DOI: 10.17117/na.2016.12.02.045

Поступила (Received): 19.12.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.12.02.045.pdf>**Дьяков В.Е.****Поведение индия при центробежной
фильтрации расплавленного олова****Dyakov V.E.****The behavior of indium in centrifugal filtration of molten tin**

Анализ литературы показал, что несмотря на значительную степень концентрирования индия при вакуумном рафинировании в целом извлечение индия из сырья не превышает 30%. Целью работы является изучение условий распределения индия при центробежной фильтрации олова от твердых примесей железа мышьяка. Статистический анализ производственных плавок выявил корреляционную связь выхода индия в сьемы от содержания сурьмы и мышьяка в металле. Исследования проводили на лабораторной центрифуге с погружаемым в расплав фильтром. Опытами подтверждена связь концентрирования индия в сьемах в зависимости от содержания сурьмы и мышьяка. Образование конкурирующих интерметаллических соединений FeAs, MnAs, Cu₃Sb могут снижать влияние состава металла на выход индия в сьемы

Ключевые слова: рафинирование олова, центробежная фильтрация, поведение индия, интерметаллические соединения

Дьяков Виталий Евгеньевич

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

Analysis of the literature showed that despite a significant degree of concentration of indium during vacuum refining in General, the recovery of indium from raw materials does not exceed 30%. The aim of this work is to study the conditions of distribution in indium centrifugal filtration of tin from solid impurities iron arsenic. Statistical analysis of production batches revealed a correlation output in indium releases the content of antimony and arsenic in metal. The study was performed on a laboratory centrifuge with immersion in a melt filter. Experiments confirmed the Association of the concentration of indium in operation depending on the content of antimony and arsenic. Education competing intermetallic compounds FeAs, MnAs, Cu₃Sb can reduce the effects of metal composition on the yield in indium releases

Key words: tin refining, centrifugal filtration, behavior of indium, intermetallic compounds

Dyakov Vitali Evgenievich

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

Отечественные оловянные концентраты характеризуются сложным вещественным и минералогическим составом [1] и после доводки обогатительными операциями на восстановительную электроплавку поступают концентраты содержащие, %: 65-40 Sn; 0,5-2 Fe; 0,5-2 As; 0,2-5 Pb; 0,1-0,5 Bi; 0,1-0,5 Cu; 0,1-1 Sb; 1-2 S; 0,1-0,3 Zn; 0,001 In. После восстановительной плавки получали черновое олова для рафинирования с содержанием, %: 0,1-0,4 Fe; 0,1-1 As; 0,1-0,4 Cu; 0,05-0,3 Sb; 0,01-0,04 Bi; 0,05-1 Pb; 0,002-0,006 In. Несмотря на то, что содержание индия в оловянном концентрате не превышает 0,015% [2] в черновом олове после

плавки концентрация индия достигает 0,02%, а в рафинированном олове содержание индия остается 0,003-0,005%.

Индий и редкие металлы в основном концентрируются в возгонах электроплавки. Индий также концентрируется в пылях от фьюмингования низкосортных материалов [3], включающий загрузку их на расплавленный шлак с добавкой серного колчедана и кокса и продувку мазуто воздушной смесью, заключающийся в том, что перед загрузкой в расплав мелкодисперсный материал смешивают с коксом, серным колчеданом, известью и электропечным шлаком из расчета получения в шихте соотношения двуокиси кремния к сумме железа и окиси кальция 1,8-2,4.

Для плавки низкосортных материалов применялся способ его концентрирования в возгоны [4], включающий восстановительную плавку с получением индий содержащих возгонов и восстановительную плавку возгонов. Для этого исходные материалы смешивают с хлорсодержащим реагентом, взятым в соотношении хлор-индий, как (6-22): I и плавят на шлаке с кислотностью 1,5 – 2,8, а восстановительную плавку возгонов проводят на шлаке с кислотностью 0,6 – 1,4. В качестве хлорсодержащего реагента используют обратную оловосодержащую пыль с содержанием хлора 2-7%.

Пыль от плавки концентратов и возгоны фьюмингования также переплавляют на черновое олово по способу [5] извлечения индия из пылей электроплавки оловосодержащих материалов, включающий окатывание пылей в гранулы, введение флюса и восстановителя, расплавление шихты при 1150-1300°C, а для повышения извлечения индия шихту перед расплавлением выдерживают при 700-900°C. Расходы флюсов соду и известь берут в соотношении (0,1-0,7):1.

Особенно высокий выход возгонов образуется при переработке низкосортного цинксодержащего сырья.

Для его переработки цинксодержащих оловянных пылей известен способ [6] включающий восстановительную плавку их с флюсом и коксиком. Для повышения концентрирования индия и цинка в возгонах, цинк содержащую пыль смешивают с железосодержащим оловянным концентратом до соотношения в шихте цинка к железу в пределах 0,6-2, а плавку ведут на шлаковой ванне с соотношением двуокиси кремния к сумме окиси кальция и закиси железа, равном 0,5-1,2, и закиси железа к окиси кальция, равном 0,6-1. Способ позволяет повысить концентрацию индия в возгонах от 0,1-0,2 до 0,3-0,7%. Олово, полученное после электроплавки концентратов и возгонов подвергают рафинированию [7] от железа и мышьяка центробежной фильтрации расплавленного металла от твердых примесей. Центрифуга содержит обогреваемую ванну, раму и размещенные на ней фильтр, состоящий из двух соосных конусообразных тарелей, прижатых друг к другу большими основаниями с образованием фильтрующей щели. Верхняя тарель выполнена с заборными окнами, а нижняя тарель посажена на вал с приводом вращения фильтра, закрепленный на траверсе погружения фильтра.

Сведения о концентрировании индия в этой операции противоречивы и зависят от конкретного состава металла. Однако, выделяемые съемы твердых нерастворимых кристаллов снова возвращаются в плавку.

После плавки съёмов и оборотов в металле концентрируется свинец и индий. Для извлечения индия из свинца содержащего олова предлагался способ [8] извлечения индия из свинцово-оловянного сплава, включающий обработку расплавом хлористого цинка с получением индий содержащего расплава и отделением его. Последующую переработку индий содержащего расплава осуществляют с введением цинкового сплава. При этом получают плавленные хлориды содержащие кроме остаточного олова и до 0,3% индия. Для извлечения этих ценных компонентов применен способ [9] переработки оловосодержащих хлоридов, включающий обработку исходного материала струей водного раствора подаваемым под давлением 1-6 ат, выщелачиванием в солянокислом растворе, нейтрализацию и отделение оловянного кека от раствора.

Более подробно результаты технологии приведены в работе [10], в которой описан опыт освоения технологии переработки свинцово цинковых плавленных хлоридов, содержащих 0,1-0,3% индия; 1,6-6% олова. Исследованием скорости растворения плавленных свинцово цинковых хлоридов выявлено тормозящее влияние хлористого свинца на растворение хлоридов цинка. Разработанный способ интенсификации растворения плавленных свинцово цинковых хлоридов путем размывания струей раствора под давлением крупногабаритных масс плавленных хлоридов позволил повысить извлечение олова, свинца и индия.

Значительное повышение извлечения индия при рафинировании олова достигнуто с освоением вакуумного рафинирования с выводом свинца, висмута в конденсат возгонов [11]. С целью повышения степени извлечения серебра и индия в полупродукт, вакуумную дистилляцию проводят сначала при температуре 900-1150°C до остаточного содержания свинца 0,1-1,0 вес. %, а затем, после отделения полученного свинцово-висмутового возгона, при температуре 1200-1600°C, что значительно повышает концентрацию индия в свинцово-висмутовом конденсате.

Как приведено в работе [12] снижением потерь индия при вакуумном рафинировании олова достигнуто извлечение 92,8% In из сплава конденсата (служащего анодом) с получением сплава со свинцом с содержанием индия 32,4%. Показана целесообразность извлечения индия из первичного непрерывного потока конденсата путем погружения электроэкстрактора с катодом в диафрагме непосредственно в ванну конденсата вакуумного аппарата.

Несмотря на значительную степень концентрирования индия на вакуумной операции в целом извлечение индия из сырья не превышает 30%.

Целью работы является изучение условий распределения индия при центробежной фильтрации олова от твердых примесей железа мышьяка.

Методика исследований

Исследования проводили на лабораторной центрифуге с погружаемым в расплав фильтром, ранее описанной в работе [13]. Фильтр из двух конусообразных тарелей, обращенных одна к другой и сжатых торцами больших оснований, зазор между которыми образует фильтрующую щель. Верхняя тарель имеет отверстия у вершины конуса, которые служат для втягивания расплава в полость фильтра. При вращении фильтра через заборные отверстия совместно с

расплавом в полость фильтра увлекаются твердые частицы примесей. Под действием центробежных сил жидкий расплав продавливается через фильтрующую щель в ванну расплава. Путем многократной циркуляции расплава через фильтр в его полости собирается осадок примесей. После накопления осадка в полости фильтра его поднимают, не прекращая вращения над расплавом. При этом происходит отделение жидкого расплава из осадка. Вращение фильтра прекращают и разгружают осадок для взвешивания и анализа, а цикл повторяется.

В промышленных плавках на центрифуге ПАФВС-650 [13] погружение фильтра, длительность вращения, подъем, разгрузка осуществляется автоматически по программе.

Металл и съемы анализировались на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid компании INTERTECH Corporation.

Результаты и обсуждение

Массив 170 промышленных плавков рафинирования олова различного состава обработан статистической программой Excel. По базе плавков с составом исходного и полученного олова с выходом и составом съемов видно, что содержание индия в съемах выше, чем в исходном олове.

Взаимная растворимость индия в олове по эвтектическому типу полагает, что в съемах содержание индия относительно содержанию олова должна быть таким же, как в исходном олове. Для сравнения степени концентрирования использован показатель содержания индия относительно олова в съемах $(\text{In/Sn})_c$.

По коэффициенту наклона корреляционной прямой $k=0,11$ видно, что наибольшее влияние на потери индия оказывает Sb. Относительное соотношение $(\text{In/Sn})_c$ прямо зависит от содержания Sb в металле: $(\text{In/Sn})_c=0,11 \cdot \text{Sb}+0,01$ с коэффициентом корреляции 0,7.....(1)

На связь с индием влияет соединение Cu_3Sb , между элементами которого выявляется связь с корреляцией 0,94. Причем, при меньшем содержании $\text{Sb}<0,2$ влияние Sb на выход индия в съемы меньше.

При $<0,2\%\text{Sb}$ $(\text{In/Sn})_c=0,06 \cdot \text{Sb}+0,02$ с коэффициентом корреляции 0,05...(2).

При содержании сурьмы более $>0,24\%\text{Sb}$ относительная концентрация индия в большей степени зависит от содержания сурьмы в металле:

$(\text{In/Sn})_c=0,12 \cdot \text{Sb}-0,0002$ с коэффициентом корреляции 0,72.....(3)

При рафинировании олова от мышьяка относительное содержание индия в съемах $(\text{In/Sn})_c$ прямо зависит от содержания As в металле: $(\text{In/Sn})_c=0,069 \cdot \text{As}+0,002$ с коэффициентом корреляции 0,75.....(4)

В интервале концентраций 0,3-1,6%As в олове относительное содержание индия выше среднего:

$(\text{In/Sn})_c=0,077 \cdot \text{As}-0,005$ с коэффициентом корреляции 0,7.....(5)

Остаточный мышьяк $\text{As}<0,2\%$ в олове удаляется с марганцем и при этом интервале 0,04-0,2%As относительное содержание:

$(\text{In/Sn})_c=0,06 \cdot \text{As}+0,01$ с коэффициентом корреляции 0,22.....(6)

Несколько меньшее влияние $k=0,03$ оказывает концентрация меди в исходном металле.

Относительное содержание $(\text{In/Sn})_c$ прямо зависит от Cu по уравнению:

$(\text{In}/\text{Sn})_c = 0,03 \cdot \text{Cu} + 0,02$ с коэффициентом корреляции 0,64(7)

Для сопоставления олова с разным содержанием индия в статистике использован коэффициент концентрирования In_c/In_m показывает связан ли индий в съемах в соединениях.

Для уточнения результатов наблюдения и статистической обработки промышленных плавок проведены опыты центробежной фильтрации олова по указанной методике.

Таблица 1. Поведение индия при центробежной фильтрации олова

№ операц	состав металла, %			Состав дроссов, %			выход, % съёмов	степень очистки, %		потери, % In_c	In_c/In_m
	As	Sb	In	As	Sb	In		As	Sb		
1	0,192	0,144	0,011	8,87	1,60	0,31	0,58	26,6	0,58	0,58	29,5
2	0,142	0,136	0,009	7,18	1,29	0,25	1,13	47,4	1,13	1,13	28,7
3	0,103	0,130	0,0075	5,12	0,92	0,15	1,67	61,8	1,64	1,58	20,1
4	0,077	0,127	0,007	4,05	0,73	0,10	2,17	72,3	2,09	1,94	14,8
5	0,058	0,126	0,0064	3,65	0,66	0,08	2,63	81,1	2,50	2,24	12,9
6	0,042	0,127	0,0062	3,39	0,61	0,07	3,08	88,9	2,89	2,50	11,7
7	0,024	0,128	0,0061	3,20	0,58	0,07	3,50	95,9	3,26	2,75	10,9
8	0,010	0,130	0,0060	2,90	0,52	0,06	3,88	98,7	3,60	2,97	9,8

Примечание: Навеска 50кг металла состава: Fe-0,06; As-0,2; Sb-0,15; In-0,011; Pb-3; Bi-0,1; Cu-0,1. Расход марганца $\text{Mn}/\text{As}=1,6$ в виде оловянной лигатуры с 8,5%Mn. Металл фильтровался при 350оС с добавкой 50г древесных опилок. Параметр $\text{In}_c/\text{In}_m = (\text{In}/\text{Sn})_c : (\text{In}/\text{Sn})_m$ характеризует коэффициент распределения индия

Опыты подтвердили 10-20 кратное концентрирование индия в мышьяковистых съемах рафинирования, что предполагает со кристаллизацию соединений с твердыми соединениями мышьяка. Такое поведение индия при фильтрации олова можно объяснить образованием интерметаллических соединений, составы которых приведен в таблице по данным [14].

Таблица 2. Возможность образования кристаллов в черновом олове

фазы соединений индия		К связи	Конкурирующие фазы		К связи
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$		фазы	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	
InSb	525	0,42	Cu_3Sb	684	0,8
InCu_3	667	0,24	Cu_3As	830	0,76
InAs	942	0,37	FeAs	1030	0,11
			Mn_2As	1029	0,13
			SnAs	605	0,25
			FeSn	740	0,1

Параметр К связи характеризует коэффициент корреляции связи в массиве состава металла для возможных фаз интерметаллических соединений с температурами плавления по диаграммам состояния двухфазных систем.

Снижению образования соединений индия могут способствовать образование конкурирующих интерметаллических соединений по реакциям.

Образование конкурирующих интерметаллических соединений FeAs, MnAs, Cu₃Sb могут снижать влияние состава металла на выход индия в съемы.

Результатом анализа поведение индия при фильтрации олова намечается предложение проводить фильтрацию сначала при 500°C для более полного удаления высокотемпературных соединений мышьяка с последующим снижением до 350°C для зачистки остаточных кристаллов интерметаллидов.

Выводы: Статистический анализ производственных плавок выявил корреляционную связь выхода индия в съемы от содержания сурьмы и мышьяка в металле. Опытами подтверждена связь концентрирования индия в съемах в зависимости от содержания сурьмы и мышьяка.

Список используемых источников:

1. Сутурин С.Н., Семенов А.Е., Дьяков В.Е. Разработка и внедрение непрерывных высокоэффективных процессов глубокой очистки олова с комплексным извлечением сопутствующих металлов и исключением загрязнения окружающей среды // Цветные металлы. М. 1979, №8 с26-30.
2. Дьяков В.Е., Семенов А.Е., Селиванов И.М. Особенности извлечения индия из оловянного сырья // Цветные металлы. М, 1980, № 6, с. 30-31.
3. Розловский А.А., Клещенко И.Н., Михалев В.В., Бобрышев П.П., Дьяков В.Е. Способ переработки мелкодисперсных оловосодержащих материалов фьюмингованием. Патент РФ № 1461011; опуб 27.06.12, БИН№18-12-с448.
4. Дьяков В.Е., Семенов А.Е., Корюкова Л.М. Способ переработки материалов, содержащих олово, индий и цинк. Авт св СССР №609336; опуб 10.03.2012; БИН№7-12-с379.
5. Дьяков В.Е., Алексеева Н.К., Черешнев С.Р., Мухин Н.А., Завозин Н.И. Способ извлечения индия из пылей. Авт св СССР №917546 опуб.27.06.2011, Би№18 с1082.
6. Дьяков В.Е. Роднин Ю.Р. Макаров Г.С. Корюков Ю.С. Способ переработки цинк содержащих оловянных пылей. Авт св СССР № 540929 оп.30.12.1976; БИН№48-76-с83.
7. Дугельный А.П., Закшевский В.И., Стекленин В.М., Галкин Е.А., Дьяков В.Е. Центрифуга фильтрации расплавленного металла. Патент РФ № 2093594 Оп:20.10.1997 БИ-29-97-с313.
8. Дьяков В.Е., Корюков Ю.С., Никитина В.Д., Соловьев Б.А., Яковлев М.А. Способ извлечения индия из свинцового оловянного сплава. Авт св СССР № 1132562-опуб. 27.06.11; БИН№18-11-1082.
9. Дьяков В.Е. Девятова Л.Б. Семенов А.Е. Андреев И.И. Способ переработки оловосодержащих хлоридов. Авт св СССР № 433226; Оп 15.12.74. БИН№23-74
10. Дьяков В.Е., Семенов А.Е. Разработка и внедрение технологии утилизации отходов плавленных хлоридов цветных металлов // Цветная металлургия, 1978, №9, 44-46.
11. Сутурин С.Н., Клевакин А.А., Семенов А.Е., Дьяков В.Е., Хороших Н.Н. Способ рафинирования олова. Авт св СССР №867056; опуб 10.11.2011, БИН№31-11.
12. Дьяков В.Е., Дьяков Б.Н. Электроэкстракция индия на вакуумном аппарате рафинирования олова // Globus. СПб, 2016, с53-58.
13. Арзамасцев Ю.С., Дьяков В.Е., Семенов А.Е., Сутурин С.Н. Новые процессы рафинирования олова. М.: Цветметинформация, ЦНИИЭИЦМ 1980, 39с.
14. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1962. 350 с.