

УДК 621.791.35

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ОБОГАЩЕНИЯ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВОЙ ИЗГАРИ

В. А. ШЕЙНЕРТ, Б. М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук,
Л. В. ТРИБУШЕВСКИЙ, канд. техн. наук, **А. Г. СЛУЦКИЙ**, канд. техн.
наук, **О. Н. КАВКО**
Белорусский национальный технический университет

В статье изложены результаты исследований по обогащению оловянно-свинцовой изгари для последующего получения слитков чернового припоя. Показано, что с использованием воздушной классификации обеспечивается разделение изгари на тяжелую металлическую и легкую дисперсную фракции. При этом концентрация олова в дисперсной фракции выше, чем в металлической на 15–16 %. В результате плавки металлической фракции металлургический выход составил около 65 %. Разделение изгари грохочением на фракции (+5 мм) и (–5 мм) позволило получить черновой слиток припоя флюсовой плавкой крупной фракции. Для переработки фракции (–0,5 мм) необходимо использовать восстановительную плавку.

Ключевые слова: оловянно-свинцовая изгарь, воздушная классификация, грохочение, переплав, черновой слиток.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR ENRICHMENT OF TIN-LEAD ASH

V. A. SHEINERT, B. M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences,
L. V. TRIBUSHEVSKY, Ph. D. in Technical Sciences, **A. G. SLUTSKY**,
Ph. D. in Technical Sciences, **O. N. KAVKO**
Belarusian National Technical University

The article presents the results of research on the enrichment of tin-lead ash for the subsequent production of rough solder ingots. It is shown the separation of ash into heavy metal and light dispersed fractions is ensured by air classification. At the same time, the concentration of tin in the dispersed fraction is higher than in the metal one by 15–16 %. As a result of melting the metal fraction, the metallurgical yield was about 65 %. Separation of ash by screening into

fractions (+5 mm) and (-5 mm) made it possible to obtain a rough ingot of solder by flux melting of a large fraction. To process the fraction (-0.5 mm), it is necessary to use reduction melting.

Keywords: tin-lead ash, air classification, screening, remelting, raw ingot.

Высокая стоимость олова и отсутствие месторождения оловянного сырья в Республике Беларусь требует более рачительного использования его производственных отходов. Согласно ГОСТ 1639-78 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов» олово и оловянно-свинцовые сплавы делятся на следующие классы:

А – лом и кусковые отходы I, II и III группы;

АК – отходы белой жести и лом луженой тары I, II, III группы;

Б – стружка I, II и III группы;

Г – прочие оловосодержащие отходы 1–3 сорта.

Характеристика отходов данного класса приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Отходы класса Г согласно ГОСТ 1639-78

Сорт	Характеристика	Технические требования	Норма
1	Изгари, сьемы, золы, порошки из припоев	Содержание олова, %, не менее	70
		Содержание масла, влаги и других неметаллических материалов, %, не более	5
2	Отходы, указанные в 1-м сорте, но не отвечающие требованиям 1-го сорта	Содержание олова, % не менее	50
		Содержание масла, влаги и других неметаллических материалов, %, не более	10
3	Отходы, не отвечающие требованиям 1-го и 2-го сортов, в том числе: шламы, скрап, шлаки и другие оловосодержащие отходы	Содержание олова, % не менее Содержание масла, влаги и других неметаллических материалов, %, не более	1 15

Для исследования использовали отходы оловянно-свинцового припоя ПОС61 в виде изгари с ОАО «Минский часовой завод», которые соответствовали классу Г, 3 сорта с загрязненностью 20 %.

Изгарь содержала значительное количество неметаллических включений, преимущественно в виде оксидов.

Фракционный состав изгари колебался в широком диапазоне от (+10 мм) до (-0,05 мм), причем максимальное количество изгари приходилось на крупные фракции 10, 5 и 3 мм. Исследование изгари при температурах 200–1000 °С и времени выдержки от 10 мин. до 8 ч позволило установить сложный характер изменения массы от температурно-временной обработки. Наиболее интенсивно угорает изгарь при температурах выше 400 °С. При длительных выдержках от температуры 600 °С и выше наблюдается пригар, а изменение массы образцов колебалось от (-0,01 %) до (+3,2 %). Угар свидетельствовал о наличии в изгари легкоплавких летучих составляющих в виде компонентов паяльного флюса, а пригар – о присутствии в каждой фракции металлической составляющей, которая окислялась при нагреве. Для проведения развернутого химического анализа было отобрано 15 проб. Результаты анализа химического состава проб от различных партий оловосодержащих отходов (изгари) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав оловосодержащих отходов

Номер пробы	Содержание элементов, мас. %										
	Sn	Pb	Cu	Fe	Sb	Ni	Ag	Bi	As	Ca	Si
1	59,0	40,68	0,05	0,1	0,03	0,1	0,02	0,01	0,01	–	–
2	60,0	39,0	0,4	0,2	0,05	–	–	–	–	–	–
3	40,03	59,26	0,2	0,001	0,15	–	0,04	0,05	–	–	–
4	52,44	46,23	0,27	0,82	0,07	–	–	–	–	005	0,12
5	54,17	44,37	0,65	0,62	0,09	–	–	–	–	–	0,10
6	45,10	39,42	4,25	0,21	11,88	–	–	–	–	0,14	–
7	40,03	59,26	0,05	0,001	0,05	–	0,04	0,05	–	–	–
8	61,7	29,67	8,6	0,0009	0,023	–	–	–	–	–	–
9	40,8	53,2	0,2	–	–	–	–	5,8	–	–	–
10	43,9	36,7	0,9	–	0,5	–	–	18,0	–	–	–
11	4,0	84,0	–	–	12,0	–	–	–	–	–	–
12	32,86	64,06	0,69	0,41	1,98	–	–	–	–	–	–
13	60,71	38,71	0,46	0,12	–	–	–	–	–	–	–
14	62,52	37,01	0,10	0,06	0,31	–	–	–	–	–	–
15	16,61	80,57	0,59	0,14	2,09	–	–	–	–	–	–

Результаты статистической обработки данных химического анализа представлены на рисунках 1–5.

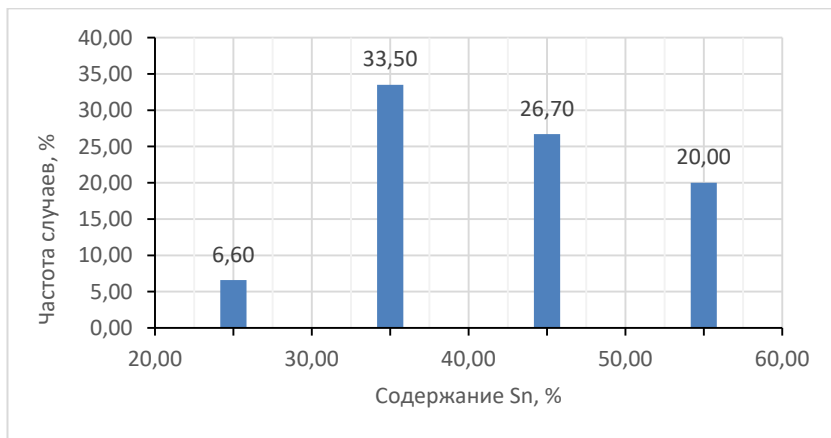


Рисунок 1 – Диаграмма изменения содержания олова в оловосодержащих отходах

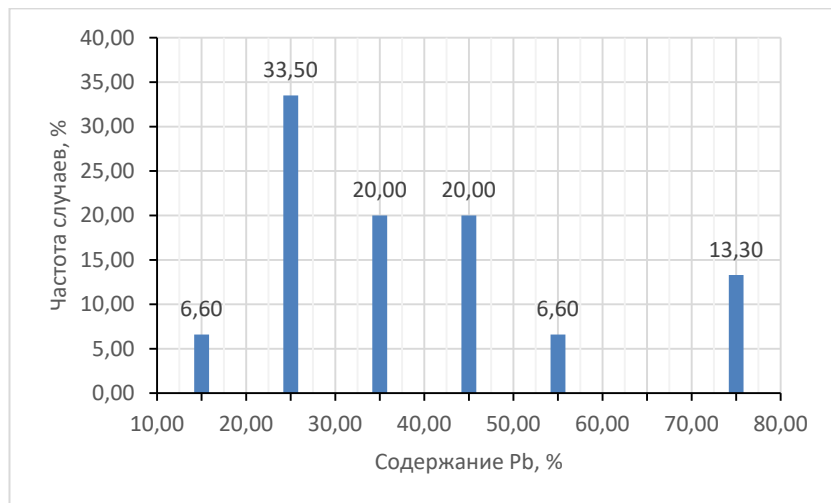


Рисунок 2 – Диаграмма изменения содержания свинца в оловосодержащих отходах

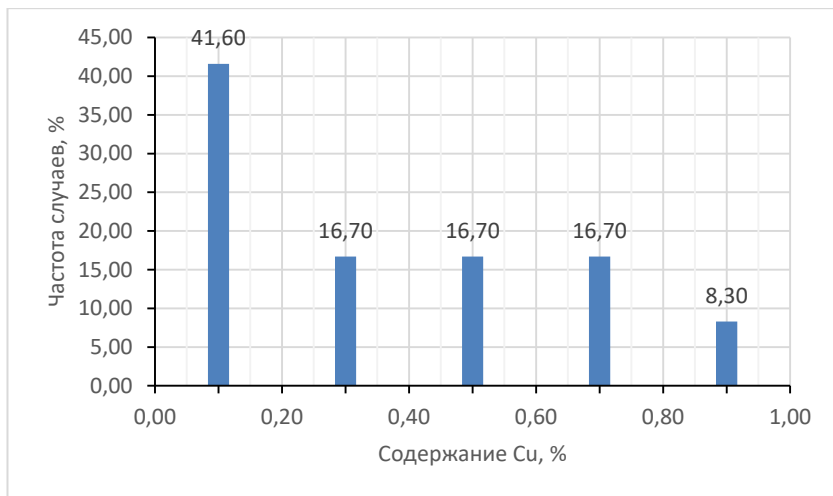


Рисунок 3 – Диаграмма изменения содержания меди в оловосодержащих отходах

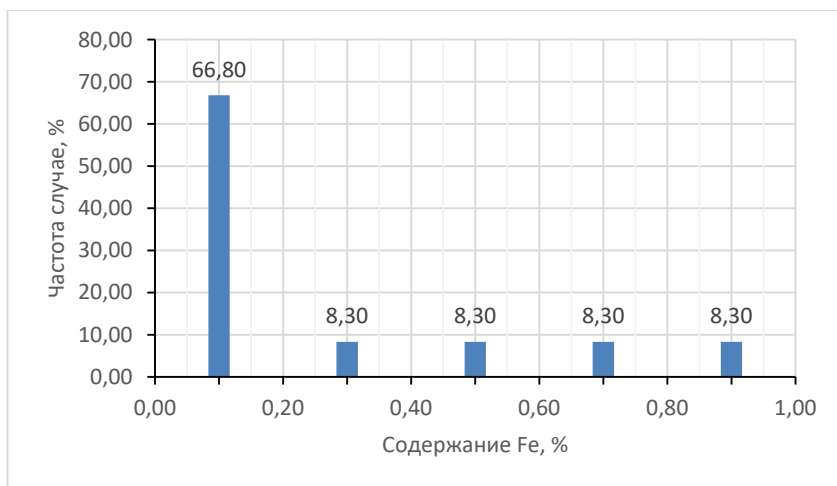


Рисунок 4 – Диаграмма изменения содержания железа в оловосодержащих отходах

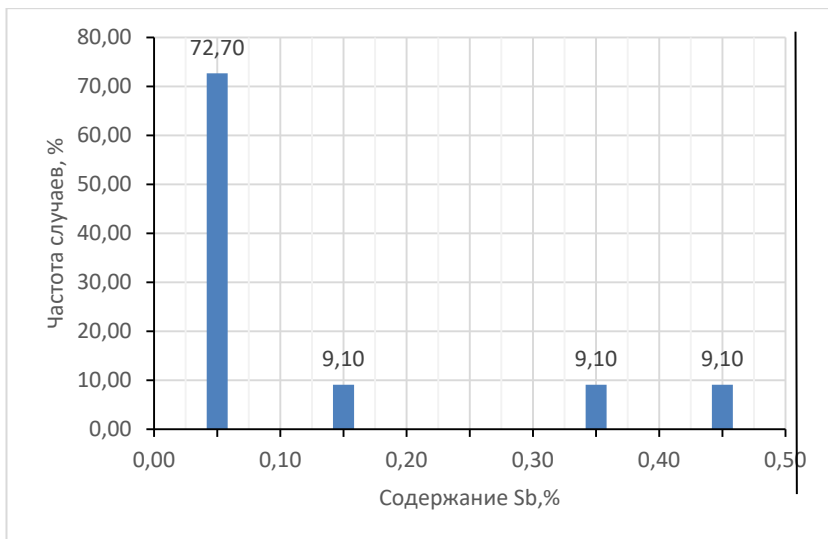


Рисунок 5 – Диаграмма изменения содержание сурьмы в оловосодержащих отходах

Полученные результаты свидетельствуют, что основная масса изгари (33,5 %) содержит от 40,0 до 50,0 % олова и по мере увеличения его содержания частота случаев уменьшается. Так, концентрация олова от 50,0 до 60,0 % характерна для 26,7 % проб, а для диапазона концентраций 60–70 % данный показатель уменьшается до 20 % (рисунок 1). При этом следует отметить, что по 6,6 % проб приходится на интервал до 10 % и 10–20 % олова.

Распределение свинца в пробах (рисунок 2) подчиняется закону нормального распределения за исключением 13,3 % проб, содержание свинца в которых превышает 80 %. Для меди основная масса проб (41,6 %) приходится на интервал концентраций до 0,2 % (рисунок 3). На диапазоны 0,2–0,4 %, 0,4–0,6 % и 0,6–0,8 % приходится по 16,7 % проб, и для 8,3 % проб содержание меди составляет 0,8–1,0 %. При этом встречаются пробы с содержанием меди более 4 и 8 %. Для примеси железа (рисунок 4) основная масса проб (66,8 %) приходится на интервал до 0,2 %. Остальные пробы равномерно (по 8,3 %) распределились в диапазонах концентраций от 0,2 до 1,0 % с интервалом по 0,2 %.

Для примеси сурьмы (рисунок 5) основное количество проб (72,7 %) соответствует содержанию менее 0,1 %. Остальные пробы (по 9,1 %) равномерно распределились по интервалам 0,1–0,2 %, 0,3–0,4 % и 0,4–0,5 %. Отсутствуют пробы с содержанием сурьмы 0,2–0,3 %. Вместе с тем, имеются образцы, содержащие сурьму в количестве $2,0 \pm 0,1$ % и $12,0 \pm 0,2$ %. Такой разброс концентраций основных элементов и примесей в оловосодержащих отходах свидетельствует об их плохой сортировке и смешивании отходов различных производств (припоев, типографских и антифрикционных сплавов).

Одним из этапов в ходе рециклинга оловянно-свинцовой изгари является ее механическая обработка. С этой целью на измельчительном комплексе (рисунок 6) были проведены эксперименты по избирательному разлому изгари.

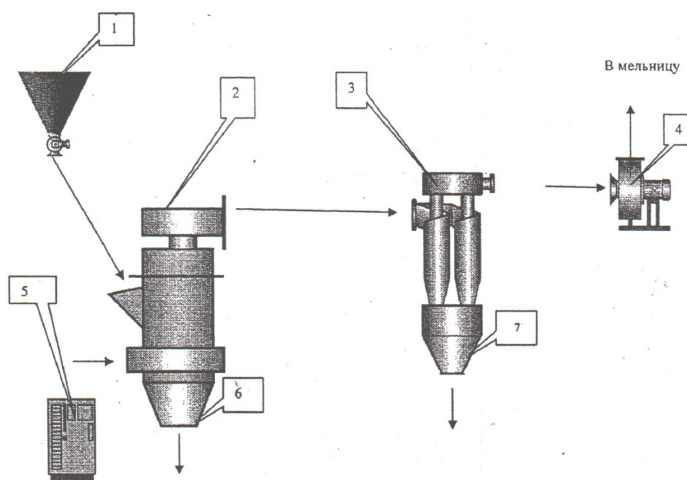


Рисунок 6 – Схема комплекса:

- 1 – бункер с питателем; 2 – мельница; 3 – циклон; 4 – вентилятор (транспортный);
 5 – пульт управления; 6 – бункер для металлической фракции;
 7 – бункер для дисперсной фракции

Исходный материал, предварительно пропущенный через сито с ячейкой 10 мм, поступал через бункер с питателем в мельницу. Тяжелая металлическая фракция после размола ссыпалась в специаль-

ный приемник, а мелкая, более легкая фракция подхватывалась воздушным потоком, создаваемым вентилятором с регулируемым давлением, проходила через осадительный циклон и собиралась в бункере. Классификацию изгари проводили по трем вариантам: с использованием минимального (№ 1), среднего (№ 2) и максимального (№ 3) воздушного потока. В результате такой механической обработки и воздушной классификации произошло разделение изгари на две фракции – металлическую тяжелую и дисперсную, более легкую.

В результате подбора режима размола и воздушного дутья было получено максимальное количество металлической фракции от массы загруженной изгари (до 62 %). При этом насыпная плотность фракций отличалась в 2 раза. Результаты избирательного размола и воздушной классификации представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты размола и воздушной классификации оловянно-свинцовой изгари

Масса загруженной изгари, кг	Режим встречного воздушного потока	Продукты размола			
		металлическая фракция		мелкодисперсная фракция	
		кг	%	кг	%
11,5	№ 1 (минимальное дутье)	7,1	61,8	4,4	38,2
19,5	№ 2 (среднее дутье)	9,0	46,2	10,5	53,8
20,15	№ 3 (максимальное дутье)	8,5	42,2	11,65	57,8

Результаты химического анализа на установке SpectroScanMAX-GV показали значительную разницу в химическом составе металлической и дисперсной составляющих изгари (таблица 4).

Из таблицы 4 следует, что дисперсная часть изгари по сравнению с металлической содержит всего 7,7 % свинца, значительное количество железа, цинка и кремния. При этом концентрация олова выше, чем в металлической составляющей на 15–16 %. В дальнейшем металлическую фракцию просеивали на сите с размером ячеек

ки 0,1 мм и проплавливали в лабораторной силитовой печи при температуре 500 °С. Результаты лабораторных плавок приведены в таблице 5.

Таблица 4 – Результаты химического анализа фракций оловянно-свинцовой изгари после размола и воздушной классификации

Номер пробы	Название фракции	Содержание элементов, %							
		Sn	Pb	Cu	Fe	Sb	Zn	Si	Прочие
1	металлическая	40,8	58,1	0,2	0,2	0,05	–	–	остальное
2	металлическая	41,9	56,1	0,9	0,15	0,01	–	–	остальное
3	дисперсная	57,3	7,7	–	9,3	–	2,3	1,4	остальное

Таблица 5 – Результаты лабораторных плавок металлической фракции изгари

Фракция изгари	Масса навески, г	Продукты плавки						
		слиток		шлак		нерасплавленная часть		всего
		масса, г	%	масса, г	%	масса, г	%	
Фракция > 0,1 мм	240	155,4	64,75	80	33,33	–	–	235,4
Фракция < 0,1 мм	290	28,5	9,82	176,8	60,96	84,4	29,1	289,7

Более крупная металлическая фракция в результате плавки обеспечила металлургический выход около 65 %. Фракция менее 0,1 мм проплавлилась с трудом и в результате было получено менее 10 % металла, а остальная шихта перешла в шлак или не расплавлялась. Причина такого поведения состоит в большом количестве оксидов, что требует специальной подготовки мелкой фракции и обязательного использования при плавке флюсов.

Для облегчения отделения металлической составляющей изгари от оксидов были проанализированы различные отавы флюсов, содержащих в своем составе Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaCO_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SO_4 , KMnO_4 , NaCl , KCl , NH_4Cl , CaF_2 , K_2CO_3 , Na_2SiF_6 , MgCO_3 , Na_2NO_3 , KBF_4 , MgCl_2 . Лучшие результаты по металлургическому выходу обеспечил флюс на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Na_2CO_3 .

По второй схеме обогащения изгари первоначально проводили ее сушку в печи сопротивления при температуре 120–150 °С с целью удаления влаги (не более 0,5 %). Затем подвергали грохочению через сито с размером ячейки 5 мм и получали две фракции (более и менее 5 мм).

В дальнейшем из крупной фракции изгари методом флюсовой плавки получали слиток черногого припоя. Плавка осуществлялась в чугунном тигле емкостью 10 л.

Методика такой плавки хорошо известна и не вызывает трудностей. Для ее осуществления использовали флюс на основе сосновой канифоли, позволяющий достаточно полно разделить шлаковую и металлическую фазы.

Фракция изгари размером менее 5 мм подвергали рассеву на сите с ячейкой 0,5 мм. Осадительную плавку фракции менее 5 мм проводили в чугунном тигле, в три этапа. На первом этапе изгарь нагрели до температуры 250–300 °С, затем обеспечивали коагуляцию жидких капель расплава в общую ванну путем принудительной фильтрации жидкого припоя через слой сыпучего шлака. Эту операцию выполняли с помощью перфорированного поршня, который перемещался в вертикальном направлении по всей высоте плавильного тигля. Это позволило ассимилировать основную часть жидких капель припоя, распределенных в объеме шлака, в общую ванну. Однако эта процедура не позволила с достаточной полнотой разделить расплав и шлак. Для максимального извлечения металла в ванну расплава проводили осадительное перемешивание шлака.

Такая операция основана на разнице плотностей частиц оксидов и капель припоя, в результате проведения которой в течение 5–10 мин. обеспечивалось достаточно полное осаждение оставшихся в шлаке металлических капель в общую ванну расплава. Эту операцию выполняли с помощью тонкого ломика диаметром 12 мм путем спирального перемешивания в направлении от центра к краю плавильного тигля и наоборот. Для дополнительного разрыхления шлакового покрова, с одновременным предотвращением развития экзотермических реакций с воздухом, в шлаковый покров добавляли дисперсные вещества, содержащие оксид кальция (известь, портландцемент и т. д.). Сыпучий шлак осадительной плавки скачивали с зеркала припоя стальным дуршлагом и в дальнейшем под-

вергали рассеву на механическом сите на фракции +0,5 мм и –0,5 мм. Полученный черновой припой разливали специальным черпаком в изложницы и получали слитки весом 3–4 кг.

В результате флюсовой и осадительной плавки, наряду с черновым припоем образовался шлак, который в дальнейшем подвергали обжигу при температуре 600–800 °С и из него методом восстановительной плавки получали черновой припой и отвальный шлак.

Восстановительную плавку проводили в специальном стальном тигле, установленном в печи сопротивления. Шихта состояла из 70 % шлаковой фазы и 30 % реакционного флюса, содержащего борный ангидрид и буру в соотношении 1:1 в количестве 80 % и 20 % порошка магния фракцией менее 0,25 мм. Тщательно перемешанную шихту уплотняли в тигле с целью минимизации контакта с воздухом и нагревали до температуры 850 °С в течение 2 ч. После завершения процесса тигель извлекали из печи и производили разливку жидких продуктов в изложницы. В результате процесса получали слитки черного припоя и отвальный шлак с минимальным содержанием свинца и олова, подлежащий переработке на ОАО «Белцветмет».

Предложенные варианты обогащения оловянно-свинцовой изгари позволяют получить слитки черного припоя, пригодного для производства марочных припоев и олово-содержащие шлаки, которые можно использовать для микролегирования чугуна.

Список литературы

1. Повышение качества продукции из отходов оловянных сплавов / Г. В. Довнар [и др.] // Литье. Металлургия 2021: материалы XVII междунар. науч.-практ. конф. – Запорожье, 2021. – С. 206–208.

2. Трибушевский, Л. В. Выбор оптимальных вариантов переработки оловянно-свинцовой изгари / Л. В. Трибушевский, Б. М. Немененок, В. А. Шейнерт // Современные технологии для заготовительного производства: сб. науч. работ республ. науч.-техн. конф. ППС МТФ БНТУ. – Минск: БНТУ, 2022. – С. 137–138.

References

1. **Povyshenie** *kachestva produkzii iz otkhodov oloviannykh splavov* [Improving the quality of products from waste tin alloys] / G. V. Downar [et al.] // *Materialy XVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf “Lit’e. Metallurgiya 2021”* [Foundry production. Metallurgy 2021] Zaporozhye. 2021. – P. 206–208.

2. **Tribushevski, L. V.** *Vybor optimal’nykh variantov pererabotki alovianno-svinzovoy izgari* [Selection of optimal options for processing tin-lead ash] / L. V. Tribushevski, B. M. Nemenenok, V. A. Sheynert // *Sbornik nauch. rabot respub. nauch. tekhn. konf. PPS MTF BNTU “Sovremennye tekhnologii dlia zagotovitel’nogo prouzvodstva”* [Modern technologies for blank production]. – Minsk, 2022. – P. 137–138.

Поступила 12.10.2022

Received 12.10.2022