

МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ Sn–Pb-СПЛАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ОЛОВА

© 2021 г. А.А. Королев¹, К.Л. Тимофеев^{1,2}, Г.И. Мальцев¹, С.А. Краюхин²

¹ АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

² Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия

Статья поступила в редакцию 20.11.20 г., доработана 22.03.21 г., подписана в печать 29.03.21 г.

Аннотация: Разработан оптимальный способ переработки Sn–Pb-сплава для получения товарного продукта – марочного олова О1–О3 (Sn ≥ 98,5 %). Выполнены лабораторные исследования по рафинированию Sn–Pb-сплава состава, мас. %: 53–60 Sn, 18–29 Pb, вначале методом вакуумной дистилляции ($t = 1085 \pm 1300$ °C, $P = 15 \pm 100$ Па, $\tau = 3 \pm 36$ ч) для возгонки As, Sb и Pb, затем путем реагентного осаждения элементной серой и алюминием в составе Al–Sn-лигатуры в присутствии NH_4Cl для отделения Cu, Fe и Sb. В результате получен Sn-содержащий остаток (выход ~60 %) следующего состава, мас. %: 92,39 Sn, 0,46 Pb, который был подвергнут реагентному рафинированию для получения марочного олова О3 (сквозной выход металла ~68 %) состава, мас. %: 99,5 Sn, 0,009 Pb. Выявлено, что для производства готового продукта марки О1 с прямым извлечением ≥ 90 % целесообразно осуществлять рафинирование из предварительно обезмеженного Sn–Pb-сплава. Разработана принципиальная схема и сформулированы рекомендации для технологического регламента по переработке Sn–Pb-сплава с получением технического олова и рекуперацией образующихся промпродуктов и отходов. В качестве агрегата для вакуумной дистилляции выбрана печь с раздельным получением As-, Sb-, Pb-конденсатов состава, мас. %: 94,2–98,3 As, 5,1–14,5 Sb и 78,9–86,4 Pb соответственно. Экономический эффект от переработки ~480 т/год Sn–Pb-сплава (~50,8 % Sn) с получением ~235 т/год марочного олова О1–О3 достигает ~39 млн руб./год.

Ключевые слова: Sn–Pb-сплав, вакуумная дистилляция, реагентное рафинирование, олово, свинец, медь, железо.

Королев А.А. – канд. техн. наук, гл. инженер АО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Тимофеев К.Л. – канд. техн. наук, начальник отдела ИПУ АО «Уралэлектромедь», доцент кафедры металлургии Технического университета УГМК (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 3). E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Мальцев Г.И. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: mgi@elem.ru.

Краюхин С.А. – канд. техн. наук, директор по науке Технического университета УГМК. E-mail: s.krauhin@tu-ugmk.com.

Для цитирования: Королев А.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Краюхин С.А. Метод переработки Sn–Pb-сплава для получения технического олова. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 12–21.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-12-21.

Sn–Pb alloy processing for commercial tin production

A.A. Korolev¹, K.L. Timofeev^{1,2}, G.I. Maltsev¹, S.A. Krayukhin²

¹ JSC «Uralelectromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia

² UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Received 20.11.2020, revised 22.03.2021, accepted for publication 29.03.2021

Abstract: The aim of the research is to develop an optimal method for Sn–Pb alloy processing to obtain a marketable product – high-grade tin O1–O3 (Sn ≥ 98.5 %). Laboratory studies were conducted on the refining of the Sn–Pb alloy with the following composition, wt. %: 53–60 Sn; 18–29 Pb, first by vacuum distillation ($t = 1085 \pm 1300$ °C, $P = 15 \pm 100$ Pa; $\tau = 3 \pm 36$ h) for As, Sb and Pb sublimation, then by reagent deposition with elemental sulfur and aluminum as part of the Al–Sn master alloy in the presence of NH_4Cl for Cu, Fe and Sb separation. This resulted in obtaining a Sn-containing residue (yield ~60 %) of the following composition, wt. %: 92.39 Sn; 0.46 Pb that was subjected to reagent refining to obtain O3 grade tin (metal yield ~68 %) with the following composition, wt. %: 99.5 Sn; 0.009 Pb. It was found that it is feasible to carry out refining from a preliminarily decopperized Sn–Pb alloy to obtain a finished O1 grade product with a direct extraction of ≥90 %. A schematic diagram was developed and recommendations were formulated for the process regulations on Sn–Pb alloy processing to obtain commercial tin and recover resulting intermediate products and waste. A furnace with separate production of As, Sb, Pb condensates with the following

composition, wt. %: 94.2–98.3 As; 5.1–14.5 Sb; 78.9–86.4 Pb, respectively, was chosen as a vacuum distillation unit. The economic effect of processing ~480 ton/year of Sn–Pb alloy (~50.8 % Sn) with the production of ~235 ton/year of O1–O3 grade tin is ~39 million rubles/year.

Keywords: Sn–Pb alloy, vacuum distillation, reagent refining, tin, lead, copper, iron.

Korolev A.A. — Cand. Sci. (Eng.), Main engineer of JSC «Uralelectromed» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspenskii pr., 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Timofeev K.L. — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of JSC «Uralelectromed», Associate professor of the Department of metallurgy of UMMC Technical University (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspenskii pr., 3). E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Maltsev G.I. — Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Chief specialist of the Research Center of JSC «Uralelectromed». E-mail: mgi@elem.ru.

Krayukhin S.A. — Cand. Sci. (Eng.), Director of Science of UMMC Technical University. E-mail: s.krauhin@tu-ugmk.com.

For citation: Korolev A.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Krayukhin S.A. Sn–Pb alloy processing for commercial tin production. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 12–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-12-21.

Введение

Операция рафинирования обусловлена удалением из металлов и сплавов (обычно в жидком виде) примесей, благодаря чему их структура получается более однородной, а следовательно, качество готового продукта значительно возрастает [1–9]. Производство свинца предусматривает несколько стадий, в основном пирометаллургических, по комплексной переработке чернового металла для последовательного удаления примесей — меди, олова, сурьмы, мышьяка, серебра, золота, цинка, висмута. Многие ценные примеси в черновом свинце при рафинировании могут быть извлечены в товарные продукты [10–12].

Филиал «Производство сплавов цветных металлов» (ПСЦМ) АО «Уралэлектромедь» производит рафинированный свинец, перерабатывая карбонизированные кеки сернокислого выщелачивания вельц-оксидов цинковых предприятий, пыли медеплавильного производства и силикатный шлак от производства драгоценных металлов из медеэлектролитного шлама [13–15]. Олово извлекается из чернового свинца в виде оксидов на стадии окислительного рафинирования свин-

ца [16, 17]. После стадийной переплавки оксидов образуется полиметаллический Sn–Pb-сплав сложного состава в количестве 400–500 т/год, содержащий помимо олова и свинца примеси сурьмы, меди, железа и мышьяка (табл. 1).

Цель настоящей работы заключалась в создании оптимального способа переработки Sn–Pb-сплава для получения товарного продукта — марочного олова O1–O3 (содержание Sn $\geq$ 98,5 %).

Методика исследований

Анализируя известные способы рафинирования Sn-содержащих материалов [18–25], можно заключить, что

— нецелесообразно использовать фильтрацию расплава ввиду малого содержания тугоплавких компонентов;

— применение электрохимических способов рафинирования невозможно вследствие отсутствия на предприятии соответствующей технологической инфраструктуры.

В связи с этим для переработки Sn–Pb-сплава

Таблица 1. Состав Sn–Pb-сплава и марочного олова (ГОСТ 860-75)

Table 1. Composition of Sn–Pb alloy and high-grade tin (GOST 860-75)

Материал	Содержание элементов, мас. %							
	Sn	Pb	Sb	As	Cu	Fe	Bi, S	Zn, Al
Сплав Sn–Pb	53–60	18–29	8–15	5–7	1,9	1,5	—	—
Олово O1	99,90	0,04	0,015	0,01		0,007		0,002
Олово O2	99,57	0,25	0,05	0,015	0,03	0,02–0,05		0,002

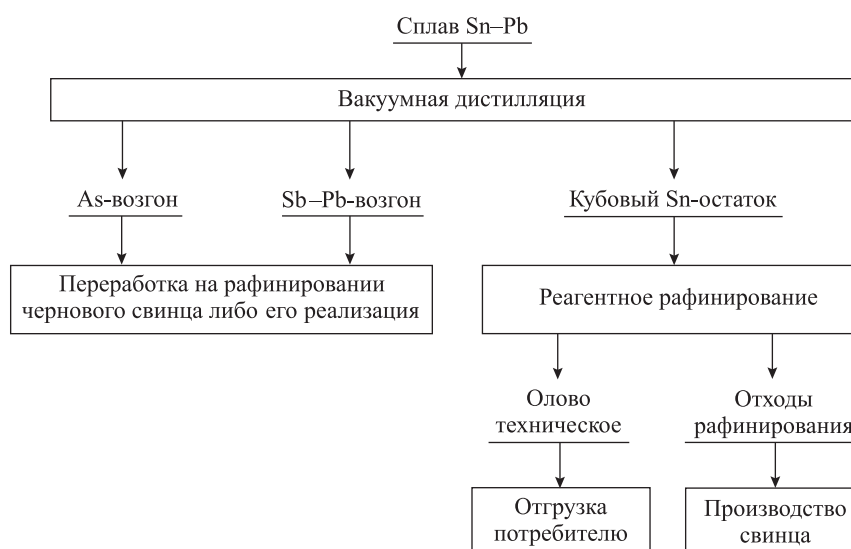


Рис. 1. Предлагаемая схема переработки Sn–Pb-сплава

Fig. 1. Proposed Sn–Pb alloy processing flow chart

предлагается последовательно применить технологические операции в рамках принципиальной схемы (рис. 1):

— вакуумная дистилляция сплава с переводом легколетучих элементов (As, Sb, Pb) в возгоны с последующей конденсацией, а трудновозгоняемых металлов (Fe, Cu) — в кубовый остаток (КО);

— реагентное рафинирование КО от нелетучих примесей (Cu, Fe), а также остатков сурьмы, свинца и мышьяка.

Образующиеся отходы, обороты и способы их переработки вписаны в действующую технологическую структуру ПСЦМ. На первом этапе исследований определяли оптимальные параметры дистилляции: температуру ($t = 1085 \div 1300$ °С), остаточное давление ($P = 15 \div 100$ Па) и продолжительность процесса ($\tau = 2 \div 36$ ч), для выявления возможности раздельной (ступенчатой) конденсации мышьяка и бинарного соединения Pb–Sb с получением кубового остатка, содержащего минимальное количество летучих компонентов, при максимальном переводе в него олова.

Работу проводили на специально разработанной индукционной плавильной вакуумной установке УИПВ-16-10-0,005-УХЛ4, которая включает преобразователь частоты, вакуумную камеру, индуктор с тиглем, системы охлаждения и вакуумной откачки. Основные технические характеристики печи были следующие:

Максимальная температура нагрева, °С 1300

Минимальное остаточное давление, Па 10–15

Скорость нагрева, град/мин 5–40

Точность поддержания температуры, град ± 10

Габаритные размеры установки
(длина $\times$ ширина $\times$ высота), мм 2100 $\times$ 880 $\times$ 1594

Масса установки, кг 890

Рафинирование черного олова проводили в стальном лабораторном котле объемом 2 дм³. Метод реагентного рафинирования олова включает последовательные операции удаления меди и железа в сернистый шликер и удаление сурьмы и мышьяка в виде интерметаллических соединений.

Для рафинирования от меди и железа использовали элементную серу и каменный уголь. Расход серы рассчитывали, исходя из образования соединений Cu₂S и FeS. В разогретый котел загружали слитки черного олова и расплавляли при $t = 290 \div 320$ °С, после чего снимали шлак, затем устанавливали и включали мешалку для перемешивания расплава. В образовавшуюся воронку при температуре 315–320 °С небольшими порциями вводили серу и загружали каменный уголь для «сушки» шликера, после чего снимали с поверхности расплава образовавшийся «сухой» шликер при $t = 340$ °С.

Для рафинирования от мышьяка и сурьмы использовали оловянно-алюминиевую лигатуру

(88 % Al). После ее расплавления при температуре расплава 550 °С после 15 мин перемешивания отключали мешалку и охлаждали систему до 450 °С. При этом образовывался вязкий алюминиевый шлак, для обеднения которого использовали хлорид аммония, добавляемый в расплав при температуре 350—500 °С.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения оптимальных режимов дистилляции Sn—Pb-сплавов представлены в табл. 2. Полученные данные по вакуумной дистилляции Sn—Pb-сплавов позволили сделать следующие выводы:

— подтверждена возможность отдельного получения свинцово-сурьмяного и мышьякового конденсатов путем ступенчатого охлаждения образующихся паров металлов при $t = 380\div 440$ °С и $25\div 40$ °С соответственно;

— состав Pb—Sb-конденсата, мас. %: 2,0—5,2 As, 5,1—14,5 Sb и 78,9—86,4 Pb;

— состав As-конденсата, мас. %: 94,2—98,3 As, 0,8—2,0 Sb и <0,1 Pb;

— при $t \leq 1200$ °С, $P < 100$ Па и небольшой продолжительности процесса $\tau = 2\div 3$ ч степень очистки КО от примесей составила As ~ 80 %, Sb ~ 10 % и Pb ~ 13÷17 % при выходе КО ≥ 93 % с содержанием ~60 % олова и без его возгонки (см. табл. 2, оп. 1 и 2);

— двукратное увеличение продолжительности процесса ($\tau \approx 6$ ч) при $t \leq 1200$ °С и $P < 70$ Па способствует повышению степени очистки КО от примесей As — 83÷85 %, Sb ~ 11 % и Pb ~ 37 %, за счет чего снижается выход КО (< 89 %) с ростом содержания в нем олова >68 % и без возгонки последнего (оп. 3 и 5);

— при дальнейшем увеличении выдержки расплава ($\tau \geq 11,5$ ч) при $P < 60$ Па из КО практически полностью (> 99 %) отгоняются примеси (Pb, Sb, As), уменьшается его выход до 53—64 % с ростом содержания олова до 87—97 % и переходом в состав конденсата ~8 % Sn (оп. 4 и 6);

— с увеличением температуры ($t = 1300$ °С) при $P < 100$ Па интенсифицируется ($\tau \approx 6$ ч) очистка КО от примесей: Pb ~ 99 %, Sb ~ 87 % и As ~ 57 % практически с теми же показателями выхода КО (~54 %), содержанием олова (~97 %) и переходом в состав конденсата (~10 % Sn) (оп. 7).

Таблица 2. Технологические параметры и результаты экспериментов по дистилляции

Table 2. Process parameters and results of distillation experiments

№ опыта	Параметры дистилляции				Кубовый остаток					
	t , °С		τ , ч	P , Па	Выход, %	[Sn], %	Извлечение Sn, %	Степень очистки, %		
	Тигель	Конденсатор						Pb	Sb	As
1	1085	—	3	20–30	93,0	60,6	Pb/Sb/As~100	13,1	4,9	77,4
2	1190	400	2	50–100	94,1	59,2	Pb/Sb/As~100	16,9	9,8	80,7
3	1195	400	6	20–70	81,7	68,8	Pb/Sb/As~100	36,6	3,9	82,6
4	1200	400	12	20–70	63,7	86,9	Pb/Sb/As~100	89,1	11,2	93,3
5	1200	380	6	20–70	88,9	68,4	Pb/Sb/As~100	13,1	10,3	84,6
6	1200	440	36	20–70	53,0	97,3	92,0	99,8	97,7	99,6
7	1300	500	6	20–100	53,6	95,1	89,4	99,1	87,1	57,1
8*	1300	400–550	6	20–100	69,7	94,5	90,5	99,5	75,2	55,7
9	1280	440	6	30–50	50,8	91,7	86,2	99,9	91,3	95,1
10	1270	440	5	30–50	56,0	90,4	93,5	98,7	64,0	97,9
11	1260	440	6	20–30	57,2	86,6	91,6	89,3	49,1	95,6
12	1260	400	7	20–30	55,6	92,6	95,1	99,7	80,1	92,7
13	1260	400	7	20–30	55,0	91,6	93,2	99,6	77,9	95,0
14**	1280	420	6	15–30	94,1	92,4	98,3	88,0	48,3	—

* Повторная дистилляция кубовых остатков, полученных в оп. 3–5.

** Повторная дистилляция чернового олова из оп. 10 и 11.

Отсюда следует, что оптимальными технологическими параметрами вакуумной дистилляции Sn—Pb-сплавов можно считать температуру в зоне испарения 1250—1300 °С при остаточном давлении в печи 25—50 Па и продолжительности выдержки расплава 6—8 ч. Удельная скорость возгонки металлов-примесей составила 70,9 кг/(м²·ч) с поверхности зеркала испарения.

При снижении давления до ≈ 1 Па возможно уменьшить температуру процесса (700—1100 °С) для извлечения не менее 95 % Pb и Sb, что следует из T — x -диаграмм, рассчитанных по модели MIVM (рис. 2) [26]. Однако нижний предел давления в процессе был ограничен техническими возможностями вакуумного насоса в данной модификации печи.

При выбранных параметрах провели наработку кубового остатка (черновое олово) для отработки операции реагентного рафинирования. Получены образцы олова с остаточным содержанием при-

месей: $\sim \text{Pb } 0,1 \pm 0,4 \%$, $\text{Sb} < 2,0 \%$ и $\text{As} < 0,7 \%$ (оп. 9, 12, 13). Кубовые остатки (оп. 10, 11) с высоким содержанием примесей ($\leq 2,8 \%$ Pb и $\leq 4,0 \%$ Sb) подвергли повторной дистилляции, в результате чего получен продукт состава, %: 92,4 Sn, 0,19 Pb и 1,75 Sb (оп. 14). Высокое содержание меди (0,8—1,6 %) и железа (0,5—1,2 %) в исходном Sn—Pb-сплаве обусловило их присутствие в составе КО: 1,7—3,6 % Cu и 0,2—2,3 % Fe. Для повышения эффективности вакуумного рафинирования Sn—Pb-сплава целесообразна установка вакуумного насоса, обеспечивающего остаточное давление ≤ 1 Па.

Реагентное рафинирование чернового олова с относительно высоким содержанием меди (2,3 %) и железа (1,25 %) осуществляли из расплава состава, г/%: олово черновое — 9659/96, сера элементная — 209/2,1 и уголь — 190/1,9, посредством трехкратного снятия шликеров. Постатийный (1/2/3) состав очищаемого олова и образующихся пром-продуктов (выход, мас.%: Sn раф. — 58,6, шлак

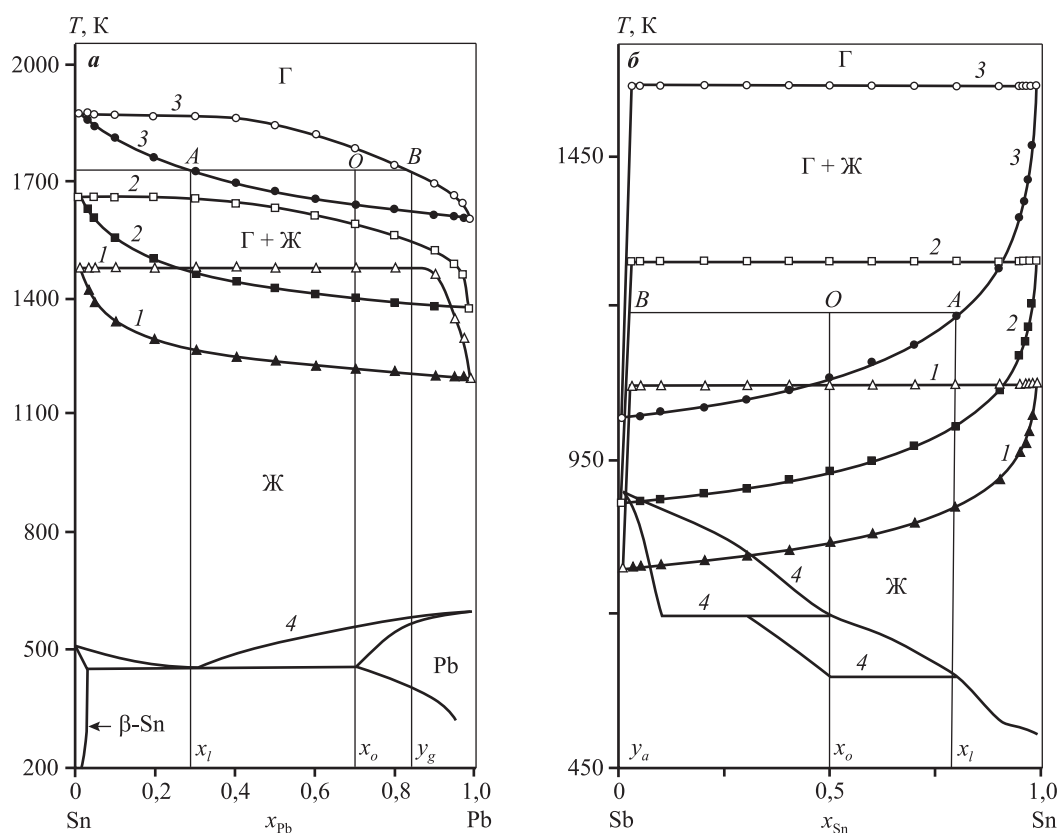


Рис. 2. Фазовые T — x -диаграммы Sn—Pb (а) и Sb—Sn (б)
 P , Па: 1,33 (1), 13,33 (2), 133,3 (3) и $1 \cdot 10^5$ (4)

Fig. 2. Phase T — x diagrams of Sn—Pb (a) and Sb—Sn (б)
 P , Pa: 1.33 (1), 13.33 (2), 133.3 (3) and $1 \cdot 10^5$ (4)

плавления — 1,5, шликер — 19,6/18,5/1,5) представлен в табл. 3.

Проведенные исследования по реагентному рафинированию чернового олова показали:

— 2-кратный избыток серы от стехиометрически необходимого количества в черновом олове снизил содержание, %: Cu/Fe до 0,01/0,014 и Pb/As до 0,021/0,01, что соответствует марочному олову О2;

— низкий выход (58,6 %) рафинированного олова обусловлен высоким содержанием меди и железа в черновом олове и, соответственно, значительным суммарным количеством (39,6 %) снимаемых шликеров.

Реагентное рафинирование чернового олова с относительно низким содержанием меди (1,76 %) и железа (0,22 %) осуществляли из расплава состава,

г/%: олово черновое — 11080/97,2, сера элементная — 164/1,5, уголь — 146/1,3, посредством 3-кратного снятия шликеров. Постадийный (1/2/3) состав очищаемого олова и образующихся промпродуктов (выход, мас. %: Sn раф. — 74,4, шлак плавления — 1,3, шликер объединенный — 23,3) приведен в табл. 4.

Итак, при снижении содержания меди и железа в черновом олове возрастает выход (74,4 %) рафинированного олова за счет уменьшения количества (23,3 %) снимаемых шликеров.

Для рафинирования металла от мышьяка и сурьмы использовали обезмеженный продукт (табл. 4). Очистку проводили посредством контакта рафинируемого сырья с Sn—Al-лигатурой (88 % Al) при температуре 300—550 °С в составе композиции, г/%: олово обезмеженное — 8983/88,7,

Таблица 3. Состав очищенного олова и промпродуктов при реагентном рафинировании чернового олова с высоким содержанием Cu и Fe

Table 3. Composition of purified tin and intermediate products at the reagent refining of crude tin with high Cu and Fe contents

Наименование	Содержание, %							
	Pb	Sn	As	Sb	Cu	Fe	Al	S
Sn черн. исх.	0,110	93,39	0,33	1,56	2,30	1,25	0,0010	0,001
Sn раф. (1)	0,065	94,67	0,06	1,70	3,49	0,016	0,0005	0,001
Sn раф. (2)	0,080	98,0	0,06	1,82	0,017	0,020	0,0005	0,002
Sn раф. (3)	0,080	98,0	0,07	1,81	0,028	0,013	0,0005	0,001
Шлак плавления	0,11	92,70	0,11	1,37	3,23	0,029	0,23	0,0013
Шликер (1)	0,07	65,58	0,24	0,95	15,41	2,65	0,96	5,69
Шликер (2)	0,08	82,75	0,21	1,13	0,13	1,25	0,78	6,57
Шликер (3)	0,06	82,60	0,20	1,30	0,18	6,14	0,59	0,049

Таблица 4. Состав очищенного олова и промпродуктов при реагентном рафинировании чернового олова с низким содержанием Cu и Fe

Table 4. Composition of purified tin and intermediate products at the reagent refining of crude tin with low Cu and Fe contents

Наименование	Содержание, %							
	Pb	Sn	As	Sb	Cu	Fe	Bi	S
Sn черн. исх.	1,440	95,1	0,054	1,43	1,71	0,211	0,01	0,008
Sn раф. (1)	0,025	96,4	0,01	1,77	0,46	0,013	0,01	—
Sn раф. (2)	0,022	96,0	0,01	1,46	0,01	0,021	0,01	—
Sn раф. (3)	0,021	97,4	0,01	1,85	0,01	0,014	0,01	0,031
Шлак плавления	0,08	94,9	0,02	1,88	1,88	1,20	0,01	~0
Шликер суммар.	0,02	76,3	0,07	1,70	7,01	0,42	~0	4,14

Таблица 5. Состав очищенного от сурьмы и алюминия олова и промпродуктов при Sn–Al-лигатурном рафинировании обезмеженного сырья

Table 5. Composition of tin cleaned from antimony and aluminum and intermediate products at Sn–Al alloy refining of decopperized feedstock

Наименование	Содержание, %							
	Pb	Sn	As	Sb	Cu	Fe	S	Al
Sn обезмеж. исх.	0,003	97,8	0,010	1,30	0,014	0,005	0,008	0,002
Sn раф. от Sb (1)	0,006	98,1	0,002	0,64	0,016	0,002	0,008	0,005
Sn раф. от Sb (2)	0,008	98,7	0,002	0,20	0,010	0,004	0,008	0,15
Sn раф. от Al	0,009	99,5	0,002	0,037	0,009	0,003	0,008	0,001
Al-шлак	0,01	35,2	0,093	16,93	0,058	0,006	0,001	7,87
Олово О1	0,04	99,900	0,010	0,015	0,010	0,009	0,008	0,002
Олово О2	0,25	99,565	0,015	0,050	0,030	0,020	0,016	0,002
Олово О3	1,0	98,490	0,030	0,300	0,100	0,020	0,020	—

Sn–Al-лигатура — 932/9,2, NH_4Cl — 217/2,1. Выход рафинированного олова (91,3 % Sn и 6,6 % Al-шлак) и состав образующихся промпродуктов представлены в табл. 5.

Из технической литературы [18, 27, 28] известно об использовании металлического алюминия для рафинирования олова от мышьяка и сурьмы. В нашем случае предложена Sn–Al-лигатура оригинального состава с более низкой температурой плавления, чем у чистого алюминия, позволяющая значительно сократить процесс рафинирования за счет более интенсивного введения алюминия в оловянный расплав, что снижает вероятность образования летучих соединений мышьяка и сурьмы. Дополнительные меры предосторожности при работе с образующимися съемами для минимизации попадания вредных паров в рабочую зону заключаются в следующем:

— укладка образующихся съемов в герметические емкости для последующей транспортировки в начало технологического цикла;

— непрерывный мониторинг рабочей зоны на присутствие паров мышьяка и сурьмы в пределах ПДК;

— использование технологическим персоналом средств индивидуальной защиты.

Кроме того, прорабатываются иные более безопасные способы рафинирования олова от мышьяка, например с металлическим марганцем [29].

Таким образом, при рафинировании обезмеженного олова от мышьяка и сурьмы необходимо вводить алюминиевую лигатуру небольшими порциями, не допуская ее накопления в расплаве, пу-

тем снижения температуры и съемом шлака. Выход Sn после рафинирования от As и Sb составил ~91 %, что по примесям соответствует марке О1, по сурьме — О2, а по олову — О3.

На основании проведенных экспериментов составлена принципиальная технологическая схема переработки Sn–Pb-сплавов, состоящая из стадий вакуумной дистилляции и огневого рафинирования (рис. 3).

Образующиеся отходы мышьяка и Sb–Pb-концентраты реализуются как готовая продукция либо утилизируются в производственном цикле получения свинца. Аспирационные газы, содержащие соединения Pb, Sb, S и As, локализуются в точке выхлопа вакуумного насоса и над котлом реагентного рафинирования, откуда поступают в аспирационную систему рафинирования свинца.

Для промышленной вакуумной дистилляции Sn–Pb-сплава выбрана печь производительностью 700–1000 т/год сплава с возможностью проведения дистилляции в 2 ступени: удаление As и очистка от Pb, Sb.

Для рафинирования предлагается использовать стандартные котлы емкостью на 10 т, обогреваемые газом.

Экономический эффект от переработки вакуумной дистилляцией и последующим реагентным рафинированием может составить ~480 т/год Sn–Pb-сплава (~50,8 % Sn) за счет улучшения качества и, соответственно, повышения цены (благодаря более высокому содержанию целевого металла) реализации товарного продукта ~39 млн руб./год за ~ 235 т/год марочного олова О1–О3.

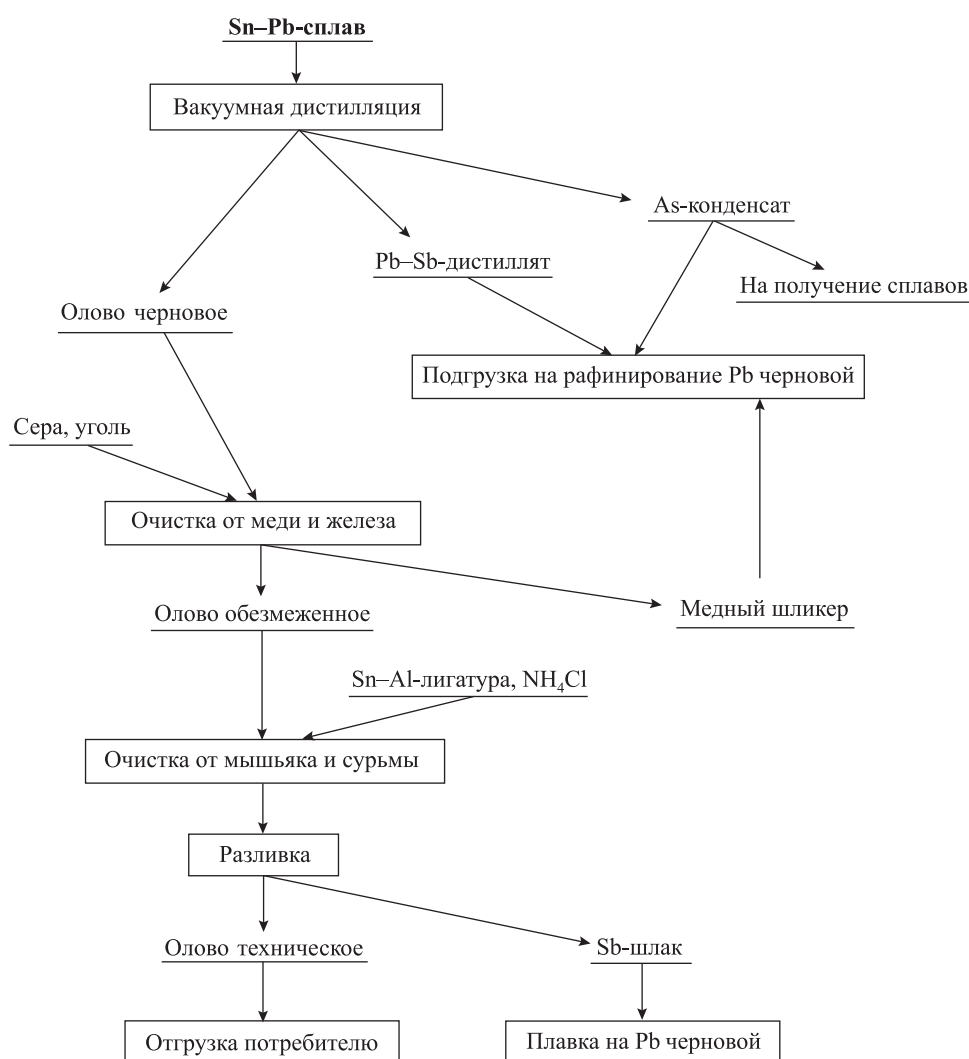


Рис. 3. Принципиальная схема переработки Sn—Pb-сплава

Fig. 3. Sn—Pb alloy processing schematic diagram

Заключение

1. При рафинировании Sn-содержащих сплавов целесообразно сочетать вакуумную дистилляцию с последующей реагентной очисткой получаемого кубового остатка.

2. Достижение экономически обоснованной полноты извлечения As, Pb и Sb из Sn-сплава с применением процесса вакуумной дистилляции позволяет снизить требования к содержанию олова в исходных продуктах, направляемых на рафинирование, до уровня 50—60 % Sn и существенно упрощает последующую схему огневого рафинирования олова — до 2 стадий.

3. С учетом предварительных расчетов экспериментально подтверждены оптимальные пара-

метры вакуумной дистилляции Sn—Pb-сплавов: $t = 1250 \div 1300$ °C, $P = 25 \div 50$ Па, $\tau = 6 \div 8$ ч, удельная скорость возгонки металлов-примесей — 70,9 кг/(м²·ч) с поверхности зеркала испарения. При этом наработано ~10 кг Sn-содержащего кубового остатка (выход ~60 %) состава, %: 92,4 Sn, 0,5 Pb, 2,0 Sb, 0,3 As, 3,3 Cu и 1,3 Fe.

4. Определены оптимальные параметры реагентной очистки (2-кратный избыток серы к примесям в черновом олове, соотношение Sn : Al : NH₄Cl = 45 : 4 : 1) расплава кубовых остатков от Cu, Fe, As и Sb до уровня марочного олова ОЗ (сквозной выход металла ~68 %) состава, %: 99,5 Sn, 0,009 Pb, 0,037 Sb, 0,002 As, 0,009 Cu, 0,003 Fe, 0,002 Bi, 0,008 S и 0,001 Al. Для получения олова марки О1 и повышения выхода готового продукта целесообразно

осуществлять рафинирование из предварительно обезмеженного Sn—Pb-сплава.

5. На основании экспериментальных данных предложена принципиальная схема и разработан технологический регламент по переработке Sn—Pb-сплава с получением технического олова и рекуперацией образующихся промпродуктов и отходов. В качестве агрегата для вакуумной дистилляции выбрана печь с отдельным получением As/Sb—Pb-конденсатов состава, %: As — 94,2÷98,3/2,0÷5,2, Sb — 0,8÷2,0/5,1÷14,5, Pb — <0,1/78,9÷86,4.

6. Экономический эффект от переработки ~480 т/год Sn—Pb-сплава (~50,8 % Sn) с получением ~235 т/год олова марок О1—О3 составляет ~39 млн руб./год.

Литература/References

1. Erez B.-Y., Yitzhak V., Brink Edwin C. M., Ron B. A new Ghassulian metallurgical assemblage from Bet Shemesh (Israel) and the earliest leaded copper in the Levant. *J. Archaeolog. Sci.: Reports*. 2016. Vol. 9. P. 493—504.
2. Yin N.-H., Sivry Y., Avril C. Bioweathering of lead blast furnace metallurgical slags by pseudomonas aeruginosa. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014. Vol. 86. Pt. C. P. 372—381.
3. Capannesi G., Rosada A., Avino P. Elemental characterization of impurities at trace and ultra-trace levels in metallurgical lead samples by INAA. *Microchem. J.* 2009. Vol. 93. No. 2. P. 188—194.
4. Sun B., Yang C., Gui W. A discussion of the control of non-ferrous metallurgical processes. *IFAC-papers on line*. 2015. Vol. 48. No. 17. P. 80—85.
5. Yin N.-H., Sivry Y., Benedetti M.F. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn—Pb metallurgical industries: A mini review. *Appl. Geochem.* 2016. Vol. 64. P. 128—135.
6. Sethurajan M., Huguenot D., Jain R. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues. *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 324. Pt. A. P. 71—82.
7. Yu Z., Ma W., Xie K. Life cycle assessment of grid-connected power generation from metallurgical route multicrystalline silicon photovoltaic system in China. *Appl. Energy*. 2017. Vol. 185. Pt. 1. P. 68—81.
8. Roest R., Lomas H., Hockings K. Fractographic approach to metallurgical coke failure analysis. Pt. 1: Cokes of single coal origin. *Fuel*. 2016. Vol. 180. P. 785—793.
9. Shi X., Zhang J., Yang X. Metallurgical leaching of metal powder for facile and generalized synthesis of metal sulfide nanocrystals. *Colloid. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspects*. 2016. Vol. 497. P. 344—351.
10. Карелов С.В., Набойченко С.С., Мамяченков С.В. Перспективы комплексной переработки свинцовых промпродуктов медеплавильного производства. В сб.: *Тр. Рос.-Инд. симп. «Металлургия цветных и редких металлов»* (Москва, 25 фев.— 02 мар. 2002 г.). М.: РАН, 2002. С. 31—35.
Karelov S.V., Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V. Prospects of complex processing of lead industrial products of copper-smelting production. In: *Proc. Russ.-Ind. Symp. «Metallurgy of non-ferrous and rare metals»* (Russia, Moscow, 25 Feb.—02 Mar. 2002). Moscow: RAN, 2002. P. 31—35 (In Russ.).
11. Чинкин Е.В. Исследование и разработка технологии утилизации ценных компонентов свинцовых кеков цинкового гидрометаллургического производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Гинцветмет, 2002.
Chinkin E.V. Research and development of technology for utilization of valuable components of lead cakes of zinc hydrometallurgical production: Abstract of a thesis of the diss. ... Cand. Sci. (Eng.). Moscow: Gintsvetmet, 2002 (In Russ.).
12. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Чинкин Е.В. Исследования для разработки технологической схемы переработки свинцовых кеков с извлечением свинца, цинка, меди и драгоценных металлов. *Цветная металлургия*. 2002. No. 10. С. 26—32.
Tarasov A.V., Besser A.D., Chirkin E.V. Research for the development of a technological scheme for processing lead cakes with the extraction of lead, zinc, copper and precious metals. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2002. No. 10. P. 26—32 (In Russ.).
13. Парфенов А.Н. Способ рафинирования оловянно-свинцового припоя: Пат. 2230127 (РФ). 2002.
Parfenov A.N. Method of refining tin-lead solder: Pat. 2230127 (RF). 2002 (In Russ.).
14. Yang T., Zhu P., Liu W., Chen L., Zhang D. Recovery of tin from metal powders of waste printed circuit boards. *Waste Management*. 2017. Vol. 68. P. 449—457.
15. Jia G., Yang B., Liu D. Deeply removing lead from Pb—Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1822—1831.
16. Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В. Способ окислительного щелочного рафинирования свинца: Пат. 2259411 (РФ). 2003.
Chekushin V.S., Baksheev S.P., Oleynikova N.V. Method of oxidative alkaline refining of lead: Pat. 2259411 (RF). 2003 (In Russ.).
17. Скопов Г.В., Старков К.Е., Харитиди Г.П., Якорнов С.А.,

- Булатов К.В. Способ переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых материалов: Пат. 2520292 (РФ). 2012.
- Skopov G.V., Starkov K.E., Kharitidi G.P., Jakornov S.A., Bulatov V.K. Method for processing sulfide copper-lead-zinc materials: Pat. 2520292 (RF). 2012 (In Russ.).
18. Мурач Н.Н., Севрюков Н.Н., Полькин С.И., Быков Ю.А. *Металлургия олова*. М.: Metallurgizdat, 1964.
 - Murach N.N., Sevryukov N.N., Polkin S.I., Bykov Yu.A. *Metallurgy of tin*. Moscow: Metallurgizdat, 1964.
 19. Пирометаллургические способы рафинирования олова. URL: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1588-pirometallurgicheskie-sposoby-rafinirovaniya-olova.html> (дата обращения 30.12.2020). Pyrometallurgical methods of tin refining. URL: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1588-pirometallurgicheskie-sposoby-rafinirovaniya-olova.html> (accessed: 30.12.2020) (In Russ.).
 20. Дьяков В.Е., Сутурин С.Н., Долгов А.В., Черкасский Р.И., Климентов Б.В., Кувшинов В.А., Литовченко А.П., Кашарнов Н.П., Садыков З.Г., Сулаков В.П. Способ переработки оловянных материалов: Пат. 840176 (РФ). 1979.
 - Dyakov V.E., Suturen S.N., Dolgov A.V., Cherkassky R.I., Klimentov B.V., Kuvshinov V.A., Litovchenko A.P., Kasharnov N.P., Sadykov Z.G., Sulakov V.P. Method of processing tin materials: Pat. 840176 (RF). 1979 (In Russ.).
 21. Дьяков В.Е. Совершенствование технологии рафинирования расплава олова от мышьяка фильтрацией. *Scientia. Tekhnika*. 2016. No. 4. С. 24—29.
 - Dyakov V.E. Improvement of technology of refining of the molten tin from the arsenic filter. *Scientia. Tekhnika*. 2016. No. 4. P. 24—29 (In Russ.).
 22. Кондратенко Л.А. Способ получения высокочистого олова: Пат. 2081196 (РФ). 1992.
 - Kondratenko L.A. Method of obtaining high-purity tin: Pat. 2081196 (RF). 1992 (In Russ.).
 23. Котельникова Л.А., Романов И.А. Огневой способ рафинирования олова от висмута: А.с. 82203 (СССР). 1949.
 - Kotelnikova L.A., Romanov I.A. Fire method of refining tin from bismuth: Author's certificate 82203 (USSR). 1949 (In Russ.).
 24. Саенко М.И. Способ очистки олова от примесей цинка: А.с. 63326 (СССР). 1941.
 - Saenko M.I. Method of cleaning tin from zinc impurities: Author's certificate 63326 (USSR). 1941 (In Russ.).
 25. Roth A. Physico-chemical phenomena in vacuum techniques. In: *Vacuum Technology* (Third, Updated and Enlarged Edition). North Holland: Elsevier B.V., 1990. P. 149—199.
 26. Набойченко С.С., Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л. Комплексная переработка свинецсодержащих промпродуктов вакуумной дистилляцией. *Цветные металлы*. 2020. No. 8. С. 24—31.
 - Nabojchenko S.S., Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L. Complex processing of lead-containing industrial products by vacuum distillation. *Tsvetnye metally*. 2020. No. 8. P. 24—31 (In Russ.).
 27. Дьяков В.Е., Лелюк В.Г., Корюкова Л.М., Степанов Г.И. Способ рафинирования олова от сурьмы и мышьяка: А.с. 588762 (СССР). 1976.
 - Dyakov V.E., Lelyuk V.G., Koryukova L.M., Stepanov G.I. Method of tin refining from antimony and arsenic: Author's certificate 588762 (USSR). 1976 (In Russ.).
 28. Беляев Д.В. *Металлургия олова*. М.: Metallurgizdat, 1960.
 - Belyaev D.V. *Metallurgy of tin*. Moscow: Metallurgizdat, 1960 (In Russ.).
 29. Дьяков В.Е. Совершенствование технологии рафинирования расплава олова от мышьяка фильтрацией. *Научный альманах*. 2016. No. 8-1(22). С. 208—216.
 - Dyakov V.E. Improvement of technology of refining of the molten tin from the arsenic filtration. *Nauchnyi al'manakh*. 2016. No. 8-1(22). P. 208—216 (In Russ.).