

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ОКСИДНО-СУЛЬФАТНОЙ ФРАКЦИИ ЛОМА СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Проведен анализ имеющихся в литературе сведений о взаимодействии оксида свинца (II) с углеродсодержащими материалами. Показана перспективность применения методов механической активации для интенсификации процесса низкотемпературного восстановления свинца из оксидно-карбонатного кека лома свинцовых аккумуляторов.

Аккумулятор, свинец, лом, оксид свинца (II), механическая активация.

The paper presents the analysis of interaction of lead oxid with carbonic materials. The article considers the prospects of applying the mechanical activation methods for intensification of the process of low-temperature recovery of lead from the oxide-carbonate cake of lead battery scrap.

Battery, lead, scrap, lead oxid (II), mechanical activating.

Известно, что свинец производят как из рудного, так и из вторичного сырья. В месторождениях РФ он содержится в комплексных полиметаллических рудах, заключающих, помимо свинца, ряд других полезных компонентов: цинк, медь, серебро, золото и др. Процесс извлечения Pb из рудного сырья является технологически трудоемким, дорогостоящим и экологически небезопасным, поэтому в промышленных развитых странах созданы подотрасли по утилизации (иначе переработке) свинецсодержащих отходов, основную массу которых составляет лом свинцово-кислотных аккумуляторов.

Переработка свинецсодержащих отходов с получением вторичного свинца диктуется не только экологическими соображениями, но и экономической эффективностью использования этого сырья. Так, по данным специалистов ЗАО КПВР «Сплав» (г. Рязань), энергозатраты при переработке аккумуляторных батарей с извлечением свинца в 3,5 – 4 раза меньше, чем при металлургическом переделе концентратов, полученных из природных свинцовых руд [17].

Современные технологические схемы по извлечению свинца из аккумуляторного лома предусматривают предварительную разделку батарей на органическую, сульфатно-оксидную и металлическую фракции. Центральным вопросом при таком способе переработки становится выделение свинца из оксидно-сульфатной фракции, в которую переходят активные массы положительных и отрицательных пластин [9]. При извлечении свинца из данной фракции проводят две последовательные технологические операции:

1. Стадия удаления серы гидрохимическим способом – стадия десульфатации, т.е. процесс перевода сульфата свинца в его карбонат, гидроксид или гидроксокарбонат, с целью перевода сульфат-ионов в водную фазу. Этот процесс необходим для того, чтобы избежать выделения вредных сернистых газов на стадии металлургического восстановления активной массы углеродом. Кроме того, наличие в шихте со-

единений $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$ или $(PbOH)_2CO_3$ вместо $PbSO_4$ позволяет существенно снизить температуру металлургического передела [10].

2. Стадия низкотемпературного (до 720 °С) восстановления оксидно-карбонатного кека (продукта первой стадии) углеродистыми восстановителями в твердой фазе с получением металлического свинца.

На реакционную способность твердых веществ, кроме температуры и состава окружающей среды, существенное влияние оказывает приложенная извне механическая нагрузка. В последнее время твердофазные реакции, инициированные механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований [3]. Это связано с перспективами использования таких реакций в области создания новых, так называемых сухих, технологических процессов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с существующими технологиями.

Известно, что вещества в тонкодисперсном состоянии характеризуются не совсем обычными свойствами – они становятся более химически активными, бурно, иногда с взрывом, реагируют с другими веществами, плавятся при более низких температурах, лучше спекаются, дают более прочные спеки и т.д. [1]. Точно так же известно, что вещества изменяют свой состав или строение под действием механических сил. Таким образом, чисто физические процессы трения или измельчения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций или изменения реакционной способности твердых веществ.

Применительно к переработке аккумуляторного лома предварительная механическая активация оксидно-карбонатного кека может значительно повлиять на эффективность процесса выплавки свинца на стадии пирометаллургического передела, а именно: снизить температуру процесса и сократить время взаимодействия компонентов шихты.

При нагревании оксидно-карбонатного кека, основными компонентами которого являются $PbCO_3$,

PbO и $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, церрусит и гидроцеррусит разлагаются [4]. Таким образом, основной фазой кека становится оксид свинца (II). Для оксида PbO известно существование двух полиморфных модификаций: низкотемпературной тетрагональной красной α -PbO (минерал глет) и высокотемпературной орторомбической желтой β -PbO (минерал массивот). Полиморфный переход $\beta \rightarrow \alpha$ протекает медленнее, чем $\alpha \rightarrow \beta$, поэтому β -PbO может существовать при комнатной температуре в метастабильном состоянии, однако при растирании переходит в α -PbO. Температура перехода одной модификации в другую существенно зависит от фактического состава PbO, так как данное соединение обладает определенной областью гомогенности [18]. Установлено, что α -PbO может содержать избыток кислорода по сравнению со стехиометрической формулой, а β -PbO может содержать избыток не только кислорода, но и свинца.

В работе [12] сделан подробный анализ имеющихся в литературе сведений о фазовом переходе $\alpha \leftrightarrow \beta$ для оксида свинца (II). Автор приходит к выводу, что в справочной литературе нет единого мнения о температуре, при которой происходит перестройка кристаллической структуры PbO. Так авторы справочников [6], [16] указывают температуру превращения «глет $\rightarrow$ массивот» в области 488 – 489 °С, а в более позднем справочном издании [19] для данного перехода приведен температурный интервал 550 – 590 °С.

По мнению автора работы [12], одним из наиболее тщательно выполненных экспериментальных исследований, которое было специально посвящено определению температуры полиморфного превращения оксида свинца (II), является работа, проведенная в 1946 г. Памфиловым и Пономаревой. В результате исследования было установлено, что перестройка кристаллической структуры α -PbO $\rightarrow$ β -PbO происходит при температуре 488,5 °С. При температуре ниже 488,5 °С массивот достаточно стабилен, и превращение его в глет идет достаточно медленно, при этом механическое воздействие (растирание) несколько ускоряет трансформацию $\beta \rightarrow \alpha$.

Известно, что оксид свинца (II) относится к группе легковосстановимых оксидов. Восстановление его твердым углеродом изучалось неоднократно, однако приводимые в литературе данные о температурах начала процесса и механизме протекания противоречивы. Одним из наиболее ранних исследований взаимодействия в системе «PbO – C» является работа Роде [15], в которой указывается, что восстановление оксида свинца (II) углеродом при температуре 500 °С в течение 30 мин. незаметно, при 530 °С в течение 15 мин. незначительное, при 600 °С в течение 30 мин. протекает достаточно интенсивно. Аналогичные исследования, проведенные позднее Цефтом [20], привели к другим результатам, согласно которым температура начала процесса восстановления оксида свинца (II) углеродом составляет 500 °С, а превращение PbO в Pb идет через промежуточную стадию образования Pb_2O . В работах разных авторов [5], [7],

[13], [14], выполненных до 1972 г. температуры начала взаимодействия оксида свинца (II) с углеродом указывается в интервале от 300 до 500 °С.

В монографии [2] отмечается, что восстановление PbO до металла может происходить при температуре ниже 327 °С, т.е. с получением свинца в твердом состоянии даже при ничтожно малой концентрации CO в газовой фазе.

В проведенном нами исследовании [11], выполненном дериватографическим методом, было изучено протекание реакции взаимодействия β -PbO с порошкообразным древесным углем. Начало взаимодействия в системе фиксировали при температурах 530 – 540 °С, однако интенсивное протекание реакции происходило в интервале 680 – 720 °С.

Согласно анализу автора работы [12] в работах Чижикова Д.М. и Цветкова Ю.В. впервые принималось во внимание, что кристаллические модификации оксида свинца (II) достаточно сильно различаются по своей реакционной способности. Авторами специально рассмотрен вопрос о влиянии кристаллической модификации на кинетику восстановления PbO. Восстановлению подвергали образцы трех оксидов свинца (II):

- 1) орторомбической модификации (желтый PbO);
- 2) тетрагональной модификации (красный PbO);
- 3) образец с деформированной кристаллической решеткой (линии дифрактограммы размыты и несколько сдвинуты по сравнению с тетрагональной решеткой).

Наибольшей реакционной способностью обладал PbO с деформированной кристаллической решеткой, а наиболее трудно восстановимой являлась орторомбическая модификация.

Автор монографии [12] также отмечает серию работ, выполненных болгарским ученым М.С. Курчатовым с соавторами, в которых делается заключение, что на процесс восстановления PbO влияет вид используемого углерода и продолжительность совместного растирания перед опытом конденсированных фаз монооксида свинца и углеродного материала.

В работе [8] авторами изучено влияние механической активации на кинетику процесса окислительно-го обжига соединений свинца, выделенных из свинцовых отходов. В работе экспериментально доказано, что предварительная механическая активация исходного материала способствовала значительному повышению извлечения металлического свинца из отходов (извлечение Pb из не активированных отходов составило в среднем 94 %, а из механически активированных отходов – 98,5 %).

Таким образом, анализ имеющихся в литературе сведений позволяет сделать вывод о том, что применение механической активации для повышения эффективности процесса извлечения свинца из оксидно-карбонатного кека лома свинцовых аккумуляторов является весьма перспективным, поскольку измельчение материалов способствует увеличению соприкасающихся поверхностей реагентов и повышению их поверхностной энергии, а также способствует структурным, фазовым и другим видам измене-

ний компонентов. Все эти факторы применительно к системе «PbO – C» позволят снизить температуру пирометаллургического передела, уменьшить время взаимодействия веществ, повысить степень извлечения свинца в конечный продукт, т.е. сделают процесс переработки аккумуляторного лома более эффективным.

Литература

1. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск, 1986.
2. Аветисян, Х.К. Основы металлургии / Х.К. Аветисян. – М., 1947.
3. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203 – 216.
4. Бочагина, Е.В. Термодинамический анализ и физико-химические исследования перспективных систем и процессов при переработке вторичного свинцового сырья и рафинировании свинца: автореф. канд. дис. ... канд. техн. наук / Е.В. Бочагина. – СПб., 2005.
5. Диев, Н.П. Металлургия свинца и цинка / Н.П. Диев, И.Н. Гофман. – М., 1961.
6. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М., 1982.
7. Лоскутов, Ф.М. Металлургия свинца / Ф.М. Лоскутов. – М., 1965.
8. Мартиросян, М.В. Влияние механической активации на кинетику процесса окислительного обжига соединений свинца, выделенных из свинцовых отходов / М.В. Мартиросян, Р.Б. Джорухонян // Вестник государственного инженерного университета Армении. – 2012. – Вып. 15. – № 1. – С. 22 – 28.
9. Морачевский А.Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов / А.Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – № 9. – С. 1467 – 1475.
10. Морачевский, А.Г. Восстановительные процессы при переработке активных масс лома свинцовых аккумуляторов / [А.Г. Морачевский и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 2. – С. 242 – 250.
11. Морачевский, А.Г. Восстановление оксидов свинца (II) и (IV) углеродом в твердой фазе / А.Г. Морачевский, О.А. Калько, З.И. Вайсгант // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – № 11. – С. 1899 – 1903.
12. Морачевский, А.Г. Физико-химия рециклинга свинца / А.Г. Морачевский. – СПб., 2009.
13. Мостович, В.Я. Металлургия свинца / В.Я. Мостович, С.М. Анисимов. – М., 1940.
14. Польшанский, И.Р. Электротермия в металлургии свинца / И.Р. Польшанский, Р.С. Демченко. – Алма-Ата, 1971.
15. Роде, Е.Я. Термографическое исследование системы Pb-O / Е.Я. Роде // Журнал русского физико-химического общества. – 1930. – Т. 62. – С. 1419 – 1434.
16. Уикс, К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М., 1965.
17. Уральский рынок металлов. – № 9. Новые технологии в переработке вторичного свинца. – URL: <http://www.urn.ru>
18. Хариш Я.Л. Термодинамические свойства избыточных Pb и O в PbO / Я.Л. Хариш, П.В. Ковтуненко, С.И. Синьковский // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18. – № 1. – С. 86 – 90.
19. Химическая энциклопедия: в 5 т. / [Н.С. Зефирова и др.]. – М., 1995. – Т. 4.
20. Цефт, А.П. Изучение скоростей восстановления окислов цветных металлов / А.П. Цефт // Труды Урал. индустр. ин-та (Свердловск). – 1944. – Вып. 18. – С. 45 – 56.