

**Рециклинг отходов, образующихся
при производстве свинца из аккумуляторного лома**

Ровин С.Л., Григорьев С.В.
Белорусский национальный технический университет

Аннотация:

Статья посвящена вопросам образования и переработки отходов пирометаллургического производства свинца из аккумуляторного лома. В статье представлены результаты исследования структуры и состава характерных свинцесодержащих отходов производства – аспирационных пылей, шлака, съемов. На основании результатов исследования предлагается оптимизировать способы и технологические режимы переработки указанных отходов.

Текст доклада:

Мировое производство и потребление свинца и его сплавов сегодня составляет около 10,5 млн. тонн в год. По объему производства свинец занимает 4-ое место среди цветных металлов, уступая только алюминиевым, медным и цинковым сплавам. При этом более 60% свинцовых сплавов производится из вторичного сырья, в первую очередь из отработавших свинцово-кислотных аккумуляторов [1]. В Беларуси по объемам производства свинец занимает второе место среди цветных сплавов, уступая только алюминиевым сплавам, и на 95% производится из аккумуляторного лома [2].

Среднестатистический автомобильный аккумулятор содержит: 10-15% электролита, до 10-15% органических материалов (корпус и сепараторы из полипропилена, эбонита, полиэтилена и т.п.) и около 70-75% свинцесодержащего лома и отходов, в том числе, около 20% – металлическая фракция (решетки, полюса, переключки и т.д.) и не менее 50% оксидно-сульфатная паста – шлам. Разделанный аккумуляторный лом, освобожденный от электролита и органики, представляет собой основное исходное сырье для производства вторичного свинца. При этом металлическая фракция (свинцово-сурьмянистый сплав) содержит около 85-90% свинца и до 5-7% сурьмы, а паста состоит из оксидов (25-30%), сульфатов (50-60%) и сульфидов (7-10%) свинца, влажность пасты – 8-10%. Общее содержание свинца в пасте составляет примерно 60% [3].

Использование аккумуляторного лома для производства свинца не только на порядок снижает затраты на его получение, по сравнению с использованием рудного сырья, но и позволяет решить важную природо-

охранную задачу – утилизации и обезвреживания содержащих свинец отходов, которые относятся к токсичным веществам 1-го класса опасности. В европейских странах, в США, Японии, Южной Корее и других экономически развитых странах сбор и переработка аккумуляторного лома доведены до 96-99% от их образования. В настоящее время аналогичный уровень достигнут и в Беларуси.

Однако помимо переработки отходов, связанных с эксплуатацией или обработкой изделий, большое экономическое и экологическое значение имеет рециклинг отходов, образующихся при производстве свинца. Задача глубокой переработки отходов производства – возвращения в материальный оборот содержащихся в них ценных компонентов, и минимизации экологической опасности при выбросах в атмосферу и захоронении является важнейшим требованием Закона Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» [4].

Традиционный процесс производства свинца из лома аккумуляторных батарей (АКБ), включает в себя следующие технологические операции [2]:

- разделка отработанных АКБ;
- сортировка, складирование, взвешивание (дозирование) исходных шихтовых материалов;
- восстановительная плавка свинецсодержащих отходов в роторных наклоняющихся печах (РНП) с получением чернового свинца;
- слив и выдержка (отстаивание) чернового свинца в обогреваемых изложницах (проливных ковшах) на стенде;
- отделение шлака и передача жидкого свинца в рафинировочные котлы;
- рафинирование и легирование чернового свинца в рафинировочных котлах с получением свинца С1, С2 и марочных свинцовых сплавов;
- разливка свинца и марочных сплавов в изложницы на разливочном конвейере и получение слитков (чушки);
- контроль качества, маркировка, упаковка, складирование.

В процессе плавки чернового свинца, при последующем его рафинировании и получении мягкого свинца или свинцовых сплавов образуется большое количество свинецсодержащих отходов (побочных продуктов), в том числе: аспирационная пыль и шлак восстановительной плавки чернового свинца в роторных печах; аспирационная пыль, а также желтые и черные съемы в процессе рафинирования и легирования свинца.

Для определения наиболее рационального способа переработки и утилизации перечисленных продуктов были проведены исследования их элементного и фазового составов. Исследования элементного состава проводились с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA-350 (Таблица 1), фазовый состав анализировался с помощью рентгеновского ди-

фрактометра Дрон-3. Как показал анализ все эти материалы в том или ином количестве содержат остаточный свинец и/или его соединения, и, соответственно, с целью более глубокого извлечения свинца и получения дополнительной

прибыли, а также снижения токсичности, должны подвергаться повторной обработке.

Таблица 1 - Составы побочных продуктов, образующихся при производстве свинца

Наименование продукта	Элементный состав, %											
	C	O	Na	Si	S	Cl	Fe	Cu	Ca	Sn	Sb	Pb
Асп. пыль РНП	7.14	10.21	1.71	0.68	8.37	0.48	0.68	-	-	-	-	70.52
Шлак РНП	9.10	25.61	17.3	2.56	5.3	0.12	32.3	-	1.62	0.45	0.32	5.32
Аспир. пыль раф. котлов	0.73	11.98	1.90	0.33	5.12	-	1.89	-	-	6.76	4.53	62.26
Черные съемы	-	15.38	-	0.76	9.65	-	2.06	0.36	-	7.81	2.78	60.20
Желтые съемы	0.19	11.49	4.69	-	1.67	0.51	-	-	0.56	0.55	8.17	71.93

Основными компонентами аспирационной пыли роторных печей и пыли рафкотлов являются оксид (PbO) и сульфид (PbS) свинца. Общее содержание свинца в пыли, аспирируемой от ротационной печи в процессе восстановительной плавки, составляет около 70 %. Помимо соединений свинца в этой пыли содержится сажистый углерод (до 7%) и значительное количество оксидов, карбидов, карбонатов, сульфидов и хлоридов, а также более сложных соединений натрия и железа, таких как фаялит ($2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$) или феррит натрия (NaFeO_2). Общее содержание свинца в пыли, аспирируемой от рафкотлов в процессе рафинирования, составляет, в среднем, ~ 62 %. Помимо соединений свинца в пыли содержатся: оксиды, карбиды, карбонаты и сульфиды олова, сурьмы, натрия и железа, а также более сложные соединения, в том числе интерметаллиды натрия, свинца, олова, сурьмы.

Основными компонентами в составе черных съемов являются PbO и PbS, общее содержание свинца в соединениях составляет около 60 %. Помимо соединений свинца в съемах содержатся: оксиды, сульфиды олова, сурьмы, железа, меди, кремния, силикаты и другие соединения. Количество включений металлического свинца в съемах составляет до 10-15%.

Основными компонентами в составе желтых съемов также являются оксид и сульфид свинца, общее содержание свинца в желтых съемах составляет 70-72%, из этого количества до 10% – Pb металлический. Кроме того в них содержатся оксиды, хлориды, сульфиды, сульфаты и другие соединения олова, сурьмы, натрия и кальция.

Суммарное количество пыли, аспирируемой от роторных печей и рафкотлов, составляет около 2,2-2,5%, количество желтых и черных съемов, образующихся в процессе рафинирования, – до 10-20 % от массы получаемого свинца и сплавов.

По общему содержанию свинца перечисленные материалы практически не уступают аккумуляторной пасте, и учитывая их фазовый и дисперсный состав (размеры частиц пыли – 0,1-30 мкм, черных и желтых съемов – от 1мкм до 2мм) для их переработки вполне может быть использована технология, аналогичная применяемой при переработке пасты, т.е. восстановительная плавка в роторных печах. При этом, однако, целесообразно дифференцированно подходить к составу и количеству применяемых флюсов и выбору режимов плавки. Так, например, значительное содержание натрия при относительно небольших количествах серы в желтых съемах и аспирационной пыли рафкотлов позволяют в двое снизить удельный расход кальцинированной соды и на 15-20% сократить время восстановления указанных материалов по сравнению с аккумуляторной пастой.

Самым бедным по содержанию свинца из перечисленных отходов, но самым крупнотоннажным (до 30-40% от массы выплавляемого чернового свинца) является шлак роторных печей. Усредненный фазовый состав шлака включает в себя (масс. %): 15,3 – FeO, 17,0 – Fe₂O₃, 5,4 – FeS, 5,2 – NaFeO₂, 1,1 – Fe(SH)₂, 14,7 – Na₂O, 8,8 – NaFeS₂, 5,2 – Na₂SO₄, 2,3 – FeSiO₃, 9,1 – C, 4,8 – SiO₂, 2,3 – CaO, оксиды и другие соединения олова, сурьмы, мышьяка, суммарно – около 1,5%. Общее содержание свинца в шлаке колеблется от 4 до 7,5%, но более половины этого количества составляют металлические включения с размерами от 1 до 100 мм. При таком содержании свинца повторная пирометаллургическая обработка материала экономически нецелесообразна. Учитывая, что шлак роторных печей является хрупким материалом и легко гидратируется, наиболее рациональным способом его переработки является: дробление, первичная сепарация металлических включений размером более 15-20 мм путем отсева (грохочения), увлажнение и повторное просеивание через плоскодековое или барабанное сито с ячей 1-2 мм. Увлажнение шлака приводит к его активной гидратации и разрушению агломератов и крупных частиц – образованию золы, при этом происходит частичная фазовая перестройка, изменение кислотности (снижение щелочности) и цвета материала с серо-черного до красно-коричневого. Последующее просеивание золы позволяет дополнительно извлечь около 1-1,5% свинца и практически исключить остатки металлического свинца в материале. Описанный способ обработки шлака позволяет сократить остаточное содержание свинца до 2-2,5% и, что не менее важно, снизить токсичность и экотоксичность (уровня опасного воздей-

ствия на животных и растения, соответственно) шлака до 4-го и 3-го класса.

Литература

1. Электронный ресурс: <http://www.cmmarket.ru/> мировые товарные рынки.
2. Ровин, С.Л. Решение проблемы утилизации аккумуляторного лома и производства свинца в Беларуси / С.Л. Ровин, С.С. Охремчук // *Литье и металлургия*. – 2013. – № 3., Спецвыпуск. – С.87–89.
3. Тарасов, А.В. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев, В.С. Сорокина. – М.: Гинцветмет, 2003. – 224 с.
4. Закон Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» от 26.11.1992г. № 1982-ХП