

废弃锌锡合金真空蒸馏富集锡分离锌

杨部正¹, 赵湘生², 戴永年¹, 杨斌¹, 马文会¹, 韩龙¹

(1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093; 2. 湖南长沙惠湘贸易公司, 湖南 长沙 410000)

摘要: 随着科学技术的不断发展, 锌锡合金的应用领域也再扩展. 于是在国内外很多地区和企业也累积了不少的废弃锌锡合金零部件和边角废料. 所以回收这些合金, 使之再生利用就引起了人们的关注. 论文主要论述锌锡合金通过改造后的卧式真空炉蒸馏后, 使锡得以富集 5 倍以上残留在炉膛内, 从炉膛放料口放出. 而使锌被充分蒸馏挥发通过冷凝室回收产出 2[#] 锌. 使两种金属在不加任何熔剂的情况下利用金属特有的物理性质得到较彻底的分离和富集. 使金属得以再生和广泛的利用.

关键词: 锡锌合金; 真空蒸馏; 金属回收

中图分类号: TK019 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2006)03-0015-04

Separation of Zinc and Enrichment of Tin from Zn-Sn Alloys Wastes Via Vacuum Distillation

YANG Bu2zheng, ZHAO Xiang2shen, DAI Yong2nian, YANG Bin, MA Wen2hui, HAN Long

(1 National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2 Hunan Huixiang Trade Corporation, Changsha 410000, China)

Abstract With the development of science and technology, applications of Zn-Sn alloys are enlarging. It leads to produce a large amount of Zn-Sn alloy scraps, so the wastes need to be collected and recycled. In this paper, separation of zinc and enrichment of tin simultaneously in improved horizontal vacuum furnace are researched due to special physical properties of zinc and tin under vacuum respectively. The experiments show metal tin could be enriched to five times in the vacuum treatment chamber and molten tin taps automatically, and molten zinc distilled in condenser is grade 2[#]. Therefore metals can be recycled and used widely.

Key words Zn-Sn alloy, vacuum distillation, metals recovery

0 引言

锡锌合金的处理, 是金属二次资源回收再生的重要方面, 利用真空冶金法在国内均属首次 [1]

采用了专门改造过的卧式真空炉进行生产, 操作简单适用, 处理能力和蒸馏金属的品质, 可适当控制蒸馏温度和蒸馏周期来达到 [1]

此方法具有: 直接得到金属锡和品牌金属锌, 回收率高, 不需加其它试剂和辅料, 不产生废渣, 故流程短, 设备简单, 金属回收率高, 无污染, 加工费用低, 经济效益好, 有好的发展前景 [1]

1 锌锡合金真空蒸馏分离理论

目前利用真空蒸馏的方法富集锡和分离锌的原料, 主要来自国内和国外的废弃锡锌合金的边角废料, 及锌锡合金的废弃零部件. 由于收购的地区不同, 其锌锡合金的成份也有所不同. 现已处理过的锌锡合金

其锡含量的波动在 15% ~ 20% . 锌含量波动在 80% ~ 85% . 真空蒸馏分离锌和富集锡是利用了锌的沸点低 (907e) , 而锡的沸点高 (2 270e) 这一特点. 锌是一种易挥发的金属, 其饱和蒸气压与温度的关系为:

$$\lg p_{b_{zn}} = - 6620T^{-1} - 11255 \lg T + 141465 (\text{Pa})$$

由此式可以得到下列蒸气压与温度关系数据列于表 11

表 1 锌的饱和蒸气压 (P_{b_{zn}})与温度的变化关系

Tab 1 The relationship between saturated vapor of zinc and temperature

t/e	400	450	500	550	600	650	700	800
P _{b_{zn}} /Pa	1113@10 ¹	51 25 @10 ¹	1189 @10 ²	5179 @10 ²	1155 @10 ³	3173 @10 ³	8115 @10 ³	31 10 @10 ⁴

可见在 400e 时锌的蒸气压 p_{b_{zn}}已达到 1113 @10¹ Pa 700e 时就达到 8115 @10³ Pa 实际上在工业生产中能使锌挥发所需的真空度不必很高, 温度高时真空度还可以再低一些, 实践证明真空度在 400~ 300 Pa 的范围内, 只要控制好蒸馏温度和蒸馏周期 (即时间), 锌已经挥发得比较彻底了.

锌的挥发速率是随压力 (真空度)而变化. 与常压相比, 在一定的温度下只要降低系统的压力 (即提高真空度). 就会使锌的挥发速率大增, 增大的幅度将会在百倍左右.

锌锡合金在真空蒸馏过程中应考虑合金组分 Zn和 i的二元系 Zn- i系各元素的气液相平衡, 各元素的基本性质与 Zn- i系锌端 i的活度系数 r_{zn}列于表 21

表 2 各种元素 i的性质和 Zn- i系, Zn端的 r_{zn}

Tab 2 Properties of various elements i in Zn- i alloys

i	Zn	Cd	Pb	In	Ag	Sn	Cu	Fe
熔点 /e	4191.5	3211.1	3271.5	1561.6	9611.9	2311.9	10841.9	1538
沸点 /e	907	767	1750	2073	2163	2630	2563	2862
r _i		41 154 (527e)	341.6 (560e)	11145.6 (437e)	01 203 (250e)	41 578 (477e)	11 328 (800e)	113 58 (793e)
r _i ⁻¹		01 24	01 0298	01 087	4192	01 218	01 753	01 736

应用式 $i_g = [1 + (r_{zn}/r_i)(P_{b_{zn}}/P_{b_i})(Zn_i/i_i)]^{-1}$ 计算气相中元素 i的浓度 (质量分数). 式中: i_g 气相物中 i的含量, Zn_l 液相中含 Zn量, i_l 液相中含 i量.

由于锌锡合金 Zn占 0185以上, 其它元素 i量很少故 r_{zn} = 1, r_i为定值, 式中 r_{zn}/r_i = r_i⁻¹为常数, P_{b_{zn}}/P_{b_i}设定两个温度, 即 600e 和 800e , 得到表 3所列 P_{b_{zn}}/P_{b_i}值与温度的关系.

表 3 P_{b_{zn}}/P_{b_i}值与温度的关系

Tab 3 The relationship between P_{b_{zn}}/P_{b_i} and temperature

元素 i		Cd	Pb	In	Ag	Sn	Cu	Fe
P _{b_{zn}} /P _{b_i}	600e	11 69 @10 ⁻¹	31 16 @10 ⁴	11 25 @10 ⁷	2181 @10 ⁶	41 77 @10 ¹⁰	31 72 @10 ¹¹	11 57 @10 ¹⁴
	800e	21 5 @10 ⁻¹	51 3 @10 ³	51 7 @10 ⁵	51 68 @10 ⁸	41 85 @10 ⁸	11 751 @10 ¹⁰	21 55 @10 ¹¹

取液相中元素 i的浓度 i_l为 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³则在 (Zn) 系中 Zn/i_l的值应为 9199和 999. 由这些数值就可计算出锌锡合金中, 锌在真空蒸馏时气相中各元素 i的含量 i_g列于表 4

表 4 锌锡合金蒸馏时气相元素 i的浓度 i_g (质量分数)

Tab 4 Gas concentration i_g in mass of element i for zinc-tin alloy under vacuum (quality fraction)

t/e	600			800		
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
Cd _g	01 732	01 199	214 @10 ⁻²	01 649	01 144	1164 @10 ⁻²
Pb _g	11 21 @10 ⁻⁴	111 @10 ⁻⁵	11096 @10 ⁻⁶	7124 @10 ⁻⁴	61 59 @10 ⁻⁵	61 535 @10 ⁻⁶
In _g	11 02 @10 ⁻⁷	9128 @10 ⁻¹	912 @10 ⁻¹⁰	2124 @10 ⁻⁶	21 03 @10 ⁻⁷	2101 @10 ⁻⁸
Sn _g	11068 @10 ⁻¹¹	9171 @10 ⁻⁹	91 625 @10 ⁻¹⁴	11051 @10 ⁻⁹	91 55 @10 ⁻¹¹	91 47 @10 ⁻¹²
Cu _g	31 96 @10 ⁻¹³	31 6 @10 ⁻¹⁴	31 57 @10 ⁻¹⁵	8143 @10 ⁻¹¹	71 67 @10 ⁻¹²	71 6 @10 ⁻¹³
Fe _g	91 69 @10 ⁻¹⁶	81 81 @10 ⁻¹⁷	81 37 @10 ⁻¹⁸	5197 @10 ⁻¹³	51 45 @10 ⁻¹⁴	51 38 @10 ⁻¹⁵

从表中可以看出, 各种元素在气相中和液相中的含量都各不相同, 都能与锌分开. 表中 Cd以下原元

素 Pb In Sn Cu Fe 等在气相中含量是很低的. 在液气相中两种浓度相差高达 $10^8 \sim 10^{18}$ 倍, 所以 Sn Pb Fe 都富集在液相中, 而锌在相当程度上就优先挥发到气相中, 使锌锡得到较彻底的分离.

2 真空蒸馏分离锌富集锡的实践

近年来在国内外不同的地区和企业经过日积, 月累有不少的废弃 Zn-Sn 合金边角废料和零部件收购混杂在一起, 由于品种每繁多, 其成份波动也较大. 目前已处理过的废旧锌锡合金其主要成分是以锌锡为主. 其锡含量波动在 1% ~ 20%, 锌含量波动在 7% ~ 8%, 这样一些合金要把锌和锡分离后, 使锌锡金属分别得以再生利用. 于是昆明理工大学真空冶金国家工程实验室与湖南惠湘贸易公司合作, 研究开发了真空蒸馏法分离锌锡合金的新工艺, 利用专门改造后的卧式真空炉来处理 Zn-Sn 合金. 使锌以气相形态得以充分挥发后在冷凝室冷凝成液体状态后储存在储仓内, 待蒸馏过程结束后放出锌产品, 而锡则以液体状残留在腔内, 由炉腔放料口放出粗锡, 粗锡中富集了一些杂质元素. 其中锡含量大于 8%. 成功地实现了无废水、无废渣、无废气、无污染、无需任何熔剂就能使废弃的锌锡合金得到较好的分离, 效果令人满意, 锡的直收率高达 9% 以上. 这种效益较好的新工艺在湖南长沙某公司建成投产后, 已出产了 50 多 t 锌产品, 富集了 10 多 t 粗锡. 残留物粗锡的成份列于表 5

表 5 粗锡的成分

Tab 5 Compositions of crude tin product after vacuum distillation

元素	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Pb	Sb	Zn	Sn
成分 /%	0.10009	0.10013	0.10015	0.10061	0.1021	0.1022	0.10001	91.66~171.17	871.7~821.64

从表中可以看, 残留物锡中还含有部分锌, 要得到合格品牌锡还需要进一步将残留的锌除掉. 但保留这份残锌有利于锡的直收率高, 也有利于锌的回收品质较好.

在整个蒸馏过程中, 锌始终是以气体形态被蒸发在冷凝室被冷凝成液体形态存储在储料仓中. 锡始终是以液体形态残留于炉腔内不被蒸发. 蒸馏出来的锌品质的好坏和整个蒸馏周期的长短和蒸馏温度有密切关系的. 蒸馏温度控制得过高, 蒸发速率大蒸馏周期可有所缩短. 但蒸发出来的锌的品质会有降低, 产量会增大, 若蒸馏温度控制较低, 蒸发速率会减小. 蒸馏周期会延长, 产出的锌品质较好, 总产量会减小, 锡的富集率低, 残锌较多, 锡直收率高. 为了使锌-锡得到充分的分离, 产出较好品质的锌产品, 又使锡得到充分的富集而不损失. 所以在保证一定真空度的情况下控制最佳的蒸馏温度就成了关键的因素了, 经过长时间的摸索控制, 产出冷凝物锌的成份, 取综合样分析列于表 6

表 6 冷凝物锌产品的成分

Tab 6 Compositions of zinc distillation product

元素	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	AL	As
成分 /%	0.1003	0.10051	0.10052	0.100047	< 0.10005	0.10042	< 0.10001

从表中可以看出蒸馏出来的锌产品已达到工业锌 $2^{\#}$ 以上, 锌锡分离的效果是令人满意的.

由于湖南长沙地区的电费收取分为尖峰、高峰、平峰和低峰 4 个供电时段, 电费收取按高低顺序依次递减. 尖峰供电时段的电费为最高、最低峰供电时段的电费为最低.

其供电时段如下:

尖峰供电时段: 19B00~22B00

高峰供电时段: 8B00~11B00 15B00~19B00

平峰供电时段: 7B00~8B00 11B00~15B00 22B00~23B00

低峰供电时段: 23B00~7B00

在工艺操作过程中, 为了避开尖峰和高峰用电时段, 经过细致的摸索, 确定真空蒸馏用电时段从夜里 22B00 点到次日早上 7B00, 有时根据需要也会适当延长一点用电时间. 目的是让锌能充分彻底的挥发, 残留物锡也能得到较好的富集. 而电费支出较低, 使加工成本也得到相应的降低. 为了达到此目的, 在蒸馏时间和控制蒸馏温度确定的情况下, 只好适当减少装料量来达到. 这样既减少了电费的开支, 也达到了较好

分离和富集效果,但真空炉的处理能力就会适当地减小了。

3 结论

利用专门改造后的卧式真空炉处理废旧锌锡合金,既可使锌得到充分的挥发与锡分离,又能使残留物锡得到较好的富集,锡可以从 19% ~ 20% 富集到大于 89% 以上。蒸馏挥发的锌得到净化,产出的锌品质可达到 2# 锌以上,是一种分离锌锡合金的新方法。这种方法不需加任何熔剂,只是利用了金属的物理特性,就可使之分离得到较好纯度的不同金属,使之得以充分的再生利用。不产出废渣、废气、废水,对环境不会造成任何污染,直收率高,效益较好,是一种三无工艺和点型的绿色工程。

参考文献:

- [1] 戴永年,杨斌 1 有色金属材料的真空冶金 [M] 1 北京:冶金工业出版社,2000 1421
- [2] 东北工学院有色重金属冶炼教研室 1 锌冶金 [M] 1 北京:冶金工业出版社出版,19781

(上接第 14 页)

4 结论

在 Si(100), $SiO_2/Si(100)$, $LaAlO_3$ 3 种衬底上制备了 $La_{0.15}Sr_{0.85}CoO_3$ 薄膜。通过本实验可以发现生长在与 LSCO 晶格常数非常接近的 LAO 衬底上的物 LSCO 薄膜能实现近外延生长且电阻率最低;在 Si 衬底与 LSCO 薄膜间增加 SiO_2 缓冲层有利于薄膜择优生长,对电阻降低有适当的作用。

参考文献:

- [1] BRICENO G, CHANG H, SUN X D, et al A Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered with Combinatorial Synthesis [J] Science 1995, 270: 2731
- [2] 顾梅梅,张鹏翔,李国桢 1 超巨磁阻测辐射热仪 [J] 物理学报, 2000, 8: 15671
- [3] ALLSWORTH M D, CHAKALOV R A, COLLOCLOUGH M S et al Superconductivity in Thin-Film $YBa_2Cu_3O_{7-x}/La_{0.17}Ca_{0.3}MnO_3$ bilayers [J] Appl Phys Lett 2002, 80: 41961
- [4] ZHANG J, TANAKA H, TOMOJIKI Strain-Induced Insulator-Metal Transition and Room-Temperature Colossal Magnetoresistance in Low-Doped $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ Thin Films [J] Appl Phys 2001, 90: 62751
- [5] SUCHARITA M, AGGARWAL S, DHOTE A M, et al Effect of Oxygen Stoichiometry on the Electrical Properties of $La_{0.15}Sr_{0.85}CoO_3$ Electrodes [J] Appl Phys 1997, 81: 35431
- [6] POLK C, REICHMANN K, HUTTER H Comparative Study of LNO, LSCO and LSMO as Electrode Layers for Microelectronic Capacitors by Synaptic SMS [J] Surface and Coatings Technology 2002, 150: 1191
- [7] YIN J, ZHU T, LIU Z G, YU T Enhanced Fatigue and Retention Properties of $Pb(Ta_{0.105}Zr_{0.48}Ti_{0.417})O_3$ Films Using $La_{0.125}Sr_{0.875}CoO_3$ Top and Bottom Electrodes [J] Appl Phys Lett 1999, 75: 36981
- [8] KEQIN H, PEGGY Y I, JOHN B H Goodenough Characterization of Iron-Based Alloy Interconnects for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells [J] Solid State Ionics 2000, 129: 2371
- [9] DAT R, LIGHTENWALNER D J, AUCIELLO O, et al Polycrystalline $La_{0.15}Sr_{0.85}CoO_3/PbZr_{0.153}Ti_{0.147}O_3/La_{0.15}Sr_{0.85}CoO_3$ Ferroelectric Capacitors on Platinized Silicon with no Polarization Fatigue [J] Appl Phys Lett 1994, 64: 26731
- [10] CHEN X, WU N J, RITUMSD L, et al Pulsed Laser Deposition of Conducting Porous La-Sr-Co-O Films [J] Thin Solid Films 1999, 342: 611
- [11] RAMESH R, DUTTA B, RAVIT S et al Scaling of Ferroelectric Properties in La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O Capacitors [J] Appl Phys Lett 1994, 64: 15881