



УДК 669.054.8

Поступила 18.04.2018

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СВИНЦА

С. Л. РОВИН, УП «Технолит», г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: [technolit@tut.by](mailto:technolit@tut.by),  
С. В. ГРИГОРЬЕВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,  
пр. Независимости, 65. E-mail: [gsv@metolit.by](mailto:gsv@metolit.by)

Свинцосодержащие отходы составляют более половины всех образующихся в Беларуси отходов цветных металлов. При этом они являются наименее изученными и наиболее токсичными из металлоотходов. Основную их часть составляют отработанные свинцово-кислотные аккумуляторы, 50–60% массы которых это оксидно-сульфатная свинцовая паста. В статье представлены результаты исследования состава и свойств характерных свинцосодержащих отходов, образующихся как в процессе эксплуатации свинцосодержащих изделий, так и в процессе производства свинца (шлаки, аспирационные пыли и т.д.). Полученные данные позволяют оптимизировать технологические режимы переработки отходов: расход флюсов и термовременные режимы выплавки чернового свинца.

**Ключевые слова.** Дисперсные свинцосодержащие отходы, аккумуляторная паста, шлаки, аспирационные пыли.

**Для цитирования.** Ровин, С. Л. Исследование отходов, образующихся при производстве свинца / С. Л. Ровин, С. В. Григорьев // *Литье и металлургия*, 2018. Т. 91. № 2. С. 43–49.

## A STUDY OF WASTES GENERATED IN THE PRODUCTION OF LEAD

S. L. ROVIN, «Technolit» Co, Minsk, Belarus, 24, Kolasa str. E-mail: [technolit@tut.by](mailto:technolit@tut.by),  
S. V. GRIGORIEV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.  
E-mail: [gsv@metolit.by](mailto:gsv@metolit.by)

Lead-containing wastes amount to more than half of the waste of non-ferrous metals formed in Belarus. At the same these wastes are the least studied and the most toxic of the metal wastes. The bulk of them consists of lead-acid batteries, 50–60% of the mass of which is oxide-sulphate lead paste. The article presents the results of a study of the composition and properties of characteristic lead-containing wastes generated both in the operation of lead-containing products and in the production of lead (slag, dust aspiration, etc.). Obtained data allow to optimize the technological regimes of processing of wastes: consumption of fluxes and temperature – time regime of the lead melting.

**Keywords.** Dispersed lead-containing wastes, accumulator paste, slags, aspiration dust.

**For citation.** Rovin S. L., Grigoriev S. V. A study of wastes generated in the production of lead. *Foundry production and metallurgy*, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 43–49.

### Введение

Ежегодно в Беларуси образуется около 30 тыс. т отходов цветных металлов, в том числе до 10 тыс. т отходов алюминиевых сплавов, 4–5 тыс. т медных, 13–15 тыс. т свинцосодержащих, около 2 тыс. т отходов цинка и других цветных металлов и сплавов.

Наименее исследованными и наиболее опасными среди них с точки зрения воздействия на человека и окружающую среду являются свинцосодержащие отходы, которые в Беларуси составляют около половины всех отходов цветных металлов. Отходы свинца относятся к токсичным веществам I класса опасности. Основным их источником являются отработавшие свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (АКБ). Среднестатистический автомобильный аккумулятор содержит 20–25% электролита, 60–65% свинца в виде оксидно-сульфатной пасты и металлических частей (решетки, полюса, перемычки) и 12–15% органических материалов (корпус, крышка, сепараторы) [1].

Аккумуляторная паста, состоящая из оксидов ( $PbO_2$ ), сульфатов ( $PbSO_4$ ) и сульфидов ( $PbS$ ) свинца, составляет около 50% от массы АКБ и служит основным источником вторичного свинца не только в Беларуси, но и во всем мире. Помимо аккумуляторного лома, весомым источником свинца являются отходы,

образующиеся в процессе его производства: аспирационные пыли, шламы и шлаки. При производстве свинца из вторсырья эти отходы составляют до 40–50% от объема получаемых марочных сплавов. Исследования выявили значительные различия в структуре, элементном и фазовом составе образующихся отходов, что говорит о целесообразности дифференцированного подхода к их переработке. Некоторые из этих отходов по содержанию свинца не уступают аккумуляторной пасте и подлежат возврату в производство для более глубокой переработки, другие, содержащие не более 3–5% свинца, после соответствующей подготовки и обезвреживания могут быть переданы для захоронения на промышленных полигонах.

### Методы исследования и аналитическое оборудование

Выполнено исследование гранулометрического состава, структуры, пористости и удельной поверхности, элементного и фазового состава дисперсных многокомпонентных свинецсодержащих отходов. Исследования проводили с использованием сканирующего микроскопа Vega Tescan и энергодисперсионного спектрометра INCA-350, дифрактометра Дрон-3. Удельную поверхность определяли с помощью прибора СОРБИ-М БЭТ-методом: по низкотемпературной адсорбции азота на поверхности частиц.

### Результаты исследований

Исследовали образцы аккумуляторной пасты, полученной в результате разделки АКБ на ОАО «Белцветмет», а также предоставленные ООО «Белинвестторг-Сплав» отходы производства свинца: аспирационной пыли, образующейся в процессе плавки чернового свинца в ротационных печах, аспирационной пыли рафинировочного отделения, шлаков, образующихся в процессе рафинирования свинца в рафинировочных котлах – желтых и черных съемов (изгари), а также шлака, образующегося в ротационной печи при проведении восстановительной плавки (рис. 1).

*Аккумуляторная паста* – неоднородный материал темно-коричневого цвета, состоящий из частиц, содержащих соединения свинца, размерами от 1 до 100 мкм, с включениями органических частиц (остатки сепараторов – волокна диаметром 1–3 мкм и длиной 50–150 мкм). Образуется в результате разделки отработавших слитых свинцово-кислотных аккумуляторов, после отделения органических частей и металлической фракции. Влажность материала – 8–12%, удельная поверхность – 2,0–4,5 м<sup>2</sup>/г, кажущаяся плотность – 5,8–6,2 г/см<sup>3</sup>, содержание свинца в соединениях (среднее) – 68,23%. Усредненный фазовый состав пасты: PbO<sub>2</sub> – ~ 22,6%, PbSO<sub>4</sub> – ~ 69,6, PbS – ~ 2,1, CaSO<sub>4</sub> – ~ 4,5%, прочие – до 1,2%. Элементный состав и микроструктурный анализ аккумуляторной пасты приведены на рис. 2.



Рис. 1. Свинецсодержащие отходы: а – аккумуляторная паста; б – аспирационная пыль от ротационной печи; в – шлак ротационной печи; г – аспирационная пыль от рафинировочных котлов; д – черные съемы с рафинировочных котлов; е – желтые съемы с рафинировочных котлов

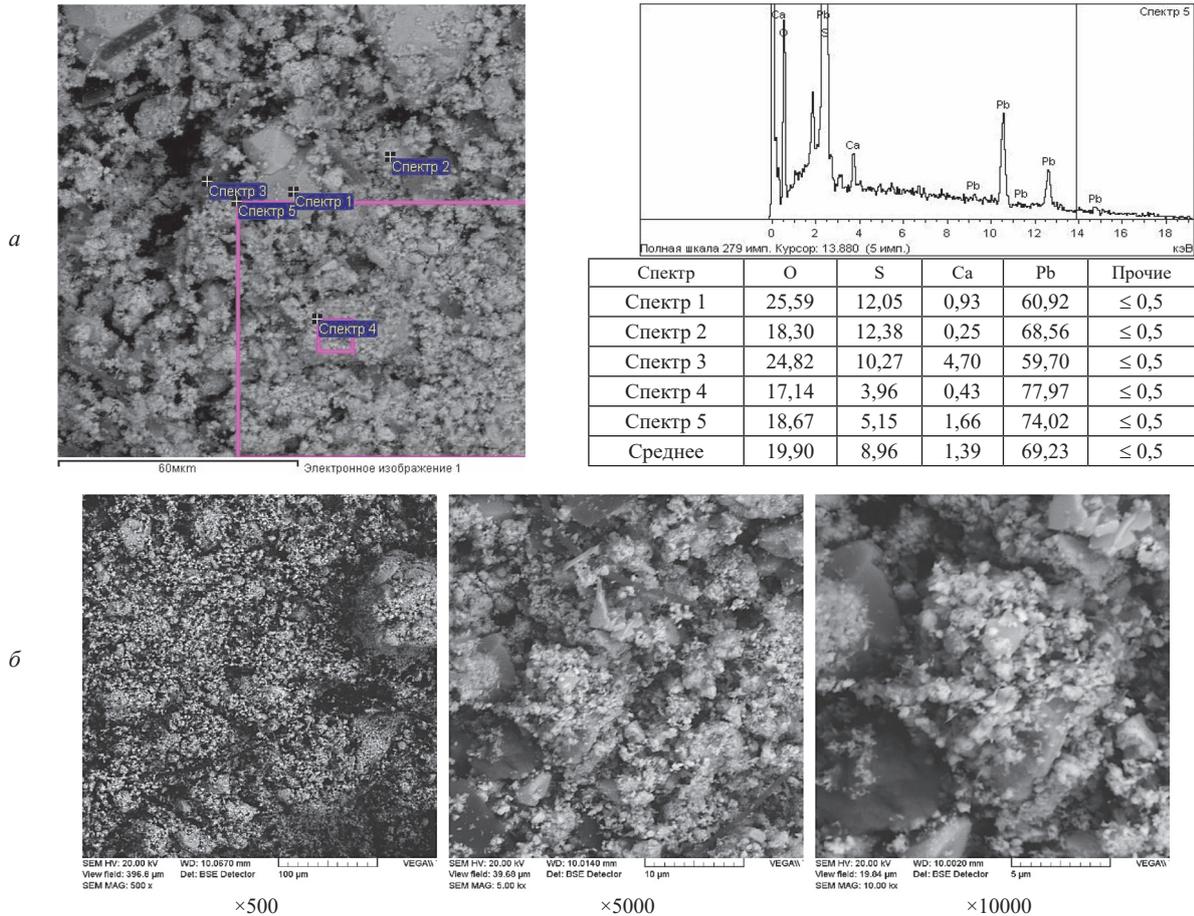


Рис. 2. Состав (а) и структура (б) аккумуляторной пасты

Аспирационная пыль, образующаяся в процессе восстановительной плавки в ротационной печи, – тонкодисперсный материал светло-серого цвета (порошок). Размер частиц – 0,1–25,0 мкм. Влажность материала – не более 0,5%. Насыпная плотность – 1,2–1,3 г/см<sup>3</sup>. Основными компонентами пыли являются оксид (PbO) и сульфид (PbS) свинца. Общее содержание свинца в пыли, аспирируемой от ротационной печи в процессе восстановительной плавки, составляет в среднем ~70,52%. Помимо соединений свинца, в пыли содержатся сажистый углерод, оксиды, карбиды и карбонаты, силикаты, сульфиды и хлориды натрия и железа, а также более сложные соединения, такие, как фаялит (2FeO×SiO<sub>2</sub>) или феррит натрия (NaFeO<sub>2</sub>). Общее количество компонентов, не содержащих свинец, в пыли составляет около 20–22%. Элементный состав, а также макро- и микроструктурный анализ пыли приведены на рис. 3.

Аспирационная пыль, образующаяся в процессе рафинирования свинца, – тонкодисперсный материал серого цвета. Размер частиц – 1,0–30,0 мкм. Влажность материала – не более 0,5%. Насыпная плотность – 2,2–2,3 г/см<sup>3</sup>. Основными компонентами пыли являются оксид (PbO) и сульфид (PbS) свинца. Общее содержание свинца в пыли, аспирируемой от рафинировочных котлов в процессе рафинирования, составляет в среднем ~62,26%. Помимо соединений свинца, в пыли содержатся оксиды, карбиды, карбонаты, сульфиды олова, сурьмы, натрия и железа, а также более сложные соединения, в том числе интерметаллиды натрия, свинца, олова, сурьмы. Элементный состав и структурный анализ пыли приведены на рис. 4.

Черные съемы (изгарь) – шлак, образующийся при первичном рафинировании свинца от примесей меди: неоднородный дисперсный материал черного цвета с включениями металлического свинца. Размер частиц шлака – 1–300 мкм, размер металлических включений – от 0,2–0,5 до 20–25 мм. Влажность материала – не более 0,5%. Насыпная плотность – 4,3–4,5 г/см<sup>3</sup>. Количество включений металлического свинца в съемах составляет до 10–15%. Анализ элементного состава и структуры частиц шлака проводили после отделения металлических включений. Результаты анализа приведены на рис. 5. Основными компонентами в составе черных съемов являются оксид и сульфид свинца, общее содержание свинца в соединениях ~60,18%. Помимо соединений свинца, в съемах содержатся оксиды, сульфиды олова, сурьмы, железа, меди, кремния, силикаты и другие соединения.

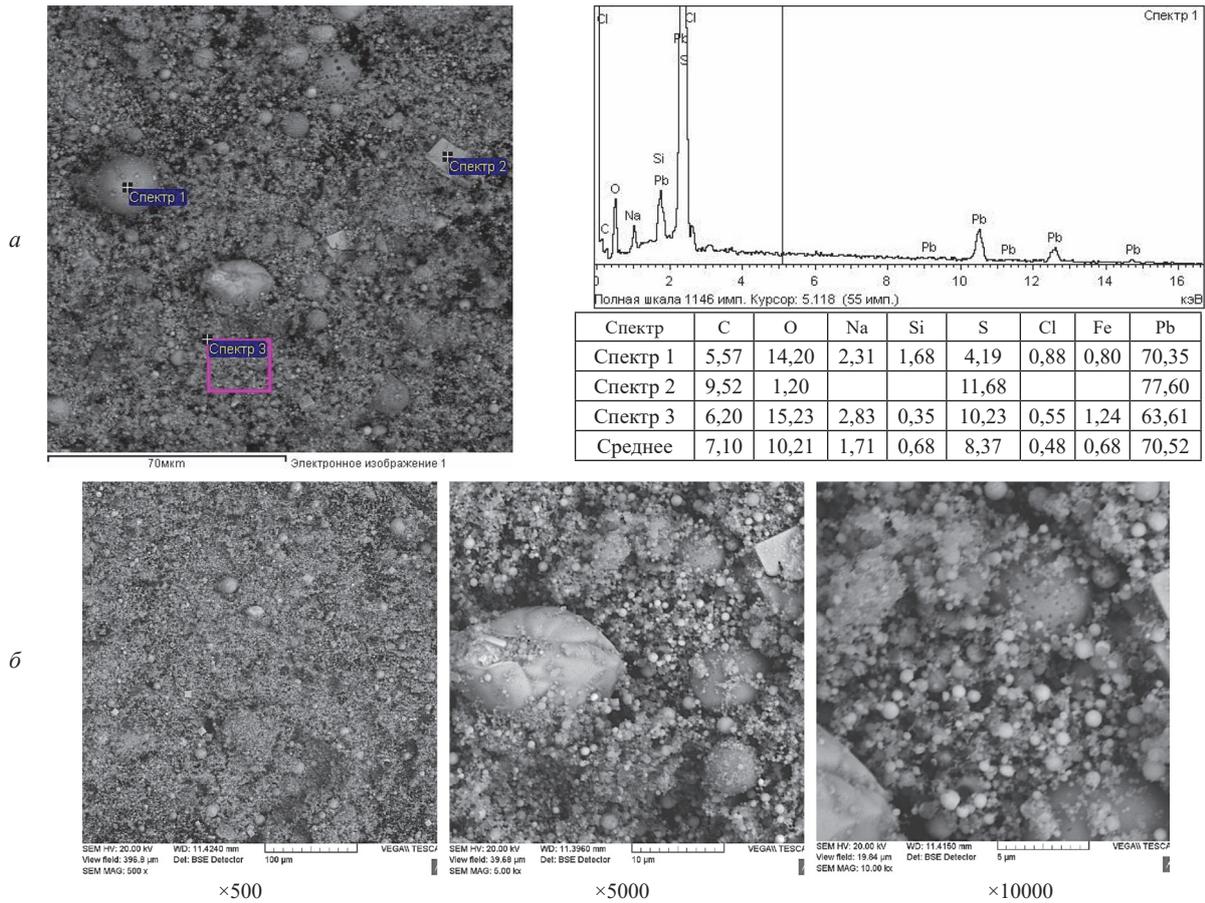


Рис. 3. Состав (а) и структура (б) аспирационной пыли ротационной печи

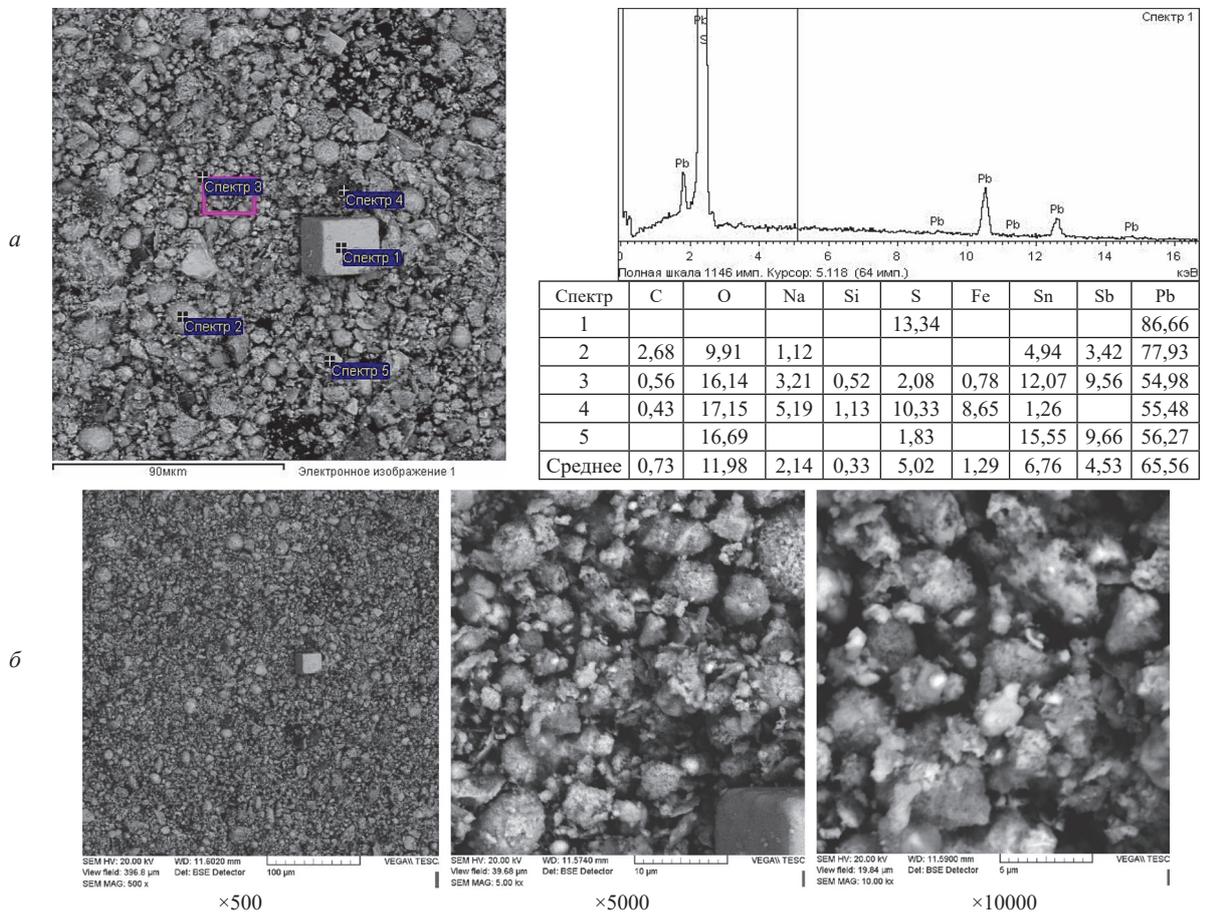


Рис. 4. Состав (а) и структура (б) аспирационной пыли рафинировочных котлов

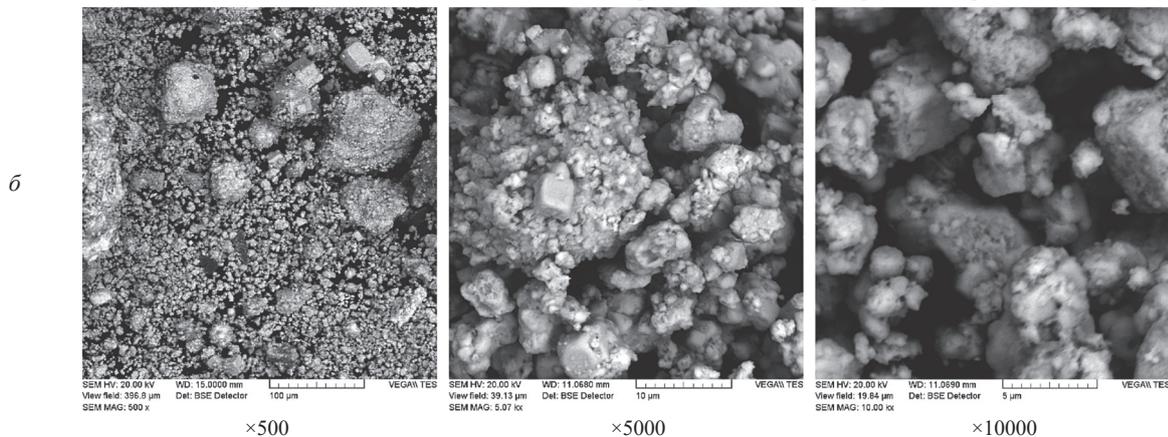
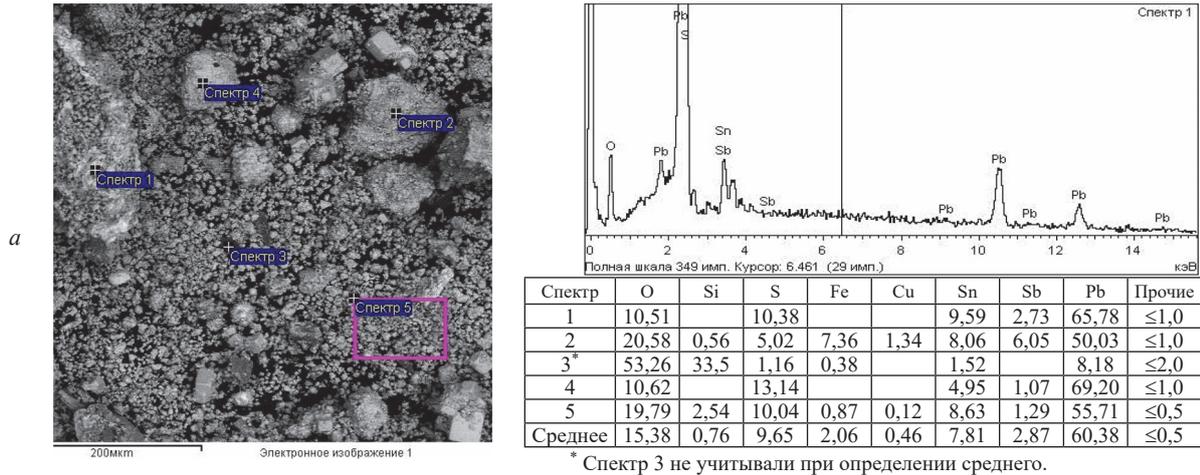


Рис. 5. Состав (а) и структура (б) черных сѐмов

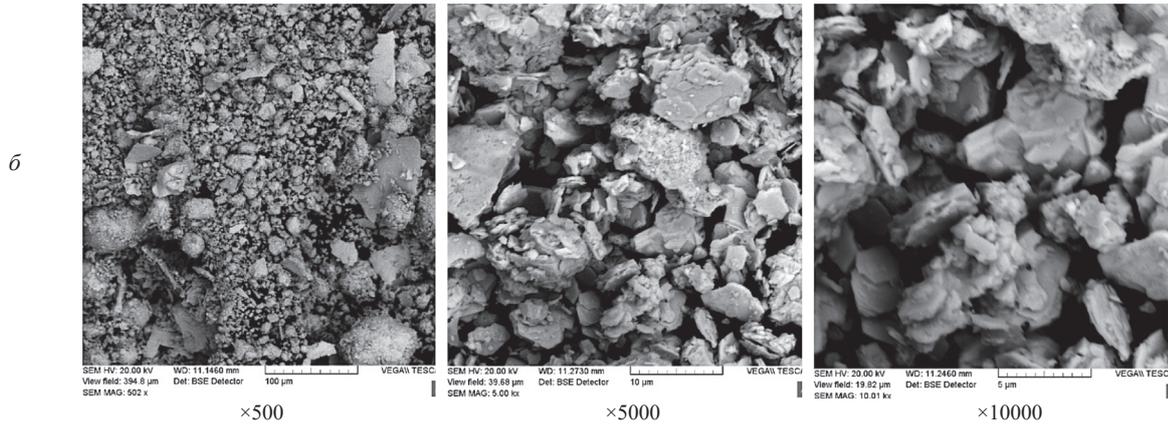
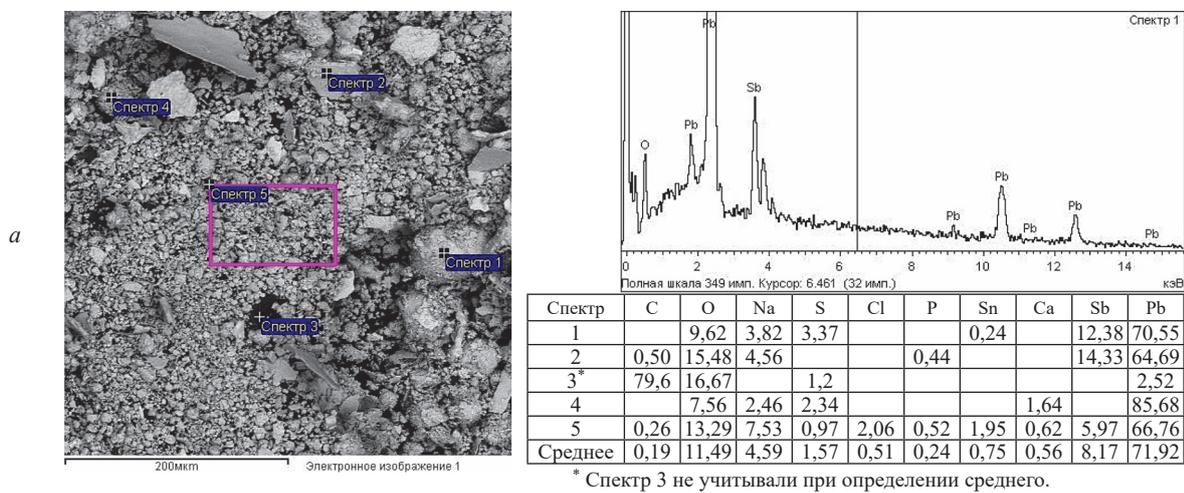


Рис. 6. Состав (а) и структура (б) желтых сѐмов

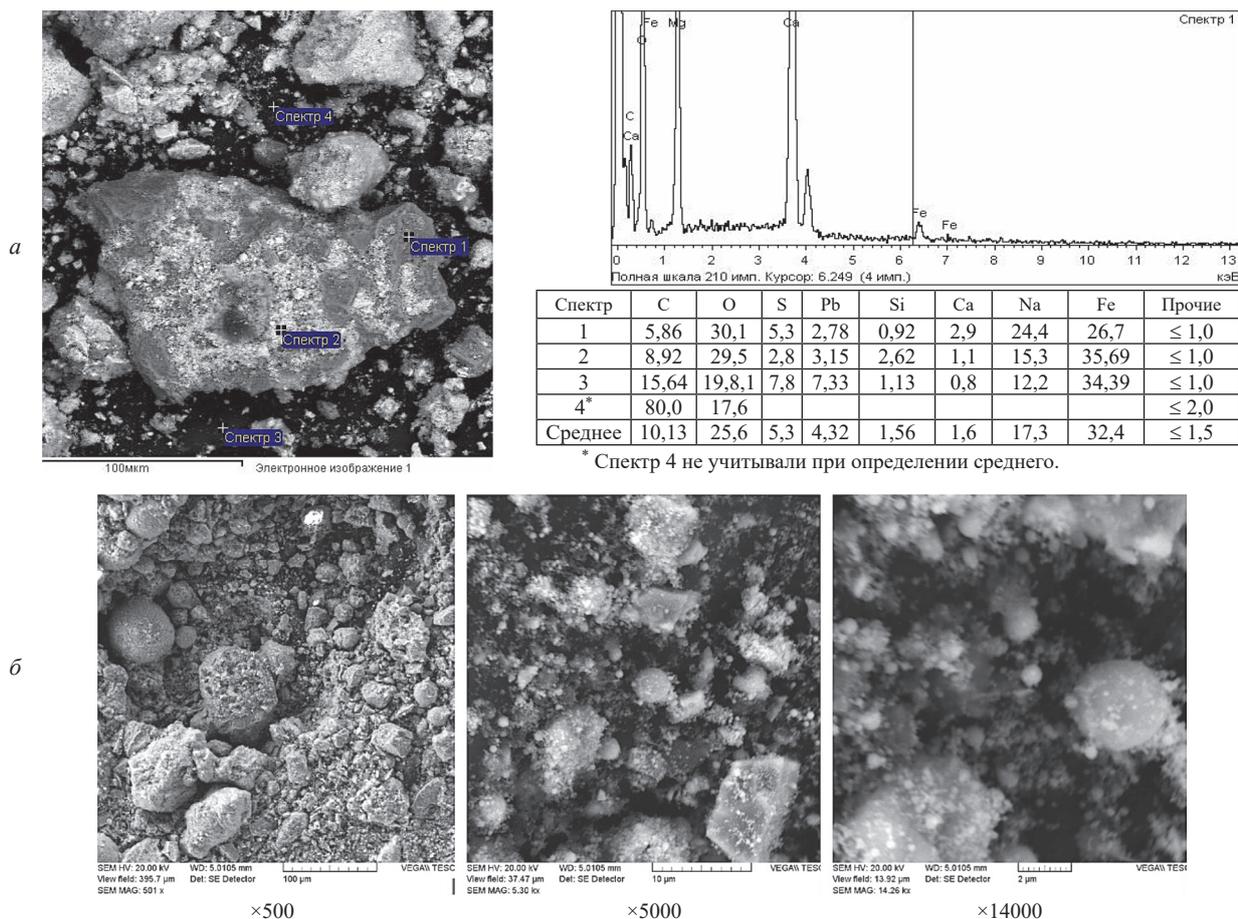


Рис. 7. Состав (а) и структура (б) шлака ротационной печи

*Желтые съемы – шлак, образующийся при вторичном рафинировании свинца от примесей олова, сурьмы и мышьяка:* неоднородный дисперсный материал желтого цвета с включениями металлического свинца. Размер частиц – от 1–2 мкм до 1–2 мм, размер металлических включений – от 0,1–0,2 до 3–5 мм. Влажность материала – 0,3–0,5%. Насыпная плотность – 5,45–5,55 г/см<sup>3</sup>. Количество металла в съемах составляет около 5–8%. Анализ химического состава и структуры частиц шлака проводили после отделения металлических включений (рис. 6). Основными компонентами в составе желтых съемов являются оксид и сульфид свинца, общее содержание свинца в соединениях составляет в среднем ~71,92%. Помимо соединений свинца, в съемах содержатся оксиды, хлориды, сульфиды, сульфаты и другие соединения олова, сурьмы, натрия и кальция.

*Шлак ротационной печи, образующийся при проведении восстановительной плавки аккумуляторной пасты,* представляет собой дисперсный неоднородный материал красновато-коричневого цвета. Размер частиц – 1–200 мкм. Влажность материала – 8–10%. Насыпная плотность – 3,6–4,0 г/см<sup>3</sup>. Общее содержание свинца в шлаке ротационной печи не превышает 2–5%. Элементный состав и структура частиц шлака приведены на рис. 7. Основными компонентами шлака являются соединения железа и натрия: FeO – 15,3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17,6, FeS – 5,8, NaFeO<sub>2</sub> – 5,2, Na<sub>2</sub>O – 15,7, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 14,2, FeSiO<sub>3</sub> – 2,3, NaCl – 0,2%, кроме того, в шлаке содержатся C – 10,1%, PbO – 4,9, SiO<sub>2</sub> – 4,8, CaO – 2,3%, оксиды олова, сурьмы, мышьяка и других элементов суммарно – не более 1,5%.

### Выводы

Исследования показали, что большая часть отходов производства по содержанию свинца не уступает аккумуляторной пасте, а рафинировочные шлаки с учетом присутствующей в них металлической фракции (в желтых съемах может содержаться около 5–8%, а в черных до 10–15% металлического свинца) даже превосходят ее (см. таблицу). Соответственно аспирационные пыли и рафинировочные шлаки на большинстве предприятий возвращаются в производство для более глубокого извлечения свинца. Исключение составляют только шлаки восстановительной плавки чернового свинца, в которых при ис-

пользовании ротационных печей и соблюдении техпроцесса плавки, выдержки расплава и отделения шлака остаточное содержание свинца не превышает 4%.

Усредненный состав свинецсодержащих отходов

Название материала	Элементный состав, %												
	C	O	Na	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Sn	Sb	Pb	прочие
Паста АКБ	–	19,90	–	–	8,96	–	1,39	–	–	–	–	69,23	≤ 0,5
Пыль ротационной печи	7,10	10,21	1,71	0,68	8,37	0,48	–	0,68	–	–	–	70,52	≤ 0,25
Пыль рафинировочных котлов	0,73	11,98	2,14	0,33	5,02	–	–	1,29	–	6,76	4,53	65,56	≤ 0,25
Черные съемы*	0,15	15,38	–	0,76	9,65	–	–	2,06	0,46	7,81	2,87	60,38	≤ 0,5
Желтые съемы*	0,19	11,49	4,59	–	1,57	0,51	0,56	–	–	0,75	8,17	71,92	≤ 0,25
Шлак ротационной печи	10,11	25,60	17,30	1,56	5,37	0,08	1,60	32,40	–	–	0,10	4,32	≤ 1,5

\* Анализ элементного состава съемов проводили после отделения металлических включений свинца.

Основным способом извлечения свинца из его соединений во вторичной металлургии сегодня является восстановительная плавка во вращающихся печах (около 70% черного свинца получают в ротационных наклоняющихся и короткобарабанных печах) [2]. Как правило, различные отходы производства свинца подмешиваются к аккумуляторной пасте и переплавляются при идентичных технологических режимах.

В то же время исследования выявили значительные различия в составе образующихся отходов, что говорит о целесообразности дифференцированного подхода к их переработке.

Так, расчеты показывают, что высокое содержание свинца и натрия при относительно небольших количествах серы в шлаке, образующемся при вторичном рафинировании (в так называемых желтых съемах), и аспирационной пыли рафинировочных котлов позволяет в 2–3 раза снизить удельный расход кальцинированной соды и восстановителя, в 5–6 раз количество чугушной стружки и на 20–25% сократить время восстановления при проведении раздельной плавки указанных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасов А. В., Бессер А. Д., Мальцев В. И., Сорокина В. С. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья. М.: Гинцветмет, 2003. 224 с.
2. Бакшеев С. П. Восстановление свинца из сульфидных и кислородных соединений в щелочных средах применительно к технологии производства металла из минерального и вторичного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2005. 125 с.

REFERENCES

1. Tarasov A. V., Besser A. D., Mal'cev V. I., Sorokina V. S. Metallurgicheskaja pererabotka vtorichnogo svincovogo syr'ja [Metallurgical processing of secondary lead raw materials]. Moscow, Gincvetmet Publ., 2003. 224 p.
2. Baksheev S. P. Vosstanovlenie svinca iz sul'fidnyh i kislorodnyh soedinenij v shelochnyh sredah primenitel'no k tehnologii proizvodstva metalla iz mineral'nogo i vtorichnogo syr'ja. Diss. kand. tekhn. nauk [Lead recovery from sulfide and oxygen chemical compounds in alkaline environment in relation to the technology of production of metal from mineral and secondary raw materials. Ph. D. In Engineering]. Krasnojarsk, 2005. 125 p.