

Металлургические технологии (производство цветных металлов)

Лекция «Металлургия свинца»

Свойства свинца



- Химический символ - **Pb**
- Атомная масса – **207,19**
- Плотность – **11,3 кг/дм³**
- Плотность вблизи T плавления – **10,7 кг/дм³**
- Температура плавления – **327 °C**
- Температура кипения – **1745 °C**
- Цвет – **темно-серый**

- В химических соединениях устойчивыми являются его двух и четырехвалентные состояния.
- Из всех тяжелых металлов свинец наиболее мягкий. Примеси сурьмы, мышьяка, щелочных металлов увеличивают твердость свинца.
- Свинец - плохой проводник тепла и электричества. Его электропроводность почти в 10 раз ниже, чем у серебра.
- В химическом отношении свинец довольно инертен. Стандартный электродный потенциал свинца: - 0,127 В



Свойства свинца

- Соляная и серная кислоты действуют только на поверхность свинца, так как образующиеся хлорид и сульфат свинца почти нерастворимы и предохраняют металл от действия кислот. Концентрированная серная кислота растворяет свинец при температуре более 200 °С. Лучшим растворителем свинца является азотная кислота.
- С кислородом свинец образует ряд оксидов, из которых наиболее важными являются глет (PbO) и сурик (Pb_3O_4). Наиболее устойчивым из них является PbO ; все остальные оксиды при нагревании разлагаются.
- В металлургии свинца важную роль играют, кроме PbO , его сульфид (PbS), силикаты ($nPbO \cdot mSiO_2$), ферриты ($nPbO \cdot mFe_2O_3$).
- Свинец, его сульфид и глет при повышенных температурах заметно улетучиваются. Это ведет к потерям свинца в металлургическом производстве и требует мер по предохранению обслуживающего персонала и населения от отравлений, так как пары свинца и его соединений ядовиты.
- Со многими металлами свинец образует ряд важных сплавов, которые более тверды и часто более хрупки, чем свинец. Некоторые сплавы на основе свинца очень легкоплавки. С железом свинец не сплавляется, что позволяет применять железную аппаратуру при его получении.

Применение свинца

Свинец находит широкое применение в самых различных областях техники.

Основной статьей потребления свинца являются свинцово-кислотные аккумуляторы (на их изготовление в индустриально развитых странах расходуется от 55 до 85 % потребляемого свинца), где свинец применяется в виде глета и сульфата и сплавов с добавлением сурьмы, кальция или олова. Другими областями потребления являются производство пигментов и других соединений (10 %), проката (5 %), сплавов (5 %), боеприпасов (3 %), кабельных оболочек (3 %). Потребление свинца для присадок к бензину снизилось до 1 %.

Поскольку свинец хорошо поглощает γ -излучение, он используется для радиационной защиты в рентгеновских установках и в ядерных реакторах.

Металлический свинец применяется в виде труб и листов, употребляемых в химической промышленности при изготовлении кислотостойкой аппаратуры и кислотопроводов.

В виде сплавов с другими металлами свинец применяется во многих отраслях промышленности при изготовлении различных марок баббитов или их заменителей, припоев и прочее. Из сплавов свинца с оловом или заменителем последнего изготавливается типографский сплав. В виде специальных сплавов свинец идет для заполнения оболочек пуль.

Глет (PbO) употребляется в пробирных лабораториях, в резиновом, стекольном и других производствах.

Минералы и руды свинца

Основным природным сырьем для производства свинца являются сульфидные полиметаллические руды. Наибольшее распространение имеют свинцово-цинковые и медно-свинцово-цинковые руды (Алтай, Восточный Казахстан), реже встречаются медно-цинковые (Урал), медно-свинцовые (Казахстан) руды. Часто руды содержат, кроме свинца и цинка, медь, железо, золото, серебро, кадмий, висмут, олово, мышьяк, сурьму, таллий, селен, теллур, германий, индий, серу и другие металлы.

Характерной особенностью свинцовых руд является сложность их минералогического состава. Важнейшим промышленным свинцовым минералом является галенит (PbS). В сульфидных рудах не менее 85-90 % свинца находится в виде галенита. В смешанных и окисленных рудах (в настоящее время практически выработанных) встречаются церуссит ($PbCO_3$) и англезит ($PbSO_4$). Основными сопутствующими минералами в свинецсодержащих рудах являются сфалерит (ZnS), халькопирит ($CuFeS_2$), арсенопирит ($FeAsS$), пирит (FeS_2), пирротин (Fe_7S_8). Пустая порода представлена кварцем, силикатами, алюмосиликатами и карбонатами различных металлов.

Свинцовые руды из-за невысокого содержания в них извлекаемого металла (0,5 - 10 %), как правило, непосредственно в металлургическую переработку не поступают. Их предварительно обогащают.

Сырье для получения свинца



PbS – галенит (свинцовый блеск), содержит 86,6 % свинца.

В свинцовых сульфидных концентратах содержится, % :

30-80 Pb;

2-14 Zn;

до 10 Cu;

2-16 Fe;

2-28 S;

2-13 SiO_2 ,

а также серебра 300-3500 г/т и золота 2-150 г/т.

Значительное количество свинца получают из вторичного сырья (до 40 %)

Основные месторождения свинцовых руд в России расположены на Северном Кавказе, в районе Дальнего Востока, Восточной Сибири и Урала.

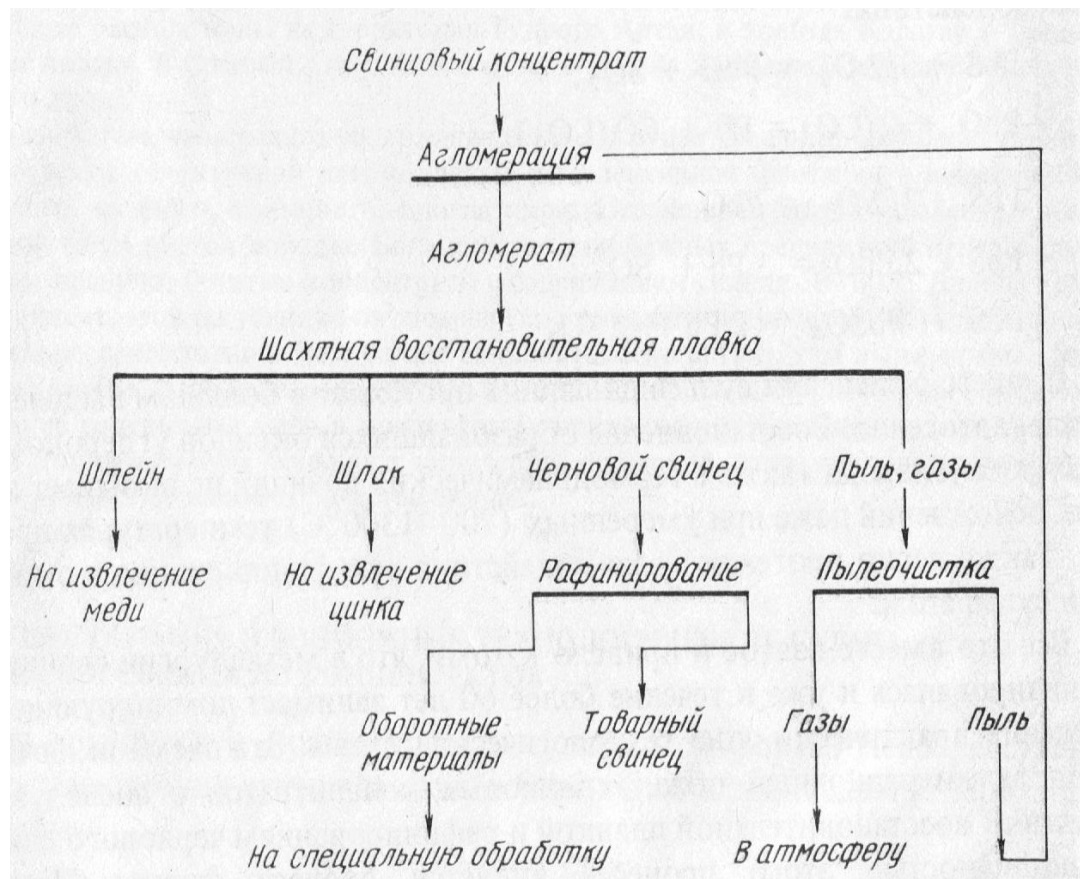
Способы получения свинца

- **Промышленное производство** свинца из минерального сырья базируется на пиromеталлургических способах его получения.
- **Технологические схемы** производства свинца из сульфидных концентратов можно представить в виде **трех групп** технологических процессов. **Первая** группа объединяет технологические переделы выплавки чернового свинца. **Вторая** группа состоит из операций рафинирования чернового свинца. **Третья** группа охватывает технологические процессы переработки полупродуктов (пылей, возгонов, шлаков, газов, съёмов, плавов и др.), образующихся в первых двух группах процессов, с целью дополнительного извлечения свинца и других ценных спутников (цинка, меди, золота, серебра, кадмия, висмута, сурьмы, мышьяка, теллура, индия и др.).

Возможны **три способа** получения свинца из концентратов пиromеталлургическим путем:

- 1) классическая восстановительная плавка предварительно обожженного и спеченного концентрата;
- 2) реакционная (автогенная) плавка;
- 3) осадительная плавка.

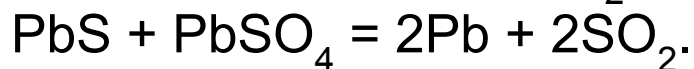
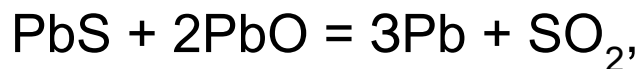
Метод восстановительной плавки



К л а с с и ч е с к а я или традиционная схема выплавки черного свинца включает в себя окислительный агломерирующий обжиг свинцовых сульфидных концентратов и последующую восстановительную шахтную плавку агломерата.

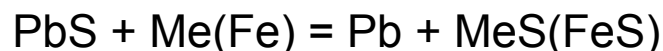
Реакционная (автогенная) плавка

- В последние 20-25 лет в развитии отечественной и зарубежной металлургии первичного свинца особое внимание уделяется прямым методам выплавки свинца из сульфидных концентратов без агломерации, обладающих неоспоримыми преимуществами перед традиционной схемой.
- К способам прямого получения свинца из сульфидных концентратов, нашедшим промышленное применение или промышленно апробированных, можно отнести реакционные плавки в отражательных печах, горнах и короткобарабанных печах, процессы фирмы «Болиден» – плавка в электропечи (усовершенствованной) и технология «Кальдо», КИВЦЭТ-ЦС, процессы «Isasmelt», «Q-S-L», ПВ (процесс Ванюкова).
- В основе реакционной плавки лежит принцип частичного обжига концентрата с последующим взаимодействием продуктов с остатком сульфида свинца:



Осадительная плавка

Осадительной плавкой получают свинец непосредственно из сульфидной руды или концентрата. Принцип осадительной плавки заключается в том, что металлы, обладающие большим химическим сродством к сере, способны вытеснять свинец из его сульфида, а сами превращаются в сульфиды по реакции:



Основная реакция этого способа плавки – вытеснение свинца из его сульфида металлическим железом. На практике для проведения этой плавки встречается ряд затруднений:

- необходим хороший контакт между сульфидом свинца и железом в твердом состоянии, для чего нужен практически чистый галенит;
- продукты плавки – сернистое железо и свинец – в печи соприкасаются с исходными материалами реакции, в результате получается много штейна, из которого железо не вытесняет свинец, и происходят большие потери свинца с ним;
- железо высаживает не только свинец, но и многие другие металлы, загрязняя этим свинец и повышая расход железа.

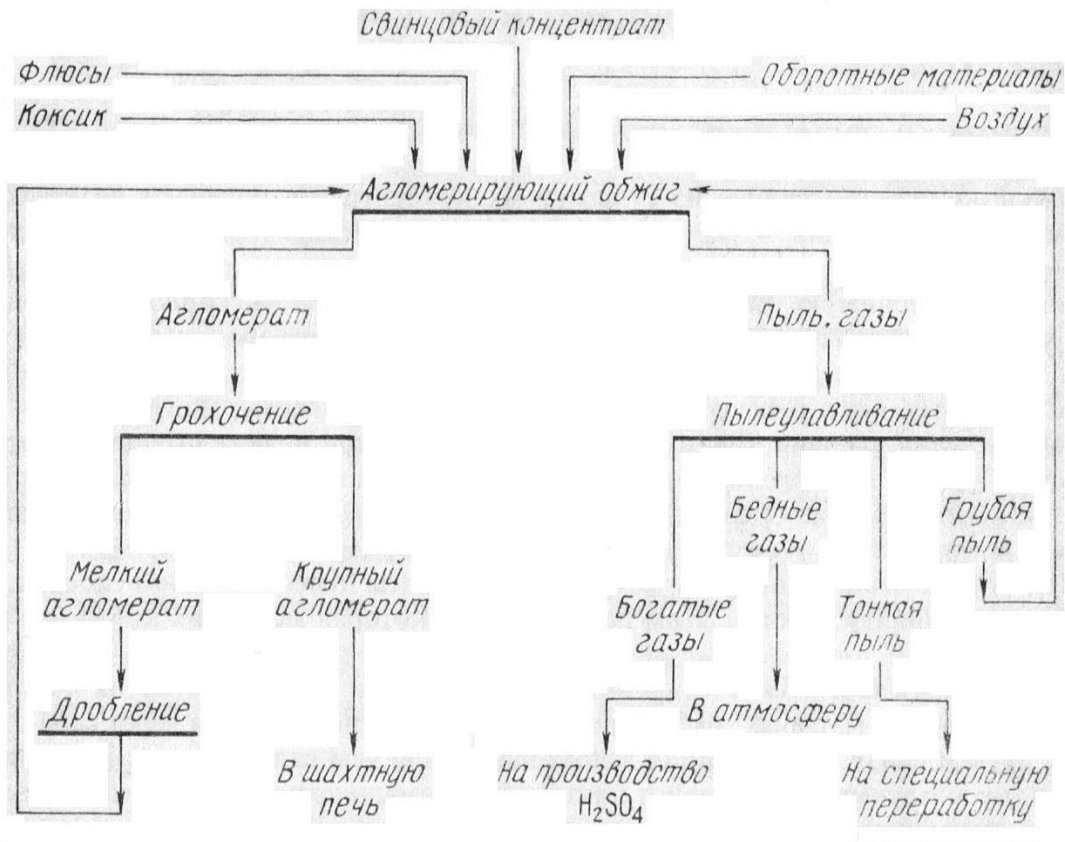
Осадительная плавка проводилась в шахтных печах в сильно восстановительной атмосфере при повышенном расходе кокса. Практического применения этот процесс не нашел.

Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов

Назначение агломерирующего обжига - подготовить свинцовый концентрат к шахтной плавке на черновой свинец. Подготовка свинцовых сульфидных концентратов к плавке преследует следующие цели:

- Удаление из концентрата серы путем окисления сульфидного сырья кислородом воздуха. В зависимости от состава сырья степень десульфуризации при агломерирующем обжиге колеблется от 60 до 85%.
- В процессе подготовки достигается окускование мелкого материала и получение пористого, газопроницаемого агломерата. Свинцовые концентраты, поступающие на завод с обогатительных фабрик, представляют собой мелкодисперсный (<0,1 мм) материал, который не может быть загружен непосредственно в шахтную печь.
- При подготовке концентрата к шахтной плавке происходит перевод ценных летучих компонентов в газовую фазу с последующим извлечением их из обжиговых газов (S, As, Sb, Cd и редкие металлы). Такие элементы, как As, Sb, Tl и Cd, концентрируются в обжиговых пылях, улавливаемых при очистке газов от механических примесей. Из очищенных обжиговых газов утилизируют SO₂ с получением серной кислоты.

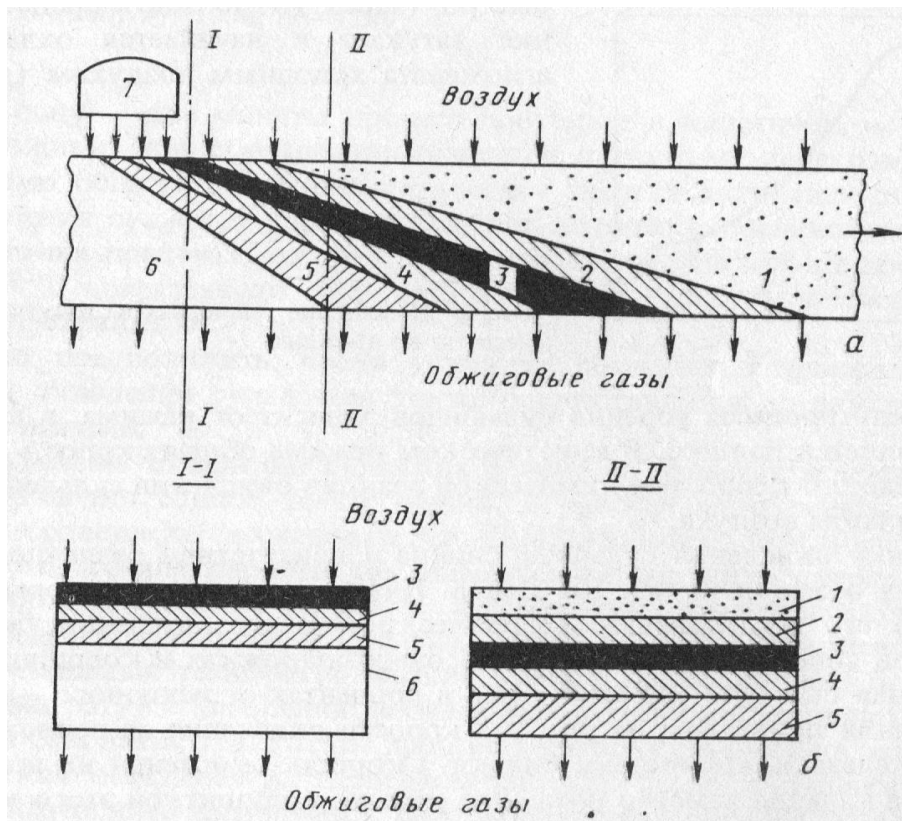
Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов



- Спекание и обжиг свинцовых концентратов производят на агломерационных машинах, что позволяет совместить в одном металлургическом агрегате и окислительный обжиг свинцового концентрата и спекание обожженного материала.
- Основная **реакция** обжига - $PbS + 1,5O_2 = PbO + SO_2 + Q$.

Схема распределения зон в слое шихты

Агломерирующий обжиг происходит в слое шихты толщиной 200-300 мм, через который проходит воздух, просасываемый сверху вниз или продуваемый снизу вверх. Горение шихты распространяется в слое шихты по потоку воздуха. В ходе обжига в движущемся слое шихты образуются **зоны**, каждая из которых характеризуется протеканием определенных физико-химических процессов



- а - продольное сечение;
- б - поперечное сечение
- 1 - охлажденный агломерат;
- 2 - зона охлаждения горячего агломерата и нагрева воздуха;
- 3 - зона реакции;
- 4 - зона подогрева шихты до воспламенения;
- 5 - зона подсушивания шихты;
- 6 - холодная влажная шихта;
- 7 - зажигательный горн

Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов

Чтобы обеспечить в ходе обжига нагрев компонентов шихты и поддержание оптимальной температуры в реакционной зоне (зоне обжига) без добавки в шихту топлива, необходимо, чтобы **содержание серы**, поступающей на обжиг, было не ниже **6-8 %**. Более высокое содержание серы в шихте нежелательно.

Спекание шихты происходит при охлаждении огарка за счет затвердевания расплавленных компонентов шихты, смачивающих твердые частицы огарка. Наиболее легкоплавкие соединения, образующиеся при обжиге - силикаты свинца $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ (740°C), $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ (766°C) и их эвтектики (670°C).

Для обеспечения наилучших условий агломерирующего обжига в шихту вводят **флюсы**. Частицы флюсов механически разъединяют зерна сульфидных минералов, способствуя их индивидуальному обжигу, а также своевременному отводу выделяющегося при окислении сульфида избытка теплоты, и тем самым предупреждают оплавление сульфида металла, которое может привести к прекращению процесса. В качестве флюсов вводят известняк, кварц, железную руду.

Для корректировки состава шихты по свинцу и сере, а также для придания ей хорошей газопроницаемости в шихту добавляют **оборотный агломерат** в количестве 100-300 % от массы сырой шихты.

Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов

Готовая к обжигу шихта должна содержать, %: 6-8 S; 45-50 Pb; 10-20 CaO; 25-35 FeO; 20-25 SiO₂. Перед обжигом шихту **увлажняют (6-10 %)**.

Увлажнение повышает пористость и газопроницаемость шихты, так как испарившаяся вода оставляет поры и каналы, по которым легче и равномернее проникает просасываемый воздух. Испаряясь, вода отводит часть избыточного тепла и является одним из регуляторов температуры шихты.

Получаемый при обжиге свинцовый агломерат должен обладать следующими **качествами**:

- высокой прочностью;
- хорошей пористостью (общий объем пор должен быть 65-75 %);
- однородностью как по химическому, так и по гранулометрическому составу;
- содержание серы в агломерате должно составлять 1,5-2,5 % (если не требуется оставлять ее для образования штейна при последующей плавке), содержание свинца 45-55 %;
- соответствовать расчетному химическому составу шихты для последующей шахтной плавки агломерата.

Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов

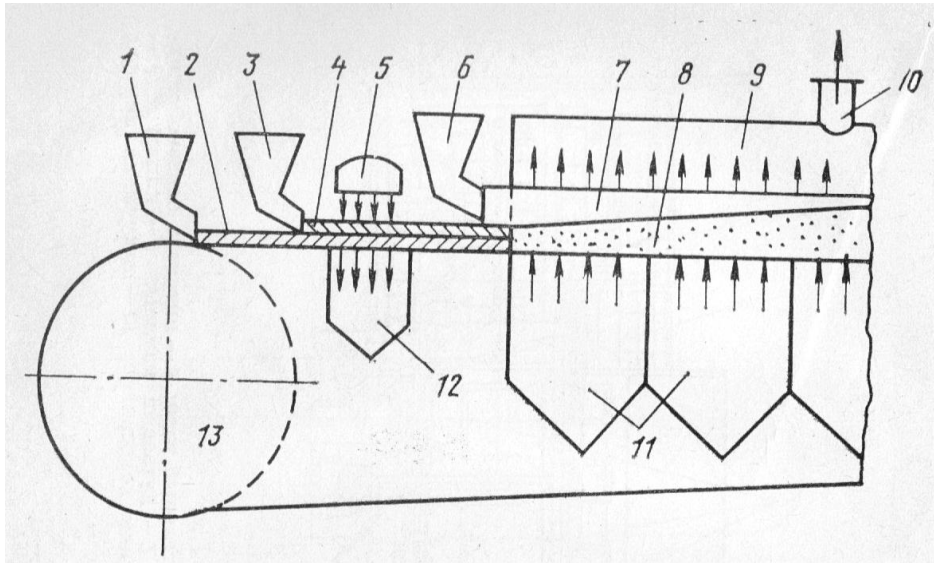


Схема работы дутьевой агломерационной машины:

1 - питатель постели; 2 - слой постели; 3 - питатель зажигательного слоя; 4 - зажигательный слой; 5 - зажигательный горн; 6 - питатель основной шихты; 7 - слой сырой шихты; 8 - слой обожженной шихты; 9 - укрытие верхней части ленты (колпак); 10 - отводящий патрубок обжиговых газов; 11 - дутьевые камеры; 12 - вакуумная камера; 13 - приводная звездочка

Дутьевые агломашины снабжены тремя питающими бункерами: для постели, зажигательного слоя и основной шихты.

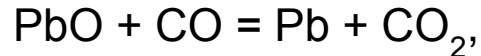
Высота слоя постели равна 15-20 мм, зажигательного слоя 20-25 мм и основного слоя 200-250 мм.

Постель готовят из оборотного агломерата крупностью 8-15 мм.

Зажигательный слой представляет собой мелкую фракцию шихты, которую отделяют на грохоте перед загрузкой шихты на агломерационную ленту.

Шахтная плавка

Основная цель шахтной плавки заключается в получении металлического свинца по реакции



в котором концентрируются золото, серебро и ряд других ценных элементов, и отделении компонентов пустой породы агломерата и основного спутника – цинка в виде шлака.

При наличии в агломерате достаточного количества меди и серы получают при плавке штейн, а в некоторых случаях – шпейзу.

Кроме агломерата, плавке подвергают различные оборотные материалы свинцового производства (печные выломки, оборотные шлаки и др.). Оборотные материалы цинкового производства (раймовка, цинковые и свинцовые кеки и др.) часто вводят в шихту агломерирующего обжига.

Топливом (и восстановителем) для шахтной плавки служит кокс.

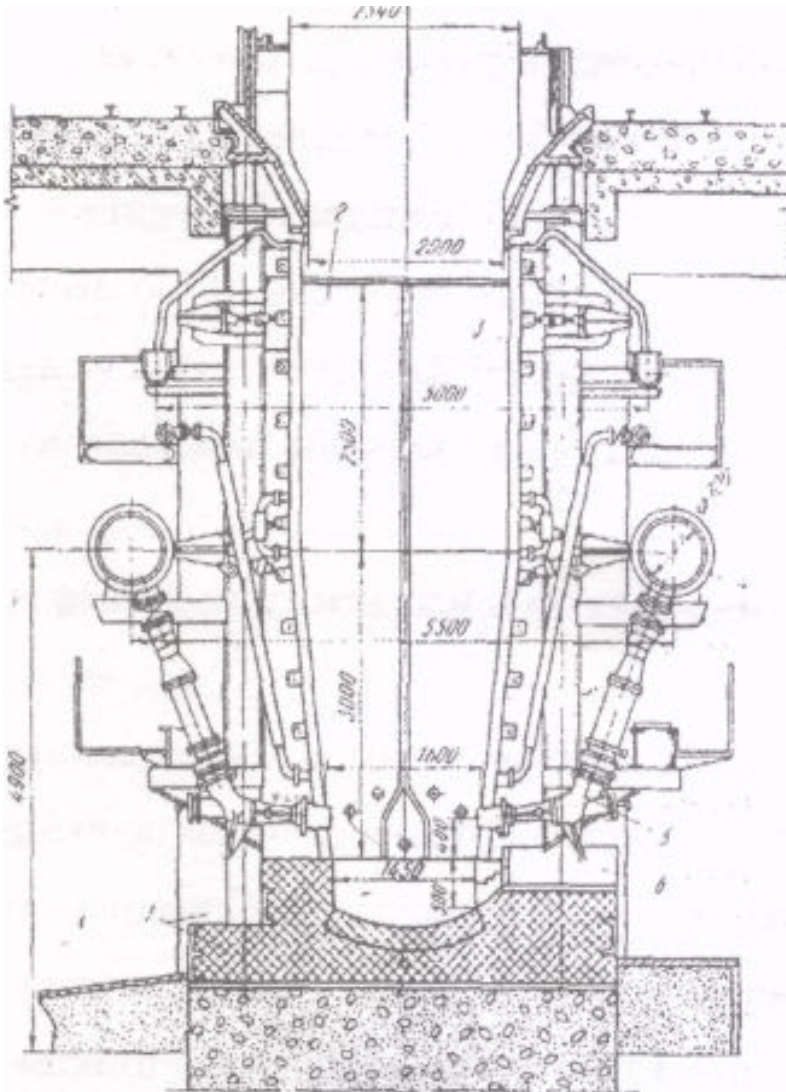
Шихта и кокс, загруженные в печь, опускаются в течение нескольких часов от колошника (места загрузки) до пояса фурм навстречу потоку нагретых газов (противоток). За время пребывания в печи шихта подвергается физическим и химическим изменениям, в результате которых получают жидкие продукты плавки и газы.

Жидкие продукты плавки собираются во внутреннем горне печи, где отстаиваются по удельному весу. Черновой свинец выпускают из внутреннего горна и направляют на рафинирование. Шлак со штейном выпускают в наружный отстойник, из которого штейн идет на дальнейшую переработку; шлак, если богатый по цинку, также перерабатывают.

Физико-химические основы плавки

- Свинец присутствует в агломерате в основном в окисленной форме (глет, силикаты, ферриты) и в небольшом количестве - сульфидный, сульфатный и металлический. Оксидные соединения легко восстанавливаются при низких температурах в слабовосстановительной атмосфере.
- Основная часть свинца восстанавливается из твердого агломерата.
- Восстановление свинца из глета протекает частично и за счет твердого углерода по реакции: $PbO + C = Pb + CO$
- При восстановительной шахтной плавке кокс доходит до области фурм и на высоте 0,5-0,75 м (от фурм) образует постоянный слой, заполненной добела раскаленным, интенсивно горящим коксом. За счет кислорода дутья углерод кокса горит у фурм по реакции ($t = 1500^{\circ}C$):
$$C + O_2 = CO_2 + Q_1 (393,5 \text{ кДж}).$$
- Углекислый газ, поднимаясь по шахте печи, реагирует при высокой температуре с углеродом кокса по реакции:
$$CO_2 + C = 2CO - Q_2 (172,4 \text{ кДж}).$$
- При последующем движении газов вверх по шахте печи температура их понижается, содержание оксида углерода в них также снижается, а содержание диоксида углерода возрастает за счет восстановления оксидов металлов, (на выходе содержание $CO \sim 10 \%$, $CO_2 \sim 16 \%$).

Шахтная печь



Шахтная печь состоит из следующих основных частей (узлов): внутреннего горна с сифоном, шахты с фурмами, колошника с загрузочным устройством, отстойника (переднего горна). Печь полностью кессонирована, имеет четыре яруса кессонов: фурменные, надфурменные, колошниковые и газоходные. Ширина кессонов составляет 0,6-0,9 м, высота 2-3 м.

Отличительной особенностью печей является наличие шахты, в которую сверху загружают агломерат и кокс, а снизу через фурмы вдувают воздух, за счет чего создается противоток восстановительных газов и проплавляемой шихты.

Технология плавки

Производительность шахтной печи в первую очередь зависит от количества кокса, сжигаемого в единицу времени. Последнее в свою очередь зависит от количества, подаваемого в печь, воздуха. Поэтому на практике стремятся работать при максимально возможном расходе воздуха.

Кокс, загружаемый в шахтную печь послойно с агломератом, в области фурм образует постоянный слой, который интенсивно горит за счет подаваемого дутья. Кокс в шахтной печи выполняет две функции – топлива и восстановителя.

Полнота восстановления оксидов металлов зависит от следующих факторов:

- *расхода кокса*: чем выше расход кокса, тем больше образуется оксида углерода в печных газах при неизменном расходе дутья (расход кокса составляет 8-15 % от шихты);
- *высоты сыпи*: с увеличением высоты сыпи восстановительная способность печи возрастает, поэтому работают обычно на высокой сыпи (сыпь – высота загруженной шихты и кокса от уровня фурм до их верха в печи);
- *длительности восстановления*: чем выше сыпь, тем дольше агломерат находится в печи (время пребывания агломерата в печи составляет 4-6 часов);
- *температуры в печи*: чем выше температура в печи, тем быстрее проходят восстановительные процессы (температура в области фурм составляет 1350-1500 °С).

Продукты шахтной плавки

Продуктами восстановительной плавки свинцового агломерата являются черновой свинец, шлак, штейн, пыль и газы. Очень редко при плавке образуется шпейза.

Черновой свинец содержит от 93 до 98 % металлического свинца. Примеси, присутствующие в черновом свинце, содержатся в пределах, %: Cu – 1,0-5,0; Sb – 0,5-2,0; As – 0,2-2,0; Sn – 0,1-0,2; Bi – 0,05-0,4; Te – 0,005-0,1. Кроме этого, в черновом свинце содержится серебро (1-5 кг/т), золото (1-50 г/т)

Шлак свинцовой плавки представляет собой многокомпонентный сплав оксидов, состоящий более чем на 90 % из FeO, ZnO, CaO и SiO₂. Обычно содержание этих оксидов в заводских шлаках изменяется в следующих пределах, %: 20-30 SiO₂; 30-40 FeO; 5-25 ZnO; 14-20 CaO. Содержание свинца в шлаках 1-2%. Шлаки с целью извлечения из них цинка, свинца и других компонентов обязательно подвергают дополнительной переработке.

Штейны свинцового производства состоят из сульфидов железа, меди, свинца и цинка. Они содержат, %: 7-40 Cu; 16-45% Fe; 8-17 Pb; 1,5-8 Zn; 20-25 S. При получении штейнов их подвергают сложной дополнительной обработке, связанной с затратами энергии, материалов и с потерями металлов.

Шпейза – продукт плавки, состоящий из арсенидов и антимонидов металлов – Me_nAs_m, Me_xSb_y. Основой шпейзы является соединение мышьяка и сурьмы с железом. Шпейза тяжелее штейна и легче свинца. Отделение и переработка шпейз сопряжена с большими трудностями.

Запыленные печные **газы** проходят систему пылеулавливания и затем выбрасываются в атмосферу. Грубую пыль возвращают в шихту агломерации, а тонкую (возгоны) – в кадмиевое или редкометалльное производство.

Характеристика шахтной плавки

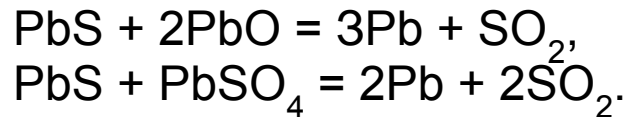
При шахтной свинцовой плавке прямое извлечение свинца в черновой металл составляет 90-93 %, а общее извлечение с учетом переработки шлаков, пылей и других промежуточных продуктов достигает 97-98 %. Медь при плавке с получением штейна на 70-80 % переходит в штейн, при бесштейновой плавке на 85 % переходит в свинец. Цинк до 90 % переходит в шлак. Благородные металлы на 98-99 % извлекаются в черновой свинец. Удельная производительность шахтных печей 40 – 100 т/м²·сут.

Несмотря на универсальность традиционной технологической схемы: агломерирующий обжиг – шахтная плавка, она имеет ряд существенных недостатков:

- проведение перед шахтной плавкой дорогостоящего и трудоемкого процесса агломерирующего обжига;
- необходимость разбавления богатого свинцового концентрата флюсами, что увеличивает выход шлака при плавке и, соответственно, снижает прямое извлечение свинца в черновой металл;
- использование дорогостоящего кокса на процессы плавления агломерата;
- низкое извлечение серы из технологических газов комплекса агломерация – шахтная плавка, что наносит экологический ущерб окружающей среде.

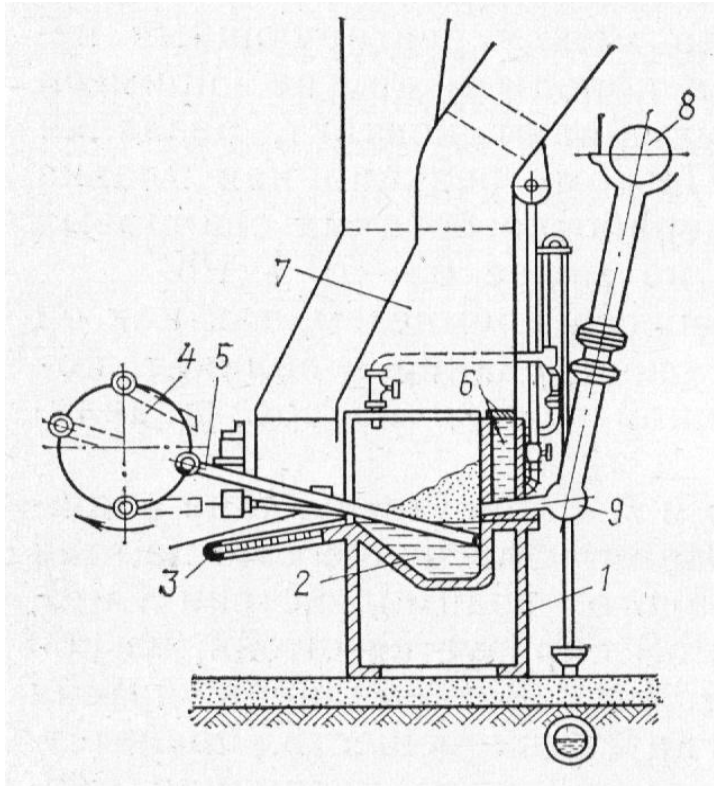
Реакционный метод получения свинца

- Восстановительная шахтная плавка — универсальный процесс, но при переработке богатых свинцовых сульфидных концентратов с содержанием свинца 65% и более возникают трудности. На стадии агломерации из-за избытка жидкой фазы получается плотный, недостаточно обожженный спек. При агломерации приходится шихту сильно разбавлять флюсами, что снижает экономичность процесса.
- При реакционной плавке концентрат подвергают частичному обжигу с неполным окислением сульфида свинца. Образовавшиеся PbO и $PbSO_4$ вступают в твердофазное взаимодействие с неокислившимся сульфидом свинца:



- К способам прямого получения свинца из сульфидных концентратов, нашедшим промышленное применение, можно отнести реакционные плавки в горнах и короткобарабанных печах, процессы фирмы «Болиден» - плавка в электропечи (усовершенствованной) и технология «Кальдо», КИВЦЭТ-ЦС, процессы «Isasmelt», «Q-S-L».

Горновая плавка



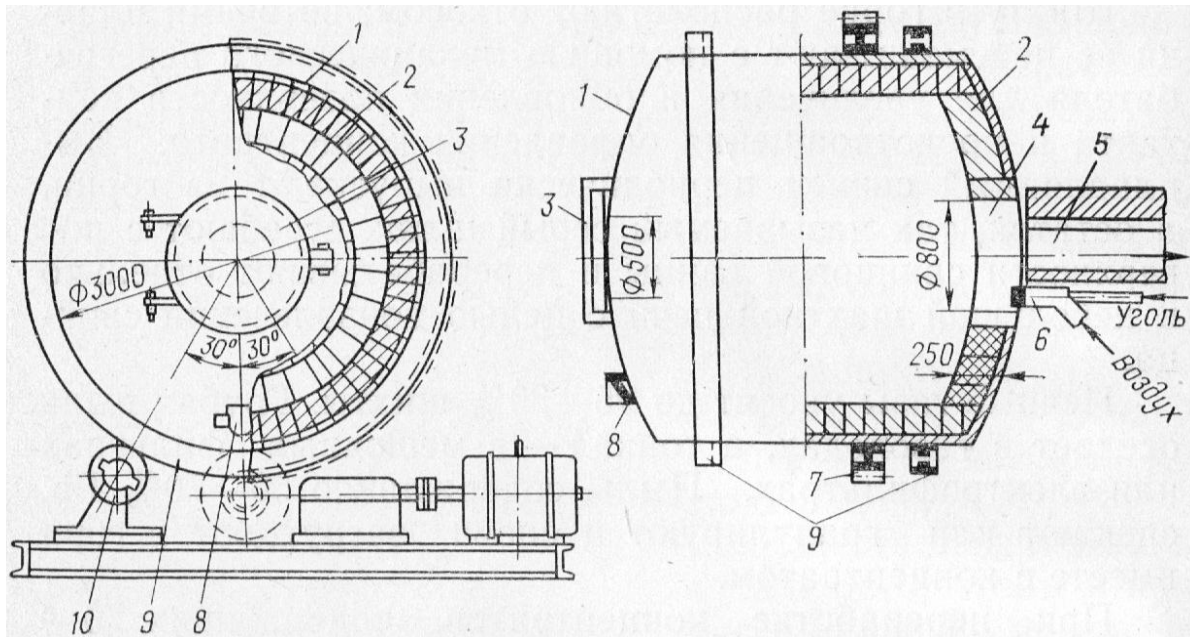
1 - станина; 2 - ванна; 3 - шихторазборочная плита; 4 - перегребающий механизм; 5 - ломик; 6 - кессон; 7 - вытяжной колпак; 8 - коллектор для дутья; 9 - фурма

При горновой плавке смесь богатой малокремнистой свинцовой сульфидной руды или флотационного концентрата (не менее 65-70 % Pb) с твердым топливом обрабатывают струей сжатого воздуха. Топливом служит древесный уголь, антрацит и реже – кокс. Обжиг и реакционная плавка проводятся одновременно.

Во время плавки шихту перемешивают с помощью механического перегревателя для увеличения и обновления поверхности контакта и предотвращения оплавления концентрата. Выплавляемый свинец периодически выпускают из горна, а остаток, так называемый серый шлак, сгребают с поверхности свинцовой ванны и перерабатывают отдельно.

Процесс ведут при температуре 800-850 °С, по существу вытапливая металлический свинец, чтобы шихта не расплавлялась и сохраняла тестообразное состояние. Продуктами плавки являются черновой свинец, пыль, серые шлаки и отходящие газы, содержащие 4-5 % SO₂.

Плавка в короткобарабанной печи



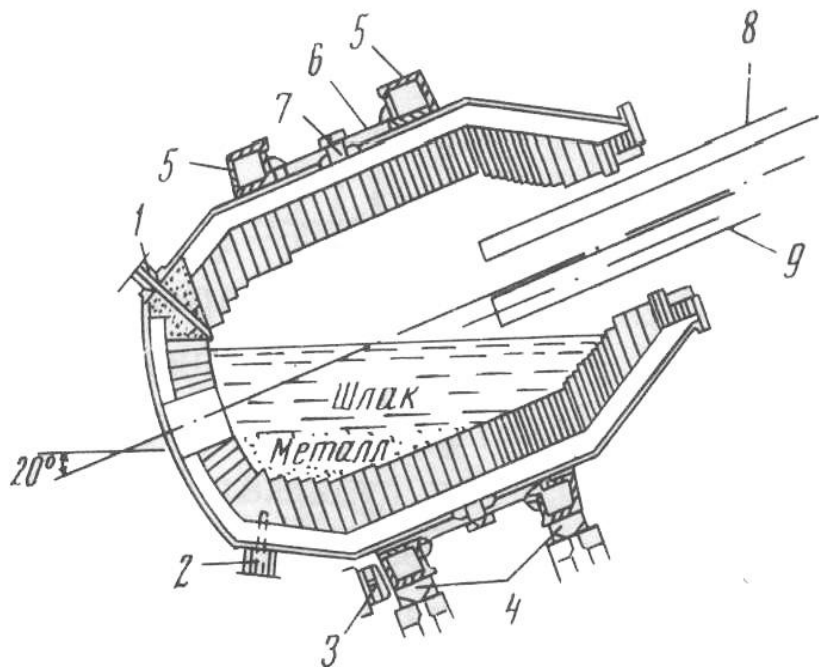
Реакционная плавка в короткобарабанной печи является периодическим процессом с длительностью цикла 3-4 часа. В разогретую печь загружают агломерат одностадийного обжига свинцовых концентратов и 3-4 % кокса.

1 - стальной корпус; 2 - высокоглиноземистый кирпич; 3 - крышка загрузочного окна; 4 - топочное окно; 5 - боров для отвода печных газов; 6 - форсунка для подачи пылеугольного топлива и воздуха; 7 - венцовая шестерня; 8 - отверстие для выпуска продуктов плавки; 9 - бандаж; 10 - опорный ролик

Плавка в короткобарабанной печи

- Печь приводят во вращательное движение (0,5-1 об/мин), что обеспечивает хороший контакт исходных материалов с формирующимися продуктами плавки. Продолжительность плавки 1,5-2 часа. После завершения основных реакций плавки вращение печи прекращают, и в течение 0,5-1 часа дают отстояться жидким продуктам плавки. Черновой свинец и шлак выпускают из печи по отдельности.

Процесс «Болиден-Кальдо»



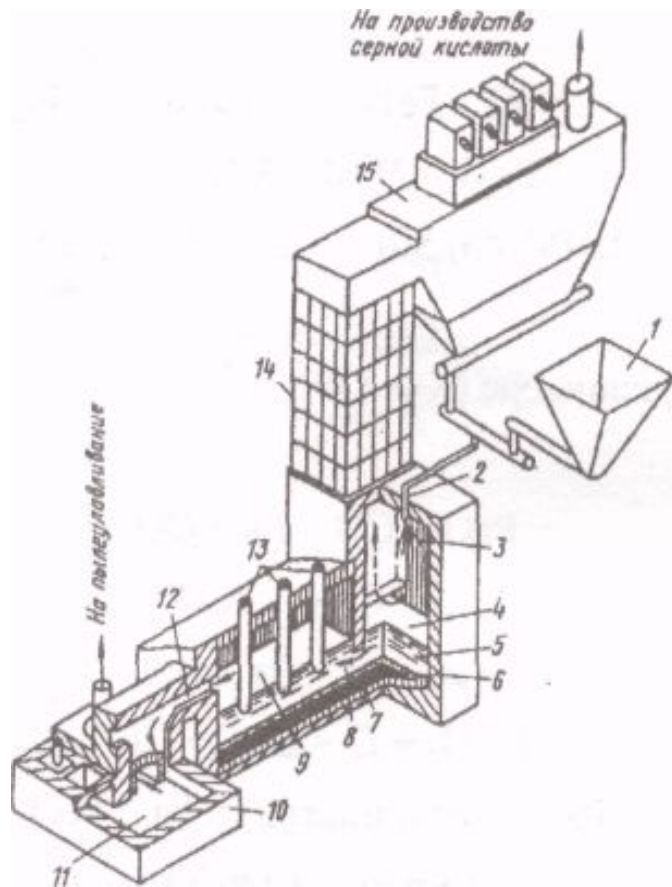
1 – летка в положении пробуривания; 2 – летка в положении выпуска металла; 3 – ролик для аксиального вращения печи; 4 – ролики для радиального поворота печи; 5 – кольцо для вращения печи на роликах; 6 – пружинные пластины; 7 – регулятор поворота печи; 8 – трубка для подачи концентрата; 9 – кислородно-топливная горелка.

Процесс «Болиден-Кальдо» для переработки свинцовых концентратов включает две стадии: кислородно-факельную плавку и восстановление, и осуществляется в периодическом режиме. Температура процесса регулируется количеством подаваемого в агрегат кислорода и топлива и составляет 1100 °С.

В первый окислительный период наплавляют ванну за счет подачи в печь высушенного до содержания влаги не более 0,5 % свинцового концентрата вместе с кислородно-воздушным дутьем через фурму специальной конструкции.

В начальный период стадии восстановления в ванну подают свинцовый концентрат со скоростью 300 кг/мин, инжeksiруя его вместе с воздушным дутьем, и проводят реакцию плавку. Частота вращения реактора – 5 об/мин. Затем проводят восстановление коксиком, который загружают в ванну со скоростью 20-25 кг/мин, при повышенной скорости вращения реактора (10 об/мин). Восстановление заканчивают при содержании свинца в шлаке 1,2 %.

Процесс КИВЦЭТ-ЦС



1 - бункер для шихты; 2 - горелка; 3 - факел; 4 - обжигово-плавильная камера (печь); 5 - шлак; 6 - штейн; 7 - черновой свинец; 8 - сифон, соединяющий обжигово-плавильную камеру с электротермической печью; 9 - электротермическая печь; 10 - конденсатор; 11 - черновой цинк; 12 - газоход, соединяющий электротермическую печь с конденсатором; 13 - электроды; 14 - газоохладительный сток; 15 - электрофильтр ЭВС-7

Способ КИВЦЭТ-ЦС включает в себя операции: обжиг-плавку шихты в распыленном состоянии в атмосфере кислорода, с образованием высококонцентрированных сернистых газов, восстановление оксидного расплава с получением свинца в виде черного металла, возгонку и конденсацию цинка.

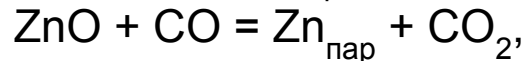
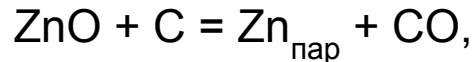
Агрегат КИВЦЭТ-ЦС состоит из плавильной шахты с установленной в ее своде шихтово-кислородной горелкой, электротермической печи, отделенной в газовом пространстве от плавильной шахты перегородкой, погруженной в расплав, и конденсатора для получения металлического цинка.

Переработка свинцовых шлаков

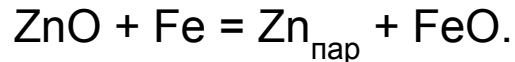
- В шлаки шахтной плавки переходит до 90 % цинка, до 20 % меди, до 3 % свинца, небольшие количества индия, германия, олова, благородных и других металлов.
- Переработка свинцовых шлаков в настоящее время является обязательной стадией замкнутой технологической схемы свинцового производства и позволяет довести общее извлечение свинца до 97 - 98 %.
- Для переработки шлаков восстановительной плавки свинца с целью извлечения из них большей части ценных компонентов применяют **фьюмингование** (основной способ), **вельцевание** и **электротермию**.
- Фьюмингованием (шлаковозгонкой) называется процесс восстановительной обработки жидких шлаков продувкой смесью воздуха с восстановителем (природным газом или угольной пылью) при $\alpha = 0,6-0,7$ и температуре 1200-1300°C.
- В условиях необходимой для отгонки цинка сильновосстановительной атмосферы, свинец, индий и кадмий быстро возгоняются в начале процесса фьюмингования. Для отгонки цинка требуется 2,5 - 3 ч. За это время его содержание в шлаке снижается примерно до 2 %. Дальнейшая отгонка цинка экономически невыгодна, так как резко снижается скорость процесса и увеличивается расход восстановителя.

Фьюмингование шлаков

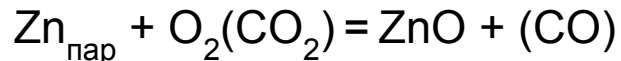
- Химизм процесса фьюмингования описывается следующими основными реакциями:



- Частичное восстановление оксидов железа способствует полноте отгонки цинка:



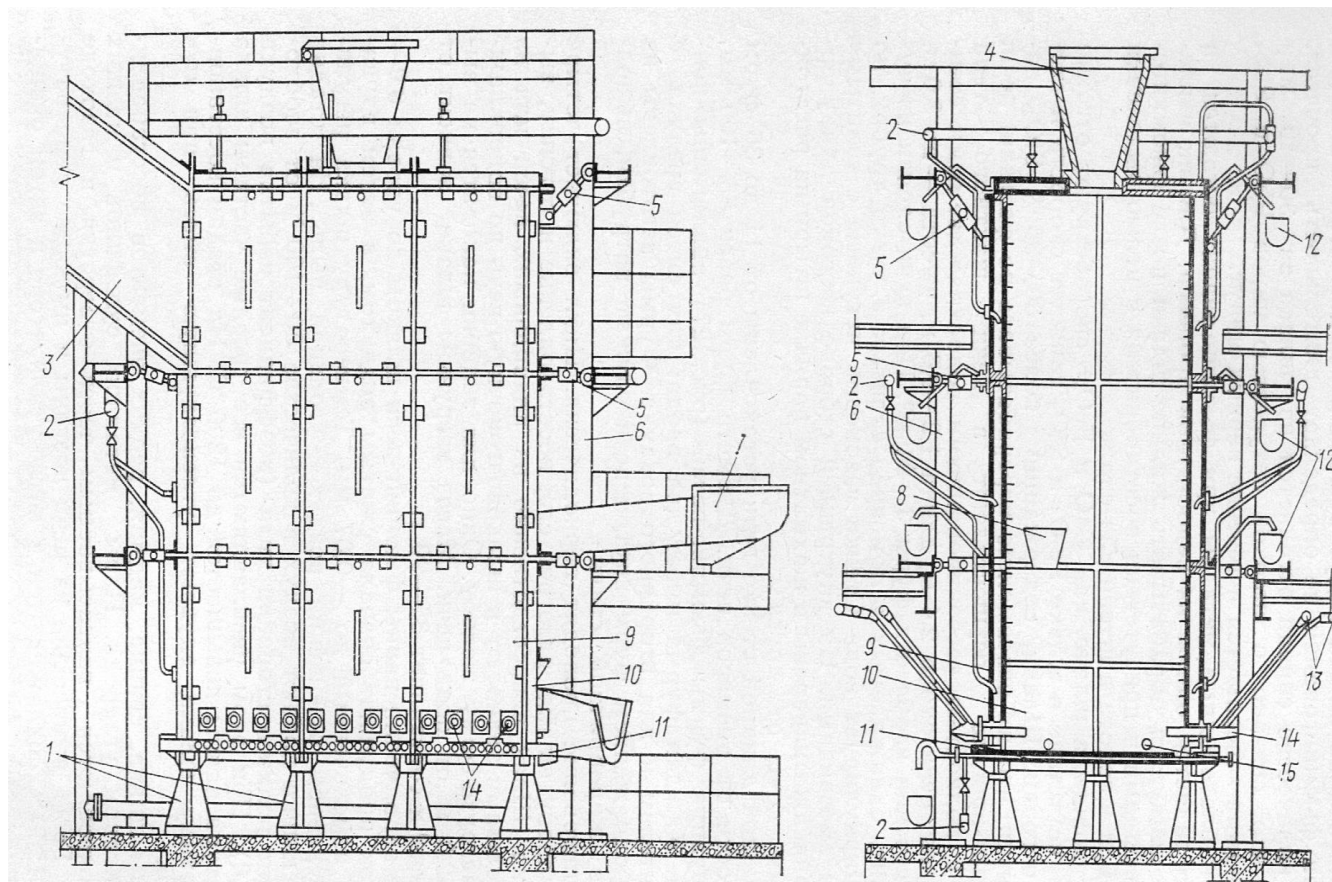
- Металлический цинк, кипящий при 906 °С, удаляется из шлака в виде пара. Над поверхностью шлаковой ванны и в газоходе цинк вновь окисляется:



- В атмосфере печи окисляются также пары кадмия и свинца и летучего сульфида свинца. В результате возгоны (тонкодисперсная пыль) практически полностью состоят из оксидов. Фьюмингованием из шлаков извлекают до 90-94 % цинка и по 95 - 98 % свинца, индия и кадмия. Возгоны (пыль) фьюминговых печей содержат 15 - 20 % оксида свинца, 70-75 % оксида цинка, кадмий, индий и германий.

Содержащиеся в шлаке медь и благородные металлы могут быть извлечены путем обработки жидких шлаков после фьюмингования сульфидами в присутствии восстановителя с целью образования штейна. В штейн извлекаются медь, золото и серебро.

Фьюминг-печь (шлаковозгоночная)



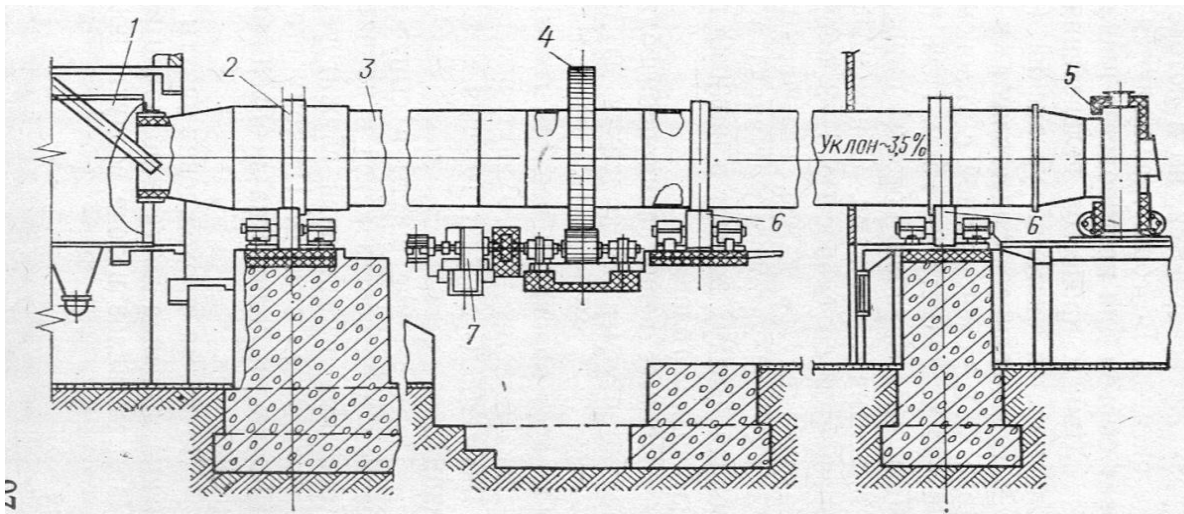
1 - опоры основания печи; 2 - подающая водомагистраль; 3 - кессонированный газоход; 4 - загрузочная воронка; 5 - упорные домкраты; 6 - колонна каркаса печи; 7 - заливочная чаша; 8 - заливочное окно; 9 - фурменные кессоны; 10 - выпускные кессоны; 11 - подовые кессоны; 12 - огневые патрубки; 13 - коллекторы воздушные и углевоздушные; 14 - фурмы; 15 - выпускные отверстия

Фьюмингование шлаков

- Шлаковозгоночная (фьюминговая) печь представляет собой прямоугольную печь шахтного типа, выполненную полностью из водоохлаждаемых кессонов. Ширина печи около 2,4, длина 1,2-9,6 м, высота до 9 м. На каждой длинной стороне печи установлено от 11 до 36 фурм.
- Фьюмингование - процесс периодический. Он включает четыре стадии: заливку, разогрев, восстановительную обработку и выпуск шлака. Пропускная способность печи за один прием колеблется от 35 до 90 т и зависит от размеров печи.
- Шлак заливают в шлаковозгоночную печь по водоохлаждаемому загрузочному желобу. Окно для заливки находится на высоте 1,5-2,0 м от пода печи. Заполнение печи шлаком производят до уровня 0,9-1,6 м.
- На стадии разогрева шлака в печь подают 80-100 % воздуха от необходимого для сгорания угля (коэффициент избытка 0,8-1,0). При этом расплавляются все твердые частицы шлака и температура ванны повышается до 1250 °С. На стадии восстановления в ванну подают воздух с коэффициентом избытка 0,6-0,75.
- Периодический процесс фьюмингования имеет ряд недостатков и, в первую очередь, – низкий КПД установки по времени и большие колебания в температурном режиме котла-утилизатора

Вельцевание шлаков

- Вельцевание шлаков - процесс восстановительной обработки твердых гранулированных шлаков без их расплавления при 1100-1200 °С. Он проводится в трубчатых вращающихся печах. Восстановителем служат кокс и топочные (печные) газы. Химизм процесса вельцевания аналогичен химизму фьюмингования.
- Вельц-процесс осуществляется непрерывно. Шихту из шлака крупностью 3-5 мм и кокса с размером частиц до 15 мм загружают в верхнюю головку печи. При перемещении в печи в течение 2-3 ч компоненты шихты взаимодействуют и летучие компоненты возгоняются в виде оксидов. Остатки переработанной шихты (клинкер) разгружают в нижней головке печи.
- Выход возгонов (вельц-окислов) составляет 20-25 %. Возгоны содержат, %: 60-65 Zn, 11 - 15 Pb; 0,5-1,0 Cu.

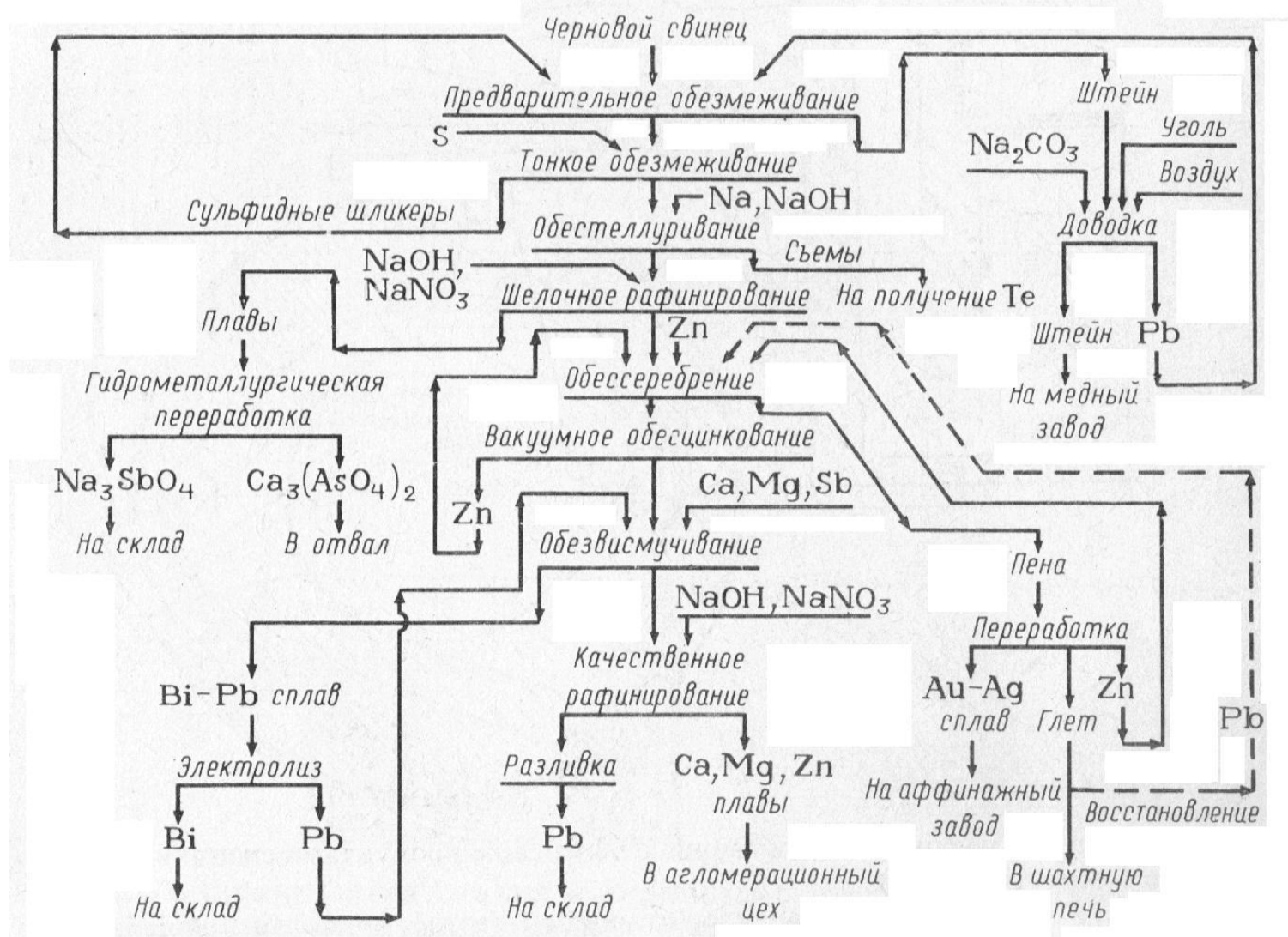


- 1 – верхняя головка; 2 – бандаж; 3 – барабан печи; 4 – венцовая шестерня; 5 – откатная (нижняя головка); 6 – роликовые опоры; 7- привод печи

Рафинирование черного свинца

- Черновой свинец, полученный любым из рассмотренных способов переработки свинцовых материалов, является сложным сплавом, содержащим благородные металлы, медь, олово, сурьму, мышьяк, висмут, цинк и др. Основные примеси содержатся в черновом свинце в следующих пределах, %: 1-5 Cu; 0,5-2 Sb; 0,2-2 As; 0,1-0,2 Sn; 0,05-0,4 Bi; 1-5 кг/т Ag; 1-30 г/т Au, редкие металлы.
- Очистку черного свинца от примесей проводят по одному из двух методов: **пирометаллургическим** (с применением периодических или непрерывных технологических процессов), и **электролитическим**, которым рафинируют около 20 % общего количества свинца.
- Рафинирование свинца очень сложный и дорогой процесс, основанный на использовании довольно тонкой химической технологии. В процессе рафинирования черного свинца проводят ряд операций, порядок осуществления которых зависит от свойств примесей и образующихся соединений. Наиболее распространенная схема рафинирования черного свинца – пирометаллургическая.
- Конечная степень очистки от основных примесей регламентируется ГОСТ. На свинцовых заводах получают свинец марок С0 (99,992 % Pb), С1 (99,985 % Pb), С2 (99,95 % Pb) и С3 (99,90 % Pb).

Технологическая схема рафинирования свинца



Рафинирование черного свинца

Схема рафинирования черного свинца включает следующие операции:

- **обезмеживание** – может проводиться в периодическом режиме (в рафинировочных котлах) или в непрерывном режиме (используется на крупнотоннажном производстве), окончательную очистку проводят обработкой расплава элементарной серой;
- **обестеллурирование** – с помощью натрия в присутствии едкого натра;
- **щелочное рафинирование** (смягчение свинца) – окислением кислородом воздуха и селитрой в расплаве едкого натра удаляют олово, мышьяк и сурьму;
- **обессеребрение** – с помощью цинка (свинец при этом загрязняется цинком) удаляют серебро и золото;
- **обесцинкование** – одним из следующих способов: окислением воздухом, в щелочном расплаве, отгонкой в вакууме, хлорированием;
- **обезвисмучивание** – с помощью кальция, магния и сурьмы, свинец при этом загрязняется этими реагентами;
- **качественное рафинирование** – окислением в присутствии едкого натра и селитры либо хлорированием удаляют кальций, магний, сурьму, иногда цинк (при отсутствии операции обесцинкования).

Обезмеживание черного свинца

Очистку черного свинца от меди проводят в два приема. Сначала удаляют большую часть меди **грубым обезмеживанием**, а затем проводят **тонкое обезмеживание**.

- **Грубое обезмеживание** основано на явлении снижения растворимости меди в свинце с 4-5 при 700-750 °С до сотых долей процента при температуре около 330 °С. При охлаждении свинца выпадают кристаллы меди, которые как более легкие всплывают (ликвируют) на поверхность расплава. При удалении медных съёмов (**шликеров**) механически захватывается большое количество свинца. Чтобы уменьшить переход свинца в шликеры, грубое обезмеживание осуществляют в две стадии. Сначала свинец охлаждают до 550-600 °С и снимают «сухие» шликеры (10-30 % Cu и 50-70 % Pb), которые направляют на отдельную или совместную с другими промпродуктами переработку. При дальнейшем охлаждении до 335-340 °С образуются «жирные» шликеры (3-5 % Cu и 80-90 % Pb). Их перерабатывают на первой стадии обезмеживания для вытапливания свинца.
- В результате грубого обезмеживания содержание меди снижается до 0,1—0,2 %.

Обезмеживание черного свинца

- **Тонкое обезмеживание** черного свинца основано на большом сродстве меди к сере. При вмешивании серы или богатого свинцового сульфидного концентрата в расплавленный свинец при 335-345 °С образуется нерастворимый в нем сульфид меди Cu_2S , который всплывает на поверхность и образует сульфидные съемы. Сульфидированием медь удаляют до остаточного содержания 0,005-0,0005 %.
- Грубое обезмеживание проводят периодически или непрерывно, а тонкое - только периодически.
- Для периодического рафинирования применяют **стальные рафинировочные котлы**, вмещающие 150, 260 и 370 т свинца. Котел устанавливается внутри огнеупорной кладки и обогревается электронагревателями или с помощью устройств для сжигания топлива. Для перемешивания свинца или вмешивания в него реагентов используют съемные мешалки. Перекачку свинца из котла в котел осуществляют с помощью погружаемых в расплав стальных центробежных насосов. Для снятия шликеров служат дырчатые ложки (шумовки).
- **Непрерывное грубое обезмеживание** основано на ликвации меди из нижних, более холодных слоев глубокой (до 1,7 м) свинцовой ванны в верхние, где происходит ее сульфидирование и перевод в штейн. В качестве сульфидизатора используют богатый свинцовый концентрат.

Электролитическое рафинирование черного свинца

Электролитическое рафинирование черного свинца заключается в электрохимическом растворении анода и осаждении свинца в виде марочного металла на катоде. Примеси черного свинца либо остаются на аноде, либо переходят в электролит, не осаждаясь на катоде. В качестве электролита используется водный раствор кремнефтористого свинца (PbSiF_6) в кремнефтористоводородной кислоте (H_2SiF_6). Крупнейшим заводом использующим эту технологию является «Трейл» (Канада).

Свинец предварительно обезмеживают, проводя ликвацию и тонкое обезмеживание серой. Затем из него отливают аноды. Катоды отливают из марочного свинца кристаллизацией на барабане. Электролиз проводят в железобетонных ваннах, изолированных кислотоупорной футеровкой (полихлорвинил или керамика). Температура электролиза 35-40 °С, катодная плотность тока 140-200 А/м², выход по току 90-97 %, расход электроэнергии 120-150 кВт·ч/т свинца. Рафинирование методом электролиза обеспечивает получение металла чистотой 99,99-99,999 %.