

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ

УДК 546.87:542.

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2014

*В. С. КОГАН\*, Г. О. РАЙХМАН*

*Research Division of All Trade Recycling Ltd, г. Петах Тиква, Израиль,*

*\*Vladimir@atrecycling.com.*

## ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛОВА (IV) ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ALAMINE 336 И CYANEX 923

Изучена жидкостная экстракция олова (IV) и свинца из сульфатно-хлоридных растворов с помощью Alamine 336 и Cyanex 923. Смесь третичных аминов экстрагирует 94,3 % олова за одну стадию в условиях:  $[H_2SO_4] = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[KCl] = 1,5-2,5$  моль/дм<sup>3</sup> и отношении фаз В:О = 5. При этом в органическую фазу переходит только 11-12 % свинца. Смесь органических фосфин-оксидов при концентрации  $H_2SO_4$  1,0 моль/дм<sup>3</sup> и KCl – 2,5 моль/дм<sup>3</sup> экстрагирует за одну стадию 94-97 % олова, а свинца 32-34 %. Показано, что жидкостная экстракция с помощью Alamine 336 и Cyanex 923 может быть использована для избирательного выделения олова из продуктивных растворов гидрометаллургической селективной переработки электронных отходов. Подобраны оптимальные условия реэкстракции олова из насыщенной фазы Cyanex 923 раствором гидроксида натрия с концентрацией 2,54 моль/дм<sup>3</sup>. Показано, что из щелочного реэкстракта олово может быть выделено электролитическим путем в форме катодного металла чистотой 97,73 % без следов свинца.

**Ключевые слова:** жидкостная экстракция, олово (IV), гидрометаллургия, электронный скрап, электролитическое выделение олова.

**Введение.** Олово широко используется в качестве основного ингредиента припоя при монтаже электронных схем. В данном сплаве со свинцом содержание олова может варьироваться от 5 до 70 масс. % [1]. Обычно содержание олова и свинца составляет соответственно 63 и 37 масс. %, что соответствует эвтектике [2]. При этом содержание олова в компьютерных печатных платах достигает 5-6 масс. % [3-5]. Следует обратить внимание, что до последнего времени электронный скрап, образующийся в значительных количествах при демонтаже устаревшего электронного оборудования, всегда рассматривался как перспективный сырьевой источник только меди и благородных металлов [6, 7]. Вместе с тем в последние несколько лет открылись новые области использования олова и его соединений, в частности, в виде ингредиентов катодных материалов в современных портативных источниках тока [8, 9]. С другой стороны, несмотря на значительное увеличение спроса, наблюдается резкое падение его промышленного производства, связанное в первую очередь с существенным сокращением бо-

гатых природных сырьевых источников, что привело к заметному росту цен на металлическое олово [10]. В связи с этим, несмотря на относительно низкое содержание олова в электронном скрапе, его избирательное извлечение из данного вторичного сырья, направляемого на медную плавку, становится экономически оправданным. Олово в электронном скрапе находится в доступном виде и может быть извлечено селективно гидрометаллургическими методами [11, 12]. Так, на основании нашего опыта, горячими сульфатно-хлоридными растворами олово выщелачивается на 95-98 %, при этом медь и благородные металлы практически не затрагиваются [13, 14]. В результате получают продуктивные растворы, из которых олово может быть извлечено и сконцентрировано с использованием методов жидкостной экстракции [15, 16].

Установлено, что олово успешно экстрагируется из солянокислых сред фосфорорганическими сольвентами, в частности, трибутилфосфатом, а также третичными алифатическими аминами (ТАА) в форме его хлоридных соединений, нейтральных сольватов и хлоридных

анионных комплексов олова [17, 18]. Использование жидкостной экстракции олова в технологических целях особенно эффективно при отделении его от сопутствующего свинца, для которого характерны существенно более низкие коэффициенты экстракции в системах с вышеуказанными органическими экстрагентами [17]. Cytec Industries Inc., Canada, производит несколько новых фосфорорганических соединений, в частности, Суапех 923, который имеет более длинную алкильную цепочку при каждом атоме фосфора и двойную связь у одного из кислородов, который в этом случае выступает в качестве донорного атома. Суапех 923 может быть использован для извлечения ионов элементов 4-ой группы периодической системы путем образования нейтрально скоординированных комплексов [19].

Настоящая работа посвящена экстракционному извлечению и разделению олова и сопутствующих металлов, главным образом, алюминия, свинца, меди, никеля и цинка, при его выделении из продуктивных растворов гидрометаллургической селекции компьютерного скрапа с использованием таких коммерческих экстрагентов, как Суапех 923 и Alamine 336. Высокая стоимость и увеличение спроса на олово побудило исследовать возможность извлечения этого металла из электронного скрапа.

**Экспериментальная часть. Приборы и реагенты.** Серии опытов проводили с модельными сульфатно-хлоридными растворами с использованием  $\text{SnCl}_4$  (Fluka, Israel),  $\text{PbCl}_2$  (Fluka, Israel), серной кислоты (Fluka, Israel) и хлорида калия (Fluka, Israel) аналитической чистоты, а также с продуктивными растворами гидрометаллургической селективной переработки компьютерного скрапа. Содержание олова и свинца в модельных растворах соответствовало составу продуктивных и составляло 0,080 и 0,012 моль/дм<sup>3</sup>.

Использованный в работе реагент Суапех 923 (смесь trialkylphosphine oxides) был получен от производителя (CYTEC Ind.) и содержал различные по составу фосфиноксиды [19]. В качестве разбавителя данного экстрагента использовали Solvesso 100 (Exxon Mobil Chem. Paz, Israel). Концентрацию экстрагента варьировали в пределах 0,1-1,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Реагент Alamine 336 (смесь третичных аминов) был получен от Cognis corporation и был использован далее без дополнительной очист-

ки. Экстрагент на основе смеси третичных аминов был разбавлен с помощью Escaid 110 (Paz, Israel). Для предотвращения образования третьей фазы в процессе экстракции к экстрагенту предварительно добавляли 2 % n-decanol (Paz, Israel) в качестве модификатора.

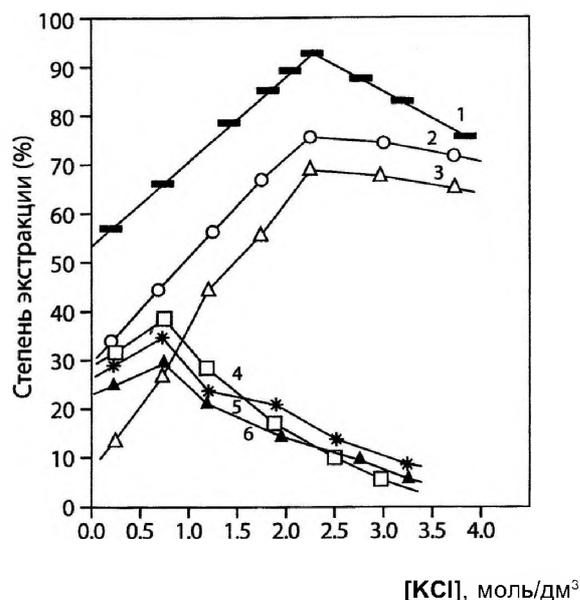
С целью перевода третичных аминов в солевую форму, а также предварительного насыщения фосфин-оксидов кислотой, используемые экстрагенты предварительно контактировали с чистым сульфатно-хлоридным раствором, состава, моль/дм<sup>3</sup>: 3.0  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4.0 KCl. Оптимальное время контакта фаз для всех экспериментов было определено в предварительных опытах и составляло 10 мин.

Все использованные реагенты аналитической чистоты разбавлялись с использованием бидистиллированной воды.

Концентрация металлов в водной фазе до и после экстракции была измерена спектрофотометрически (Varian Vista MPX CCD) (ISP-OES), а содержание металлов в органической фазе определяли с помощью материального баланса. Все эксперименты проводились при комнатной температуре 298 К. Ошибки, связанные с вычислением процентов экстракции металлов, оставались в пределах <5 %.

Из насыщенных органических фаз олово выделяли рекстракцией раствором NaOH различной концентрации. Катодное олово анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 5410 LM.

**Результаты и обсуждение.** *Экстракция Alamine 336. Влияние кислотности и концентрации высаливающего агента.* Олово (IV) и свинец (II) экстрагировали 0,40 моль/дм<sup>3</sup> раствором Alamine 336 из сульфатно-хлоридного раствора при соотношении водной и органической фаз В:О = 5, кислотности водной фазы 1,0; 2,0 и 4,0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В качестве источника хлорид-ионов и высаливающего агента использовали хлорид калия в диапазоне концентраций 0,5-4,0 моль/дм<sup>3</sup>. Установлено, что количественное извлечение имеет место при 1,0 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты в интервале от 1,8 до 2,5 моль/дм<sup>3</sup> хлорида калия. Свинец (II) при низких концентрациях хлорид-ионов максимально экстрагируется на 30-40 %. При этом, достоинством системы является факт, что с ростом содержания кислоты и концентрации хлорид-ионов в водной фазе переход свинца (II) в органическую фазу существенно падает (рисунок 1).

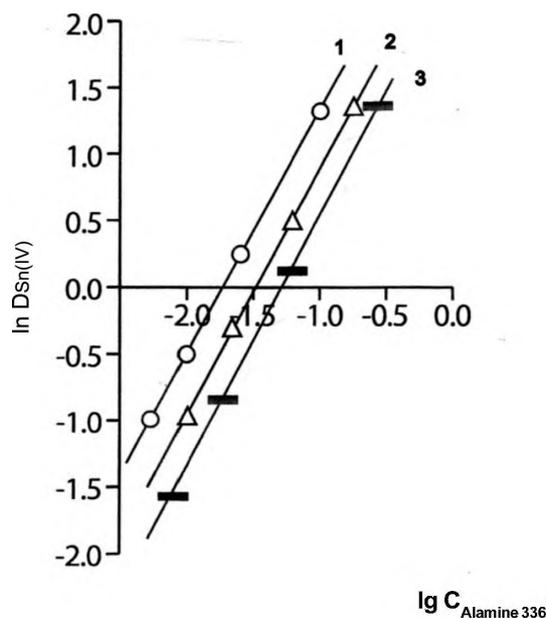


[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,0 моль/дм<sup>3</sup> (1 и 4); 2,0 моль/дм<sup>3</sup> (2 и 5);  
3,0 моль/дм<sup>3</sup> (3 и 6), соотношение фаз В:О = 5

Рисунок 1 – Экстракция олова (1-3) и свинца (4-6) 0,40 моль/дм<sup>3</sup> Alamine 336 как функция [KCl]

**Влияние концентрации Alamine 336.** Олово (IV) экстрагировали при варьировании концентраций Alamine 336 в разбавителе Escaid 110 от 1 до 15 об. %. Так при содержании серной кислоты 1,0 моль/дм<sup>3</sup> изменение концентрации экстрагента с 3 до 10 % об. увеличивает коэффициент распределения олова (IV) с 0,37 до 4,06. С ростом кислотности до 4,0 мол/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения DS<sub>Sn</sub> (IV) изменяется только с 0,15 до 1,62, что отражает общее снижение степени экстракции олова (IV) с повышением концентрации серной кислоты.

**Состав экстрагируемых соединений.** Механизм экстракции олова (IV) с помощью Alamine 336 изучали путем оценки коэффициентов распределения олова DS<sub>Sn</sub>(IV) при варьировании концентрации экстрагента. С этой целью был построен график билогарифмической зависимости  $\lg D_{\text{Sn(IV)}} - \lg[\text{Alamine 336}]$  при фиксированной концентрации хлорида калия 1,7 моль/дм<sup>3</sup> и варьировании концентрации серной кислоты. Результаты экспериментов показывают, что величины углов наклона билогарифмических прямых близки между собой (2,08, 2,11, 2,09) и указывают, что два лиганда экстрагента реагируют с одним ионом олова (IV). Таким образом, состав экстрагируемых комплексов соот-

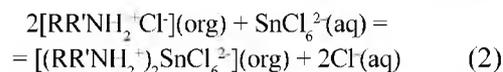
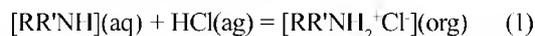


[KCl] = 1,70 моль/дм<sup>3</sup> при варьировании [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>],  
моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 4,0

Рисунок 2 – Билогарифмическая зависимость  $\lg D_{\text{Sn(IV)}} - \lg C_{\text{Alamine 336}}$

ветствует соотношению металл: лиганд, как 1:2 (рисунок 2).

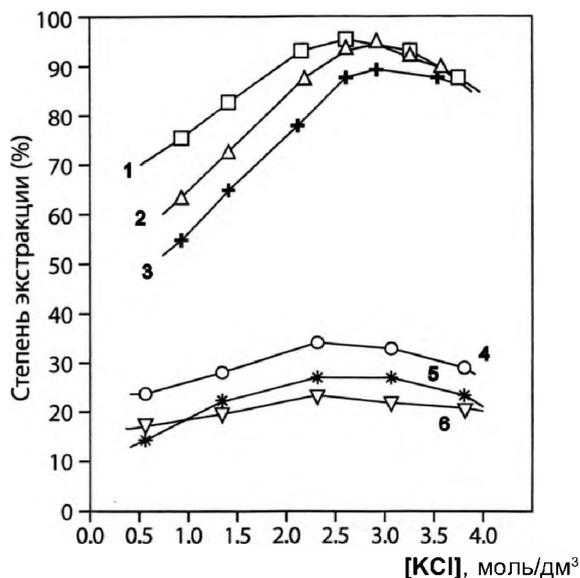
В этом случае наблюдаемые анионообменные реакции в общем виде могут быть выражены следующим образом:



При этом анион  $\text{SnCl}_6^{2-}$  из водной фазы заменяет  $2\text{Cl}^-$  аниона в органической фазе.

**Экстракция Cyanex 923.** Влияние кислотности и концентрации хлорид-иона. Реагент Cyanex 923 с концентрацией 1,02 моль/дм<sup>3</sup> в Solvesso 100 использовали для выделения олова(IV) и свинца из модельных сульфатно – хлоридных растворов при содержании: 1,0, 2,0 и 4,0 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты, варьировании концентрации хлорида калия от 0,5 до 4,0 моль/дм<sup>3</sup> и отношении фаз В:О = 5.

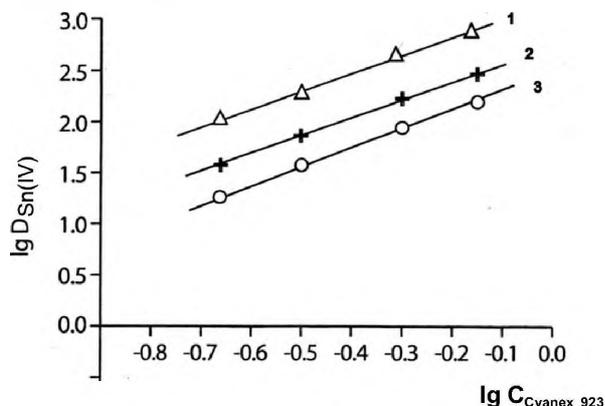
Представленные на рисунке 3 результаты показывают, что в качестве рекомендуемых условий экстракции можно принять следующие: содержание серной кислоты 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, концентрация хлорида калия – 2,5-3,0 моль/дм<sup>3</sup>. При этом свинец экстрагируется на 12-34 % в зависимости от концентрации серной кислоты в водной фазе.



$[H_2SO_4]$ : 1,0 моль/дм<sup>3</sup> (1 и 4); 2,0 моль/дм<sup>3</sup> (2 и 5); 4,0 моль/дм<sup>3</sup> (3 и 6), соотношение фаз В:О = 5

Рисунок 3 – Экстракция олова (1-3) и свинца (4-6) 0,40 моль/дм<sup>3</sup> Суапех 923 как функция [KCl]

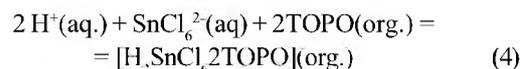
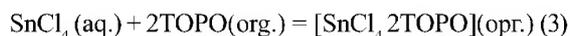
**Влияние концентрации Суапех 923.** Было изучено влияние концентрации Суапех 923 в диапазоне (0,2-0,8 моль/дм<sup>3</sup>) на экстракцию Sn (IV) из сульфатно-хлоридного раствора, содержащего 0,072 моль/дм<sup>3</sup> олова, 1,70 моль/дм<sup>3</sup> KCl и 1,0, 3,0 и 5,0 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно. Полученные результаты, представленные на рисунке 4, показали, что значения угла наклона линейной билогарифмической зависимости  $\lg D\{Sn(IV)\} - \lg C_{Суапех\ 923}$  при всех выбранных концентрациях серной кислоты близки между собой и составили 2,06, 1,98 и 2,02 соответственно. Это означает, что две молекулы Суапех 923 участвуют в формировании экстрагируемого комплекса олова (IV).



[KCl] = 1,70 моль/дм<sup>3</sup> при варьировании  $[H_2SO_4]$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 1,0; 2 – 3,0; 3 – 5,0

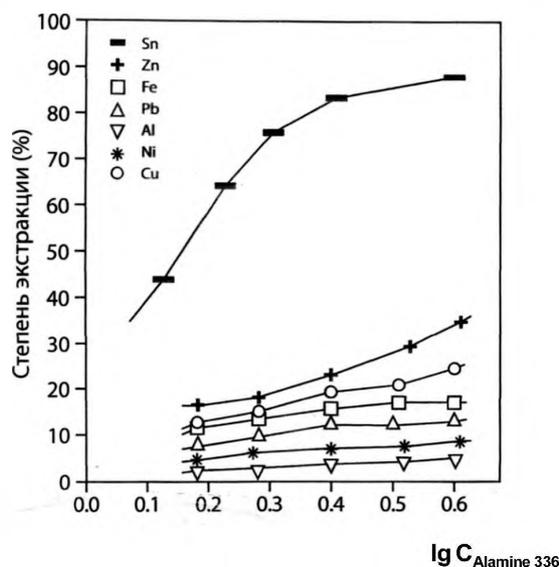
Рисунок 4 – Билогарифмическая зависимость  $\lg D_{Sn(IV)} - \lg C_{Суапех\ 923}$

Учитывая, что олово (IV) в хлоридном растворе в зависимости от кислотности находится как в форме нейтрального сольвата SnCl<sub>4</sub>, так и ацидокомплекса состава H<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, а Суапех 923 на 86 % об. состоит из триоктилфосфина (ТОРО), экстракционные равновесия, которые имеют место, могут быть описаны в общем виде следующим образом:



Можно предположить, что причиной снижения экстракции олова (IV) с повышением концентрации хлорид-ионов в равновесной водной фазе является формирование в этих условиях в водной среде экстракционно-слабоактивных ацидокомплексов Sn (IV).

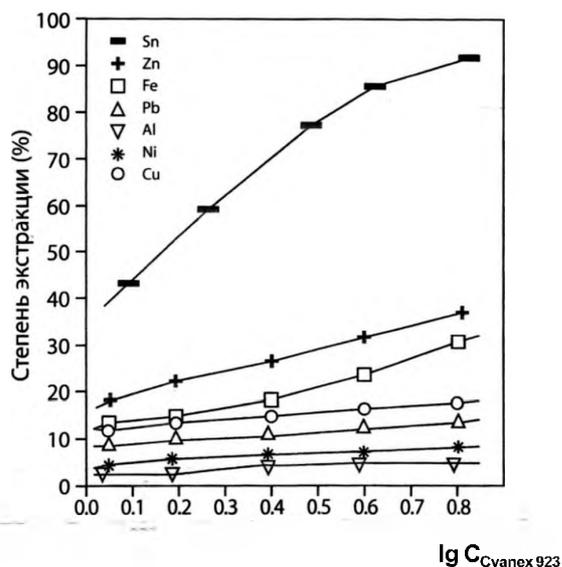
**Экстракция олова(IV) и сопутствующих металлов из продуктивного раствора.** Выделение и концентрирование олова (IV) изучали на продуктивных растворах состава, моль/дм<sup>3</sup>: 0,011-0,015 Ni; 0,009-0,012 Pb; 0,012 Zn; 0,023 Cu; 0,032-0,042 Fe; 0,075-0,082 Sn; 0,095 Al; 3,60-3,80 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4,20-4,52 NaCl. Экстракцию проводили Alamine 336 в диапазоне 0,20-0,60 моль/дм<sup>3</sup> и Суапех 923 в интервале 0,10-0,80 моль/дм<sup>3</sup>. Полученные экспериментальные данные, представленные на рисунках 5 и 6, показали, что олово (IV)



содержание M, моль/дм<sup>3</sup>: 0,011 Ni; 0,012 Pb; 0,012 Zn; 0,023 Cu; 0,032 Fe; 0,075 Sn; 0,095 Al; 3,60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4,42 NaCl, соотношение фаз В:О = 5, температура 298 К

Рисунок 5 – Влияние концентрации Alamine 336 на экстракцию олова и сопутствующих металлов (M) из продуктивного раствора

экстрагируется за одну стадию из продуктивного раствора реагентом на базе смеси третичных аминов Alamine 336 на 87-92 % в области концентраций 0,40-0,60 моль/дм<sup>3</sup> Alamine 336. При этом совместно с оловом (IV) в органическую фазу переходят сопутствующие металлы в следующей последовательности: 21-35 % цинка; 16-23 % меди; 16-18 % свинца; 9-11 % никеля; 2-4 % алюминия.



содержанием, моль/дм<sup>3</sup>: 0,015 Ni, 0,012 Zn, 0,019 Cu, 0,044 Fe, 0,082 Sn, 0,095 Al, 3,80 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4,11 NaCl, соотношение фаз В:О = 5, температура 298 К

Рисунок 6 – Влияние концентрации Суапех 923 на экстракцию олова и сопутствующих металлов из продуктивного раствора

Cуапех 923 экстрагирует олово (IV) в интервале концентраций 0,60-0,80 моль/дм<sup>3</sup> на 95-97 %, при этом сопутствующие металлы сопровождают целевой металл в следующей последовательности, %: 32-39 цинк; 17-20 железо; 16-18 медь; 13-16 свинец; 6-8 никель; 2-4 алюминий.

*Реэкстракция олова (IV) из органической фазы.* Известно, что соли олова проявляют амфотерные свойства и хорошо растворимы в широком интервале концентраций гидроксида натрия. При этом формирование нерастворимого гидроксида олова наблюдается только в узком интервале рН 1,9-2,2. Кроме того технологически щелочные растворы более удобны для электрохимических операций. Поэтому реэкстракцию олова изучали с использованием растворов гидроксида натрия в диапазоне концентраций 0,2-3,0 моль/дм<sup>3</sup> NaOH.

Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели реэкстракции олова из насыщенных органических фаз\*

Название экстрагента	Концентрация реэкстрагента NaOH, моль/дм <sup>3</sup>	Процент реэкстракции, %
Суапех 923	0,25	94,62
	1,22	96,72
	2,54	99,63
Alamine 336	0,10	27,82
	0,20	46,82
	0,60	19,54
	1,00	16,34

\* Условия: содержание олова в Суапех 923 = 0,268 моль/дм<sup>3</sup>, O/B = 1,0, содержание олова в Alamine 336 – 0,167 моль/дм<sup>3</sup>, O/B = 1,0

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, раствор гидроксида натрия с концентрацией 2,54 моль/дм<sup>3</sup> NaOH реэкстрагирует олово из насыщенной фазы Суапех 923 практически полностью. Из реагента Alamine 336 олово отмывается раствором гидроксида натрия за одну стадию только на 46,82 %, что требует продолжить исследование для поиска более эффективного реэкстрактанта.

В таблице 2 приведен состав реэкстракта, полученный после обработки Суапех 923 щелочным раствором с концентрацией 2,54 моль/дм<sup>3</sup> NaOH.

Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что реэкстракция раствором гидроксида натрия позволяет дополнительно очистить олово от большинства примесей, а содержание свинца снизить до следов.

Из полученного реэкстракта олово извлекали электролизом с использованием полированного титанового катода и графитового анода при плотности тока 300 А/дм<sup>2</sup> и напря-

Таблица 2 – Состав реэкстракта\*

Элемент	Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>
Sn	0,267
Zn	0,0046
Cu	0,0075
Al	0,0013
Fe	0,00016
Ni	0,00003
Pb	<0,00002

\* Условия: концентрация NaOH=2,54 моль/дм<sup>3</sup>, время контакта фаз – 10 мин. соотношение фаз O:В = 1:1,5.

жении 3,5 V. Металлическое олово, полученное электролизом, анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 5410 LV. Результаты SEM анализа катодного

Таблица 3 – Состав металлического олова, выделенного из реэкстракта электролизом\*

Элементы	Весовые, %
Алюминий	0,25
Медь	2,02
Олово	97,73
Свинец	0,00
Всего:	100,00

\* Filter Fit Chi Squared: 82.015  
Correction method: Proza (Phi-Pro-Z)  
Ass. U = 20.0 kV  
Take off angle: 30deg.

олова приведены в таблице 3. Результаты анализа, приведенные в таблице 3, показывают, что электролитическим путем из полученного щелочного реэкстракта можно получить катодное олово чистотой 97,73 %, не содержащее свинца.

Таким образом, жидкостная экстракция олова Суапех 923 из кислых хлоридных растворов может быть использована в технологических целях для получения товарного металлического олова при гидрометаллургической селективной переработке электронного скрапа.

**Выводы.** Представленное исследование связано с изучением экстракции олова (IV) и свинца из сульфатно-хлоридных растворов с помощью Alamine 336 и Суапех 923. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

— смесь третичных аминов экстрагирует олово (IV) за одну стадию на 94,3 % в условиях:  $[H_2SO_4] = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[KCl] = 1,5-2,5$  моль/дм<sup>3</sup>, отношение фаз В:О = 5, время контакта фаз=10 мин, температура 298 К. При этом свинец переходит в органическую фазу не более чем на 11-12 %;

— в основе механизма экстракции олова (IV) Alamine 336 лежит анионообменная реакция, в которой анион  $SnCl_6^{2-}$  из водной фазы заменяет 2  $Cl^-$  аниона в органической фазе  $^-$ ;

— триоктилфосфиноксид (Суапех 923) экстрагирует олово за одну стадию на 94-97 % в условиях:  $[H_2SO_4] = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[KCl] = 2,5$  моль/дм<sup>3</sup>, В:О = 5, время контакта фаз=10 мин, температура 298 К. Свинец в этих условиях экстрагируется на 12-34 % в зависимости от содержания серной кислоты;

— реагент Суапех 923 экстрагирует олово

как в форме нейтрального соединения ( $SnCl_4$ ), так и ацидокомплекса ( $H_2SnCl_6$ ), координированных 2 молекулами экстрагента;

— из продуктивного раствора от гидрометаллургической селекции компьютерного скрапа реагент Alamine 336 в оптимальном диапазоне концентраций экстрагирует олово на 87-92 %, цинк на 20-26 %, медь на 16-18 %, железо на 3-6 %, свинец на 3-6 %, никель на 3-8 %, алюминий на 2-4 %;

— реагент Суапех 923 извлекает олово в диапазоне концентраций 0,6-0,8 моль/дм<sup>3</sup> на 95-97 %, цинк на 30-42 %, железо на 26-34 %, свинец на 12-16 %, медь на 12-16 %, никель на 3-8 %, алюминий на 2-4 %;

— 2,54 моль/дм<sup>3</sup> раствор гидроксида натрия позволяет реэкстрагировать олово из насыщенной органической фазы реагента Суапех 923 практически полностью;

— из насыщенной фазы смеси третичных аминов олово реэкстрагируется растворами гидроксида натрия с крайне низкими показателями извлечения (46,82 % при  $[NaOH] = 0,20$  моль/дм<sup>3</sup>), причем с повышением концентрации раствора степень реэкстракции падает;

— олово из щелочного раствора можно выделить электролитическим путем в форме металлического порошка чистотой 97,7 % без следов свинца и с незначительным количеством меди (2,02 %);

— жидкостная экстракция олова из кислых хлоридных растворов с помощью триоктилфосфиноксида может быть использована в качестве основного передела технологической схемы гидрометаллургической селективной переработки электронного скрапа перед его направлением на медную плавку.

**Благодарность.** Авторы работы выражают благодарность руководителю и сотрудникам лаборатории физико-химических методов анализа Иерусалимского Еврейского университета за оказанную помощь при выполнении анализов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Holleman A., Wiberg E., Wiberg N. Tin Lehr Buch der Anorganischen Chemie. – Walter de Gruyter, 1985.
- Schwarz M. Tin and Alloys, Properties, Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes (2nd ed.). – CRC Press. 1986;
- Kulandaisamy S., Prabhakar J., Adaikkalam P.,

Srinivasan G.N., Raghavan M. The aqueous recovery of gold from electronic scrap // JOM. – 2003. – V. 55. – № 8. – P. 35-41.

4 Intern. Pat. 013568A2 (C22B 11/00). Process for the recovery of precious metals from electronic scrap by means of hydrometallurgical technique / Kogan V.; Pub. date 02.09.2006.

5 Ogunniyi I., Vermaak M. Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines // Mineral Engineering. – 2008. – V. 30. – P. 1-8.

6 Castro L., Martins A. Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2009. – V. 26. – № 4 – P. 56-64.

7 Han K., Meng X. Recovery of copper from its sulfides and other sources using halogen reagents and oxidants // Mineral & Metallurgical Processing. – 2003. – V. 20. – № 3. – P. 160-164.

8 Yu Y., Chen C.-H., Shi Y.A. Tin-Based Amorphous Oxide Composite with a Porous, Spherical, Multideck-Cage Morphology as a Highly Reversible Anode Material for Lithium-Ion Batteries // Advanced Material. – 2007. – V. 19, Iss. 7. – P. 993-997.

9 Kima D., Kimb H., Sohna H.-J., Kanga T. Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries // Journal of Power Sources. 2006. vol. 34, Iss. 5-6. – P. 334-342.

10 Panas E. Long memory and chaotic models of prices on the London Metal Exchange // Recourses Policy. – 2001. – V. 27, Iss. 4. – P. 235-246.

11 Jha MK, Choubey PK, Jha AK, Kumari A, Lee JC, Kumar V, Jeong J. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap // Waste Management. 2012. Oct; 32(10): P. 1919-25;

12 Mecucci A., Scot K. Leaching and Electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2002. – V. 24, Iss. 6. – P. 432-439.

13 Oliveira P.C., Cabral M., Taborda Ch.F., Margarido F., Nogueira C.A. Leaching studies for metals recovery from printed circuit boards scrap // EBR 09 – Electronics & Batteries Recycling'09. Proceedings of 2 Intern. Conf. June 24-26, 2009, P. 236-242, Toronto, Canada. ICM AG, Switzerland.

14 Cui J., Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 158, Iss. 2-3. – P. 228-256.

15 Barakat M. Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap // Hydrometallurgy. – 1998. – V. 49, Iss. 1-2. – P. 63-73.

16 Sarkar S., Dhadke P. Liquid-liquid extraction of tin (IV) with Cyanex 302 // Indian Journal of Chemistry. – 2002. – V. 41A. – P. 996-998.

17 Ahn J., Lee J. Separation of Sn, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using TBP as Extractant // Materials Transactions. – 2011. – V. 52, № 12. – P. 2228-2232.

18 Sargar B., M. Anuse M. Rapid Solvent Extrac-

tion of Tin (IV) with High Molecular Weight Amine from Hydrochloric Acid solution // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2003. – № 50. – P. 841-848.

19 Wilson A., Bailey P., Tasker P.A., Jenifer R. Solvent extraction: The Coordination Chemistry behind Extractive Metallurgy // Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. – P. 123-134.

## REFERENCES

1 Holleman A., Wiberg E., Wiberg N. *Tin Lehr Buch der Anorganischen Chemie.* Walter de Gruyter, 1985 (in Germ.)

2 Schwarz M. *Tin and Alloys, Properties, Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes (2nd ed.).* CRC Press. 1986 (in Eng.)

3 Kulandaisamy S., Prabhakar J., Adaikkalam P., Srinivasan G.N. and Raghavan M. *JOM.* 2003, 55, 8, 35-41 (in Eng.)

4 Intern. Pat. Process for the recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by means of hydrometallurgical technique. Kogan V. Pub. date. 09.02.2006 (in Eng.)

5 Ogunniyi I., Vermaak M. *Mineral Engineering.* 2008, 30, 1-8 (in Eng.)

6 Castro L., Martins A. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 2009, 26, 4, 56-64 (in Eng.)

7 Han K. and Meng X. *Mineral & Metallurgical Processing,* 2003. 20, 3, 160-164 (in Eng.)

8 Yu Y., Chen C.-H. and Shi Y.A. *Advanced Material,* 2007, 19, 7, 993-997 (in Eng.)

9 Kima D., Kimb H., Sohna H.-J., Kanga T. *Journal of Power Sources,* 2006. 34, 5-6, 334-342 (in Eng.)

10 Panas E. *Recourses Policy,* 2001. 27, 4, 235-246 (in Eng.)

11 Jha M., Choubey P., Jha A., Kumari A., Lee J.C., Kumar V., Jeong J. *Waste Management,* 2012, 32(10), 1919-25 (in Eng.)

12 Mecucci A., Scot K. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy,* 2002. 24, 6, 432-439 (in Eng.)

13 Oliveira P.C., Cabral M., Taborda Ch.F., Margarido F., Nogueira C.A. *EBR 09 – Electronics & Batteries Recycling'09. Proceedings of 2 Intern. Conf. June 24-26, 2009,* 236-242, Toronto, Canada. ICM AG, Switzerland (in Eng.)

14 Cui J., Zhang L. *Journal of Hazardous Materials,* 2008. 158, 2-3, 228-256 (in Eng.)

15 Barakat M. *Hydrometallurgy,* 1998. 49, 1-2, 63-73 (in Eng.)

16 Sarkar S. and Dhadke P. *Indian Journal of Chemistry,* 2002. 41A, 996-998 (in Eng.)

17 Ahn J., Lee J. *Materials Transactions,* 2011. 52, 12, 2228-2232 (in Eng.)

18 Sargar B., M. Anuse M. *Journal of the Chinese Chemical Society,* 2003, 50, 841-848 (in Eng.)

19 Wilson A., Bailey P., Jenifer R. *Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.,* 2014. 43. 123-134 (in Eng.)

### ТҮЙІНДЕМЕ

Alamine 336 және Суапех 923 көмегімен сульфат-хлорид ерітінділерінен сұйық экстракция арқылы қалайы(IV) және қорғасынды алу зерттелген. Үштік аминдердің қоспасы мынандай шарттар:  $[H_2SO_4] = 1.0 \text{ моль/дм}^3$  және  $[KCl] = 1.5-2.5$  және фазалардың қатынасы  $C:O = 5$  жағдайында қалайының 94.3 % бір кезеңде айырып алады. Органикалық фазаға тек 11-12 % қорғасын өтеді. Органикалық фосфин-оксидтердің қоспасы  $H_2SO_4$  қоюлығы  $1.0 \text{ моль/дм}^3$  және  $KCl - 2.5 \text{ моль/дм}^3$  бір кезеңде 94-97 % қалайы, 32-34 % қорғасынды айырып алады. Alamine 336 және Суапех 923 көмегімен сұйық экстракция арқылы электрон жиындысының гидрометаллургиялық сұрыптауынан алынған өнімдік ерітінділерінен қалайыны іріктеп бөліп алуға қолдануға болады. Қоюлығы  $2.54 \text{ моль/дм}^3$  натрий гидроксидінен CYANEX 923 импрегнат фазасынан қалайыны элюирлеудің оңтайлы шарттары таңдап алынды. Сілтілі элюаттан қалайы электролитика әдісімен тазалығы 97,73 % катод металы түрінде (қорғасыннан таза) бөлініп алынатыны анықталды.

**Түйінді сөздер:** сұйықтық экстракция, қалайы (IV), гидрометаллургиялық сұрыптау, электронды жиынды, қалайыны электролитикалық әдіспен бөліп алу.

### SUMMARY

The extraction of tin (IV) by Cyanex 923 and Alamine 336 from acidic chloride solution has been investigated. A mixture of tertiary amines extracts tin (IV) in a single step by 94.3 % under the conditions:  $[H_2SO_4] = 1.0 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[KCl] = 1.5-2.5 \text{ mol/dm}^3$  and phases ratio  $A/O = 5$ . Wherein lead transfer into the organic phase was only 11-12 %.  $4 \text{ mol/dm}^3$  solution of Cyanex 923 in Solvesso 100 at  $1.0 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$  and  $2.50 \text{ mol/dm}^3 KCl$  extracts in a single step 94-97 % of tin (IV) and 32-34 % of lead. It was shown that liquid-liquid extraction using Alamine 336 and Cyanex 923 can be used for selective extraction of tin from productive solutions after hydrometallurgical pretreatment of electronic scrap. Well stripping agent for tin reextraction from Cyanex 923 saturated solution is a sodium hydroxide solution with a concentration of  $2.54 \text{ mol/dm}^3$ . It was established that by tin electrowinning from an alkaline reextract may be recovered cathode metal purity 97.73 % without any traces of lead.

**Keywords:** liquid-liquid extraction, tin (IV), hydrometallurgy, electronic scrap, tin electrowinning.

*Поступила 01.10.2014*

