

В.М. Косенко ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

В.П. Грицай ⁽¹⁾, професор, к.т.н.

О.І. Тютюнник ⁽²⁾, технічний директор

Ю.О. Кожушко ⁽¹⁾, магістр

Ю.В. Куріс ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

МОЖЛИВОСТІ УДОСКОНАЛЕННЯ ПЛАВЛЕННЯ АКУМУЛЯТОРНОГО БРУХТУ В КОРОТКОБАРАБАННІЙ ОБЕРТОВНІЙ ПЕЧІ

⁽¹⁾ Запорозька державна інженерна академія,

⁽²⁾ ЗАТ «Свинець», м. Константи́нівка Донецької обл.

Проанализирована возможность использования принципов реакционной плавки для вторичного свинцового сырья при его переработке в короткобарабанных вращающихся печах. Предложен новый состав флюсующих добавок, количество восстановителя и новый температурный режим плавления, который предложено называть полуреакционным.

Проаналізована можливість використання принципів реакційного плавлення для вторинної свинцевої сировини під час її переробки у короткобарабаних обертовних печах. Запропоновано новий склад флюсуючих додавань, кількість відновника та новий температурний режим плавлення, який запропоновано називати напівреакційним.

Вступ. Значне зниження вмісту кольорових металів у рудній сировині та підвищення енергетичних і матеріальних витрат на його переробку призвели до зростання виробництва кольорових металів із вторинної сировини [1].

Основним джерелом вторинної свинецьовмісної сировини є брухт свинцю, зокрема акумуляторних батарей. Сьогодні у світовій практиці відомо близько п'ятнадцяти різних технологій переробки відпрацьованих свинцевих акумуляторів, найбільш застосовуваними з яких є: плавка у котлах, у шахтних печах, електротермічна плавка та плавка у короткобарабанній обертовій печі.

Плавка у котлах є простим та економічним процесом, проте він потребує лише відсортованого лому, що розплавляється за температури нижче ніж 600 °С. З цього виходить, що лом, який містить оксиди, сульфідів та сульфатів свинцю, сурми й олова є непридатним для зазначеного процесу. Як правило, плавленню у котлах піддають лом рольного свинцю, хімічної апаратури, фольгу, кабельний лом тощо.

Порівняно з плавкою у котлах відновне шахтне плавлення має ряд переваг: температура у печі сягає 1400 °С і такий процес придатний для переробки необроблюваного лому. Проте він не підходить для переробки дрібної сировини та потребує її грудкування. Такий процес є безперервним, вимагає високоякісного коксу та допалювання органічних сполук, його важко контролювати. Під час його проведення має місце низький вихід свинцю, високе газоутворення та значний вихід шлаку (4000 кг/т).

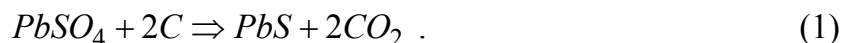
Плавка у короткобарабаних печах, яку використовують на ЗАТ «Свинець», є більш інтенсивнішим і більш керованішим процесом порівняно з шахтною плавкою та має високе видобування свинцю. У процесі, що є періодичним, використовують різноманітні матеріали (лом, пластини акумуляторів, зйоми, пил), також можливе використання різного палива. Проте основним пірометалургійним способом, яким

переробляють свинцеві акумулятори у короткобарабанній печі є содово-відновлювальне плавлення. За такої плавки неминучими є утворення свинцево-мідно-залізного штейну, високі витрати соди та коксу, значний обсяг газів, що відходять, утворення великої кількості шлаків, а також втрати з ними свинцю та сурми. Процес є високотемпературним, характеризується періодичністю завантаження шихти та випуску продуктів плавлення. Також недоліком є те, що сірка, яка хімічно зв'язана, залишається у шлаку.

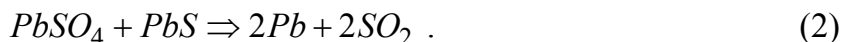
Для позбавлення недоліків содово-відновлювального плавлення плавку свинцевої сировини здійснюють у електротермічній печі за технологією, розробленою у «ГІНЦВЕТМЕТ» [2]. Вона відрізняється від існуючих тим, що не використовує соду, процес проходить без утворення штейну, а кількість шлаку зведена до мінімуму, а також має зменшену витрату коксу. Під час плавлення вловлюють сірку. Проте така піч має значну додаткову приховану витрату вуглецю через згоряння графітових електродів.

Постановка завдання. Завдання досліджень постає у виключенні вищезазначених недоліків існуючих технологій та розробці менш екологічнонебезпечного процесу. З цією метою запропоновано реалізувати у короткобарабанній печі принцип реакційного плавлення, що застосовують для переробки рудної сировини, яка багата свинцем. Для вторинної сировини, також багатой на свинець, немає необхідності проводити часткове випалювання, як це робиться під час реакційного плавлення первинної сировини.

Основна частина досліджень. З метою одержання одного із складових хімізму реакційного плавлення – сульфиду свинцю автори пропонують додати до шихти розраховану кількість вуглецю та переглянути існуючий температурний режим плавлення. У такому разі стає можливою взаємодія сульфату свинцю з вуглецем за реакцією:

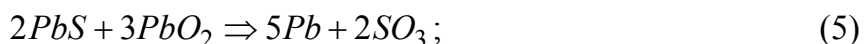
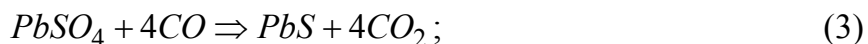


Залишок сульфату свинцю має вступити у взаємодію із сульфідом свинцю за реакцією:



Попередній термодинамічний аналіз, який проведено для содового плавлення у короткобарабанній обертовій печі, показав, що доцільніше не використовувати соду та залізний скрап під час переробки акумуляторного брухту в зазначеній печі. Це дає змогу максимально зменшити кількість шлако-штейнової фази, а з нею і втрату свинцю. Вловлювану сірку, що перейде до газової фази, можна використовувати для подальшого виробництва сірчаної кислоти або гіпсу. Автори пропонують назвати таке плавлення *напівреакційним*. Сутність проведення напівреакційного плавлення полягає у здійсненні двох основних реакцій (1) і (2).

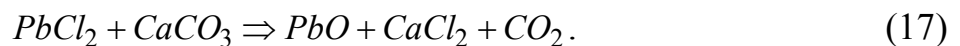
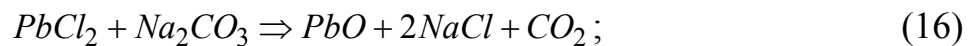
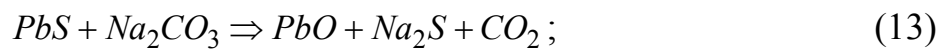
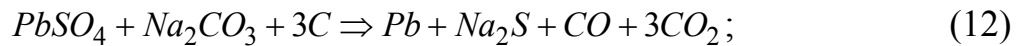
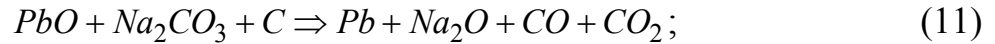
Для визначення технологічних режимів плавлення, що запропоновано, необхідно встановлення термодинамічної ймовірності протікання реакцій у короткобарабанній обертовій печі. Окрім вищенаведених основних реакцій, мають інтерес також реакції:



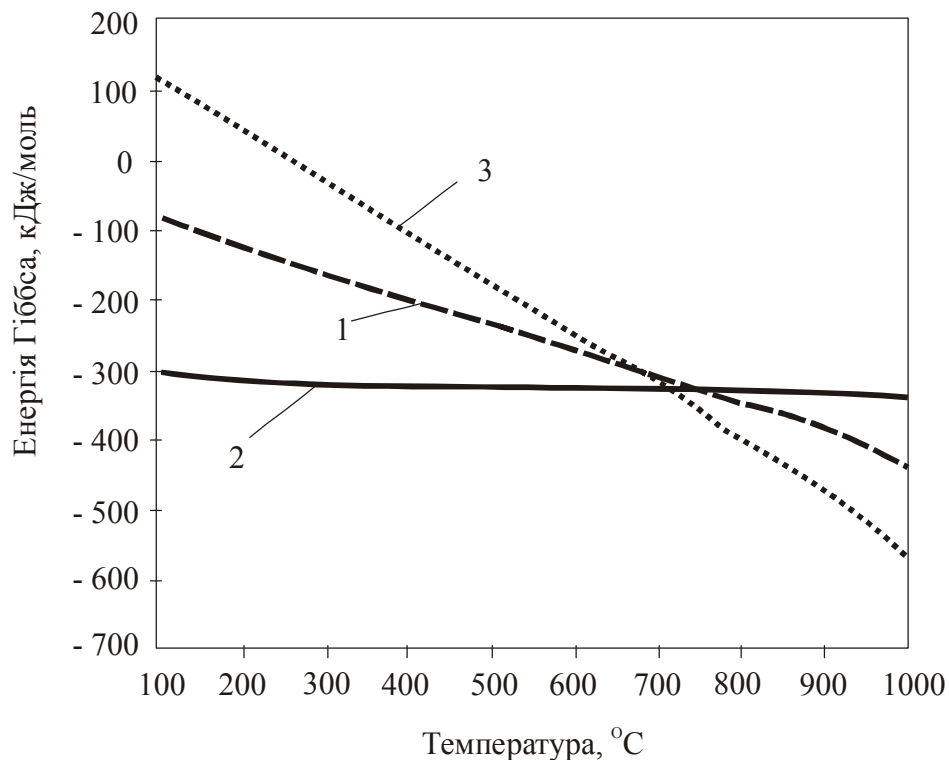


Термодинамічний аналіз для реакцій (1)-(10) виконували за стандартною методикою. Результати розрахунків змінювання енергії Гіббса подано у табл. 1.

У разі содово-відновлювального плавлення у короткобарабанній обертовій печі можливо здійснення наступних основних реакцій:



Результати розрахунків змінювання енергії Гіббса для реакцій (11)-(17) представлено у табл. 2; залежність змінювання енергії Гіббса від температури для реакцій (1), (3) та (4) напівреакційного плавлення подано на рис. 1.



1 - реакція (1); 2 - реакція (3); 3 - реакція (4)

Рисунок 1 – Змінювання енергії Гіббса залежно від температури для реакцій (1), (3) і (4)

Таблиця 1 – Результати розрахунку ΔG , кДж/моль, для реакцій (1)-(10)

T, К	Реакції									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
373	-97,242	274,073	-311,198	116,713	69,536	-4,410	152,295	-33,363	36,807	-70,170
473	-132,751	235,429	-311,136	45,633	27,634	-25,306	130,857	-53,233	17,980	-71,213
573	-167,838	196,862	-310,620	-25,055	-14,054	-46,144	109,577	-72,773	-0,691	-72,082
673	-202,415	158,441	-309,674	-95,155	-55,628	-66,939	88,444	-91,984	-19,177	-72,807
773	-236,404	120,239	-308,266	-164,542	-97,138	-87,699	67,452	-110,869	-37,469	-73,400
873	-269,739	82,322	-306,349	-233,129	-138,607	-108,429	46,601	-129,430	-55,562	-73,867
973	-302,365	44,747	-303,879	-300,851	-180,053	-129,131	25,890	-147,666	-73,455	-74,212
1073	-334,236	7,561	-300,812	-367,661	-221,483	-149,807	5,318	-165,580	-91,146	-74,434
1173	-365,314	-29,196	-297,110	-433,519	-262,905	-170,457	-15,113	-183,172	-108,637	-74,535
1273	-395,567	-65,489	-292,741	-498,393	-304,323	-191,083	-35,404	-200,443	-125,928	-74,515

Таблиця 2 – Результати розрахунку ΔG , кДж/мол, для реакцій (11)-(17)

T, К	Реакції						
	11	12	13	14	15	16	17
373	286,255	-14,525	45,910	355,832	-932,108	-2,222	-979,157
473	252,731	-84,487	30,284	335,325	-947,768	-17,327	-995,433
573	219,654	-154,396	14,132	315,790	-963,555	-32,118	-1011,418
673	187,160	-224,002	-2,410	297,191	-979,445	-46,497	-1027,111
773	155,344	-293,114	-19,241	279,505	-995,443	-60,385	-1042,526
873	124,276	-361,583	-36,281	262,721	-1011,560	-73,722	-1057,680
973	94,012	-429,291	-53,471	246,828	-1027,808	-86,458	-1072,588
1073	64,595	-496,144	-70,762	231,821	-1044,199	-98,554	-1087,266
1173	36,058	-562,063	-88,111	217,694	-1060,744	-109,978	-1101,724
1273	8,433	-626,981	-105,486	204,443	-1077,452	-120,702	-1115,975

Обговорення результатів досліджень. Аналізуючи табл. 1 і 2, можна зробити висновок, що содово-відновлювальне плавлення є недоцільним та нерентабельним порівняно із запропонованим напівреакційним плавленням. Використання соди переводить сірку у шлако-штейновий розплав та призводить до одержання сполук, які не реагують з іншими сполуками. Якщо не використовувати соду та залізний скрап, то цілком реальним стає проведення напівреакційного плавлення у печі.

Виходячи з результатів розрахунків, можна бачити, що деякі сполуки починають реагувати вже за температури 700...800 °С, а інші – вище за температури 900...1000 °С. Тому для реалізації напівреакційного плавлення доцільно буде проводити його у два періоди:

- за температури 700...800 °С;
- за температури 900...1000 °С.

В першому періоді з максимальною ймовірністю йтимуть процеси відновлювання сульфату свинцю вуглецем за реакціями (1), (3) і (4) із значенням ΔG від -367,661 до -300,812 кДж/моль, відновлення оксиду свинцю за реакціями (8)-(10), а також реакції взаємодії сульфідів свинцю з його оксидом (5) і (6).

Вище температури 700...800 °С більш ефективним є відновлювання сульфату свинцю вуглецем у твердій фазі за реакцією (4) ніж за реакціями (1) та (3). Проте у цьому періоді потрібною є незначна кількість вуглецю для відновлення 50 % сульфату свинцю (можна припустити, що за цих умов відновлення оксиду свинцю проходить менш інтенсивно: весь вуглець витрачається на реакції із сульфатом свинцю (4) та (8).

В другому періоді плавлення сульфат свинцю, що залишився, та присутній в шихті оксид свинцю, який не прореагував у першому періоді, взаємодіють із сульфідом свинцю за температури у печі близько 900...1000 °С згідно з реакціями (2) та (7) з ΔG від -65,489 до -15,113 кДж/моль.

Навіть за невисокої температури пріоритетно відбуваються реакції із присутністю сульфідів кальцію та натрію, які супроводжуються одержанням глету PbO . Проте його одержання є необов'язковим (близько 14...17 % знаходиться у батареях, що йдуть на переробку), тим паче глет є легким за температури вище ніж 750 °С. Більш того, реакції (11) і (12) потребують додаткових витрат відновника та сприяють утворенню шлако-штейнового розплаву, до якого переходить до 12 % свинцю.

Для того щоб перевести свинець із хлориду в оксид, деяку кількість десульфуризатора рекомендують додавати до розплаву в першому періоді (700...800 °С), але із замінюванням карбонату натрію [$\Delta G = -98,554$ для реакції (16)] на карбонат кальцію [$\Delta G = -1087,266$ для реакції (17)].

Висновок. Виконаними термодинамічними розрахунками встановлено, що напівреакційне плавлення із залученням до шихти незначної кількості карбонату кальцію є можливим за умови розподілу процесу на два температурні періоди.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бредихин В. Н. Свинец вторичный: монография / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНТУ, 2005. – 248 с.
2. Технология переработки аккумуляторного лома и других видов вторичного сырья с использованием бессодовой электроплавки [//www.gintsvetmet.ru/](http://www.gintsvetmet.ru/)

Стаття надійшла до редакції 25.06.2011 р.

Рецензент, проф. І.Ф. Червоний