

УДК 669.432/436

DOI: 10.15587/2313-8416.2016. 85430

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДУ ВИЛУЧЕННЯ СВИНЦЮ З АКУМУЛЯТОРНОГО ЛОМУ

© В. Ю. Кушнеров, І. Ф. Червоний

RESEARCH OF LEAD EXTRACT METHOD FROM ACCUMULATOR SCRAP

© V. Kushnerov, I. Chervonyi

Виконано аналіз виробництва та споживання свинцю з первинної і вторинної сировини. Встановлено, що приблизно 56 % загального світового об'єму виробництва свинцю складається з переробки свинець вмісної вторинної сировини – лому та відходів свинцю та акумуляторного лому. З термодинамічного аналізу встановлено, що при переробці сульфатної складової вторинної сировини перевагою володіє гідрокарбонат калію

Ключові слова: виробництво свинцю, вторинна сировина, свинець, лом свинцю, оксидно-сульфатна фракція, термодинамічний аналіз

The analysis of production and consumption of lead from primary and secondary raw material is executed. It is determined that approximately 56 % general world lead production consists of lead-content secondary raw material processing – scrap and wastes of lead and accumulator scrap. Using thermodynamic analysis, it is determined that potassium bicarbonate has an advantage at processing of sulfate constituent of secondary raw material

Keywords: lead production, secondary raw material, lead, lead scrap, oxide-sulfate fraction, thermodynamic analysis

1. Вступ

Свинець широко використовується з початку ери автомобілебудування. Ще більше промисловість стала потребувати свинцю з освоєнням ядерної енергії: він використовувався для виготовлення контейнерів, екранів і боксів (властивість поглинати рентгенівське і радіоактивне випромінювання). Свинець використовується в основному для виробництва автомобільних батарей і акумуляторів (рис. 1) [1].

У зв'язку зі зниженням запасів рудної сировини і погіршенням його якості потреба у свинці усе більш задовольняється за рахунок використання вторинної сировини.

Світове виробництво свинцю з вторинної сировини складає приблизно 50–55 % від загального обсягу виробництва рафінованого свинцю (рис. 2) [2–5].

Для забезпечення безвідходної виробництва, згідно з проведеними дослідженнями, рекомендовано у якості супутнього продукту отримання гіпсу (CaSO_4), що практично не містить домішок свинцю і що має високі споживчі властивості.

Таким чином можна зробити висновок, що переробка акумуляторного лому у якості вторинної сировини дозволяє повністю забезпечити ринок споживача без збільшення видобутку первинної руди. Цим обґрунтовується актуальність проведення даних досліджень.

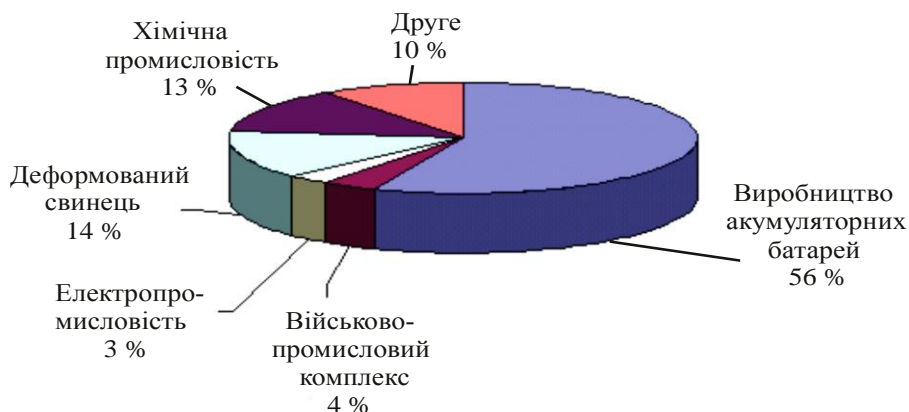


Рис. 1. Використання свинцю по галузях промисловості в Європі [1]

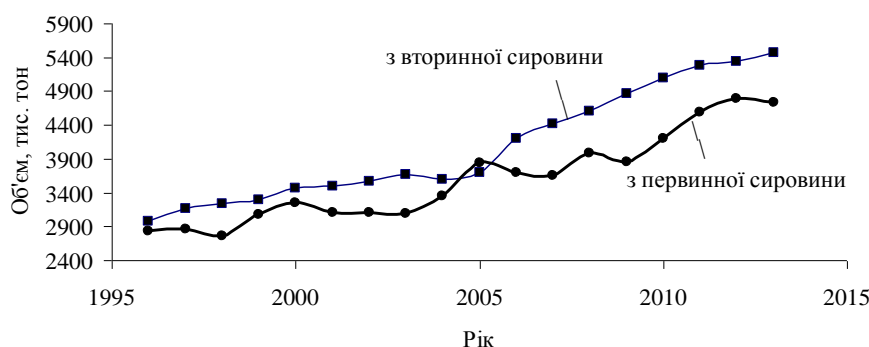


Рис. 2. Динаміка світового виробництва рафінованого свинцю з первинних руд і з вторинної сировини

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Свинцевий акумулятор – найбільш розповсюджене нині вторинне хімічне джерело струму. Лом свинцевих акумуляторів в середньому складає 75–80 % вторинної свинець вмісної сировини. Термін служби акумуляторних батарей залежно від призначення і умов експлуатації в середньому складає 3–5 років.

Початковий лом після дроблення розділяється на дві свинець вмісні фракції: металізовану і оксидно-сульфатну.

Відомі методи переробки сульфатних складових акумуляторної лому включають комплексні технологічні заходи. Так в роботі [6] розглядається лужна обробка сульфатною складовою шляхом обробки розчином лугу натрію, а отриманий розчин піддається електролізу. На думку авторів, такий метод має простоту і знижує екологічне навантаження. Авторами досліджень [7] показано, що сульфатні з'єднання, що отримуються при переробці акумуляторної лому, досить успішно обробляються цементацією залізною стружкою. Цей метод забезпечує успішну переробку сульфатних з'єднань, що утворюються. У розвиток способів переробки акумуляторної лому авторами [8] пропонується разом з відновником в шихту додавати у встановленій кількості кварц, що забезпечує зв'язування продуктів реакції в скловидні утворення, які стійкі в часі і забезпечують безпеку довкілля. Різноманітність методів і способів переробки лому акумуляторів висуває завдання розробки методів технологічної уніфікації процесу з одночасним забезпеченням екологічної безпеки.

3. Мета та задачі дослідження

Метою проведених досліджень був теоретичний аналіз використання карбонатних з'єднань натрію для переробки сульфатних утворень та подальшої їх утилізації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі:

1. Провести термодинамічний аналіз взаємодії карбонату та гідрокарбонату натрію і калію з сульфатними з'єднаннями свинцю.

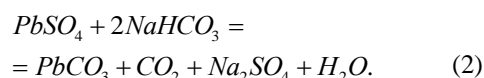
2. Провести термодинамічний аналіз відновлення оксидних з'єднань свинцю вуглецем або вуглецевмісними відновниками.

4. Проведення та результати досліджень

Найбільш поширеним реагентом для обробки сульфатних з'єднань свинцю – десульфатації, є карбонат натрію (кальцинована сода) Na_2CO_3 . Відповідно до літературних даних [3, 9, 10], десульфатація карбонатом натрію проводиться при температурі $\sim 50^\circ\text{C}$ і при інтенсивному перемішуванні механічною мішалкою. Кількість карбонату натрію приймається відповідно до стехіометрії реакції



Для перевірки ефективності процесу десульфатації був проведений термодинамічний аналіз взаємодії реагенту гідрокарбонату натрію (NaHCO_3) з PbSO_4 . Реакція з NaHCO_3 виглядає таким чином

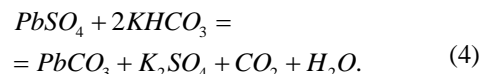


При проходженні такої реакції відбувається виділення CO_2 .

Наступним етапом фізико-хімічного аналізу був термодинамічний аналіз десульфатації з використанням карбонату калію – K_2CO_3 і гідрокарбонату калію – KHCO_3 .



По аналогії з карбонатом натрію був виконаний аналіз реакції десульфатації з використанням гідрокарбонату калію – KHCO_3 .



Для загальної оцінки процесу десульфатації була побудована термодинамічна оцінка реакцій взаємодії сульфату свинцю карбонатами і гідрокарбонатами натрію і калію – реакції (1)–(4), (рис. 3).

Як видно з рис. 3, карбонат калію чинить ефективніший вплив на процес десульфатації сульфату свинцю. При цьому гідрокарбонати і натрію і калію різко підвищують ефективність процесу при температурі вище 600 K . Перевагою в приведених для порівняння реакцій володіє гідрокарбонат калію – KHCO_3 .

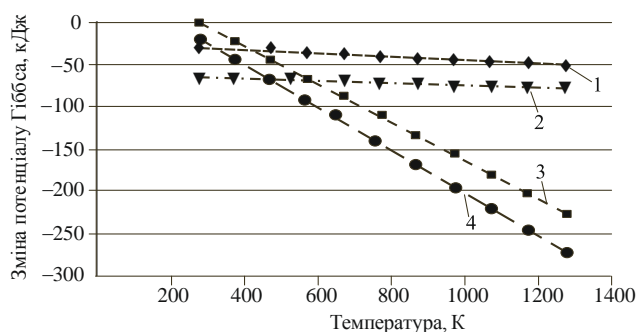
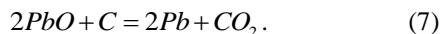
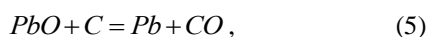


Рис. 3. Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій десульфатації карбонатом і гідрокарбонатом натрію і калію: 1 – карбону натрію, Na_2CO_3 ; 2 – карбонат калію, K_2CO_3 ; 3 – гідрокарбонат натрію, NaHCO_3 ; 4 – гідрокарбонат калію, KHCO_3

Відповідно до аналізів оксидно-карбонатного кеку було встановлено, що основними його складовими є PbO_2 , PbCO_3 і $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ – двооксид свинцю, його карбонат і гідроксокарбонат. При нагріванні кеку до температури 400–500 °С основним продуктом стає оксид свинцю, який підлягає відновленню. Температура плавлення PbO 883 °С. Отже, процес відновлення PbO вуглецем або вуглецевими відновниками може бути віднесена до твердофазних процесів. Відновлення оксиду свинцю (II) твердим вуглецем протікає по реакціях



Для порівняльного аналізу термодинамічних характеристик реакцій (5)–(7) був побудований загальний графік залежності зміни потенціалу Гіббса від температури (рис. 4).

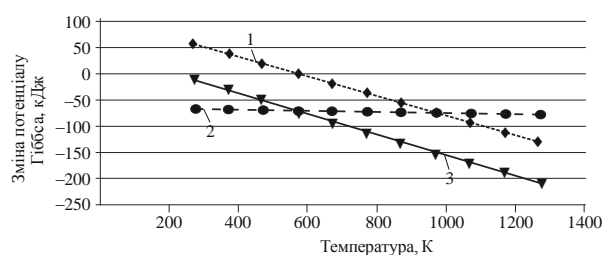
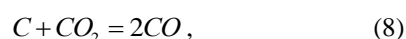


Рис. 4. Залежність зміни потенціалу Гіббса від температури для реакцій (5)–(7): 1 – реакція (5); 2 – реакція (6); 3 – реакція (7)

Важливу роль у вказаній вище ділянці температур можуть грати процеси



Легко бачити, що реакції (5)–(9) взаємозв'язані. Так реакція (5) є сумою реакцій (6) і (8), реакція (7) – сума реакцій (5) і (6). Проте, для зручності

розгляду для усіх п'яти реакцій розраховані термодинамічні характеристики при 298 К і в інтервалі 273–1273 К через кожних 100 К.

Згідно з існуючими загальними уявленнями про відновлення оксидів металів в твердому стані вуглецем найважливіше значення в процесі належить газовій фазі і дійсним відновником є не стільки твердий вуглець, скільки монооксид вуглецю CO . Роль вуглецю зводиться до безперервної регенерації CO [11]. Згідно з уявленнями А. А. Байкова пряме відновлення "... насправді відбувається при дії газоподібного окислу вуглецю, причому вуглецева кислота, що утворюється у присутності твердого вуглецю (коксу або деревного вугілля) з надзвичайною швидкістю (завдяки високій температурі) знову перетворюється на оксид вуглецю і, таким чином, в газоподібній атмосфері увесь час підтримується постійна концентрація оксиду вуглецю і майже повна відсутність вуглекислоти..." [12]. Згідно з такою точкою зору реально спостережувана реакція (5) є насправді двоступінчатою, такою, що складається з реакцій (6) і (8), а роль безпосереднього контактного відновлення не передбачається істотною.

5. Висновки

З теоретичного аналізу встановлено, що при переробці сульфатної складової вторинної сировини перевагою володіє гідрокарбонат калію. Після нагріву отриманого оксидно-карбонатного кеку основним продуктом стає оксид свинцю, який подалі проходить стадію відновлення вуглецевими відновниками. Найбільш прийнятним відновником, як показали термодинамічні розрахунки, є оксид вуглецю.

Література

1. Свинец и цинк [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://helpiks.org/1-78909.html>
2. Натаров, А. Г. Второе рождение свинца [Электронный ресурс] / А. Г. Натаров // Мир – проблемы и тенденции. – Режим доступа: <http://www.mineral.ru/Analytics/worldtrend/122/175/index.html>
3. Guberman, D. E. Lead [Text] / D. E. Guberman // 2010 Minerals Yearbook Lead. – 2012. – 19 p. – Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/myb1-2010-lead.pdf>
4. Guberman, D. E. Lead [Text] / D. E. Guberman // 2013 Minerals Yearbook Lead. – 2015. – 17 p. – Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/myb1-2013-lead.pdf>
5. Морачевский, А. Г. Новые направления в технологии переработки лома свинцовых аккумуляторов [Текст] / А. Г. Морачевский // Журнал прикладной Химии. – 1997. – Т. 70, № 1. – С. 3–15.
6. Лешова, А. В. Извлечение свинца и его соединений из лома аккумуляторных батарей методом десульфатации каустической содой [Текст] / А. В. Лешова, Б. А. Спиридонов, В. А. Небольсин, А. Ю. Воробьев, В. П. Горшунова // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8, № 7-2. – С. 29–31.
7. Strunnikov, S. G. Regeneration of Lead from Sewage Slimes of Accumulator Factories [Text] / S. G. Strunnikov, O. A. Khan, N. A. Kulenova, N. A. Strunnikova, O. A. Utecheva // Chemistry for Sustainable Development 14. – 2006. – P. 389–394.
8. Пат. RU 2499062. Способ переработки свинецсодержащих продуктов, получаемых из лома отработанных

автомобильных аккумуляторов. МПК С22В 7/00 [Текст] / Кореляков А. В., Еникеев С. С., Худяков А. Я., Захаров В. В., Кокорин В. А., Кокорин И. А., Фролов Ю. И., Копач В. Г.; заявитель и патентообладатель ОАО «Тюменский аккумуляторный завод». – № 2011118181/02; заявл. 05.05.2011; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32. – 7 с.

9. Морачевский, А. Г. Переработка вторичного свинцового сырья [Текст] / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, А. И. Демидов. – СПб.: Химия, 1993. – 176 с.

10. Ашин, А. К. Восстановление двуокиси свинца углеродом [Текст] / А. К. Ашин, С. Т. Ростовцев, О. Л. Костелов // Известия АН СССР. Металлы. – 1971. – № 1. – С. 23–26.

11. Морачевский, А. Г. Физико-химия рециклинга свинца [Текст] / А. Г. Морачевский. – СПб.: Политехн. ун-т, 2009. – 270 с.

12. Байков, А. А. Восстановление и окисление металлов [Текст] / А. А. Байков // Metallurg. – 1926. – № 3. – С. 5–24.

References

1. Svinets i tsink. Available at: <http://helpiks.org/1-78909.html>

2. Natarov, A. G. Vtoroe rozhdenie svintsya. Mir – problemy i tendencii. Available at: <http://www.mineral.ru/Analytics/worldtrend/122/175/index.html>

3. Guberman, D. E. (2012). Lead. 2010 Minerals Yearbook Lead, 19. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/myb1-2010-lead.pdf>

4. Guberman, D. E. (2015). Lead. 2013 Minerals Yearbook Lead, 17. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/myb1-2013-lead.pdf>

5. Morachevskiy, A. G. (1997). Novyie napravleniya v tehnologii pererabotki loma svintsovyih akkumulyatorov. Zhurnal prikladnoj Himii, 70 (1), 3–15.

6. Leshova, A. V., Spiridonov, B. A., Nebolsin, V. A., Vorobev, A. Yu., Gorshunova, V. P. (2012). Izvlechenie svintsya i ego soedineniy iz loma akkumulyatornyh batarey metodom desulfatatsii kausticheskoy sodoy. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta, 8 (7-2), 29–31.

7. Strunnikov, S. G., Khan, O. A., Kulenova, N. A., Strunnikova, N. A., Utesheva, O. A. (2006). Regeneration of Lead from Sewage Slimes of Accumulator Factories. Chemistry for Sustainable Development 14, 389–394.

8. Korelyakov, A. V., Enikeev, S. S., Hudyakov, A. Ya., Zaharov, V. V., Kokorin, V. A., Kokorin, I. A., Frolov, Yu. I., Kopach, V. G. (2013). Pat. RU 2499062. Sposob pere-rabotki svintssoderzhaschih produktov, poluchaemyih iz loma otrabotannyih av-tomobilnyih akkumulyatorov. MПК С22В 7/00. № 2011118181/02; declared: 05.05.2011; published 20.11.13, Byul. № 32, 7.

9. Morachevskiy, A. G., Vaysgant, Z. I., Demidov, A. I. (1993). Pererabotka vtorichnogo svintsovogo syr'ya. Saint Petersburg: Himiya, 176.

10. Ashin, A. K., Rostovtsev, S. T., Kostelov, O. L. (1971). Vosstanovlenie dvookisi svintsya uglerodom. Izvestija AN SSSR. Metallyi, 1, 23–26.

11. Morachevskiy, A. G. (2009). Fiziko-himiya retsi-klinga svintsya. Saint Petersburg: Politehn. un-t, 270.

12. Baykov, A. A. (1926). Vosstanovlenie i okislenie metallov. Metallurg, 3, 5–24.

Дата надходження рукопису 24.10.2016

Кушнеров Віктор Юрійович, аспірант, кафедра металургії, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

Червоний Іван Федорович, доктор технічних наук, професор, кафедра електрометалургії, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, м. Дніпро, Україна, 49600
E-mail: rot44@yandex.ru

Kushnerov Viktor, Postgraduate student, Department of metallurgy, Zaporizhzhya state engineering academy, Soborny ave., 226, Zaporizhzhya, Ukraine, 69006

Chervony Ivan, Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of electrometallurgy, National metallurgical academy of Ukraine, Gagarina ave., 4, Dnepr, Ukraine, 49600
E-mail: rot44@yandex.ru

УДК 621.311

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.86228

РОЗРОБЛЕННЯ ІМОВІРНІСНО-СТАТИСТИЧНОГО ПІДХОДУ ДО ВИЗНАЧЕННЯ СЛАБКІХ ПІДСИСТЕМ ЕЛЕКТРОЕНЕРГЕТИЧНОЇ СИСТЕМИ

© М. В. Костерев, В. В. Літвінов

DEVELOPMENT OF PROBABILISTIC-SATISTICAL APPROACH TO THE IDENTIFICATION OF WEAK SUBSYSTEMS OF THE POWER SYSEYM

© M. Kosterev, V. Litvinov

Розроблено підхід до визначення слабких елементів електроенергетичної системи в умовах великої кількості невизначеностей. Основною невизначеністю є відсутність аналітичних зв'язків між критеріями слабкості, що вимагає застосування нечітких методів та алгоритмів. Обґрунтовано критерій слабкості елементів енергосистеми. Розроблено алгоритм оцінювання ризику виникнення аварійної ситуації в енергосистемі на інтервалі часу та визначення її слабких підсистем за допомогою нечіткої кластеризації

Ключові слова: електроенергетична система, слабкий елемент, критерій слабкості, імовірнісно-статистичне моделювання, кластеризація