



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-3-45-50>
УДК 339.1; 669.054.8

Поступила 20.08.2024
Received 20.08.2024

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Б. М. НЕМЕНЕНОК, В. А. ШЕЙНЕРТ, Г. А. РУМЯНЦЕВА, И. Г. РАКОВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: nemenenok@bntu.by

В статье приведены составы оловосодержащих сплавов и олова высшей и первой категорий качества. Представлена информация об основных примесях в олове, оловянных баббитах и оловянно-свинцовых припоях. Описана технология удаления меди из припоя ПОС61М для получения оловянно-свинцового припоя ПОС61 методом фильтрации.

Ключевые слова. Оловянные аноды, оловосодержащие сплавы, примеси, фильтрация, припой.

Для цитирования. Немененок, Б. М. Современные технологии переработки оловосодержащих отходов / Б. М. Немененок, В. А. Шейнерт, Г. А. Румянцова, И. Г. Раков // *Литье и металлургия*. 2024. № 3. С. 45-50. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-3-45-50>.

ADVANCED TIN RECYCLING TECHNOLOGY

B. M. NEMENENOK, V. A. SCHEINERT, G. A. RUMIANTSAVA, I. G. RAKOV, Belarus National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosty ave. E-mail: nemenenok@bntu.by

The article gives compositions of tin alloys and tin of the highest and first quality categories. The main impurities in tin, tin babbitt and tin-lead solders are presented. The technique of removing copper from POSM 61M solder for producing POSM 61solder by filtration is described.

Keywords. Tin anodes, tin-containing alloys, impurities, filtration, solder.

For citation. Nemenenok B. M., Scheinert V. A., Rumiantsava G. A., Rakov I. G. Advanced tin recycling technology. *Foundry production and metallurgy*, 2024, no. 3, pp. 45-50. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-3-45-50>.

Развитие техники требует более широкого использования олова как для защиты металлов от коррозии, так и для получения оловянных бронз, баббитов, типографских сплавов и припоев.

Наиболее вредными примесями олова являются железо, мышьяк, алюминий и цинк. Мышьяк и железо снижают пластические свойства, повышают твердость и хрупкость, а алюминий и цинк ухудшают коррозионную стойкость олова [1].

ГОСТ 860-75 предусматривает выпуск шести марок олова высшей и первой категорий качества (табл. 1). В олове высшей категории качества ограничено содержание примесей алюминия и цинка, а также допускается более низкое содержание серы, чем в соответствующих марках олова первой категории качества.

Олово марки 01пч широко применяют для изготовления сплавов и производства белой жести.

В промышленности используют три группы оловянных сплавов: антифрикционные, припой и сплавы для литья под давлением.

В качестве антифрикционных сплавов хорошо зарекомендовали двойные сплавы олова с сурьмой, дополнительно легированные медью, никелем, свинцом. ГОСТ 1320-74 предусматривает три марки оловянных баббитов, состав которых приведен в табл. 2 [1].

В зависимости от содержания сурьмы баббиты имеют различное количество кристаллов β^1 -фазы (SnSb). Минимальное количество таких кристаллов содержится в структуре сплава Б88.

В качестве припоев в основном используют сплавы системы Sn-Pb с небольшим количеством сурьмы (до 2%), которую вводят для улучшения растекания припоя. Химический состав некоторых оловянно-свинцовых припоев, согласно ГОС 21930-76, приведен в табл. 3.

Вредной примесью для припоев является медь, образующая с оловом иглообразные кристаллы фазы Cu_6Sn_5 , которые ухудшают качество пайки, образуют на луженой поверхности изделий перемычки,

Т а б л и ц а 1. Химический состав олова

Марка	Sn, % не менее	Примеси, % не более								
		Al	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	S	Zn	сумма примесей
Высшая категория качества										
ОВЧ-000*	99,999	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	–	10 ⁻⁵	10 ⁻²
01пч	99,915	0,01	0,009	0,01	0,025	0,01	0,015	0,008	0,002	0,085
01	99,900	0,01	0,009	0,01	0,04	0,015	0,015	0,008	0,002	0,1
02	99,565	0,015	0,02	0,03	0,025	0,05	0,05	0,02	–	0,435
Первая категория качества										
01пч	99,915	0,01	0,009	0,01	0,025	0,01	0,015	0,01	–	0,085
01	99,900	0,01	0,009	0,01	0,04	0,015	0,015	0,01	–	0,10
02	99,565	0,015	0,02	0,03	0,25	0,05	0,05	0,02	–	0,435
03	98,49	0,03	0,02	0,1	1,0	0,06	0,3	0,02	–	1,51
04	96,43	0,05	0,02	0,1	3,0	0,10	0,3	0,02	–	3,57

Примечание: в олове марки ОВЧ-000, кроме указанных примесей, ограничено содержание примесей Au, Ge, Co, Ni, In, Ag.

Т а б л и ц а 2. Химический состав оловянных баббитов

Марка	Легирующие элементы, %						Примеси, % не более					
	Sb	Cu	Cd	Ni	Pb	Sn	Fe	As	Zn	Pb	Bi	Al
Б88	7,3–7,8	2,5–3,5	0,8–1,2	0,15–0,25	–	ост.	0,05	0,05	0,005	0,1	0,05	0,005
Б83	10–12	5,5–6,5	–	–	–	ост.	0,1	0,05	0,004	0,35	0,05	0,005
Б83С	9–11	5–6	–	–	1,0–1,5	ост.	0,1	0,1	0,01	–	0,05	0,005

Т а б л и ц а 3. Химический состав некоторых оловянно-свинцовых припоев

Марка припоя	Легирующие элементы, %		
	Sn	Pb	Sb
ПОС90	89–91	11–9	–
ПОС61	59–61	41–39	–
ПОС40	39–41	61–59	–
ПОС10	9–10	81–90	–
ПОССу61–0,5	59–61	41–39	0,05–0,5
ПОССу30–0,5	29–31	71–69	0,05–0,5
ПОССу30–2	29–31	71–69	1,5–2,0

Примечание: содержание примесей (не более): Cu – 0,05%; Bi – 0,1; As – 0,05; Fe – 0,02; Ni – 0,02%.

неровности иглообразной формы и рыхлоты. Примеси алюминия и цинка увеличивают вязкость припоев и ухудшают их растекание по поверхности изделий.

В результате выработки ресурса работы узлов, механизмов и морального старения техники образуются оловосодержащие отходы, существенно различающиеся по химическому составу. В процессе получения белой жести используются оловянные аноды массой 48,6 кг, получаемые литьем в кокиль (рис. 1, а), которые при нанесении оловянного покрытия растворяются до «огарков» массой 12–22 кг (рис. 1, б). Образующиеся «огарки» используются в составе шихты при получении новых анодов. При этом состав шихты, как правило, состоит из 50% «огарков» и 50% слитков 01пч. Такой вариант использования остатков оловянных отходов не приводит к образованию низкосортных оловосодержащих материалов, так как количество образующегося шлака не превышает 0,3%, а максимальный угар 0,5%.

Высокая стоимость олова марки 01пч стимулирует поиск альтернативных вариантов его замены, однако высокая степень чистоты используемого олова не позволяет успешно заменять его продуктами переработки оловосодержащих отходов. Поэтому наиболее реальным является получение олова более низких марок, которые могут использоваться при производстве оловянных бронз или оловянно-свинцовых припоев. В последнем случае наиболее остро стоит проблема удаления меди при получении припоя марки ПОС61. При металлургической переработке оловянно-свинцовой изгари была отработана технология получения припоя ПОС61М, который отличается от ПОС61 содержанием 1,2–2% меди и имеет более



Рис. 1. Оловянные аноды для получения белой жести (а) и «огарки» анодов (б)

ограниченную область применения [2]. Для получения припоя марки ПОС61 необходимо решить задачу по удалению из припоя ПОС61М примесей меди и никеля методом фильтрации.

Растворимость меди в олове очень мала и составляет при эвтектической температуре 227 °С 0,01 ат. % или 0,006 ат. %. Растворимость железа в жидком олове при температуре 232 °С составляет 0,0022 ат. %. Поэтому удаление данных примесных элементов из расплава возможно в виде интерметаллидов.

В качестве базовой использовали установку для очистки припоя, разработанную промышленностью радиоэлектронных материалов СССР. Установка предназначалась для очистки бывшего в употреблении припоя ПОС61 от вредных примесей (Fe, Cu, Ni), накапливающихся в составе припоя в процессе эксплуатации ванн, путем отфильтровывания интерметаллидов олова с указанными выше металлами на микропористом керамическом фильтре.

Недостаток установки состоял в том, что при максимально достигаемом газовом давлении фильтрации в 1 атм, диаметре открытых пор фильтра 30–50 мкм и его толщине 15 мм не удавалось понизить содержание меди и железа ниже 0,2%. По условиям работы установок «пайки волной» предельное содержание меди допускается не выше 0,1–0,15%, поэтому припой, очищенный на такой установке, не мог в полной мере использоваться повторно для пайки электронных плат.

С целью устранения недостатков базовой установки ее модернизировали. Мероприятия по модернизации установки разделили на две группы: конструктивные и технологические. К первой группе отнесли изменения, касающиеся конструкции фильтра. В базовой установке использовали фильтр толщиной 15 мм, спеченный из зерен электрокорунда № 5 (50 мкм). Недостатки такого фильтра заключались в значительной неоднородности шихтовой массы, что приводило к разбросу диаметра пор, несмотря на давление прессования до 10 МПа (до 12 т на фильтр). Это подтверждалось микроскопическим анализом изломов готовых изделий, в которых обнаруживались каналы размером до 100 мкм наряду с наличием закрытых пор. В результате фильтрации припоя через такой материал возникали местные гидродинамические свищи, через которые с большой скоростью проходила основная масса расплава, увлекая за собой мелкие кристаллы интерметаллидов. Частично такой недостаток можно убрать понижением давления фильтрования, но это приводит к увеличению в 2–3 раза продолжительности процесса и дополнительным потерям припоя за счет шлакообразования.

Недостаток базового фильтра пытались устранить путем создания композиционного фильтра, основой (опорной частью) которого стал материал из титанового порошка фракцией 0,20–0,25 мм, спеченный в вакууме. Такой фильтр имел практически 100%-ную открытую пористость и равномерное гидродинамическое сопротивление по всему сечению.

Верхний тонкопористый фильтрующий слой выполняли из муллитовой ваты с толщиной волокна 5–10 мкм, спрессованной в тонкий слой под давлением 2 МПа. Сверху, со стороны ванны припоя фильтр прижимался сеткой из нержавеющей стали с ячейкой 3 мм.

Испытания композиционного фильтра показали улучшение показателя очистки сплава на 0,05% по меди, при этом опорный титановый диск не менялся в течение 15–20 процессов фильтрации. Замене подлежал только слой дешевой муллитовой ваты, который переустанавливали на горячую практически после каждого фильтрования.

Несмотря на положительные результаты очистки с помощью композиционного фильтра, оставалась необходимость снижения остаточного содержания меди до 0,10%. С этой целью был реализован комплекс технологических мероприятий, включающий снижение температуры в камере выдержки до эвтектической точки (183 °С) и замешивание в ванну кристаллической затравки. Выдержка расплава при эвтектической температуре преследовала две цели: дополнительное стимулирование выпадения соединений Cu и Sn за счет увеличения температурного интервала от перитектических линий по диаграмме состояния и доведения фильтрата (очищенного припоя) до эвтектики, что соответствовала марке ПОС61, необходимого для условий производства. Следует отметить, что вторичный припой, выводимый из производственного процесса на радиопредприятиях, часто не соответствовал эвтектическому составу.

Замешивание кристаллической затравки способствовало более полному выделению интерметаллидов в виде укрупненных кристаллов и конгломератов. Затравка представляла собой сплав, состоящий из 45% Sn и 55% Cu, что приблизительно соответствовало фазе «η» по диаграмме Cu-Sn при 415 °С. Затравку плавляли при 500 °С из чистых компонентов и разливали по технологии закалки из жидкого состояния. Слитки размалывали до фракции 50 мкм и полученный порошок добавляли в расплав вторичного припоя в количестве 0,2–0,3% от массы расплава.

Апробация модернизированной технологии с выдержкой ванны вторичного припоя в процессе фильтрации до 5 ч при давлении 0,95–0,75 атм позволила получить припой с содержанием меди, близким к допустимому. Для установления параметров фильтрации припоя, обеспечивающих содержание меди не более 0,1%, оценивали влияние количества циклов фильтрации, температуры фильтруемого расплава и времени нахождения расплава над фильтром.

Исследования показали (рис. 2), что эффективный период глубокой очистки припоя находится в интервале 8–15 циклов фильтрации от начала эксплуатации фильтра.

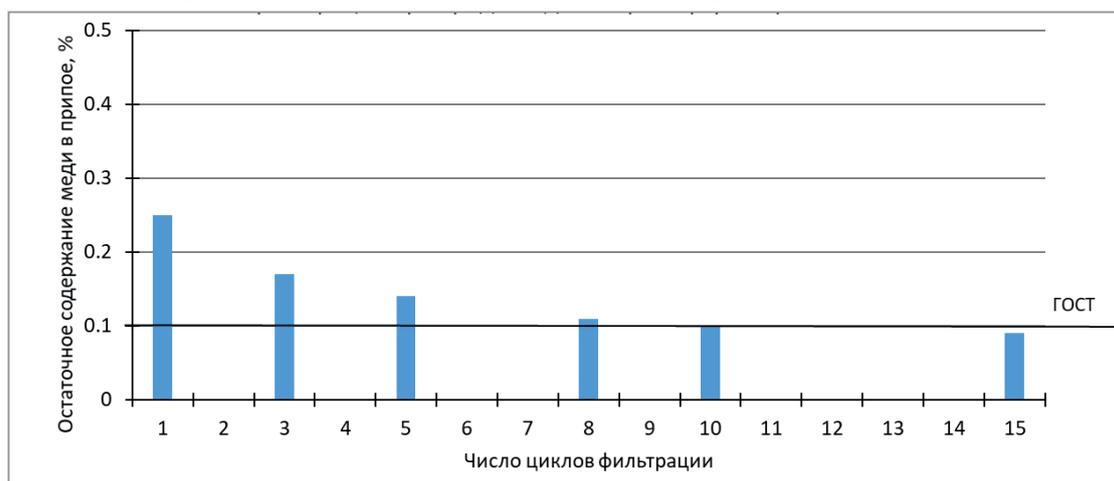


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания меди в припое ПОС61 от числа циклов фильтрации при среднем диаметре пор фильтра 25 мкм

В период 1–8 циклов происходит предварительная очистка припоя от примеси меди с получением ее концентрации, близкой к 0,1%. После 15 циклов фильтрации фильтр выходит из строя, что связано с уменьшением эффективного сечения пор в объеме керамического фильтра за счет осаждения кристаллов интерметаллидов и постепенным снижением его пропускной способности при фиксированном разрежении 7–5 кПа в камере сбора фильтрата. Количество фильтр-остатка при этом возрастало до 5% от массы исходной загрузки припоя. Это происходило вследствие выделения первичных кристаллов твердого раствора и интерметаллидов, которые образовали пористый каркас в виде шубы над фильтром, что

создавало квазифильтр и позволяло увеличить фильтрующий объем и дополнительно повысить его способность к задержанию примесных частиц.

Для выбора оптимального времени выдержки расплава над фильтром исследовали период с 1 до 5 ч (рис. 3).

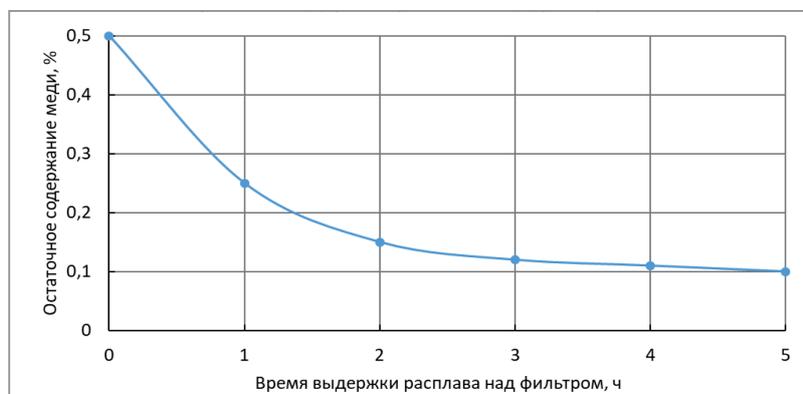


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания меди в фильтрате от времени выдержки расплава над фильтром

Эффективное время выдержки расплава над фильтром – 4–5 ч и описывается гиперболической зависимостью. Дальнейшее увеличение длительности выдержки характеризуется линейной зависимостью и не дает снижения концентрации меди в припое.

Для выбора оптимальной температуры расплава над фильтром анализировали диапазон температур 250–185 °С (рис. 4). В интервале температур 250–195 °С сохраняется линейная зависимость уменьшения остаточного содержания меди в припое от снижения температуры расплава.

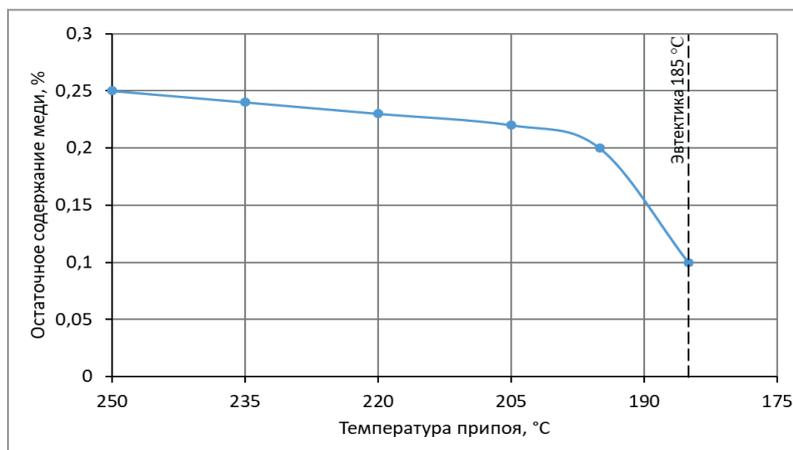


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания меди от температуры ванны припоя при выдержке над фильтром в течение 5 ч при 10 циклах фильтрации

При эксплуатации ванн лужения или пайке «волной» состав припоя смещается с эвтектической точки на 1–3 % в сторону увеличения свинца по причине ликвационных процессов и восполнения убыли без корректировки химического состава, что приводит в дальнейшем к изъятию припоя из технологической цепочки.

Выстаивание припоя в установке для очистки от примесей при температуре, близкой к эвтектике, приводит к выпадению первичных кристаллов свинца и осаждению их над фильтром в виде пористого слоя. Данный слой фактически является аналогом зернистого фильтра с гидродинамическим упаковыванием, создающим дополнительный фильтрующий объем, часто в 2 раза превышающий объем керамического фильтра. Это позволяет значительно увеличить степень улавливания медьсодержащих кристаллов за счет эффекта самофильтрации через слой собственных кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом. Первичные кристаллы свинца в несколько раз крупнее медьсодержащих включений, что приводит к их более эффективному задерживанию при фильтрации. Такой режим фильтрации позволяет приводить химический состав припоя к эвтектическому, что важно для технологии пайки электроники путем потери части более дешевого свинца вместо добавки дорогого олова.

На рис. 5 показана партия слитков припоя ПОС61 и оловянной лигатуры, полученных в результате реализации разработанной технологии рециклинга оловянно-свинцовой изгари.

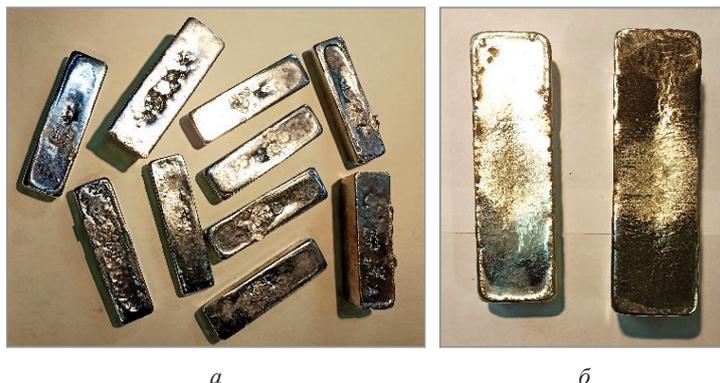


Рис. 5. Партия слитков припоя ПОС61 (а) и оловянной лигатуры (б), полученных рециклингом оловянно-свинцовой изгари

В результате проделанных операций удалось эффективно использовать базовый керамический фильтр при сроке службы до 10 операций по фильтрации (~400 кг исходного припоя) при горячем удалении с поверхности фильтр-остатка. Таким образом, модернизация технологии фильтрования припоя позволила получить вторичный эвтектический припой, соответствующий марке ПОС61 с остаточным содержанием меди не более 0,10%, а железа и никеля менее 0,1%, при некотором увеличении потерь с фильтр-остатком (на 2–3%).

По разработанной технологии из оловянно-свинцовой изгари для Минского часового завода было получено 300,9 кг припоя ПОС61 и отгружено в адрес предприятия на сумму 3 755,23 руб. При переработке оловянной изгари было получено 726,5 кг оловянной лигатуры, которая поставлена в адрес ОАО «Белцветмет» на сумму 6 189,78 руб.

Реализация эффективной технологии фильтрации оловосодержащих сплавов позволяет на выходе получать материалы, полностью соответствующие требованиям стандартов по содержанию примесей. При этом в качестве фильтрата получают как готовые составы припоев, так и компоненты, используемые в дальнейшем в составе шихты при выплавке оловосодержащих сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов [и др.]. – М.: МИСИС, 1996. – 504 с.
2. Комплексная переработка оловянно-свинцовой изгари в припой и лигатуры / Б. М. Немененок [и др.]. // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 1. – С. 93–95.

REFERENCES

1. **Kurdyumov A. V., Pikunov M. V., Chursin V. M. et al.** *Proizvodstvo otlivok iz splyavov cvetnyh metallov* [Production of casting from non-ferrous metal alloys]. Moscow, MISIS Publ., 1996. 504 p.
2. **Nemenenok B. M., Downar G. V., Slutsky A. G. et al.** *Kompleksnaja pererabotka olovjanno-svincovoj izgari v pripoi i ligatury* [Complex processing of tin-lead dross into solders and ligatures]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 93–98.