Тема лекции 4: Процессы переработки техногенного свинецсодержащего сырья

Конспект лекции:

Классификация техногенного свинецсодержащего сырья. Лом и отходы свинца и его сплавов подразделены на 4 класса: А, Б, Г, АЛ (лом и отходы свинцовых аккумуляторов).

Класс А разделен на четыре группы:

1. Свинец чистый марок С0000, С000, С00, С0, С1, С2, С3; содержание Pb, %: в 1-м сорте не менее 97, во 2-м – не менее 90.

2. Свинец сурьмянистый марок ССу1, ССу2, ССу3, ССу8, ССу10, ССуМ, ССуМ1, ССуМ2, ССуМ3, ССуМт, ССуМО, ССуА, УС, ССу; типографские сплавы МШ1, МШ2, МШ3, МП1, МСМ1, МЛН1; содержание металла не менее, %: в 1-м сорте – 95, во 2-м – 93, в 3-м – 90.

3. Баббиты кальциевые марок БКА, БК2, БК2Ш; содержание металла, %: в 1-м сорте не менее 95, во 2-м – не менее 85.

4. Низкокачественные лом и отходы свинца и сплавов не отвечающие требованиям 1-3 групп; содержание металла, %: не менее 75.

Класс Б (стружка свинца и сплавов) разделен на две группы:

1. Стружка свинца и кальциевых баббитов (1-й сорт) и стружка свинцово-сурьмянистых баббитов (2-й сорт); содержание металла, %: не менее 97.

2. Стружка, не отвечающая требованиям группы 1; содержание металла, % - не менее 50.

Класс Г (прочие отходы свинца и сплавов) разделен на 2 сорта:

1. Шламы, съемы, изгарь; содержание металла, %: не менее 60.

2. Шламы, глет, паста, зола, тировые земли; содержание металла, %: не менее 10.

Класс АЛ имеет две группы.

1. Свинец аккумуляторный пяти сортов; содержание металла, % - не менее: в 1-м сорте – 90, во 2-м – 85, в 3-м и 4-м сортах – 75, в 5-м (аккумуляторный шлам) – 60.

2. Свинец аккумуляторный низкокачественный, не отвечающий требованиям группы 1; содержание металла, %: не менее 40. К 1-му сорту отнесены свинцовые аккумуляторы, ко 2-му – аккумуляторы с медными пластинами.

Состав лома и отходов. При производстве свинцовых сплавов используют качественное вторичное сырье – лом и отходы первых сортов групп 1 и 3 класса А и группы 1 класса Б. Для производства сурьмянистого свинца применяют самое разнообразное вторичное и техногенное сырье – аккумуляторный лом, металлические и окисленные отходы свинца и сплавов, отработанные химические соединения свинца.

Вещественный состав вторичного свинцового сырья также разнообразен. Если, например, тировые земли содержат металлический свинец, оксиды кремния, железа, алюминия, кальция, то шламы и пасты – оксиды, сульфаты, карбонаты и хлориды цветных металлов; особенно велико содержание последних в шламах газоочистных сооружений.

Шлаки содержат оксиды кремния, железа, алюминия, кальция; свинце присутствует в виде металла, ферритов и силикатов. Цветные металлы в штейнах находятся в форме сульфидов, свинец представлен галенитом – PbS. Изгарь – смесь порошка и кускового материала различной крупности – содержит глет PbO, галенит PbS, гидроцеруссит $Pb_3(CO_3)_2 \cdot (OH)_2$, металлический свинец.

Наиболее сложный вещественный состав имеет аккумуляторный лом, доля которого в общем объеме перерабатываемого вторичного свинцового сырья достигает 80 %. В таком ломе 60 % свинца, причем половина его находится в пластинах, контактах и перемычках в виде сурьмянистого свинца, содержащего 3,5-6 % Sb; другая половина сосредоточена в активной массе пластин. Масса положительных пластин содержит, %: 90 PbO_2, 7 PbO, 3 $PbSO_4$, отрицательных, %: 95 Pb, 3 PbO, 2 $PbSO_4$. Аналогичный вещественный состав имеет образующийся при эксплуатации аккумуляторов шлам, среднее содержание свинца в котором составляет 70,8 %. В аккумуляторном ломе содержится 20-25 % органических веществ – эбонита, полипропилена, полиэтилена, поливинилхлорида, пека, тканей, из которых изготовлены моноблоки, крышки, сепараторы, пробки и уплотнители аккумуляторных батарей. Засоренность отработанных батарей с электролитом - в среднем

50 %, без электролита: в эбонитовых моноблоках – 45 %, в термопластовых – 40 %.

В настоящее время перерабатывают как разделанный, так и неразделанный аккумуляторный лом. Морские аккумуляторы поступают, как правило, в виде отдельных секций, автомобильные – в основном в виде целых батарей. Большое количество аккумуляторного лома приходит в виде отдельных пластин и полублоков с осыпавшейся активной массой. Пластины и шламы чаще всего пропитаны серной кислотой.

В мировой практике получили применение в основном схемы разделки аккумуляторного лома с использованием операций дробления, классификации и последующего гравитационного разделения дробленых продуктов. Различаются эти схемы лишь методом гравитационного разделения, которое осуществляется в воздушной, водной и тяжелой суспензионных средах.

Основными пирометаллургическими способами переработки вторичного сырья на черновой свинец являются шахтная плавка и плавка в электрических печах. Реже применяют плавку в отражательных и барабанных печах.

Агломерация вторичных свинцовых материалов. Непременным условием успешного проведения шахтной плавки является предварительное окускование мелкого (-20 мм) материала. В металлургии свинца для этих целей обычно применяют способ спекания при высоких температурах. Осуществляется этот процесс на агломерационных машинах прямолинейного типа. Шихта спекания может состоять из смеси первичного и вторичного сырья (Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат, Шымкентский свинцовый завод), или только из вторичного сырья с добавкой оборотных материалов (завод «Укрцинк»).

Основную массу мелкой фракции составляет мелочь от разделки аккумуляторного лома, изгарь, шламы пылеочистных установок, свинцовые пасты, тировые земли, свинцовые кеки цинкового производства и т. д.

Шихту для спекания составляют, исходя из условий получения самоплавкого агломерата. Получение самоплавкого агломерата обеспечивается шихтой, в состав которой, как правило, входят смесь сульфидного и окисленного первичного и вторичного сырья, железный концентрат и известняк.

Характерной особенностью агломерации является высокий процент возврата. На практике он колеблется от 65 до 70 % от массы шихты. Содержание сульфидной серы в шихте не должно превышать 6,5-8,0 %. Более высокое ее содержание приводит к повышенному тепловыделению и преждевременному оплавлению компонентов шихты, что затрудняет последующее окисление сульфидов металлов. Недостаточно полное удаление серы из шихты, поступающей в плавку, приводит к потерям свинца с сульфидной фазой и снижению извлечения его в черновой свинец.

В процессе спекания удаление серы осуществляют нагреванием шихты в окислительной атмосфере до температуры 1000-1100 °С.

Окисление сульфидов протекает по реакциям

$$MeS + 2O_2 \leftrightarrow MeSO_4;$$

$$MeS + 1{,}5O_2 \leftrightarrow MeO + SO_2.$$

Сущность агломерирующего обжига мелочи вторичного свинцового сырья совместно с сульфидными материалами заключается в интенсивном просасывании воздуха через шихту и быстром окислении сульфидов. Сернистые газы, образующиеся при окислении, немедленно удаляют, что в значительной степени исключает образование сульфатов. Существующая практика агломерирующего обжига обеспечивает степень десульфуризации 75-85 %, остаточное содержание серы не превышает 1,5-2,0 %.

Особенностью окускования мелочи вторичных материалов без первичного сырья является несколько отличающийся от сульфидного свинцового концентрата ее химический и фазовый состав. В аккумуляторной мелочи и во вторичных свинцовых материалах свинец находится в виде оксидных и сульфатных соединений. Рентгеноструктурным и химическим анализами во вторичном сырье установлено более 20 химических соединений. Кроме свинца в нем присутствуют: ZnO, Sb_2O_5, $A1_2O_3$, SnO_2, CaO, $A1_2O_3$, FeO, органические и

другие соединения (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Химический состав вторичных свинцовых материалов, %

Вторичные материалы	Pb	Sb	Sn	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Cl	Прочие
Изгарь	65-92	0,5-10	0,1-1,0	2-4	2-10	5-16	2-6	0,5-1,0	0,25
Шламы газоочистных сооружений	50-60	0,5-1,2	0,5-2,5	2-4	1-2	3-6	2-4	12-16	5-12
Шлаки и штейны	13-35	0,5-2,5	0,2-0,6	4-12	3-6	10-15	3-5	1,0-2,0	1-6
Пасты	30-75	0,1-0,5	0,1-0,8	3-4	4-6	6-12	2-4	0,5-2,0	2-6
Тировые земли	1-10	0,1-0,5	-	13-18	1-3	14-18	6-8	-	-

В шихту для спекания только вторичных материалов входят, %: мелкая фракция свинецсодержащего сырья 30-35; пиритный огарок 7-12; гидроксид кальция 5-8; оборотный агломерат 30-40; гранулированный шлак 10-15; коксовая мелочь 2-2,5 %. Шихта проходит окомкование, что позволяет повысить ее газопроницаемость и уменьшить образование жидких фаз. Во избежание вытапливания свинца его содержание в шихте поддерживают в количестве 25-35 %.

При агломерации вторичных материалов спекание шихты идет, в основном, за счет тепла, выделяемого при горении топлива. Необходимое количество тепла для протекания процесса спекания вторичного свинцового сырья в 1,5 раза больше первичного за счет высокой влагоемкости шихты и наличия в ней хлоридов и органических примесей. При спекании хлориды переходят в газовую фазу на 20-50 %, примеси – на 35 %. Те и другие в последующем конденсируются в газоходном тракте. Содержание в агломерационных газах хлора достигает 25 %, органических примесей 20 %.

Шахтная плавка свинцового сырья. Шахтная плавка вторичного свинцового сырья является типичным восстановительным процессом. Ее задача состоит в том, чтобы свинец и сурьму сконцентрировать в металле, а все остальные компоненты перевести в шлак. Возможно получение некоторого количества штейна (когда серы в шихте больше 1-2 %).

Особенностью перерабатываемого вторичного сырья является присутствие в нем шихтовых компонентов двух разновидностей – с повышенной упругостью насыщенного пара при высоких температурах и с пониженной упругостью.

К первой группе относятся, прежде всего, соединения сурьмы и свинца. Вторая группа более обширна. Она включает соединения других цветных металлов (например, меди), соединения железа и пустую породу.

Наиболее легко переходят в газовую фазу соединения сурьмы. Для температуры 772 °С упругость пара $\rho_{Sb_2O_3}$ составляет 7,98 кПа. Повышенную летучесть имеет сульфид свинца.

К числу основных взаимодействий в шахте печи следует отнести процессы диссоциации высших оксидов и сульфатов, взаимодействия между твердыми и газовыми, твердыми и жидкими компонентами. Так, сульфаты свинца начинают заметно диссоциировать при температуре выше 707 °С, PbO_2 при 627 °С практически полностью разлагается с образованием PbO. Неразложившийся сульфат свинца взаимодействует с сульфидом по реакции

$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$$

Твердая шихта, находящаяся в шахте печи пронизывается восходящим газовым потоком, одним из компонентов которого является CO – продукт неполного сгорания кокса в фокусе печи. Оксиды цветных металлов, как было отмечено ранее, являются легко восстановимыми. Процессы восстановления протекают в основном в твердых фазах по схеме твердое – газ.

Оксид свинца начинает восстанавливаться при 177 °С по реакции

$$PbO + CO = Pb + CO_2.$$

Оксид сурьмы Sb_2O_3 восстанавливается по реакции

$$Sb_2O_3 + CO = 2Sb + CO_2$$

в интервале температур 400-700 °С.

Эти реакции являются желательными, так как цель плавки – получить

свинцовосурьмяный сплав.

По мере приближения шихты к фокусу печи (зоне наиболее высоких температур) развиваются реакции между твердыми и жидкими компонентами, а также взаимодействие в жидких фазах.

Роль восстановителя при плавке выполняет также металлическое железо. Оно поступает в печь с шихтовыми компонентами, а иногда вводится специально в виде флюсов. Оксид железа необходим для образования шлака, металлическое железо для взаимодействия по реакциям:

$$PbO + Fe = FeO + Pb;$$
$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Жидкие продукты плавки, шлак и металл концентрируются во внутреннем горне, где происходит их разделение по плотности. По мере охлаждения выплавленного свинца в котле на поверхности расплава образуется *спрудина*, состоящая из первичных кристаллов сурьмянистой и оловянистой меди, а также железистых металлических соединений и сульфидов, распределенных в свинце. Выход спрудины тем больше, чем полнее ведут восстановление шихты в печи и чем беднее по свинцу и сурьме шлаки. Образующуюся спрудину снимают, охлаждают и направляют на переработку, а сурьмянистый свинец удаляется из горна с нижней его части непрерывно (через сифон), шлак—периодически через летку, расположенную в верхней части горна. Это создает благоприятные условия для протекания процессов на границе металл – шлак и позволяет приблизить систему к равновесному состоянию.

Печи, применяемые для плавки вторичного свинецсодержащего сырья, конструктивно отличаются от печей восстановительной плавки свинцового агломерата, полученного из концентратов, только меньшими размерами. Это обусловлено переработкой богатых материалов. Используют в основном кессонированные печи прямоугольного сечения. В зарубежной практике применяют в отдельных случаях круглые и овальные шахтные печи.

В таблицах 4.2 и 4.3 приведен материальный баланс и распределение металлов по продуктам шахтной плавки.

Таблица 4.1 – Материальный баланс шахтной плавки вторичного свинцового сырья

Исходное сырье и продукты плавки	%	Содержание основных металлов, %			
		Pb	Sb	Sn	Cu
Загружено					
Агломерат	39,20	20,89	0,61	0,47	0,98
Аккумуляторный лом	44,20	71,50	2,42	0,13	0,20
Несортное сырье	4,20	68,0	2,92	0,44	0,01
Шликеры	4,86	62,21	3,99	2,10	7,38
Оборотный шлак	7,14	0,95	0,04	0,07	0,21
Получено					
Черновой свинец	46,18	93,47	3,51	0,45	1,25
Шлак	46,46	0,95	0,04	0,07	0,21
Штейн	4,96	15,13	0,14	0,33	5,10
Пыль	2,40	48,44	0,58	2,38	0,35

Таблица 4.2 – Распределение металлов по продуктам шахтной плавки, %

Продукт плавки	Pb	Sb	Sn	Cu
Черновой свинец	93,98	99,36	56,47	66,34
Шлак	0,96	1,25	8,84	11,20
Штейн	1,62	0,43	4,43	29,10
Пыль	2,53	0,85	15,21	0,95
Потери	0,63	0,21	3,06	0,25
Невязка	-0,28	+2,10	-11,99	+7,84

Переработка отходов в электрических печах. Переработка вторичного свинецсодержащего сырья в электропечах является прогрессивным процессом. Его очевидным преимуществом по сравнению с переработкой аккумуляторного лома и агломерированного вторичного сырья в шахтных печах является низкий расход кокса, который добавляют в шихту только в количестве, обеспечивающем протекание

восстановительных реакций в печи. При этом отпадает необходимость в использовании воздуха для сжигания кокса, в результате чего образуется небольшое количество газов и сокращается пылевынос и затраты на пылеулавливание. При электроплавке значительно сокращаются потери тепла как с отходящими газами, так и со шлаком, выход которого уменьшается в 2,5 раза.

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

Электроплавка на свинцовосурьмянистый сплав предъявляет повышенные требования к подготовке вторичного сырья, которые заключаются в тщательном проведении следующих операций: приемки, сортировки, разделки, подготовки к плавке. В холодный период года сырье обязательно сушат до остаточной влаги не более 4 %.

Шихта для плавки в электропечи состоит из 100 % (содержание свинца не менее 75 %) вторичного сырья; 4-6 % от массы вторсырья кальцинированной соды; 1,5-2,0 % известняка; 2-3 % железной стружки; 5-8 % металлургического кокса. Кокс дозируют из расчета получения постоянного его слоя на поверхности расплава толщиной 50-100 мм.

Состав шихты определяют необходимостью получения шлако-штейнового расплава следующего состава, %: 3-5 Pb; 23-30 $Fe_{общ}$; 1,2-3,0 Cu; 12-15 S; 17-20 Na; 7-9 SiO_2; 12-14 CaO; 7,3-16,0 – прочие.

При получении свинцовосурьмянистого сплава в электропечи совмещаются процесс плавки и взаимодействие сульфата и оксида свинца с содой (или содово-сульфатной смесью) и другими оксидными компонентами шихты и углеродистым восстановителем. Расплавление шихты в электропечи в восстановительной атмосфере сопровождается образованием жидких фаз; черновой свинец располагается в нижней части печи; штей-но-шлаковый расплав — более легкая фаза, он составляет верхнюю часть расплава.

Поскольку во вторичном сырье содержание компонентов пустой породы невысокое, шлак отдельной фазой не образуется, а входит в состав штейно-шлакового расплава.

Процесс плавки осуществляют в трехфазной трехэлектродной печи с диаметром электродов 0,3 м. Необходимую температуру в печи поддерживают как за счет тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока через шлаковый расплав, так и в результате излучения электрических дуг, образующихся между электродами и шихтой.

Выход продуктов плавки следующий, %: 73-76 чернового свинца, 12-16 шлако-штейна, 5-7 пыли, 0,3 щелочных плавов.

Особенности рафинирования чернового свинца и переработка продуктов рафинирования. Продуктами плавки аккумуляторного лома и других видов вторичного и техногенного свинецсодержащего сырья являются черновой свинец, спрудина, шлак и пыль.

Полному рафинированию подвергают свинец, получаемый в основном на предприятиях, перерабатывающих вторичные материалы совместно с первичным сульфидным сырьем. В этом случае применяют стандартную схему рафинирования. Черновой сурьмянистый свинец, получаемый при шахтной плавке и электроплавке вторичных материалов, подвергают рафинированию от меди, олова и мышьяка с целью получения товарной продукции – свинцовосурьмянистых сплавов.

Черновой сплав рафинируют от меди грубым и тонким обезмеживанием – путем ликвации и дальнейшим введением в расплав элементной серы – с получением в качестве побочных продуктов рафинирования сухих и жирных шликеров.

Обезмеживание чернового свинцовосурьмянистого сплава, полученного после электроплавки, проводят ликвацией при одновременном вмешивании в расплав древесных опилок или стружки, которые способствуют хорошему отделению сульфидных съемов от расплава. Сульфидные съемы (сухая спрудина) содержит сульфиды меди, свинца, сурьмы, мышьяка. Выход сухой спрудины – до 14,5 % от массы чернового сплава. Ее состав, %: до 85 Pb, до 4,9 Sb, до 9 S. Расход древесных опилок составляет 1,5-2,0 кг на 1 т рафинируемого

сплава. Высокое содержание в спрудине свинца и сурьмы обусловливает необходимость ее переработки в электрических печах по содовой схеме.

Целью щелочного рафинирования свинцовосурьмянистого сплава является окисление примесей кислородом воздуха при их взаимодействии с расплавленным едким натром с последующим образованием станнатов, арсенатов и антимонатов натрия. Расход каустической соды зависит от состава рафинируемого сплава, температурного режима и составляет 2-3 кг на 1 т товарного свинцовосурьмянистоuо сплава.

Окисление примесей и переход их в щелочной плав происходит в следующей последовательности: As-Sn-Sb-Pb. На практике перемешивание осуществляют механической мешалкой; продолжительность вмешивания каустической соды 2,0-2,5ч.

Полное удаление сурьмы при рафинировании сплава нежелательно, поэтому щелочь вводят в количестве, необходимом для удаления олова и мышьяка. Процесс постоянно контролируют на остаточное содержание олова и мышьяка.

Выход щелочных плавов составляет 0,25 % от массы рафинируемого сплава. Щелочные плавы, содержащие 41- 46 % Pb и 3,5-9,2 % Sb, направляют в электропечь на переработку.

В случае получения после щелочного рафинирования сплава с низким содержанием сурьмы (менее 2 %) в рафинированный свинец при температуре 450-480 °С вмешивают расчетное количество металлической сурьмы.

Готовый сплав марки ССуАА разливают на горизонтальной ленточной машине в чугунные изложницы. Производительность разливочной машины 7,5 т/ч, масса отливки 35-40 кг.

Переработка медных шликеров. Получение товарной продукции сопровождается большим выходом оборотных материалов, которые, в основном, перерабатывают по той же технологической схеме, что и исходное вторичное сырье. Замкнутость схемы не всегда экономически целесообразна и зачастую приводит к ухудшению технико-экономических показателей основного процесса. С точки зрения комплексности использования сырья в отдельных случаях более правильно выводить полупродукты на отдельную переработку.

Примером такого подхода может служить отдельная электротермическая переработка медных шликеров с низким содержанием меди (0,2-3,5 %) и высоким содержанием сурьмы и олова.

Переработка медных шликеров включает основные операции: подготовку шихты и электроплавку. На стадии подготовки шликеры измельчают, а мелкую фракцию частично гранулируют в барабане-грохоте. Получают массу крупностью 20-200 мм, которая содержит %: 61,5-66 Pb, 5,2-8,5 Cu; 1,0-l,2 Zn; 1,0-3,9 Sb; 2,8-4 Sn, 4,5-6,0 S.

Для плавки шихты применяют трехэлектродную электропечь прямоугольного сечения. При электроплавке шликеров получают следующие продукты: черновой свинец, штейно-шлаковый расплав, пыль. Черновой свинец и штейно-шлаковый расплав после отстаивания (20-40 мин) выпускают через шпуровые отверстия в продольной части печи. Штейно-шлаковый расплав направляют на переработку в медное производство, черновой свинец рафинируют с получением сурьмянистого свинца. Пыль является оборотным продуктом и возвращается на подготовку шихты.

Контрольные вопросы:

1. На какие классы делятся лом и отходы свинца и его сплавов?

2. Дайте краткую характеристику аккумуляторного лома.

3 . Для чего необходима агломерация вторичных свинцовых материалов?

4. Особенности шахтной восстановительной плавки вторичного свинцового сырья.

5. Преимущества переработки отходов в электрических печах.