же относится к нерастворимому остатку от выщелачивания пасты).

Одним из вариантов совершенствования PLACID-процесса является PLINT-процесс [221], принципиальная схема которого представлена на рис. 53. От PLACID-процесса PLINT-процесс отличается тем, что вместо электроосаждения свинца на катоде свинец из очищенного электролита осаждают известью, раствор направляют на выщелачивание пасты, осадок - на восстановление свинца твердым углеродом при более низкой, чем обычно, температуре с получением свинца 99,99%.

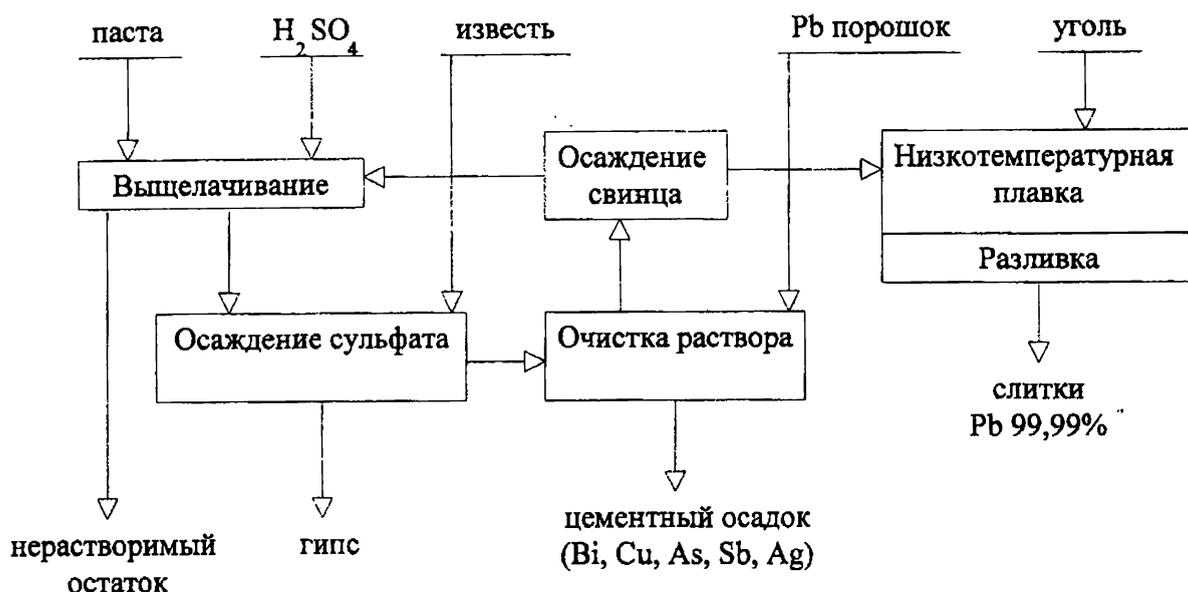


Рис. 53. Принципиальная схема PLINT-процесса

7.4.4. СХ-EW-процесс и его совершенствование

Разработкой и совершенствованием гидрометаллургической технологии переработки свинецсодержащих фракций от разделки батарей уже более 30 лет занимаются итальянские компании группы Engitec: Engitec Impianti SpA, Engitec SpA, Engitec srl, Engitec Technologies SpA (Милан, Италия).

Первоначально была предложена технология СХ-EW [25-27, 212, 213], включавшая следующие основные операции :

- разделка батарей;
низкотемпературная (400-450°С) переплавка металлической фракции с получением слитков сурьмянистого сплава;
- десульфуризация пасты с помощью Na_2CO_3 или NaOH с получением кристаллического сульфата натрия упаркой его раствора;
- выщелачивание десульфуризованной пасты в обратном электролите, содержащем HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ с восстановлением PbO_2 по реакциям (55), (57);
- электроосаждение свинца из богатого по свинцу электролита с получением чистого свинца на катоде и кислорода на аноде;
- переплавка катодного свинца и разливка в слитки.

Основными недостатками этого процесса, три первых операции которого успешно внедрены на многих заводах мира, являются:

- большой расход реагентов на десульфуризацию сульфата свинца;
- большой расход реагентов на восстановление диоксида свинца;
- высокая стоимость нерастворимых анодов;
- повышенные энергозатраты на выделение кислорода на аноде из-за высокого потенциала его образования;
- необходимость применения реагентов-ингибиторов образования PbO_2 на аноде;
- повышенные энергозатраты на выпаривание воды при получении кристаллического сульфата натрия.

В результате дальнейших исследований на основе СХ-EW-процесса была разработана новая технологии СХ-EWS (или СХ-EWS + FLUBOR[®]), принципиальная схема которой приведена на рис. 54 [223-227].

Технология СХ-EWS имеет следующие отличия от технологии СХ-EW:

- операция десульфуризации пасты заменена операцией сульфидизации свинца сульфидом натрия по реакциям (1,62,63,64);
- предложено получать Na_2S растворением элементарной серы в щелочном растворе или восстановлением кристаллического Na_2SO_4 твердым углеродом по реакции (70);
- предложено использовать FLUBOR[®]-процесс, т.е. проводить выщелачивание сульфида свинца раствором $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ (анолитом) с получением элементарной серы по реакции (68) с последующим электроосаждением чистого свинца на катоде и регенерацией $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ на аноде по реакции (80) без выделения кислорода.

Сульфидизация свинца позволяет улучшить фильтруемость и отмывку сульфидного кека, а окисление $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ на аноде позволяет уменьшить его потенциал (следовательно, и напряжение на ванне) почти на 1 в и полностью исключить образование кислорода и осаждение PbO_2 на аноде, т.к. не достигается потенциал их образования. Пропорционально уменьшается расход электроэнергии.

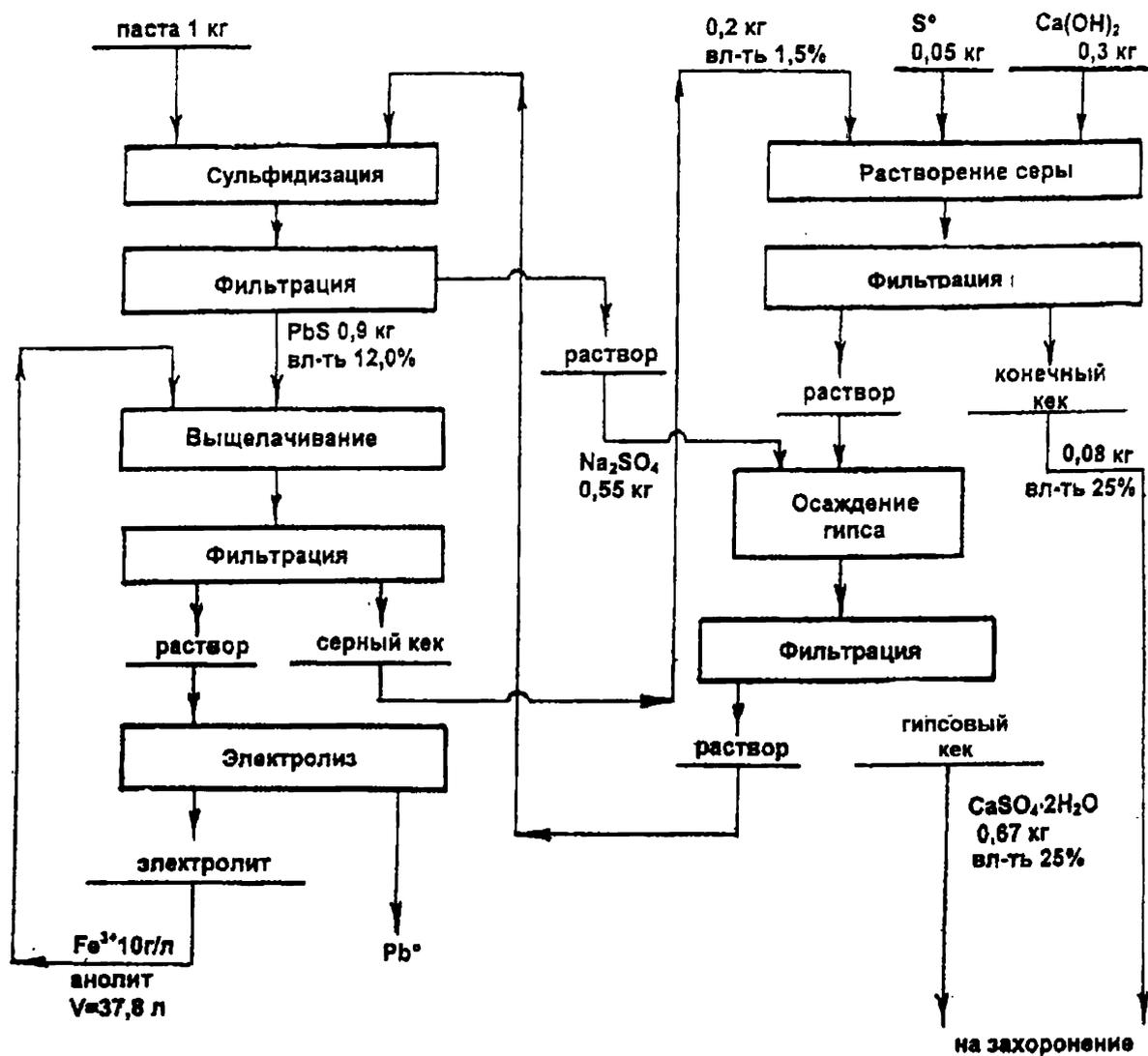


Рис. 54. Принципиальная схема CX - EWS + FLUBOR® - процесса

По реакциям (61, 68) содержащаяся в пасте сера может быть переведена в товарный продукт – элементарную серу.

Предложено также [228, 229] отдельно растворять некондиционные сурьмянистые сплавы в анолите, оставляя примеси в шламе, полученный раствор свинца подавать в катодное отделение и также получать на катоде чистый свинец, что позволяет исключить все операции рафинирования черного свинца обычными пиromеталлургическими способами.

Дальнейшей ступенью развития гидрометаллургической технологии переработки пасты стал процесс $\text{THIOPAQ}^{\text{®}}$ + $\text{FLUBOR}^{\text{®}}$ [229], принципиальная схема которого представлена на рис. 55 и который включает $\text{THIOPAQ}^{\text{®}}$ -процесс [230] и $\text{FLUBOR}^{\text{®}}$ -процесс [226].

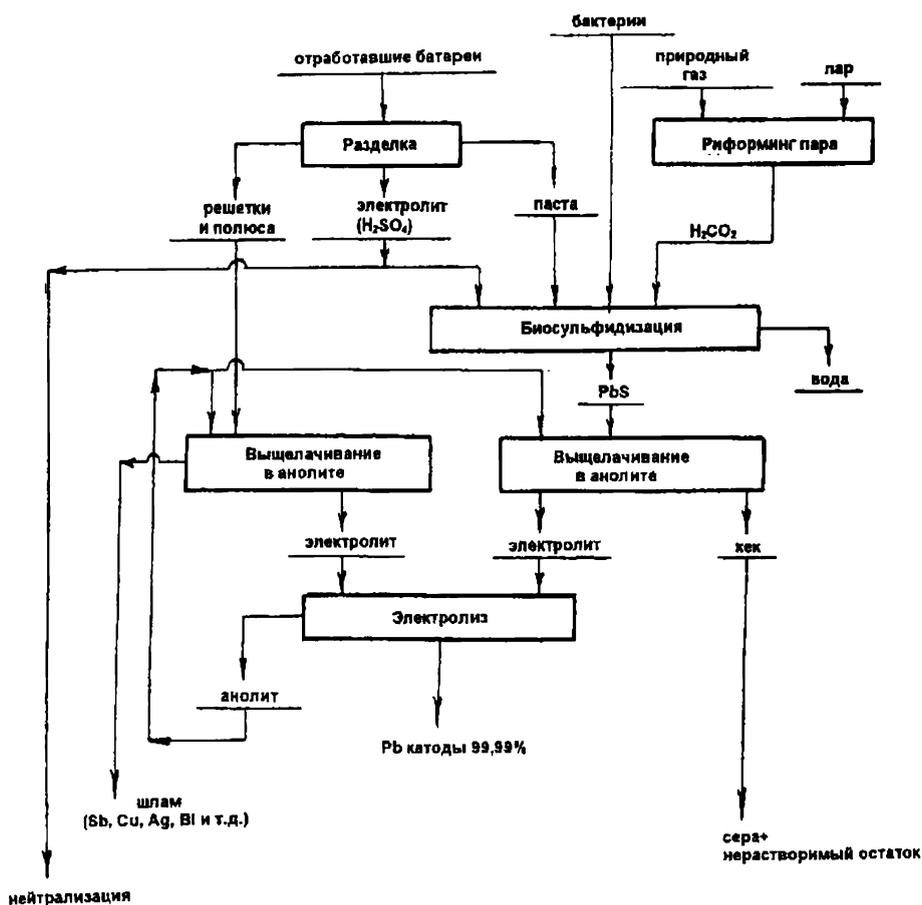


Рис. 55. Принципиальная схема $\text{THIOPAQ}^{\text{®}}$ + $\text{FLUBOR}^{\text{®}}$ - процесса

По $\text{THIOPAQ}^{\text{®}}$ - процессу [230] сульфат-ионы в твердой фазе (в недесульфуризованной пасте) восстанавливают методом биосульфидизации по реакциям (65-67) с помощью анаэробных бактерий и газов, содержащих H_2 и CO_2 , например, получаемых при высокотемпературной обработке смеси природного газа с парами воды. Эта технология позволяет исключить трудо- и энергоемкие операции десульфуризации пасты содой, очистки и выпаривания раствора сульфата натрия, получения его в кристаллическом виде. Соответственно уменьшению количества технологических операций по сравнению с технологией $\text{CX-EWS} + \text{FLUBOR}^{\text{®}}$ уменьшается количество технологического оборудования, снижаются эксплуатационные и энергетические затраты. Сера из остатка от выщелачивания сульфида свинца анолитом может быть извлечена в товарный продукт.

Катодное и анодное пространства электролизера разделяются обычной полипропиленовой диафрагмой, используемой, например, в электролизе ни-

келя. Свинец осаждается на катоде в виде компактного осадка. Прямые затраты электроэнергии во время испытаний составили около 500 кВтч /т свинца.

Расчеты [228] показывают, что капитальные вложения в обычный пирометаллургический завод мощностью 30 000 т свинца в год составят 11 млн. долларов США, а по технологии SX-EWS – около 15 млн. долларов США, но эти вложения быстро окупаются за счет значительной экономии эксплуатационных затрат и затрат на защиту окружающей среды.

Сравнение гидрометаллургических и пирометаллургических схем переработки пасты показывает, что гидрометаллургическая технология позволяет практически полностью исключить выброс пыли и вредных газов в окружающую среду и снизить энергозатраты, но требуется ее доработка. Так, выход отвальных продуктов в количестве 75% от поступившей пасты (см. рис.54) вряд ли можно считать большим достижением. Если $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет не очень чистым, выход отвальных продуктов будет еще больше.

Кроме того, не указан состав отвальных продуктов, в которых будут содержаться PbF_2 , BaF_2 , CaF_2 и другие опасные для окружающей среды вещества, что приведет к повышению затрат на их захоронение.

Поскольку растворы содержат соединения фтора, необходимо отвальные осадки тщательно промывать водой. Баланс же системы по воде можно поддерживать только за счет ее выпаривания, что потребует существенных энергозатрат, которые также необходимо учитывать в расчетах.

Следовательно, реальную эффективность гидрометаллургической технологии переработки отработавших батарей можно будет оценить только после завершения исследований по всем передлам, учета эксплуатационных и энергетических затрат при работе по полной схеме, затрат на захоронение отвальных материалов.

8. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНОГО СВИНЦА

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению воздействия свинца и его соединений на здоровье человека. Часть свинца, попадающего в человеческий организм, растворяется в крови и негативно влияет на жизненно важные функции деятельности печени, почек, ферментной и иммунной систем и т.п. Значительная часть свинца накапливается в костях в виде трифосфата свинца и при определенных условиях может вновь переходить в кровь, вызывая вторичное свинцовое отравление. Этим свойством свинец особо токсикологически опасен для людей.

Исходя из сказанного, в большинстве стран мира ведется контроль количества свинца в крови обслуживающего персонала предприятий, производящих и потребляющих свинец и его соединения. Установлен предельно допустимый уровень содержания растворенного свинца в крови человека от 30 до 80 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ (микрограмм на 100 миллилитров). При этом в ряде стран

эти нормативы дифференцируются для мужчин и женщин. Так, в Великобритании предельные нормы содержания свинца в крови для мужчин составляют 60, для юношей до 18 лет - 50, для женщин в период биологической способности к деторождению - 30 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$. В Швеции для мужчин и женщин после 50 лет - 50, для женщин до 50 лет - 30 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$. Во Франции, Нидерландах, Испании, Италии и ряде других стран для всех категорий трудящихся - 70 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, а в Германии для мужчин - 70, для женщин до 45 лет - 30 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$. Тем самым утверждается, что соблюдение установленных нормативов содержания свинца в крови человека обеспечивает безопасность его жизни и биологического развития. Однако в последние годы международные экологические и санитарно-гигиенические организации ставят вопрос о необходимости повсеместного ужесточения указанных нормативов до 50 и даже до 30 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$. Следовательно неизбежно увеличение затрат на общие и индивидуальные меры защиты работающих, что ставит под сомнение возможность рентабельной эксплуатации предприятий свинцового производства и потребления. Особо это может отразиться на деятельности маломасштабных предприятий.

Разнообразие применяемых технологий переработки вторичного свинцового сырья в настоящее время определяется на большинстве действующих промышленных предприятий стремлением обеспечить как возможность выполнения федеральных и региональных экологических нормативов, так и экономичность производства в условиях неоднородности цен на сырье, топливно-энергетические ресурсы, рабочую силу, транспортные тарифы и минимизацию капитальных затрат на новое или реконструируемое предприятие. В последнем случае решающим фактором является наличие освоенной промплощадки с возможностью использования имеющейся инфраструктуры и оборудования (как, например, отражательные и шахтные печи на заводах США или электропечи на заводе "Рязцветмет", Россия).

При этом следует учитывать необходимость предотвращения загрязнения токсичными ингредиентами воздушной и водной среды окружающего объект района с учетом существующих фоновых концентраций от других предприятий, а также соблюдения санитарно-гигиенических норм на рабочих местах [230-235].

Источниками загрязнения окружающей среды, создаваемыми свинцовыми предприятиями по получению вторичного свинца, являются:

- отходящие газы плавильных агрегатов и оборудования по переработке свинецсодержащего сырья;
- шлаки свинцовых производств;
- отходы разделки отработанных свинцовых аккумуляторов;
- промышленные стоки.

Учитывая, что нормативная среднесуточная величина ПДК в атмосферном воздухе по свинцу и его соединениям в разных развитых странах установлена от 0,7 до 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, а в Российской Федерации - 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, расчетная

величина ПДВ требует обеспечения остаточной запыленности в отходящих газах после очистки для предприятий производительностью 15-30 тыс. т в год свинца, не более 2-4 мг/м³, а для заводов меньшей производительности - 1-2 мг/м³ [230-234]. Разработанные "Институтом "Гишцветмет" регламенты для ряда российских предприятий показали, что затраты заводов по переработке вторичного свинцового сырья на системы комплексной пылегазоочистки составляют от 25 до 50% от общих затрат. Есть данные, что в ряде случаев затраты на охрану окружающей среды могут достигнуть 75% от общей стоимости строительства завода [236], но рентабельность такого производства возможна при переработке дешевого вторичного сырья.

Расчеты и практика работы ряда российских заводов по переработке вторичного свинцового сырья показали, что для достижения действующих в РФ нормативов по охране окружающей среды необходимо использование очистки газов от пыли в рукавных фильтрах в две ступени (в том числе вторая ступень тонкой доочистки с применением фильтров со струйной продувкой, оснащенных двухслойной фильтротканью) [100, 147].

В тоже время, попытки достигнуть требуемой эффективности очистки газов от тонких свинцовых пылей в мокрой системе пылеулавливания (скруббер Вентури - мокрый электрофильтр) положительного результата не дали. Например, в условиях завода "Укрцинк" при очистке смеси газов агломашины и шахтной печи в трехступенчатой мокрой системе была достигнута минимальная остаточная запыленность около 20 мг/м³, что не обеспечивало санитарных норм и определило необходимость реконструкции системы пылеулавливания с применением двух ступеней рукавных фильтров [237]. Также имеется информация, что необходимую эффективность пылеулавливания в 99,8% на одном из заводов вторичного свинца в США достигли, заменив мокрую систему на систему: осадительная камера - циклон - рукавный фильтр [234].

Из-за необходимости обеспечения глубокой очистки газов от свинецсодержащей пыли потребовалась разработка более совершенных рукавных фильтров и новых фильтровальных материалов. При этом на ряде зарубежных заводов благодаря несколько менее строгим нормативам по остаточной запыленности в выбрасываемых газах достигнуть необходимой эффективности пылеулавливания удалось после замены рукавных фильтров с отряхиванием рукавов на фильтры с импульсной продувкой и применением нетканых фильтровальных материалов вместо тканей. Аналогичные результаты достигнуты и на отечественных заводах небольшой мощности. Однако, при производительности завода вторичного свинца более 15 тыс.т в год указанная система пылеулавливания может оказаться недостаточно эффективной, особенно при наличии в воздушном бассейне в районе расположения такого завода повышенных фоновых концентраций свинцовых соединений. Для обеспечения нормативных выбросов свинца и его соединений в атмосферу принципиальным является максимальное уменьшение объема выбрасываемых газов и минимизация остаточного содержания в них вредных ингредиентов.

Снижение объема выбрасываемых газов достигают:

- внедрением передовых технологий, таких как Ausmelt или электротермическая плавка;
- применением дутья, обогащенного кислородом, в горелочных устройствах и для дожигания горючих компонентов в технологических газах;
- максимально возможным уплотнением технологического оборудования во избежание подсосов и разбавления металлургических газов, а также организацией охлаждения газов в теплоутилизационных агрегатах.

Сокращение количества свинецсодержащих пылей в отходящих газах обеспечивают с помощью совершенствования технологического оборудования (рукавных фильтров) и внедрения более технологичных фильтровальных материалов (тканей и нетканых полотен) [238]. При этом используются как фильтровальные материалы, длительно работающие при температуре 180-200°C против обычных 100-130°C (что сокращает затраты на оборудование), так и новые виды тканей и нетканых полотен на основе искусственных волокон (номекс, ритон, стекловолокно, тефлон и др.). Последнее существенно улучшает эксплуатационные характеристики фильтровальных материалов, в том числе срок службы.

Исходя из вышесказанного, при равной эффективности пылеулавливания количество выбрасываемых в атмосферу твердых вредных пылей пропорционально удельному объему отходящих газов на единицу товарной продукции (свинца или сплавов на его основе). В таком случае электротермическая технология находится вне конкуренции с точки зрения охраны окружающей среды. Однако, для конкретного предприятия получаемые экономические показатели могут оказаться определяющими при принятии решения о применяемой технологической схеме. Проигрывая в количестве выбрасываемых вредностей (в пределах действующих нормативов) и выплачивая дополнительные штрафы, можно получить суммарный экономический выигрыш за счет снижения стоимости более производительного технологического оборудования (например, печи Ausmelt). Поэтому, по нашему мнению, в условиях РФ для предприятий с производительностью 15-30 тыс. т в год вторичного свинца целесообразно использовать электротермическую технологию, а для более масштабных производств необходимо рассмотреть возможность применения технологии Ausmelt.

При этом в России на начальном этапе строительства и освоения завода по производству более 15 тыс. т/год свинца возможно использование бесфлюсовой плавки оксисульфатной фракции разделанного аккумуляторного лома в отражательной печи (обеспечивая выпуск свинца до 3000 тыс. т/год) с целью ускорения получения товарной продукции и возврата заимствованных на капвложения средств. Такой подход к решению проблемы обеспечения свинцом отечественной аккумуляторной и кабельной промышленности в 2000 г. рассмотрен институтом "Гинцветмет" в технико-экономическом обосновании инвестиций создаваемого свинцового производства на Ярцевском аккумуляторном заводе (Смоленская обл.).

Большое внимание на заводах вторичного свинца уделяется вопросам предотвращения выброса в атмосферу не только соединений свинца и сурьмы, но и серы. Как было показано в разделах 1 и 4, низкие значения предельно допустимых концентраций (ПДК) этих веществ, выбрасываемых в атмосферу и водный бассейн на заводах России [2, 230-233] и за рубежом [3, 206], определяют необходимость комплексного подхода к охране окружающей среды. Так, например, после предварительной десульфуризации оксисульфатной пасты на 90-95% большинство заводов вынуждено улавливать оставшуюся в пасте часть серы из отходящих технологических газов плавильных отделений в орошаемых скрубберах для соблюдения нормативов выбрасываемых вредных ингредиентов в атмосферу. При этом целесообразность вывода серы из сырья в голове схемы с последующей доочисткой от SO_2 из газов определяет экономика. Одновременно на заводах контролируется нормируемое количество тяжелых цветных металлов в попутно получаемом товарном или захораниваемом серусодержащем продукте.

Одним из значимых факторов экологического контроля за действующими и создаваемыми вновь свинцовыми производствами в РФ является требование наличия "санитарно-защитной зоны", которая при мощности предприятия менее 3000 тыс. т свинца в год должна составлять до 500 м, а при большей мощности - до 1000 м [239-240]. Установление нормативов выброса вредных веществ в атмосферу (ПДВ) осуществляется на основании результатов расчета рассеивания их с учетом установленной "санитарно-защитной зоны" и фоновых концентраций загрязняющих веществ [241]. Таким образом обеспечивается предотвращение загрязнения воздушного бассейна и не допускается нахождение в зоне с повышенной концентрацией вредных веществ жилья, объектов соцкультбытового и медицинского обслуживания населения, предприятий пищевой промышленности и сельскохозяйственной деятельности.

Предприятия, работающие по пирометаллургическим технологиям переработки вторичного свинцового сырья, как правило, не имеют промышленных стоков (полный водооборот) или, в крайнем случае, количество этих стоков незначительно, но они должны все равно подвергаться очистке до санитарных норм [242].

Для гидromеталлургических технологий проблема промышленных стоков более значима из-за большего количества промвод, строгой необходимости соблюдения водного и солевого балансов предприятия, значительных затрат на восполнение воды при потерях (испарение, вывоз влажных продуктов и др.). Нерешенность всех проблем очистки стоков и возможности водооборота, высокая стоимость этого передела и потребность значительных производственных площадей, наряду с другими технологическими и экологическими проблемами сдерживают выход прогрессивных гидromеталлургических технологий переработки вторичного сырья на промышленный уровень. Несомненно, за гидromеталлургией свинца будущее, но в настоящее время

научно-технический прогресс в производстве вторичного свинца определяют пиromеталлургические и комбинированные технологии.

Существенным источником загрязнения окружающей среды свинцом и его соединениями являются отходы механизированной разделки свинцово-кислотных аккумуляторных батарей (неутилизируемые фрагменты корпусов, крышек, сепараторов). В Научно-исследовательском институте экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина в содружестве с ФГУП "Институт "Гинцветмет" были проведены исследования эколого-гигиенической безопасности образцов эбонита, полипропилена и поливинилхлорида, полученных непосредственно после разделения дробленных компонентов амортизированных батарей на установке Подольского аккумуляторного завода и после дополнительной "отмывки" этих образцов от соединений свинца подкисленными растворами по методике, разработанной в Гинцветмете.

Было установлено:

- Полипропиленовая крошка от новых батарей, не бывших в эксплуатации, так и от раздробленных корпусов при механизированной разделке корпусов амортизированных батарей, выделенная в отдельную фракцию при гидросепарации, имеет эколого-токсикологические характеристики на уровне нормативов, установленных для IV класса токсичности (продукт экологически не опасен). При этом в полипропиленовой крошке от корпусов отработавших батарей, прошедших при гидросепарации отмывку, содержание свинца снижалось в 15-20 раз против его содержания в полипропилене неотмытых корпусов.

- Крошка эбонита от новых, не бывших в эксплуатации корпусов батарей, также как крошка эбонитовых корпусов амортизированных батарей, отмытая слабым раствором хлористоводородной кислоты, показали характеристики токсичности, соответствующие III классу опасности. При этом раздробленные эбонитовые корпуса отработавших аккумуляторов, выделенные в отдельную фракцию при водной гидросепарации, показали соответствие IV классу опасности.

Однако, в эбоните отработавших батарей после гидросепарации содержание свинца повышенное (0,2-0,1%), но кислотная отмывка эбонитовой крошки позволяет сократить его в 150-200 раз.

- Наиболее резкое изменение эколого-токсикологических показателей получено при исследовании измельченных образцов поливинилхлоридных сепараторов (ПВХ). Новые, не бывшие в употреблении ПВХ - сепараторы показали характеристики по III классу опасности. Измельченные и отмытые в воде при гидросепарации образцы ПВХ из отработавших батарей соответствовали IV классу опасности, но содержали до 0,51% свинца. После дополнительной отмывки подкисленным раствором содержание свинца в ПВХ-сепараторах снизилось в 250-300 раз, но произошло резкое ухудшение их токсикологических характеристик до уровня II класса опасности. На основании полученных результатов сделан вывод, что возрастание класса опасности

отмытых в подкисленном растворе ПВХ-сепараторах не связано с содержащимися в них соединениями свинца, а произошло за счет активизации других токсикантов (в первую очередь увеличения "подвижности" ионов хлора). Тем самым получено дополнительное подтверждение целесообразности замены ПВХ при изготовлении сепараторов для свинцово-кислотных аккумуляторов на другие материалы (полипропилен, полиэтилен, картон и т.д.), которая активно проводится на большинстве аккумуляторных заводов мира.

На основании результатов исследований сформулированы следующие рекомендации, имеющие большое значение для работающих и создаваемых вновь российских предприятий по переработке аккумуляторного лома:

1. Полипропилен после гидросепарационной разделки и отмытки (при необходимости) подкисленными растворами может быть рекомендован для повторного использования при изготовлении корпусов аккумуляторов и другой продукции.

2. Крошка эбонита отработавших батарей после гидросепарации в водной среде может быть рекомендована для использования при дорожном строительстве. Однако получаемые материалы, содержащие эбонитовую крошку в своем составе, должны проходить дополнительную эколого-гигиеническую оценку безопасности.

3. ПВХ-сепараторы после выделения при гидросепарационной разделке в водной среде, имеющие характеристику IV класса опасности, но содержащие еще значительное остаточное количество свинцовых соединений, могут быть направлены на полигоны ТБО в смеси с другими отходами, не содержащими свинец, в соотношении ПВХ-сепараторы : отходы не менее 1:20.

Источниками загрязнения окружающей среды могут являться свинецсодержащие шлаки плавильных агрегатов при переработке рудного и вторичного сырья. При этом важнейшее влияние на растворимость свинца и сопутствующих тяжелых цветных металлов оказывают фазовый состав их соединений, а также фазовый состав и физическое состояние самих шлаков, (наличие стекловидных форм, крупность, пористость шлаков и т.д.).

В ряде источников [77, 126, 174] утверждается, что силикатные шлаки, полученные при высокотемпературных процессах (таких как Ausmelt), являются стекловидными и не опасными для окружающей среды даже при содержании в них до 3% свинца. Но шлако-штейновые расплавы вращающихся печей, работающих с использованием соды в качестве флюсующего агента, содержат значительное количество опасных растворимых соединений и представляют собой серьезную экологическую угрозу [63-64].

Нами было установлено, что для стекловидных силикатных шлаков электротермической плавки аккумуляторов, содержащих в %: 1,7 Pb; 0,04 Sb; 0,1 As; 23,1 Fe; 0,2 Cu; 28,0 SiO₂; 19,5 CaO (Na отсутствует) и полученных при температурах 1100-1150°C, токсикологические характеристики соответствовали IV классу опасности. Свинец в таком шлаке содержится в виде силиката свинца и практически нерастворим в дождевых и грунтовых водах. Сурьма находится в более растворимой форме, но количество ее незначи-

тельно. Мышьяк присутствует в комплексных малорастворимых соединениях.

Исследования водных и кислотных вытяжек из шлака при 3-х и 18-часовой экспозиции показали, что количество токсичных соединений, мигрирующих в окружающую среду, значительно отличается от валового их содержания: для свинца независимо от экстрагента и времени экстракции оно составляло 0,1 мг/л (при валовом содержании 17000 мг), для сурьмы - максимальная концентрация в вытяжке 1 мг/л (в водной и кислотной среде) при валовом содержании 400 мг, для мышьяка - 0,1 мг/л (при валовом содержании 1000 мг).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что образцы шлаков электротермической плавки аккумуляторного лома при высоком валовом содержании загрязняющих компонентов имеют низкое количество подвижных форм токсичных соединений, сравнимое с нормативным содержанием их (ПДК) в воде водоемов. Этот вывод был подтвержден результатами экотоксикологического биотестирования.

Аналогичная информация приводится в зарубежных источниках [72, 242] для высокотемпературных плавильных процессов при переработке вторичного свинцового сырья на железо-силикатных шлаках, которые даже при более высоких содержаниях в них свинца (до 2,5 - 3,0 и более %) считаются не опасными для окружающей среды. Однако, в большинстве случаев такие богатые шлаки складировать отдельно для доизвлечения из них полезных компонентов в будущем.

Изложенное выше позволяет сделать вывод о том, что создание безотходного экологичного производства вторичного свинца в настоящее время возможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Principal Uses of Lead and Zinc. 1994-1999:ILZSG. - 2001. - P. 7.
2. Нормативные данные по предельно допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды: Справочный материал. - С.-Петербург, 1994. - С. 9; 115.
3. Environmental and Health Controls on Lead. - ILZSG, 1996. - November.
4. Lead and Zinc Statistics//Monthly Bulletin of the International Lead and Zinc Study Group. - 2001. - February. - P. 7-8, 21.
5. Piret N.L.//Global Simposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS'99/ Ed. by Gaballah, J. Hager. - TMS and INASMET, Warrendale, 1999. - Vol. II. - P. 1127-1137.
6. Кошелев В.А., Аксельрод Л.Р., Рыбачук Н.Т.//Цветная металлургия. - 1999. - № 2-3. - С. 36-40.
7. ГОСТ 1639-93. Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия.
8. Suttie A.B.//Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed. by P.B. Queneau and R.D. Peterson. - TMS. - 1995. - P. -329-336.
9. Capetti R. et. al. Separation of plastic waste in the recycling of lead - acid batteries//4th International Recycling Congress IRC'84. - Berlin. - P. 602-607.
10. Behrendt H.P. et. al.// Recycling Von Bleiakumulatorenschrott: EMC'94. - Dresden: GDMB, 1994. - Vol. 11. - June. - P. 31-42.
11. Lamm K.F. Secondary Lead //Erzmetall. - 1998. - 51 - 6. - P. 438-455.
12. Queneau P.B. et. al. Recycling Lead and Zinc in the United States//Zinc and Lead Processing /Eds. J.E. Dutrizac et. al: TMS of CIM. - 1998. - Aug. - P. 127-153.
13. Lamm K.F. Rückstandsfreie Aufarbeitung von Akkusrott//Aufbereitungstechnik im Hüttenwesen. - GDMB series. - 1989. - Heft 54. - P. 37-39.
14. Bemdt D. Entwicklungstendenzen bei Bleibatterien// Erzmetall. - 1995. - 48. - № 8. - P. 518-529.
15. Vondersaar M. and Bulnes B.// Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed by D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley. - TMS, 2000. - P. 73-78.
16. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. - С.-Петербург, 1993.
17. Бессер А.Д.// Вторичные ресурсы. - 2001. - № 5-6. P. 53-55.
18. Копач В.Г. и др. Сбор и переработка свинцового вторичного сырья в ОАО "Тюменский аккумуляторный завод"//Цветные металлы. - 2001. - № 8. - С. 37-41.
19. Lieby R. et. al. The East Penn Process for Recycling Sulfuric Acid from Lead Acid Batteries //Third International Symposium on Recycling of Metals and

Engineered Materials/Eds. P.B. Queneau, R.D.Peterson. - TMS, 1995. - P. 311-319.

20. Melin A.E. et. al., Recyclage du plomb: les techniques industrielles actuelles// ATB-Metallurgy. - 1982. - XII. - 4. - P. 229-235.

21. Hanusch K. et. al. Derzeitiger Stand der Blei-Akkuschrott-Aufarbeitung//Recycling metallhaltiger Sekundarstoffe in der Metallindustrie. GDMB Series 63. - 1992. - P. 273-289.

22. Madelin B. Evolution of recycling technology for lead batteries// Paper presented at the 1991 Annual Meeting of the European Tin & Lead Club. - Sevilla, 6 May 1991.

23. Queneau P.B. et. al. Recycling Lead and Zinc in the United States// Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovations/ Eds. J.B. Hiskey et al. - TMS, 1993. - Aug. - P. 21-42.

24. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. Базель, 23 марта 1990 г.: Конвенция ратифицирована Федеральным законом РФ от 25 ноября 1994 г. № 49-ФЗ

25. Reynolds R.M. et. al. The Engitec CX lead-acid battery recovery technology//First International Seminar on Battery Waste Management. - Deerfield Beach, FL, USA, 1989. - Nov. - P. 1-16.

26. Olper M., Asano B. Improved technology in secondary lead processing – ENGITEC lead acid battery recycling system//Primary and Secondary Lead Processing. - Pergamon Press, 1989. - P. 119-132.

27. Reynolds R.M., Hudson E.K., Olper M.// Lead-Zinc'90/Eds. T.S. Mackey, R.D. Prengaman. - TMS, Warrendale, PA, 1990. - P. 1001-1022.

28. Corsini T. Improved CX process for spent lead acid batteries treatment//EPD Congress 93/ Ed. J.P. Hager. - TMS, 1993. - P. 909-918.

29. Olper M. and Maccagni M. Доклад на ежегодной сессии Interbat. - М., 2001. - февраль.

30. Stout M.E. Secondary lead recovery from spent SLI batteries//Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovations/ Eds. I.B. Hiskey et. al. -TMS, 1993. - Aug. - P. 1185-1196.

31. Stout M.E. Recovery of polypropylene from spent lead acid batteries//Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Eds. P.B. Queneau, Peterson R.D. - TMS, 1995. - P. 321-327.

32. Automated battery scrap processing systems/M.A. Industries Inc.

33. Сычев А.П., Ким Г.В., Гушин Ю.А.// Бюллетень Научно-технического совета по металлургии тяжелых цветных металлов. - 1985. - № 20. - С. 24-28.

34. Гушин Ю.А.// Цветные металлы. - 1990. - № 12. - С. 41-43.

35. Ляков Н. и др.// Бюллетень Научно-технического совета по металлургии тяжелых цветных металлов. - 1985. - № 20. - С. 5-8.

36. Šegel D. Базовая технология производства свинца и свинцовых сплавов на плавильном заводе в Žerjav (Межица). - 1996. - Сент.

37. Пат. 2016104 Россия, Кл. С22В 7/00/ Н.В. Ходов, О.К. Кузнецов; Заявл. 27.05.92.
38. Ильин Ю.В.// Цветные металлы. - 2001. - № 8. - С. 44.
39. Arai K., Toguri J. Leaching of lead sulfate in sodium carbonate//Hydrometallurgy. - 1984. - 12. - P. 49-59.
40. Морачевский А.Г.//Журнал прикладной химии. - 1998. - 6. - С. 881-890.
41. Lamm K.F.// I Международный конгресс по переработке вторичного сырья. - М. 1992.
42. Глазкова Т.И., Угорец М.З., Шкодина Т.Б.// Известия ВУЗов. Цветная металлургия. - 1988. - № 5. - С. 42-45.
43. Gong Y., Dutrizac J.E., Chen T.T. //Hydrometallurgy. - 1992.- 28.- P. 399-421.
44. Ramus K., Hawkins P.// J. of Power Sources. - 1993. - 42. - № 1-2. - P. 299-313.
45. Шихеева Л.В., Зырянов В.В. Сульфат натрия. Свойства и производство. - Л: Химия, 1978. - 240 с.
46. Buggelsheim U., Nurnberg B., Behrendt H.-P.// Pb'97: Proceedings of 12th International Conference on Lead. - Zalzburg, Austria, 1997. - P. 351-353.
47. Martin G., Siegmund A.// Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed. D.L.Stewart, Jr, J.S.Davy, R.L.Stephens. - TMS, 2000. - P. 93-101.
48. Бессер А.Д.// Цветные металлы. - 2001. - № 8. - С. 34-36.
49. Kammer U., Muller H.// Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed. D.L.Stewart, Jr, J.S.Davy, R.L.Stephens. - TMS, 2000. - P. 133-140.
50. Behrendt H.-P.// Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed. D.L.Stewart, Jr, J.S.Davy, R.L.Stephens. - TMS, 2000. - P. 79-92.
51. Кузнецов О.К., Сырятова К.Б., Карпушина О.Ю.// Цветные металлы. - 1995. - № 9. - С. 37-38.
52. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термодинамика. - М.: Металлургия, 1982.
53. Базилевский В.М. и др. Вторичные цветные металлы: Справочник. - М., 1957.
54. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных цветных металлов. - М., 1987.
55. А.с. 164122./З.И. Вайсгант и др. (СССР).
56. Костов Г. и др. //Металлургия. - 1989. - 44. - № 6. - С. 11-12.
57. Margulis E.V.// Erzmetall. - 2000. - 53. - № 2. - P. 85-89.
58. Чижиков Д.М. Металлургия тяжелых цветных металлов. - М., 1948.
59. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца. - М.: Металлургия, 1985.
60. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. М., 1982.

61. Кунаев А.М., Польшванний И.Р., Демченко Р.С. Электротермия в металлургии вторичного свинца. - Алма-Ата, 1980.
62. Заявка 0196800 ЕПВ, VI Кл. C22B 13/02 Способ и установка для производства свинца из вторичного сырья.
63. Queneau P.V. et. al. Optimizing matte and slag composition in rotary furnace smelting of leady residues//Proc. 28th Conf. of Metallurgists/ Ed. M.L. Jaeck. - CIM, Halifax 1989. - P. 145-178.
64. Lewis A.E. Waste Processing and Recycling III// The Metallurgical Society of CIM. - 1998. - P. 181-191.
65. Копылов Н.И., Смирнов М.П., Тогузов М.З. Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов. - М.: Металлургия, 1993. - С. 183-184.
66. Levin T.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase Diagrams for Ceramists. - Columbus, OH: American Ceramic Society, Fig. 1897, 1904, 3393 and 3999, Vol.1 and 2, 1966 and 1969.
67. Крестовников А.Н. и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. - М.: Металлургия, 1982.
68. Цветков Ю.В., Чижиков Д.М.// Труды ин-та металлургии АН СССР им. А.А.Байкова. - 1957. - Вып.2.
69. Березкина Л.Г., Чижиков Д.М.// Известия АН СССР. ОТН. - 1958. - № 5.
70. Польшванний И.Р., Сафонова Н.Н. Исследование кинетики восстановления свинцовых силикатных стекол окисью углерода и углеродом. - Деп. в ВИНТИ, № 343-76.
71. Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, цинка, свинца. - М.: Металлургия, 1971.
72. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969.
73. Парамонов И.В.// Цветные металлы. - 1960. - № 11. - С. 27.
74. Melin A.E. Slags in secondary lead smelting – An overview// Paper presented at the 1992 Annual Meeting of the European Tin and Lead Smelters Club. - Munich, 1 June 1992.
75. Ларин В.Ф., Ким Г.В., Девчич И.И. и др. Переработка вторичного свинцового сырья бессодовой электроплавкой на ЛПК//Сб. науч. трудов ВНИИцветмета. - Усть-Каменогорск, 1988. - С. 12-18.
76. Ким Г.В., Ларин В.Ф., Каменщикова Н.Ф. и др. Производство сурьмянистого свинца бессодовой электроплавкой на ЛПК//Сб. науч. трудов ВНИИцветмета. - Усть-Каменогорск, 1989. - С. 11-16.
77. Русаков Н.В., Донерьян Л.Г.// Цветные металлы. - 2001. - № 8. - С. 46-48.
78. Окунев А.И., Галимов М.Д. Окисление железа и серы в оксидно-сульфидных системах. - М.: Наука, 1983.
79. Шубский А.Г., Васкевич А.Д.// Цветные металлы. - 1986. - № 5. - С. 27-29.

80. Берман В.С. и др.//Цветные металлы. - 1981. - № 10. - С. 49-52.
81. Клушин С.Д., Шварцбург Г.М.// Цветная металлургия. - 1988. - № 7. - С. 20-22.
82. Yazawa Akira, Itagaki Kimio// Met.Rev.MMIJ.-1984.-1.-№1.-P.105-117.
83. World Directory: Primary and Secondary Lead Plants: ILZSC. - 1995.
84. Купряков Ю.П. Шахтная плавка вторичного сырья цветных металлов. - М.: ЦНИИЭИ, 1995.
85. Prengaman R.D. Reverberatory furnace-blast smelting of battery scrap at RSR// Lead-Zinc-Tin 80. - Las Vegas. 1980. - P. 985-1002.
86. Prengaman R.D. The RSR reverberatory furnace-electric furnace technology for recycling batteries// Recycling Lead and Zinc. The Challenge of the 1990's, ILZSG. - Rome, 1991 June. - P. 437-443.
87. Egan R., Rao M., Libsch K.// Lead-Zinc-Tin'80 TMS-AIME. - P. 953-973.
88. Godfroi J.// Lead-Zinc-Tin'80, TMS-AIME World Symposium of Metallurgy and Environmental Control. - Las Vegas, 1980. - P. 974-984.
89. Lamm K.F., Melin A.E. Beitrag zur Verfrüftung von Akkusrott// Erzmetall. - 1980. - 33. - 5. - P. 275-279.
90. Lamm K.F., Aufarbeitung von Akkusrott//Erste Duisburger Recycling-Tage/ Ed. Agst. - 1984. - P. 233-253.
91. Schenker G. Aufbereitung von Akkumulatorensrott und Wiedergewinnung von Polypropylen in der Bleihütte Oker// Aufbereitungstechnik im Hüttenwesen. - GDMB. - 1989. - Series 54. - P. 41-61.
92. Schenker G. Bleirecycling aus Akkumulatorensrott unter anderen Sekundärrohstoffen in der Bleihütte Oker der Metaleurop// Abfallwirtschaftsjournal. - 1991. - 3. - 1/2. - P. 30-55.
93. Behrendt H.-P.// Erzmetall. - 1997. - 50. - № 6. - P. 398-405.
94. Gizicki S., Smieszek Z., Chernecki J. et al// Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed. D.L.Stewart, Jr, J.S.Davy, R.L.Stephens. - TMS, 2000. - P. 121-131.
95. Robilliard K.R., Guorgi G.A., Wu S.K., King P., Floyd J.M.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990's, ILZSG. - London, 1991. - P. 233-258.
96. Short W.E., Sutton D.J., Swayn G.P. Commercial applications of Ausmelt's top submerged lance technology in the lead industry//Lead into the Future, IMM, UK, 16-17 Oct. 1996. - P. 193-204.
97. Mounsey E.N., Piret N.L. A Review of Ausmelt Technology for Lead Smelting//Lead-Zinc 2000/ Ed. J.E. Dutrizac et. al. - TMS, Pittsburgh, 2000, P. 149-169.
98. Eby D. Electric arc smelting at RSR Corporation//Lead-Zinc'90/ Eds. T.S. Mackey et. al. - TMS. - 1990. - P. 825-839.
99. Stell H.U. Stand der Technik bei der Aufarbeitung von Blei Batterien// 8 Duisburger Recycling - Tage, März, 1998.

100. Науменко В.И., Бессер А.Д. и др.//Цветные металлы. - 1988. - № 11. - С. 50-53.
101. Тарасенко М.М.//Цветные металлы. - 1987. - № 8. - С. 27-28.
102. Тарасенко М.М., Огородничук В.И., Крысенко Н.С.// Цветные металлы. - 1980. - № 5. - С. 36-39.
103. Шинкаренко А.Д., Опишняк Е.А.//Цветная металлургия. - 1990. - № 5. - С. 33-38.
104. Бессер А.Д., Гордон Г.М. и др. Очистка газов шахтной плавки вторичного свинцового сырья//Цветные металлы. - 1983. - № 4. - С. 36-39.
105. Gram N. Der Bergsoe-SB-Ofen Aufbau und Betriebserfahrungen// Metall. - 1978. - 32. - 9. - P. 942-945.
106. Bergsoe S. et. al. Lead smelting, refining and pollution//Lead-Zinc-Tin'80. - TMS, Las Vegas, 1980. - P. 1023-1030.
107. Parkinson G.// Chemical Engineering. - 1980. - V. 86. - № 10. - P. 93-94.
108. Vurm K.// Hutnik. - 1980. - 30. - № 5. - P. 186-188.
109. Vurm K.// Lead 93: Proc. 11-th Int. Lead. Conf. Venice, 24-27 May, 1993. - London. - P. 93/1 - 93/6.
110. Vurm K.// Recycling Lead and Zinc into the 21th Century, Madrid, Spain, 18-23 June 1995. - London: Chameleon Press Ltd. - 1995. - P. 265-267.
111. Metal Bull. Mon. - 1996. - November. - № 311. - P. 35-45.
112. Lehrner T. Boliden's Rönnskär Smelter//The Integration of Recycling Operations: Environmentally Friendly Lead and Zinc, The Challenge of the Recycling Millenium, Supplementary Volume. - ILZSG, 1998. - P. 43-52.
113. Metal Bull. Mon. - 1995. - May. - P. 105-106.
114. Koch M., Niklas H. Processing of lead-acid battery scrap//The Varta process: Productivity and technology in the metallurgical industries/ Eds. M. Koch et. al. - TMS, 1989. - P. 495-500.
115. Krüger J. Bleigewinnung aus Sekundärrohstoffen// Neue Hütte. - 1983. April. - 28. - 4. - P. 125-131.
116. Varta Batterie AG: Рекламный буклет фирмы.
117. Алентов П.Н.// Цветные металлы. - 2001. - № 8. - С. 31-32.
118. Leiby R.A. Secondary Lead Smelting at East Penn Manufacturing Co, Inc.//EPD Congress, 1993/ Ed. J.P. Hager. - TMS, 1993. - P. 943-958.
119. Schenker G. Lead Recycling from Battery Scrap and Other Raw Materials in Metaleurop's Lead Smelting plant in Oker//Lead-Zinc'90/ T.S.Mackey and R.D. Prengaman, Eds. - TMS, Warrendale, PA, USA, 1990. - P. 979-1000.
120. Berard R. Private communication and brochure // Battery Breaking and Physical Concentration of Components, M.A. Industries, Inc., 25 March 1998.
121. Reid R.L. Leading by Example//Scrap. - 1998. - Vol. 55, № 1, January/February. P. 111-118.
122. Hopkins C.E. GNB Battery Recycling Plant// The Battery Man. - 1995. - August, - P. 38-39.
123. Заявка 2001135098 /А.Д. Бессер и др.; Приоритет от 26.12.2001.

124. Chavez F., Morales R.D., Romero A., Guerrero A.// Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials/ Ed. by P.B.Queneau and R.D. Peterson. - TMS, 1995. - P. 337-347.

125. Щерба Э., Варчок И.// Бюллетень научно-технического совета по металлургии тяжелых цветных металлов. - 1985. - № 20. - С. 20-23.

126. Lamm K.F., Melin A.E. Low waste technology for reprocessing battery scrap// Productivity and technology in the metallurgical industries/ Eds. M. Koch et al. - TMS, 1989. - P. 483-493.

127. Buggelsheim U. Natriumsulfat - ein Nebenprodukt beim Recycling von Bleisäureakkumulatoren.// Fortschritte der Hydrometallurgie. - GDMB series. - 1998. - Heft 82. - Nov. - P. 49-54.

128. Mutter A. Slag disposal - the end product or the end of the lead industry? //Lead into the Future, IMM, Oct. 1996. - P. 111-122.

129. Metal Bull. Mon. - 1981. - № 41. - P. 43, 45, 79, 123.

130. Shelley B.L. Design of Secondary Lead Plant for 1990//Paper presented at the Recycling of Metalliferous Materials Conference, organized by IMM, Birmingham, UK, 23-25 April 1990.

131. Forrest H. and Wilson J.D. Lead Recycling Utilising Short Rotary Furnaces//Paper presented at the Lead-Zinc'90 Symposium, at the 119th TMS Annual Meeting, Anaheim, California, 18-21 February 1990.

132. Ahmed F.// J. of Power Sources. - 1996. - v. 59. - P. 107-11.

133. J. of Metals. - 1996. - 48. - № 4. - P. 40-41.

134. Lightfoot B.W. et. al. Ausmelt - Innovations in lead smelting technology//Metal Bulletin's International Lead and Zinc Conference, Singapore, May 1995.

135. Short W.E., King P.J., Mouncey E.N. Treatment of lead and zinc Residues using the Ausmelt Process//The Future of the Lead and Zinc. Asia and the World. - London, Chameleon Press Ltd, 1996. - P. 61-74.

136. Recent metallurgical Plant// Mining Magazine. - 1995. - August. - P. 80-82.

137. Sibony M. et. al. The Lead Bath Smelting Process in Nordenham, Germany// Lead-Zinc 2000/ Ed. J.E.Dutrillac et. al. - TMS, 2000. - P. 319-330.

138. Moor P.J.// Lead-Zinc 2000. - TMS, 2000. - P. 345-359.

139. Framp P.C. The ISASMELT Technology//Recycling lead and zinc into the 21st century, ILZSG. - Madrid, 1995 June. - P. 57-62.

140. Karpel S.// Metal Bulletin Monthly. - 1998 December. - P. 44-45.

141. Anon. Metaleurop als zuverlässiger Partner// Erzmetall. - 1996. - 49. - 9. - P. 494.

142. Копач В.Г., Пестов Ю.А., Рагулин Б.А. ВНИИцветмету - 45 лет (1950-1985). Эффективные технологии добычи полиметаллического сырья и уменьшение потерь при его переработке//Сб. науч. трудов. - Усть-Каменогорск, 1995. - С. 143-153.

143. Купряков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. - Харьков, 1992.

144. Пат. 2077781 РФ, МКИ С22В 13/02, 7/00, Способ переработки вторичных свинецсодержащих материалов / Н.М. Манцевич, А.Д. Бессер, Е.И. Калнин и др. - № 94029853/02; Заяв. 20.04.97.

145. Besser A.D., Tarasov A.V. Improvement of the processing technologies of spent lead-acid batteries//Recycling Lead and Zinc into the 21st Century: 6th International Recycling Conference, Madrid, Spain, 18-23 June 1995. - Supplementary Volume, ILZSG, 1995. - P. 155-157.

146. Манцевич Н.М., Бессер А.Д., Гнатовский Е.С. и др. Опыт переработки вторичного свинецсодержащего сырья на заводе "Рязцветмет" // Цветные металлы. - 1995. - № 11. - С. 21-25.

147. Бессер А.Д., Пащенко Г.Г., Калнин Е.И. и др. Разработка и внедрение электротермической плавки аккумуляторного лома без использования соды, обеспечивающей экологические требования //Цветные металлы. - 1996. - № 4. - С. 53-55.

148. Бессер А.Д. Переработка свинца: с выгодой и безопасно//Металлы Евразии. - 1997. - № 3. - С. 76-78.

149. Пат. 2114927 РФ, С22В 13/02, F27В 17/00. Способ пирометаллургической переработки свинецсодержащих материалов и печь для ее осуществления/ А.В. Гречко, Е.И. Калнин, А.Д. Бессер, А.В. Тарасов. - № 97108450/02; Заявл. 25. 05. 97.

150. Переработка вторичного свинецсодержащего сырья: Обзорная информация. - М., ЦНИИЦМЭИ, 1989. - Вып. 1.

151. Secondary lead gets mixed reviews//Recycling Today. - 1987. - № 10. - P. 44-46.

152. Siegmund A.H.-J.// Lead-Zinc 2000/ Ed. J.E. Dutrizac et. al. - TMS, 2000. - P. 55-116.

153. Carlini G., Ibba R., Pescetelli A., Stwali F.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990's, ILZSG, London, 1991. - P. 383-392.

154. Walker M. Smelter on-Stream at Trail// Mining Magazin. - 1998 April. - P. 256, 257, 259, 260, 263.

155. Kulenov A.S., Sannikov U.I., Slobodkin L.V., Ushakov N.N.// Erzmetall. - 1998. - 51. - № 4. - P. 273-279.

156. J. of Metals. - 1996. - 48. - № 4. - P.38-44.

157. Metal Bull. Mon. - 1996. - Febr. - P. 71.

158. Erzmetall. - 1993. - 46. - № 2. - P. 105.

159. Stig P., Bendt R.// Erzmetall. - 1984. - 37. - № 4. - P. 169-173

160. Технология "Кальдо" фирмы "Болиден": Брошюра фирмы.

161. Сычев А.П., Ким Г.В., Гушин Ю.А.// Цветные металлы. - 1981. - № 2. - С. 14-16.

162. Сычев А.П., Кеслер М.Я., Санников Ю.И., Коробицин Ю.Б. Малоотходные технологии переработки полиметаллического сырья//Сб. науч. тр. ВНИИцветмет. - Усть-Каменогорск, 1989. - С. 4-11.

163. Sychev A.P., Korobitsin Y.E., Maltsev V.I. Wastless processes of Lead battery scrap treatment//Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990's, Rome, Italy, 11-13 June 1991, SUPPLEMENT, ILZSG, London, 1991, P. 29-40.

164. Смирнов М.П. Щелочной способ переработки вторичного свинец-содержащего сырья// Цветная металлургия. - 1961. - № 5. - С. 33-36.

165. Смирнов М.П. и др. Технологический регламент и эскизный проект опытно-промышленной установки по переработке аккумуляторного лома на АО "Подольский аккумуляторный завод". - М.: Гинцветмет, 1996-97.

166. Шустров А.Ю., Маценко Ю.А.// Цветные металлы. - 1999. - № 2. - Р. 22-25.

167. Моисеев Г.К., Казанцев Г.Ф. и др.//Металлы. - 1999. - № 3.-С. 27-34.

168. Казанцев Г.Ф., Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Барбин Н.М. Переработка техногенных отходов, содержащих цветные металлы// Цветные металлы. - 2001. - № 8. - С. 44-46.

169. Кузькин А.С., Бессер А.Д., К разработке новой концепции технологии переработки руд цветных металлов//Цветная металлургия. - 2000. - № 1. - С. 1-5.

170. Besser A.D., Tarasov A.V. Application of direct current electric Furnaces in the metallurgy of heavy non-ferrous metals//Recycling Lead and Zinc into the 21-st Century: 6-th International Recycling Conference, Madrid, Spain, 18-23 June 1995, Supplementary Vol., ILZSG, 1995, P. 237-238.

171. Бессер А.Д. Электротермическая плавка - рациональная основа малоотходной и экологичной технологии переработки сложного полиметаллического сырья//Электрометаллургия. - 1999. - № 3. - С. 9-11.

172. Нус. Г.С. Руднотермическая шлаковая электропечь постоянного тока с поляризацией донной фазы// Цветные металлы. - 1996. - № 4. -С. 69-71.

173. ГОСТ 3778-77. - Переизд. 2000 с изм. 2.

174. ГОСТ 1292-81. - Изм. ред.

175. Siegmund A. New Battery Grid Alloys and Resulting Problems with Silver/ GDMB – Lead Committee Meeting, Liege, Belgium. April 2001.

176. Siegmund A.// Proceedings of EMC'2001. - V. 2. - P. 41-56.

177. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. - М., 1977.

178. Соболев Н.Ф., Милентьева В.И. Рафинирование свинца за рубежом: Обз. инф. - М.: Цветметинформация, 1977.

179. DiMartini C., Lambert R.// Lead-Zinc-Tin'80. - TMS-AIME, 1980. - P. 333-347.

180. Bernd Friedrich, Alexander Arnold, Frank Toubartz.// Proceedings of EMC, 2001. - V. 1. - P. 295-317.

181. Davey T.R.A.// Lead-Zinc` 2000, TMS. - P. 617-636.

182. Davey T.R.A.// Lead-Zinc-Tin`80, TMS-AIME, 1980. - P. 477-507.

183. Lamm K.F.// I Международный конгресс по переработке вторичного сырья. - М., 1992.

184. Paulin A. etc. Рафинирование свинца с использованием воздуха, обогащенного кислородом//Rud.-met. zb. - 1996. - 43. - № 1-2. - С. 77-89.
185. Пат. 4322782 ФРГ, Кл. С22В 13/06. Способ удаления олова, мышьяка, сурьмы из расплавленного свинца.
186. Davey T.R.A. Aust. I.M.M. Monograph Series N 2. Research in Chemical and Extraction Metallurgy. - Melbourn, 1967. - P. 121-129.
187. Смирнов М.П., Белецкий Г.В., Бибенина Г.А.// Цветная металлургия. - 1970. - № 1. - С. 29-31.
188. Terry B.S., Harris C.L., Robertson D.G.C.// Trans. Inst. Min. Met. - 1993. - Sect. C. Miner. Process. Extr. Metall. - 1993 - v. 102. - jan-apr. - P.57-69.
189. Устимов А.М., Смирнов М.П., Табынбаев Н.Б.// Цветные металлы. - 1989. - № 7. - С. 79-82.
190. Пат. 2543041 США, Кл. 75-78/Meyer; Оpubл. 02.1951.
191. Пат. 3694191 США, Кл. 75-78 /V.E. Lebedev, W.C. Klein; Оpubл. 26.09.1972.
192. Пат. 52075 Болгария, кл. С22В 13/06 Способ тонкой очистки свинца от меди/С.И. Чардаклийски и др.; Оpubл. 30.04.96. - Б.И. № 4.
193. Пат. 2177045 Россия, кл. С22В 13/06/В.С. Сорокина, А.Д. Бессер, Е.И. Калнин, А.М. Астафьев
194. Gibson W. Refinery Supl. Bixby Asarco: Private Communication, 1970.
195. Davey T.R., Jensen G., Segnet E.R.// Australia-Japan Extractive Metallurgy Symposium, Sydney, Australia, 1980. - P. 301-312.
196. Ашихин В.В., Харитиди Г.П., Стариков К.Е., Яковлева Л.М. Совершенствование производства свинца и свинцовых сплавов// Цветные металлы. - 1999. - № 5. - С. 32-34.
197. Metal. Bull. - 2000. - № 8523. - P.7.
198. Pat. 5009868 US,/R.A. Spitz, M. Bricker - 23 April 1991.
199. Leiby R., Bricker M., Spitz R.A.// Recycling of Metals and Engineered Materials/ D.L. Steward, R. Stephens and J.C. Davy. Eds. - TMS, Warrendale, PA, USA, 2000. - P. 141-151.
200. Pat. 5322600 US/R.A. Spitz, M. Bricker - 21 June 1994.
201. Беньяш Е.Я., Толстунова И.И., Иваницкий О.А., Рыбакова В.А., Резниченко В.В., Малоотходные технологии переработки полиметаллического сырья//Сб. науч. трудов ВНИИцветмета. - Усть- Каменогорск, 1989. - С. 16-21.
202. Prengaman R.D.// J. of Metals. - 1995. - January. - v.47. - P. 31-33.
203. Pat. 4229271 US/R.D. Prengaman, McDonald. - 21 October 1980.
204. Prengaman R.D., McDonald H.B.// Lead - Zinc '90/ T S. Mackey, R.D. Prengaman. Eds. - TMS, Warrendale, PA, 1990. - P. 1045-1056.
205. Cole E.R., Lee A.Y., Paulson D.I. Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries: Bureau of Mines Report R1 862. - Washington DC: US Bureau of Mines, 1981.
206. Pat. 4272340 US/E.R. Cole, A.Y. Lee, D.I. Paulson - 9 January 1981.

207. Lee A.Y., Cole E.K., Paulson D.I. Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries Scale up Study: Bureau of Mines Report RI 8857. - Washington, DC: US Bureau of Mines, 1984.
208. Cole E.R., Lee A.Y., Paulson D.I.//J. of Metals. - 1985. - 37 (2). - P. 79-83.
209. Pat. 4451340 US/M.V. Ginatta. - 29 May, 1984.
210. Maja M., Penazzi N., Spinelli P., Ginatta M.V., Ginatta V., Orsello G.// J. Chem. E. Symp. - 1986. - Ser. 98. - (155). - P. 173.
211. Serracane C.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990's, ILZSG. - London, 1991. - P. 91-106.
212. Pat. 4769116 US/M.Olper, - 6 September 1988.
213. Olper M.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990's, ILZSG. - London, 1991. - P. 79-90.
214. Pat. 9102994 US/J.B. Spijkermann, R.J. Groenen - 2 February 1991.
215. Alvarez J.L. et al.// Tenth International Conference. - Nice, France, May 1990.
216. Martin D., Diaz G.// Recycling Lead and Zinc: The Challenge of the 1990's. - ILZSG. - London. - 1991. - P. 315-336.
217. Diaz G., Frias C., Arbantes L.M., Aldaz A., Van Deelen R., Couchinho R.// Recycling Lead and Zinc into 21st Century: Proceedings of 6 International Recycling Conference ILZSG, Madrid, Spain, 18-23 June 1995; London, 1995, P. 91-104.
218. Dias G., Andrews D.// J. of Metals. - 1996. - v.48. - P. 29-31.
219. Diaz G., Andrews D.// Batteries International. - 1996. - April. - P. 73-74.
220. Frias C., Garcia M., Diaz G.// Aqueous Electrotechnologies: Progress in Theory and Practice/D.B. Dreisinger, Ed. - TMS. - Warrendale, PA, USA, 1997. - P. 101-113.
221. Frias C., Garcia M., Diaz G.// Lead-Zinc 2000/ J.E. Dutrizac, J.F. Gonzalez, D.M. Henke, S.E. James, A.H.-J. Siegmund Eds. - TMS. - Warrendale, PA, USA, 2000. - P. 791-801.
222. Pat. 5211818 US/W.B. Moure, T.H. Estell. - 18 May 1993.
223. Olper M.// EPD Congress 1993: Proceedings of TMS Annual Meeting. - Denver, CO, February, 1993. - P. 959-966.
224. Olper M.// Recycling Lead and Zinc into 21st Century: Proceedings of 6th International Recycling Conference ILZSG, Madrid, Spain, 18-23 June 1995. - ILZSG. - London. - 1995. - P. 63-72.
225. Olper M.// Recycling Lead and Zinc into 21st Century: Proceedings of 6 International Recycling Conference ILZSG. - Madrid, Spain, 18-23 June 1995, Supplementary Volume, ILZSG. - London, 1995, 173-188.
226. Pat. 5441609 US/M.Olper. - 15 August 1995.
227. Olper M.// Zinc and Lead: Processing TMS of CIM/ J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton, P. Hancock, Eds. - 1998. - P. 185-198.

228. Olper M., Maccagni M., Buisman C.J.N., Schultz C.E.// Lead-Zinc 2000/ J.E. Dutrizac, J.F. Gonzalez, D.M. Henke, S.E. James, A.H.-J. Siegmund, Eds. TMS. - Warrendale, PA, USA, 2000. - P. 803-813.
229. Dijkman H., Buisman C.J.N., Bayer H.G.// Copper 99 – Cobre 99/ Ed. D.B. Dreisinger et al. - TMS, Warrendale, USA, 1999. - v. IV. - P. 113-126.
230. Беспалов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л.: Химия, 1985.
231. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. - ОНД-86. - Л.: Гидрометиздат, 1987.
232. Санитарные правила по охране атмосферного воздуха населенных мест: СанПиН. - М.: Минздрав СССР, 1989.
233. ГОСТ 17.2.3.02-78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями. - М.: Госстандарт СССР, 1979.
234. Metallurgical Industry. - 1995. - № 1. - С. 10-86.
235. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. - М.: Госстандарт, 2000.
236. Fügli R.// Bull. Schweiz. Elektrotechn. Ver. Vol. - 1985. - 76. - № 16. - P. 989-991.
237. Степанчиков А.А., Иткин Г.М., Опишняк Е.А., Бессер А.Д., Коломийцев А.С.//Цветная металлургия. - 1985. - № 3. - С. 54-59.
238. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обз. инф. ВИНТИ. - 1999. - выпуск 2. - P. 75-102.
239. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов: СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01.: Утв. главным государственным санитарным врачом РФ 17 мая 2001 г.
240. О введении в действие санитарных правил: Постановление главного государственного санитарного врача № 15 от 17 мая 2001 г.
241. СН 369-74. Указания по расчету рассеивания в атмосфере вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. - М: Госстрой СССР, 1975.
242. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН. 2.1.5.689-98. - М.: Минздрав России, 1998.
243. Melin A. et al. Lead: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. - 1990. - v. A 15. - С. 224.
-