



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-93-98>
УДК 658.567

Поступила 30.01.2020
Received 30.01.2020

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОЛОВЯННО–СВИНЦОВОЙ ИЗГАРИ В ПРИПОИ И ЛИГАТУРЫ

Б. М. НЕМЕНЕНОК, Г. В. ДОВНАР, А. Г. СЛУЦКИЙ, В. А. ШЕЙНЕРТ, Д. О. КАПУСТА,
И. И. ЛОГОНЮК, А. Д. РУЛЕНКОВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск,
Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: nemenenok@tut.by

Использование отходов производства – одна из главных проблем современной экономики. В Беларуси отсутствует первичная металлургическая переработка природного сырья, поэтому использование вторичных материалов и отходов производства является для промышленности весьма актуальной и важной задачей, учитывая, что стоимость металлов, извлеченных из вторичного сырья в несколько раз меньше первичных.

Одним из видов такого сырья является оловянно-свинцовая изгарь, которая состоит из оксидов олова и свинца с включениями корольков металлической составляющей. Наиболее ценным элементом в изгари служит олово, цена которого значительно превышает стоимость многих цветных металлов.

Цель работы – исследование влияния различных технологических факторов на металлургический выход при переработке оловянно-свинцовой изгари в припои и лигатуры.

Обобщены результаты ранее проведенных исследований, связанных с извлечением олова и свинца при переработке вторичного сырья. Представлены новые данные по технологическим способам более глубокой металлургической переработки изгари. Это позволило на их основе разработать варианты получения качественного припоя ПОС 61 и лигатур.

Ключевые слова. Оловянно-свинцовая изгарь, металлургическая переработка, избирательный размол, припой ПОС 61, лигатура.

Для цитирования. Немененок, Б. М. Комплексная переработка оловянно-свинцовой изгари в припои и лигатуры / Б. М. Немененок, Г. В. Довнар, А. Г. Слуцкий, В. А. Шейнерт, Д. О. Капуста, И. И. Логонюк, А. Д. Руленков // Литие и металлургия. 2020. № 1. С. 93–98. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-93-98>.

COMPLEX PROCESSING OF TIN–LEAD DROSS INTO SOLDERS AND LIGATURES

B. M. NEMENENOK, G. V. DOWNAR, A. G. SLUTSKY, V. A. SHEINERT, D. O. KAPUSTA,
I. I. LOGANIYK, A. D. RULENKOV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus,
65, Nezavisimosti ave. E-mail: nemenenok@tut.by

The use of industrial waste is one of the main problems of the modern economy. In Belarus, there is no primary metallurgical processing of natural raw materials, so the use of secondary materials and production waste is a very relevant and important task for the industry, given into account that the cost of metals extracted from secondary raw materials is several times less than the primary ones.

One of the types of such raw materials is tin-lead dross (ash), which consists of tin and lead oxides with inclusions of the metal component beads. The most valuable element in dross is tin, the price of which is much higher than the cost of many non-ferrous metals.

The aim of the work was to study the influence of various technological factors on the metallurgical output during the processing of tin-lead ash into solders and ligatures.

In this regard the results of previous studies related to the extraction of tin and lead in the processing of secondary raw materials were summarized, and new data on technological methods for deeper metallurgical processing of dross (ash) were presented. This allowed them to develop options for obtaining high-quality solder type POS 61 and ligatures.

Keywords. Tin-lead dross(ash), metallurgical processing, selective grinding, solder type POS 61, ligature.

For citation. Nemenenok B. M., Downar G. V., Slutsky A. G., Sheinert V. A., Kapusta D. O., Loganiyk I. I., Rulenkov A. D. Complex processing of tin-lead dross into solders and ligatures. Foundry production and metallurgy, 2020, no.1, pp. 93–98. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-93-98>.

В настоящее время в Республике Беларусь актуальным является создание собственной металлургической базы по переработке лома и отходов, так как стоимость цветных металлов, извлеченных из вто-

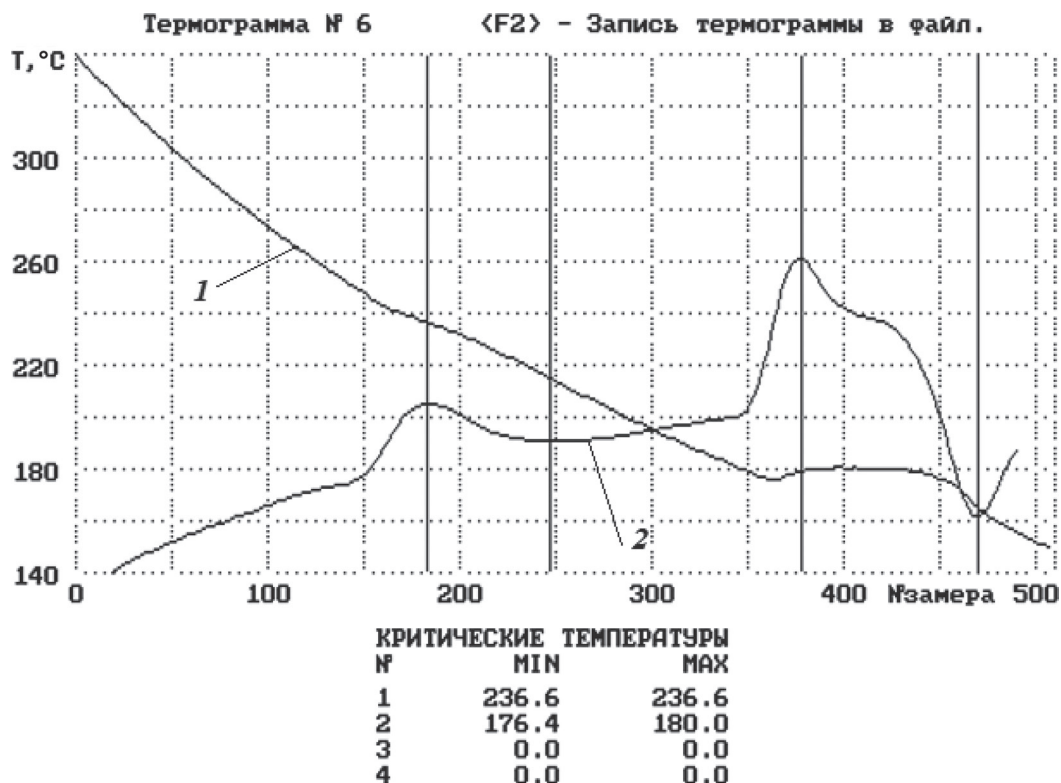


Рис. 1. Термограмма охлаждения сплава из партии изгари № 3 (ПОС 40): 1 – кривая изменения температуры; 2 – кривая изменения первой производной dT/dt

ричного сырья, может быть в несколько раз ниже стоимости первичных из-за низкой себестоимости переработки отходов, сокращения дополнительных расходов на его транспортировку, импорта получаемых полуфабрикатов или изделий.

К одному из видов такого сырья относится оловянно-свинцовая изгарь, которая по усредненному составу содержит 55% металлической составляющей, а также оксиды олова и свинца. Наиболее ценным элементом в изгари является олово, стоимость которого значительно превышает стоимость многих цветных металлов.

В настоящей работе исследовали влияние различных технологических факторов на металлургический выход при глубокой переработке оловянно-свинцовой изгари в припой и лигатуры. В табл. 1 приведен усредненный химический состав оловянно-свинцовой изгари от нескольких партий.

Таблица 1. Усредненный химический состав изгари

Наименование отходов	Содержание элементов, %					
	Sn	Pb	Cu	оксиды		прочие (Ni, Ca, Bi, Si)
				олова	свинца	
Оловянно-свинцовая изгарь	42,0	24,0	1,5	18,0	11,0	Остальное

Из таблицы видно, что данный материал содержит в своем составе олово и свинец как в чистом виде, так и в виде оксидов, а также 1,5% меди. При этом на оксид олова приходится около 18%. Ситовый анализ показал, что основная часть изгари имеет размер частиц свыше 3 мм (около 90%).

В табл. 2 приведены составы некоторых припоев на основе олова и свинца, регламентируемые согласно ГОСТ 21930-76.

Таблица 2. Химический состав оловянно-свинцовых припоев по ГОСТ 21930-76

Марка припоя	Основные компоненты, %			Примеси, не более, %				
	Sn	Cu	Pb	Sb	Cu	Fe	Ni	Bi
ПОС 61	59–61	–	ост.	0,05	0,05	0,02	0,02	0,1
ПОС 61М	59–61	1,2–2,0	ост.	0,20	–	0,02	0,02	0,1

Анализ показывает, что содержание меди в припое ПОС61 не должно превышать 0,05%, в то время как в припое ПОС 61М допускается до 2,0% меди, что не позволяет его использовать для пайки «волной».

Ранее выполненные исследования [1] показали возможность получения в результате первичной плавки изгари до 50% сплава олово-свинец, который наряду с основными элементами содержит нежелательную примесь в виде меди.

Была проведена серия экспериментов и получены сплавы, извлеченные из оловянно-свинцовой изгари, которые подвергали термическому анализу при охлаждении их от жидкого состояния до затвердевания.

В качестве примера на рис. 1 показана термограмма охлаждения сплава олово-свинец (партия № 3), полученного из изгари.

Из рисунка видно, что температура начала кристаллизации сплава (кривая 1) составляет ~236 °С, а $t_{\text{сол}}$ – 180 °С. По данным [2], наиболее близко указанным параметрам соответствует сплав ПОС 40 (табл. 3), что было подтверждено данными спектрального анализа (табл. 4, партия изгари № 3).

Таблица 3. Температура фазовых переходов оловянно-свинцовых припоев [2]

Марка припоя	Температура, °С	
	солидус	ликвидус
ПОС 61	180	186
ПОС 40		236
ПОС 61М		192

Таблица 4. Химический состав сплавов из различных партий оловосодержащих отходов (изгари)

Номер пробы (партии)	Химический состав, %										
	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	62,0	39,0	0,4	0,2	0,05	–	–	–	–	–	–
3	40,03	59,26	0,2	0,31	0,11	–	0,04	0,05	–	–	–
4	52,44	46,2	0,87	0,25	0,07	–	–	–	–	0,05	0,12

Из таблицы видно, что содержание Sn в извлекаемых из отходов сплавов может изменяться от 40 до 62%, Sb – от 0,03 до 0,15, Cu – от 0,05 до 0,87%. Это означает, что в оловосодержащие отходы попадают изгари от различных производств (припой, типографские и антифрикционные сплавы). Учитывая, что в настоящее время отдельная заготовка оловосодержащих отходов затруднительна, необходим анализ химического состава каждой партии изгари.

Одним из сдерживающих факторов более широкой по объему переработки изгари в качественные припои типа ПОС 61 является загрязнение получаемого сплава медью (до 2%), железом, никелем, сурьмой, что не позволяет применять такой припой для качественной пайки «волной». Для его получения был апробирован способ очистки ПОС 61М от примесей методом фильтрации. Технологические особенности процесса описаны в работе [3], который включает следующие этапы:

1. Плавление исходной изгари в печи сопротивления, в результате получают слиток припоя типа ПОС 61М и вторичную изгарь.

2. Последующее расплавление полученного припоя в специальной рафинировочной установке, позволяющей термостатировать расплав с высокой точностью ($\pm 1,5$ °С) во всем температурном интервале жидкого состояния сплавов олово-свинец (до 350 °С), продолжительная выдержка его при пониженных температурах, близких к ликвидусу, вплоть до эвтектической (180 °С). Это в свою очередь позволяет в достаточно полной мере выделиться кристаллам интерметаллических соединений, укрупниться и частично коагулироваться в агрегаты, так как температуры их образования значительно превышают температуру начала кристаллизации сплава олово-свинец.

3. Очистка расплава от кристаллов, образовавшихся интерметаллидов, путем фильтрации его через керамический термостойкий фильтр с размером открытых пор 15–20 мкм, на поверхности которого они и оседают вместе с частью основного припоя.

4. На завершающей стадии с поверхности фильтра продукты осаждения удаляются механическим путем.

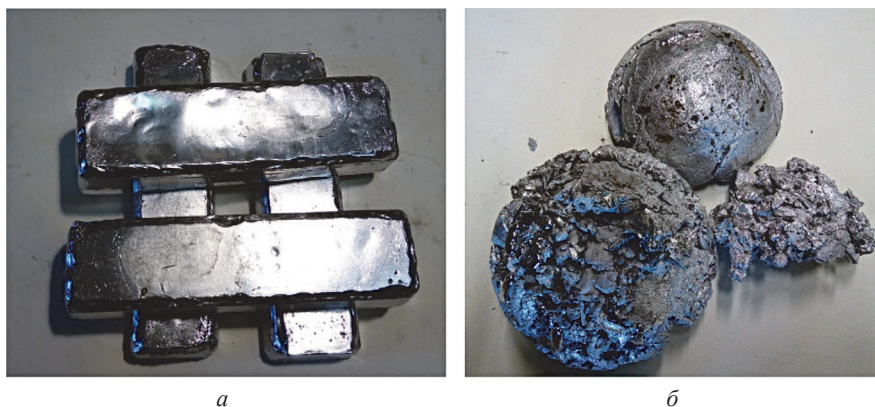


Рис 2. Продукты фильтрации припоя ПОС 61М: *а* – очищенный припой ПОС 61; *б* – фильтроостаток на основе олова, свинца и меди (до 10%)

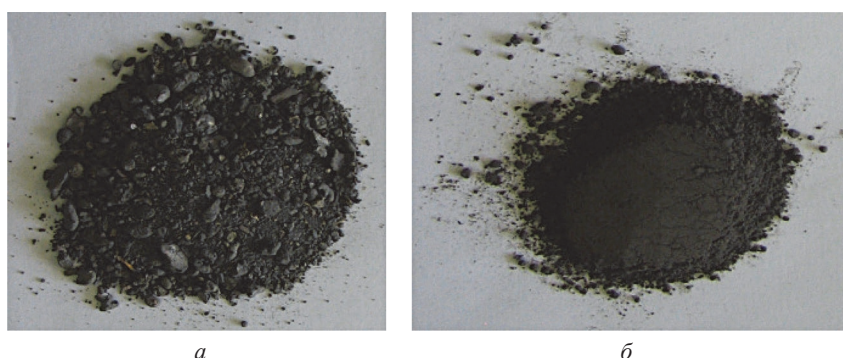


Рис. 3. Продукты избирательного размола изгари: *а*– тяжелая металлическая фракция; *б* – легкая дисперсная фракция

Следует отметить, что процесс фильтрации достаточно продолжительный, а продуктами такой переработки являются очищенный слиток припоя ПОС 61 и фильтроостаток, содержащий олово, свинец и до 10% меди (рис. 2, *а*, *б*).

В результате переплава изгари было установлено, что самый высокий выход годного металла (до 50%) получается также в крупных фракциях. Для облегчения отделения металлической составляющей изгари от оксидов при плавке используются флюсы. На основании анализа литературных данных [4] было отобрано десять наиболее часто используемых компонентов флюсов, применяемых при переплаве вторичных материалов на основе олова, построена матрица экспериментов и проведены опытные плавки.

Установлено, что из всех исследуемых компонентов флюсов наибольшее влияние на металлургический выход оказывают $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Оптимизация состава выбранного двухкомпонентного флюса и параметров плавки позволила определить соотношение между указанными веществами, температуру и время плавки, обеспечившие извлечение металлической составляющей изгари в количестве более 70%.

Исследования изгари при температурах 200–1000 °С и времени выдержки от 10 мин до 8 ч показали сложный характер изменения массы от температурно-временной обработки. Наиболее интенсивно окисляется изгарь при температурах свыше 400 °С. При длительных выдержках от 600 °С и выше образуется пригар. При этом изменение массы образцов колеблется от –0,01 до +3,2%. Угар связан с наличием в изгари легкоплавких летучих составляющих (компоненты паяльного флюса), а пригар свидетельствует о присутствии в каждой фракции низших оксидов олова и свинца, окисляющихся при высоких температурах до высших, а также металлической составляющей, окисляющейся при нагреве.

Одним из путей утилизации шлака, образующегося в результате металлургической переработки оловянно-свинцовой изгари, является его механическая обработка. Были выполнены комплексные исследования по переработке такого шлака с использованием избирательного размола [5].

На рис. 3 показаны продукты размола шлака от первичной плавки изгари. Из рисунка видно, что в результате размола образуются тяжелая металлическая (*а*) и легкая дисперсная (*б*) фракции.

Были подобраны режимы размола, позволяющие получать максимальное количество металлической фракции от массы загружаемой изгари (до 62%). При этом насыпная плотность полученных фракций отличалась в 2 раза [5].

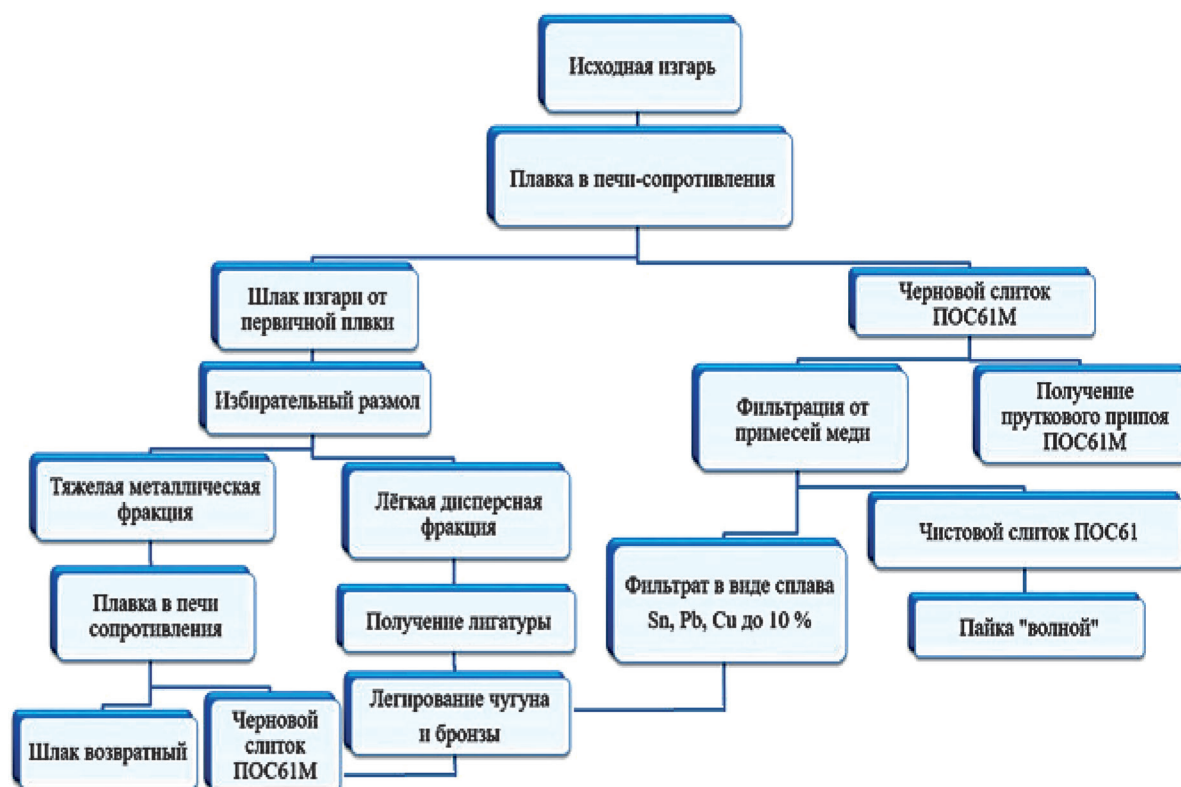


Рис. 4. Технологическая схема глубокой переработки оловянно-свинцовой изгари

Результаты химического анализа на установке SpectroscanMAX-GV показали, что металлическая и дисперсная составляющие изгари отличаются по составу (табл. 5).

Таблица 5. Результаты анализа химического состава

Наименование изгари	Содержание элементов, %							
	Sn	Pb	Cu	Fe	Sb	Zn	Si	прочие (Ni, Ca, Вi и др.)
Металлическая фракция размером, мм	43,9	55,1	0,9	0,15	0,01	–	–	Остальное
Дисперсная фракция, менее 0,1 мм	57,3	7,7	–	9,3	–	2,3	1,4	Остальное

Из таблицы следует, что дисперсная часть изгари по сравнению с тяжелой фракцией существенно отличается, в первую очередь, по содержанию свинца (7,7% против 56,1%). В ней имеется большое количество железа (9,3% против 0,15%), немного цинка и кремния (2,3 и 1,4% соответственно). Концентрация олова несколько выше, чем в металлической части изгари. При этом установлено, что дисперсная часть содержит олово и свинец как в чистом виде, так и в виде оксидов.

В дальнейшем металлическую часть изгари от избирательного размола проплавили в лабораторной печи и получили слиток с металлургическим выходом 45%. Учитывая, что исследуемая изгарь прошла металлургическую переработку и из нее уже было получено порядка 50% припоя типа ПОС 61М, переплав металлической части позволяет существенно повысить глубину ее переработки. При этом одним из вариантов применения дисперсной фракции изгари от избирательного размола является использование ее в составе восстановительных смесей, например, при металлотермическом способе получения олово-содержащей лигатуры.

На основании выполненных экспериментальных исследований предложена технологическая схема глубокой переработки оловянно-свинцовой изгари (рис. 4).

Выводы

1. Проанализированы образцы оловянно-свинцовой изгари и установлено, что данный материал содержит в своем составе олово и свинец как в чистом виде, так и в виде оксидов, а также до 1,5% меди. Определены направления ее переработки в припой и лигатуры.

2. Проведены экспериментальные исследования по переплаву изгари и установлено, что самый высокий выход годного металла (до 70%) получается при использовании комплексного флюса $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

3. Апробирован технологический процесс очистки черного сплава на основе олова и свинца от примесей меди, никеля и железа. Установлено, что выдержка такого расплава при температуре 190 °С в течение определенного времени позволяет отфильтровывать медьсодержащие интерметаллиды и получать качественный припой ПОС 61.

4. Исследован способ переработки шлака от первичной плавки изгари, включающий его избирательный размол на тяжелую металлическую и легкую дисперсную фракции. Экспериментально показана возможность извлечения из тяжелой металлической фракции до 45% припоя типа ПОС 61М с последующим его использованием в качестве лигатуры.

5. В результате выполненных исследований предложена технологическая схема глубокой переработки оловянно-свинцовой изгари в качественные припои и лигатуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Довнар Г. В. Извлечение тяжелых цветных металлов из оловянно-свинцовой изгари / Г. В. Довнар, Н. А. Горбаба, А. А. Андриц // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Вклад вузовской науки в развитие приоритетных направлений производственно-хозяйственной деятельности, разработку экономичных экологически чистых технологий и прогрессивных методов обучения», посвященной 80-летию БГПА. Минск, БГПА 2000. Ч. 6. С. 158.

2. Худяков М. Ф., Дорошкевич А. П., Карелов С. В. Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых металлов. М.: Metallurgija, 1985. 157 с.

3. Слуцкий А. Г. Исследование процессов получения лигатур на основе олова с использованием вторичных материалов / А. Г. Слуцкий, В. А. Шейнерт, И. Л. Кулинич и др. // Metallurgija: Респ. межвед. сб. науч. тр. Минск: БНТУ, 2017. Вып. 38. С. 79–83.

4. Немененок Б. М. Повышение экологической безопасности процессов плавки и рафинирования алюминиевых сплавов / Б. М. Немененок и др. Минск: БНТУ, 2012. 231 с.

5. Слуцкий А. Г. Переработка медьсодержащих шлаков / А. Г. Слуцкий, В. Н. Яглов, В. А. Сметкин, С. В. Григорьев // Литье и металлургия. 2007. № 3. С. 99–101.

REFERENCES

1. Dovnar G. V., Gorbaba N. A., Andric A. A. Izvlechenie tjazhelyh cvetnyh metallov iz olovjanno-svincovoj izgari [Extraction of heavy non-ferrous metals from tin-lead izgari]. *Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Vklad vuzovskoj nauki v razvitie prioritnyh napravlenij proizvodstvenno-hozjajstvennoj dejatel'nosti, razrabotku jekonomichnyh jekologicheski chistyh tehnologij i progressivnyh metodov obuchenija», posvjashhennoj 80-letiju BGPA* [Materials of the international scientific and technical conference «The contribution of university science to the development of priority areas of production and economic activity, the development of economical environmentally friendly technologies and progressive teaching methods» dedicated to the 80th anniversary of the BGPA]. Minsk, BGPA Publ., 2000, vol. 6, 158 p.

2. Hudjakov M. F., Doroshkevich A. P., Karelov S. V. *Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ja pri pererabotke loma i othodov tjazhelyh metallov* [Integrated use of raw materials in the processing of scrap and waste of heavy metals]. Moscow, Metallurgija Publ., 1985, 157 p.

3. Sluckij A. G., Shejnert V. A., Kulnich I. L. Issledovanie processov poluchenija ligatur na osnove olova s ispol'zovaniem vtorignyh materialov [The study of the processes of obtaining ligatures based on tin using recycled materials]. *Metallurgija: Respublikanskij mezhdomestvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: Republican interdepartmental collection of scientific papers*. Minsk, BNTU Publ., 2017, vyp. 38, pp. 79–83.

4. Nemenjonok B. M. *Povyshenie jekologicheskoj bezopasnosti processov plavki i rafinirovanija aljuminievyh splavov* [Improving the environmental safety of the processes of smelting and refining of aluminum alloys], Minsk, BNTU Publ., 2012, 231 p.

5. Sluckij A. G., Jaglov V. N., Smetkin V. A., Grigorjev S. V. *Pererabotka med'soderzhashhih shlakov* [Copper-containing slag processing]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2007, no. 3, pp. 99–101.