DOI: 10.17117/na.2016.11.02.107

<http://ucom.ru/doc/na.2016.11.02.107.pdf>

Поступила (Received): 28.11.2016

Дьяков В.Е. Поведение кристаллов примесей олова в центробежном поле

Dyakov V.E.
The behavior of crystals of tin impurities
in a centrifugal field

В работе рассматриваются особенности поведения кристаллов твердых соединений мышьяка с марганцем в жидком олове в центробежном поле. Приведены результаты исследования рафинирования олова от мышьяка связанного в тугоплавкое соединение AsMn с фильтрацией олова на лабораторной центрифуге с погружаемым фильтром. Приведен опыт анализа распределения As и Mn при кристаллизации в центробежном поле и расчетом проведена оценка распределения фаз AsMn и MnSn₂. По результатам сделано предположение о ликвации тройного соединения AsMn₂Sn₂ и объяснения образования пены при фильтрации марганец содержащего олова промышленной центрифугой ЦП450. Сделана рекомендация по снижению влияния отстойного расслаивания кристаллов в центробежном поле на производительность фильтрации

Ключевые слова: олово, рафинирование, мышьяк, центробежная фильтрация, ликвация, центробежное поле, кристаллы AsMn

Дьяков Виталий Евгеньевич

Кандидат технических наук, консультант
Центральный научно-исследовательский
институт олова
г. Новосибирск, ул. Аникина, 6

The paper discusses the peculiarities of the behavior of the crystals of solid compounds of arsenic with the manganese in the molten tin in the centrifugal field. The results of the study refining of tin from arsenic associated with the refractory compound AsMn filtered tin on a laboratory centrifuge with a submersible filter. The experience of the analysis of the distribution of As and Mn during solidification in a centrifugal field and calculation the estimation of the distribution of phases AsMn and MnSn₂. According to the results the assumption is made about segregation ternary compounds AsMn₂Sn₂ and explain the formation of foam during the filtration bren into tin industrial centrifuge ЦП450. Made recommendation to reduce the influence of the settling separation of the crystals in the centrifugal field on the filtration performance

Key words: tin, refining, arsenic, centrifugal filtration, liquation, centrifugal field, crystals AsMn

Dyakov Vitali Evgenievich

Candidate of Technical Sciences, Expert device
Central research institute of the tin
Novosibirsk, Anikina st., 6

В металлургии олова после восстановительной плавки оловянных концентратов получают черновое олово, содержащее растворенные сопутствующие примеси. Самый трудоемкий процесс удаления железа и мышьяка осуществляют ликвационным рафинированием. Обычно черновое олово рафинируют от железа и мышьяка, связанных в малорастворимые интерметаллические соединения. Для отделения расплавленного олова из кристаллов интерметаллидов

железа и мышьяка разработан и применяется аппарат центробежной фильтрации твердых примесей [1] В аппарате фильтр выполнен в виде двух конусообразных тарелей, соединенных основаниями с образованием фильтрующей щели. Фильтр погружается в ванну с расплавленным металлом для сбора твердых кристаллов через заборные окна в верхней тарели фильтра. Верхняя тарель фильтра [2] жестко связана с трубчатым ротором внутри которого подпружиненный вал, связанным с нижней тарелью фильтра. Ротор с фильтром установлен при помощи подшипников на траверсе с приводом вращения и перемещается по вертикали по винтовым направляющим.

Для снижения выхода олова в съемы связанного в виде соединения As_2Sn_3 при фильтрации используется марганец [3] для образования нерастворимого соединения $AsMn$. Марганцевый сплав [4] вводят при температуре 340-600°C и центробежную фильтрацию ведут через сыпучий материал. Для этого разработан аппарат [5] для вмешивания в расплав цветных металлов твердого реагента. Аппарат содержит цилиндрическую камеру с перфорированным перекрытием и устройством циркуляции расплава через камеру. Аппарат снабжен патрубком в верхней части камеры направленным вниз по спирали вдоль корпуса, а устройство циркуляции выполнено в виде насоса с выходным патрубком.

При практическом освоении центробежной фильтрации олова от твердых кристаллов $AsMn$ при уплотнении осадка наблюдалось прекращение проницаемости жидкого олова сквозь слой кристаллов. Расслаивание суспензии олова в полости фильтра создает вибрации ротора и снижается устойчивость аппарата. Для устранения этого и повышения стабильности и устойчивости работы фильтра предложено [6] ротор подвесить на вертикально подвижной траверсе между стойками рамы с расстоянием между ними 0,5 – 0,67 длины ротора. При использовании центробежной фильтрации марганцевых съемов в отличие от фильтрации железистых съемов наблюдается расслаивание марганцовистой пены в полости фильтра, что приводит к заклиниванию механизма раскрытия тарелей. Для устранения этого явления авторы [7] предложили подвесить ротор с фильтром на траверсе между подшипниками, а кольцевой паз снабдить штуцером подачи газа внутрь полости ротора для выдавливания суспензии из полости фильтра при движении вверх.

Известны работы [8] по устранению побочных эффектов фильтрации путем отделения отстоявшегося жидкой фазы. Для этого нижняя тарель снабжена кольцеобразной крышкой, размещенной по большему основанию конуса тарели с образованием кольцевой отстойной полости, конусообразной перегородкой, образующей в ней у большего своего основания сифон, выходные отверстия для отвода металла. Это по мнению авторов позволило повысить производительность фильтра путем отвода отстоявшегося олова. По другому варианту предложено [9] внутри тарелей размещен и закреплен с зазором дополнительный конус с образованием сифона для выбрасывания отстоявшейся жидкой фазы. Однако, в сравнении с наружной щелью, внутренняя щель имеет меньшую поверхность и меньшее центробежное ускорение.

Для повышения эффективности отвода отстоявшейся жидкого олова предложен [10] вариант увеличения поверхности внутренней щели внутренние

конусы каждой из тарелей выполнен в виде спирали с углом наклона образующей конуса к оси вращения фильтра, а радиус расстояния от выпускных окон до оси вращения фильтра в 1,3-2,2 раза больше радиуса расстояния от заборных окон до этой оси. Внутренний конус в виде витой спирали образуют фильтрующую щель.

Известен вариант [11] дублирования наружной фильтровальной щели для повышения объема плотных осадков с одновременным отводом отстоявшегося жидкого олова после закупоривания фильтрующей щели. Для этого между тарелями свободно на оси установлен диск, имеющий расположенные по окружности окна, причем радиус окружности, описанной вокруг окон верхней тарели больше радиус окружности, описанной вокруг оси нижней тарели в 1,3-2,8 раза.

В приведенных источниках описаны варианты снижения влияния расслаивания фаз на процесс фильтрации без исследования поведения твердых примесей в жидком олове в центробежном поле. Наблюдаемое явление расслаивания фаз при центробежной фильтрации требует дополнительного изучения поведения кристаллов твердых примесей жидкого олова в поле центробежных сил.

В работе рассматриваются особенности поведения твердых соединений мышьяка с марганцем в жидком олове в центробежном поле.

Методика опытов.

Опыты по рафинированию олова от железа и мышьяка проводили на лабораторной центрифуге с погружаемым фильтром (Рис. 1).

Рис. 1. Лабораторная центрифуга ЦП 100 с погружаемым фильтром:
1-Котел; 2-верхняя тарель; 3-нижняя тарель; 4-фильтрующая щель;
5-заборные окна; 6-стопор раскрытия тарелей и разгрузки осадка из фильтра;
7-механизм подъема фильтра; 8-двигатель вращения фильтра; 9-съемный конус
сбора дроссов;10-съемный конус сбора брызг из фильтра; 11-Уровень
подъема фильтра для раскрытия тарелей и разгрузки осадка

Фильтр в виде двух конических тарелей диаметром 150мм, обращенных друг к другу основаниями сжатыми с зазором 0,1-0,2 мм и с образованием полости для накопления осадка. Фильтр погружался в олово, расплавленное в котле

емкостью 10 л. Двигателем постоянного тока фильтр приводился во вращение в расплаве со скоростью 300 об \ мин в течение 1-5 мин. Периодически фильтр с кристаллами съёмов поднимали над поверхностью расплава и увеличили скорость его вращения до 1500 об \ мин на 20-30 сек. Происходила очистка осадка от жидкого металла и останавливалось вращение фильтра. Верхнюю тарель освобождали и удаляли из полости фильтра съёмы для взвешивания и анализа. Цикл повторяли до полного удаления твердой фазы в расплаве, что определялось визуально по отсутствию осадка в тарелях. Металл и съёмы анализировались на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid компании INTERTECH Corporation.

Результаты исследование и обсуждение

Рафинирование олова от остаточного мышьяка проводилось вмешиванием марганец-оловянной лигатуры в расплавленное олово. Малорастворимые кристаллы соединений мышьяка с марганцем всплывали на поверхность олова в виде слоя “пены”. При фильтрации олова кристаллы вначале в значительной доле проскакивали через щель фильтра, а затем в течение длительного вращения забивали щель накапливаемыми крупными кристаллами и фильтр становится не проницаемым для жидкого олова. Полость фильтра остается незаполненной осадком, а олово в оставшемся объеме полости подвергается расслаиванию, окислению и пенообразованию. Это снижает производительность процесса рафинирования.

Для повышения наполнения фильтра кристаллами соединений AsMn вмешивались древесные опилки в пену на металле в качестве зернистого материала.

В таблице 1 приведены опыты по центробежной фильтрации олова от мышьяка после вмешивания марганцевой лигатуры и древесных опилок.

Таблица 1. Влияние расхода марганца на удаление мышьяка

№ оп	расход Mn\As	Выход, % съёмов	Анализ съёмов, %		степень очистки, %	Sn / As+Mn
			As	Mn		
1	0,25	3	0,51	1,1	27,8	61,1
2	0,53	2,37	0,47	1,92	20,3	40,8
3	1,13	2,1	1	2,3	41,0	29,3
4	1,82	2	2,18	3,02	79,3	18,2
5	2,55	5	1,33	2,2	86,9	27,3

Примечание: Исходная навеска металла-40кг, исходное содержание As-0,055%, расход опилок в 0,2кг, Температура 360°C

С точки зрения оптимизации показателей степени очистки олова и удельного выхода олова в съёмы расход марганца принят до соотношения Mn/As=1,82. По диаграммам состояния металлических систем [12] марганец с мышьяком образует интерметаллические соединения с температурой плавления Mn₂As (1029°C), AsMn (925°C), а олово с марганцем соединения MnSn₂(548°C); Mn₂Sn (897°C) и Mn₃Sn (989°C). Олово образует с мышьяком

соединения с температурой плавления AsSn (605°C) и As₂Sn₃ (596°C). В таблице 2 приведены данные по растворимости элементов в олове.

Таблица 2. Растворимость примесей в олове

ToC	Вязкость Sn мПа*с	Раствори- мость As, вес%	Раствори- мость Mn, вес%
240	1,45	0,21	0,2
300	1,38	1,6	0,36
350	1,32	2,7	0,71
400	1,26	4,4	1,19
450	1,20	6,9	1,90
500	1,14	10	3,33

После вмешивания марганец-оловянной лигатуры в олово с остаточным содержанием мышьяка проходит реакция образования малорастворимого соединения MnAs по предполагаемой реакции:

Для отделения образующихся малорастворимых кристаллов AsMn центробежной фильтрацией погружаемым фильтром представляет интерес поведение этих кристаллов в поле центробежных сил.

Опыты по исследованию поведения кристаллов AsMn в жидком олове в центробежном поле проводили на лабораторной центрифуге с погружаемым фильтром (Рис 1). Вместо фильтра на вал ротора ввинчивался контейнер (Рис 2а) с кольцевой крышкой с образованием закрытой кольцевой полости. В ванну олова с содержанием 1,1% мышьяка при температуре 450°C в металл вмешивали лигатуру Sn-8%Mn до содержания 1,5%Mn в ванне олова.

Рис. 2. Изложница и разрез слитка опыта затвердевания олова в центробежном поле

Контейнер погружался на 20 мин в расплавленное олово с температурой 450°C. Двигателем постоянного тока контейнер в расплаве приводился во вращение 1500 об/мин, поднимали над поверхностью расплава, сохраняя вращение на 60 сек, необходимое для затвердевания металла в контейнере. Вращение контейнера останавливали, свинчивали его с вала ротора. Открывали герметичную крышку с контейнера для извлечения цилиндрического слитка (Рис 2а). На токарном станке обтачивали половину толщины слиток на пробы согласно рис 2б. Со второй половины слитка изготавливали шлифы. В таблице 3 приведены послойные анализы зон на разных расстояниях от оси.

Таблица 3. Результаты опыта по распределению примесей в жидком олове и расчет ликвации AsMn в центробежном поле

№слоя от цен- тра	диаметры		R,см от оси	анализ%		фаза AsMn %	фаза MnSn ₂ %	w _{ос} , мм\сек	расчет ликва- ции AsMn%
	слоев,см			слоев					
	мах	мин		Mn	As				
исх				1,48	1,07	1,86	3,26		
6	10,85	10,2	5,26	0,05	0,18	0,31	-0,42	-0,1	0,29
5	10,2	9,2	4,85	0,55	0,79	1,37	-0,15	-0,09	1,01
4	9,2	8,4	4,4	1,53	1,14	1,98	3,7	-0,08	1,39
3	8,4	7,6	4	2,65	1,59	2,76	7,9	-0,08	1,53
2	7,6	6,9	3,63	3,72	2,22	3,85	11,1	-0,07	6,22
1	6,9	5,8	3,18	4,74	2,53	4,38	15,3	-0,06	7,09

В соответствии с анализом образцов стружки зон рассчитывали стехиометрическую долю марганца связанного с мышьяком в соединение AsMn. Марганец не связанный в кристаллы AsMn считали связанным с оловом в растворенные кластеры MnSn₂ с температурой затвердевания 548°C.

Рис. 3. Изменение содержания примесей в олове в центробежном поле

Рис 3 показывает, что соединения AsMn и MnSn₂ ликвируют к оси вращения в одинаковой степени. Соединение MnSn₂ ликвирует по мере кристаллизации при охлаждении или предположить, что мышьяк ликвирует в виде тройного соединения AsMn₂Sn₂.

В условиях проведенного опыта частицы кристаллов AsMn среднего диаметра $d_t=0,2\text{см}$ при вращении $n=1500\text{об/мин}$ контейнера с радиусом слоя R от оси испытывает ускорение центробежных сил, (м/сек^2):

$$J=\omega^2 \cdot R ; J=709.9 \quad (2)$$

где ω -Угловая скорость вращения, рад/сек $\omega= 2\pi n/60$;

R -радиус вращения, м.

При этом расплав испытывает фактор разделения Φ , представляющий собой отношение ускорения центробежной силы к ускорению силы тяжести:

$\Phi = \omega^2 \cdot R / g$, где g -ускорение силы тяжести $9,81\text{кг/сек}^2$

Осаждение частиц под действием центробежной силы описывается связью между критериями подобия [13]: $Ar_{\text{ц}} \cdot Ly = Re^3$ (3)

где Re -критерий Рейнольдса, $Ly_{\text{ц}}$ центробежный критерий Лященко,

$Ar_{\text{ц}}$ - центробежный критерий Архимеда, $Ar_{\text{ц}}=j \cdot \rho_c \cdot (\rho_t - \rho_c) \cdot d_t^3 / \mu_c^2$ (4)

$Ar_{\text{ц}}$ - определенный для движущейся частицы AsMn плотностью $\rho_t = 6,4\text{кг/м}^3$ при движении в олове плотностью $\rho_c = 6,83\text{кг/м}^3$ и динамической вязкостью $\mu_c = 1,14\text{сек/м}^2$. Согласно того, что рассчитанный критерий Архимеда $Ar_{\text{ц}} = 3.06 \cdot 10^{-6}$ меньше граничного требования критерия $Ar_{\text{ц}} < 3,6$, то в соответствии [13-Встр 428] справедлива формула определения скорости частиц: $w_{\text{ос}} = (d_t^2 \cdot (\rho_t - \rho_c) \cdot J) / (18 \cdot \mu_c)$ (5).

Скорость осаждения в поле центробежных сил переменная величина, так как с перемещением частицы по радиусу меняется и центробежное ускорение. При этом меняется плотность суспензии кристаллов в олове и изменяется скорость кристаллов с укрупнением кристаллов.

Рис. 4. Сравнение расчетного и опытного содержания кристаллов в центробежном поле

После определения J каждого удаленного от оси слоя определялась скорость осаждения частицы, изменения их рассчитанной концентрации. На рис 4 приведено сравнение рассчитанных показателей с анализами. Наблюдается значительное отклонение расчетных значений содержаний AsMn от анализов. Это объясняется ранее указанными упрощениями и согласуется с мнением авторов [14] о погрешности расчетов осаждения в расплаве металлов. Однако, опыт показал, что кристаллы AsMn в поле центробежных сил ликвируют к центру, а не осаждаются к периферии. Одновременно и пропорционально ликвируют свободный Mn. Это вызывает предположение, что свободный марганец не

является чистым раствором, а кластером соединения $MnSn_2$ и предположить ликвацию тройного соединения $AsMn_2Sn_2$. Во вторых по результатам опыта можно объяснить наблюдаемую пену у вала промышленной центрифуги ЦП-450 после вмешивания Mn в олово с остаточным мышьяком.

Наблюдения показывают, что при забивании щели мелкими кристаллами и фильтр становится не проницаем для жидкого олова, то при излишнем времени вращения фильтр начинает работать как отстойный. Из загрузочных окон выбрасываются кристаллы в виде пены насыщенной воздухом. Таким образом, расслаивание твердых кристаллов в жидком олове при центробежной фильтрации приводит к дополнительному образованию пены и снижению производительности. Для снижения влияния излишней длительности вращения фильтра с образованием пены целесообразно применение способа [15] регулирования длительности вращения фильтра в погруженном состоянии в зависимости от изменения заполнения фильтра.

Выводы. Приведены исследования рафинирования олова от мышьяка связанного в тугоплавкое соединение $AsMn$ с последующей фильтрацией олова погружаемым фильтром. Приведен опыт анализа распределения As и Mn при кристаллизации в центробежном поле и расчетом проведена оценка распределения фаз $AsMn$ и $MnSn_2$. По результатам сделано предположение о ликвации тройного соединения $AsMn_2Sn_2$. Сделаны объяснения образования пены при фильтрации марганецсодержащего олова промышленной центрифугой ЦП450. Сделана рекомендация по снижению влияния отстойного расслаивания кристаллов в центробежном поле на производительность фильтрации.

Список используемых источников:

1. Pat. GB №1385799- Dolgov A.V., Dyakov V.E., Suturin S.N., Bauer E.T., Deev S.L., Semenov A.E., Perkins L.V., Konovalov L.V. Metod and apparatus to refine melt from solid impurities, опуб. 26,02,1975;
2. Пат РФ №2033275,-Дьяков В.Е., Корюков Ю.С., Дугельный А.П. Центрифуга для разделения суспензий, Опуб БИ №11-1995-с130
- 3.Пат Австралии №523907- Suturin S.N.Dyakov V.E.Dugelni A.P.,Korukov J.S.Dvurechenskaya E.D.Semenov A.E.Leljuk V.G.Stepanov G.I.Kozhnova R.V -Metod for removing arsenic from tin, опуб 21,02,1983.
- 4-Авт св СССР№408565 -Сутурин С.Н. Двуреченская Е.Д Семенов А.Е., Корюков Ю.С.Дьяков В.Е.,Клещенко Н.С.Звонков Ю.Ф.Самоделов А.П. Способ рафинирования олова от примесей; Опуб. Би №37-1992-с227.
5. Авт св СССР №479810 Сутурин С.Н, Долгов А.В., Дьяков В.Е., Двуреченская Е.Д, Корюков Ю.С., Семенов А.Е., Степанов Г.И. Аппарат для вмешивания в расплав цветных металлов твердого реагента,Оп.БИ 29-75-86
6. Пат РФ №2075527, Дьяков В.Е. Центрифуга для фильтрации расплава, Опуб БИ№ 8-1997-с183.
7. Пат РФ №2033275-Дьяков В.Е., Корюков Ю.С., Дугельный А.П. Центрифуга для разделения суспензий, Опуб БИ №11-1995-с130.
8. Авт св СССР№944349 -Дьяков В.Е, Сутурин С.Н., Семенов А.Е, Корюков Ю.С -Устройство для рафинирования расплавленных металлов. опуб. Би№ 33-1996-с234
- 9.Пат РФ №1172276-Дьяков В.Е-Устройство центрифуги фильтрации расплава; Опуб. Би№18-2011-с1081.
10. Пат РФ №1559734-ДьяковВ.Е.,Сутурин С.Н.Долгов А.В., КорюковЮ.С., Новопашин А.И, Галкин Е.А.,Опуб БИ №12. 2013.с.603
11. Пат РФ №1839764-Дьяков В.Е., Корюков Ю.С.,Дугельный А.П. Установка отделения твердых примесей от расплавленных металлов, опуб Би №18-2011-с1081.
- 12.Хансен М.,Андерко К. Структура двойных сплавов.т1-М. Металлургиздат, 1962-350с.
13. Справочник химика-т.5-М., Химия, 1964-с248.

14. Углев Н.П. О центрифугировании металлических расплавов // Металлы №2, 1987, с45-46.

15. Пат. РФ №1839641-Токарев Г.И; Дьяков В.Е; Клещенко И.Н, Дугельный АП,-Корюков Ю.С -Способ управления фильтрующей центрифугой в процессе рафинирования расплавленных металлов от твердых примесей; Опуб; Би №47-1993-с.141.

© 2016, Дьяков В.Е.

Поведение кристаллов примесей олова в центробежном поле

© 2016, Dyakov V.E.

The behavior of crystals of tin impurities in a centrifugal field