

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.16>**В. М. КУЧЕР**

аспірант кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0009-0009-5865-7375

Ю. Є. СКНАР

доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0000-0002-1188-3684

І. В. СКНАР

кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0000-0001-8433-1285

Т. Є. БУТИРІНА

кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0000-0002-0619-6783

АНОДНЕ РОЗЧИНЕННЯ ОЛОВА І СВИНЦЮ В МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ РОЗЧИНАХ

Важливою прикладною задачею сьогодення є вибіркове виділення олова, свинцю, міді та інших цінних елементів зі сплавів, отриманих у процесі переробки відпрацьованої електронної та комп'ютерної техніки. Обсяг таких відходів стрімко зростає через швидкий розвиток інформаційних технологій і матеріалознавства, що спричиняє постійну потребу в оновленні електронних пристроїв. Переробка кольорових металів є економічно вигідною, сприяє екологічній безпеці і забезпечує промисловість критично важливими металами. Енергоефективним методом розділення металів у таких відходах є їх гідрометалургійна обробка. Багатокомпонентні сплави розчиняються у кислот або лужних середовищах, після чого проводиться селективне розділення окремих компонентів. Для одночасного розчинення олова і свинцю з брехту електротехнічного сплаву доцільно використовувати розчини вилуговування, в яких утворюються розчинні сполуки цих металів. Одними із найбільш перспективних в цьому аспекті є розчини на основі метансульфонової кислоти. Для контрольованого і селективного розчинення сплавів використовується метод анодного розчинення. В даній роботі проведено дослідження анодного розчинення олова і свинцю в розчині метансульфонової кислоти. В дослідженні використано мембранний електроліз, при якому аноліт був відокремлений від католіту аніонообмінною мембраною. Встановлено, що стовідсоткове розчинення олова з утворенням іонів олова(II) відбувається у розчині 1 моль/л метансульфонової кислоти в діапазоні густин струму 0,5–3 А/дм². В діапазоні густини струму 3–6 А/дм² вихід за струмом утворення іонів олова(II) знижується внаслідок перебігу паралельного анодного процесу окиснення олова до олова(IV). Вихід за струмом анодного розчинення свинцю з утворенням іонів плюмбум(II) в досліджуваному інтервалі густин струму становить 100 %. Встановлено, що при концентруванні аноліту під час мембранного електролізу олова і свинцю спостерігається перехід води з католіту в аноліт під дією осмотичного тиску. Для нівелювання цього ефекту запропоновано підтримувати концентрацію кислоти у католіті на рівні 3,5 моль/л при концентруванні аноліту за іонами металів на рівні 1,85 моль/л.

Ключові слова: олово, свинець, анодне розчинення, метансульфонатний розчин.

V. M. KUCHER

Postgraduate Student at the Department of Processes,
Apparatuses and General Chemical Technology
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0009-0009-5865-7375

YU. E. SKNAR

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Processes,
Apparatuses and General Chemical Technology
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0002-1188-3684

I. V. SKNAR

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Processes,
Apparatuses and General Chemical Technology
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0001-8433-1285

T. E. BUTYRINA

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0002-0619-6783

ANODE DISSOLVING TIN AND LEAD IN METHANESULFONATE SOLUTIONS

An important applied problem today is the selective separation of tin, lead, copper and other valuable elements from alloys obtained in the process of recycling used electronic and computer equipment. The volume of such waste is growing rapidly due to the rapid development of information technology and materials science, which causes a constant need to update electronic devices. The recycling of non-ferrous metals is economically profitable, contributes to environmental safety and provides industry with critically important metals. An energy-efficient method of separating metals in such waste is their hydrometallurgical processing. Multicomponent alloys are dissolved in acidic or alkaline media, after which the individual components are selectively separated. For the simultaneous dissolution of tin and lead from scrap electrical alloy, it is advisable to use leaching solutions in which soluble compounds of these metals are formed. One of the most promising in this aspect are solutions based on methanesulfonic acid. For controlled and selective dissolution of alloys, the anodic dissolution method is used. In this work, a study of the anodic dissolution of tin and lead in a methanesulfonic acid solution was conducted. The study used membrane electrolysis, in which the anolyte was separated from the catholyte by an anion exchange membrane. It was established that one hundred percent dissolution of tin with the formation of tin(II) ions occurs in a 1 mol/l methanesulfonic acid solution in the range of current densities of 0.5–3 A/dm². In the range of current densities of 3–6 A/dm², the current yield of tin(II) ion formation decreases due to the parallel anodic oxidation process of tin to tin(IV). The current yield of anodic dissolution of lead with the formation of plumbum(II) ions in the studied range of current densities is 100 %. It has been established that when concentrating the anolyte during the membrane electrolysis of tin and lead, water is observed to move from the catholyte to the anolyte under the influence of osmotic pressure. To eliminate this effect, it is proposed to maintain the acid concentration in the catholyte at 3.5 mol/l while concentrating the anolyte in terms of metal ions at 1.85 mol/l.

Key words: tin, lead, anodic dissolution, methanesulfonate solution.

Постановка проблеми

Стрімкий розвиток сучасних технологій передбачає використання все більших кількостей металевих ресурсів, необхідних у виготовленні електротехнічної та комп'ютерної техніки. Найбільш економічно доцільним є рециклінгове використання металів. З огляду на це, важливою науково-практичною задачею є розробка методів переробки електротехнічного брухту. Енергоощадним методом вилучення цінних металів з відходів є гідрометалургійна переробка і, зокрема, електрохімічний спосіб розчинення багатокомпонентного сплаву.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Постійне збільшення промислових відходів завдає шкоди навколишньому середовищу і призводить до втрати цінних речовин. Одним з джерел відходів, що містять багато цінних компонентів є електротехнічні прилади і комп'ютерна техніка [1, 2]. Тому, такі відходи підлягають глибокій переробці з вилучення, зокрема, цінних металів [3]. Одним із найбільш поширених кольорових металів, що використовується у промисловості є олово. При гідрометалургійній переробці олововмісних відходів метал розчиняють в лужних або кислих розчинах вилучування [4]. В якості кислотного середовища використовують суміш нітратної та хлоридної кислот [5]. Проте, окрім олова в електротехнічному брухті присутній свинець, і для переведення його у розчинну форму необхідно

використовувати розчини іншого аніонного складу. Високою розчинністю солей олова і свинцю характеризуються метансульфонатні сполуки відповідних металів [6]. Метансульфонова кислота не є окиснювальною, тому для розчинення олова і свинцю з електротехнічного брухту необхідно використовувати окисники або проводити електрохімічне розчинення цього матеріалу.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття

Електрохімічне розчинення електротехнічного брухту з метою переведення олова та свинцю у розчинну форму є перспективним способом переробки вторинної сировини при рециклінговому використанні цих металів. Наразі, невирішеною є задача з визначення умов анодного розчинення олова і свинцю в метансульфоновій кислоті при переробці електротехнічного брухту.

Формулювання мети дослідження

Метою цієї роботи було дослідити залежність виходу за струмом переходу олова і свинцю у іонну форму від густини анодного струму та визначити умови концентрування іонів цих металів при мембранному електролізі.

Викладення основного матеріалу дослідження

Концентрацію іонів стануму(II) у досліджувані розчинах визначали йодометрією наступним чином. Пробу електроліту об'ємом 2 см³ вносили у конічну колбу на 100 см³, додавали 20 см³ дистильованої води і 1 см³ 1%-вого розчину крохмалю. Потім титрували розчином I₂ відомої концентрації до появи фіалкового забарвлення. Концентрацію іонів стануму(II) (моль/дм³) визначали за формулою:

$$C_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{2V_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

де C_{I_2} – концентрація розчину I₂, визначена титриметрично, моль/дм³, V_{I_2} – об'єм розчину I₂, який пішов на титрування, см³, $V_{\text{пр}}$ – об'єм проби електроліту, взятий на титрування, см³.

Визначення концентрації свинцю проводили гравіметричним способом при додаванні до аліквоти, що містить іони плюмбум(II), розчину сульфатної кислоти і подальшому зважуванні відфільтрованого і висушеного осаду сульфату свинцю.

Вольтамперні залежності отримували за допомогою потенціостату MTech SPG-500fast. Робочим електродом слугувала мідна пластина $S = 0,01$ дм² з попередньо нанесеним на неї олов'яним покритвом. У якості допоміжного електрода слугував олов'яний анод, а електродом порівняння – насичений хлорид-срібний електрод. Швидкість розгортки складала 20 мВ/с.

Сутність мембранного електролізу концентрування солей свинцю й олова полягає в наступному. В анодному просторі електролізера, розділеного аніонообмінною мембраною, відбувається розчинення анода з переходом іонів металу в розчин (рис. 1). На катоді відновлюються іони водню, які поставляє метансульфонова кислота, поміщена в католіт. Перенос струму через мембрану здійснюється метансульфонат-іонами, що мігрують з катодного простору в анодний. Таким чином у католіті спостерігається зменшення концентрації кислоти, у аноліті – наростання метансульфонату металу (рис. 1). Через недосконалість мембрани має місце незначний перенос іонів металу й іонів водню з аноліту в католіт і паралельно відновленню іонів водню протікає реакція виділення металу. На аноді, теоретично можливе розкладання води з виділенням кисню, при досягненні відповідного потенціалу.

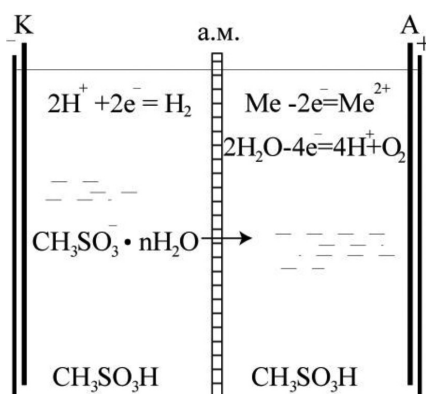


Рис. 1. Схема електрохімічної комірки з аніонообмінною мембраною для анодного розчинення олова і свинцю

Дослідження анодного розчинення олова, у процесі концентрування розчину метансульфоната олова в комірці з аніонообмінною мембраною, показали, що в діапазоні густин струму від 0,5 до 3 А/дм² відбувається

еквівалентний перехід Sn у Sn^{2+} (рис. 2, крива 1). Збільшення густини струму понад 3 А/дм^2 приводить до утворення поряд з Sn^{2+} іонів Sn^{4+} . Причому з підвищенням густини струму до 6 А/дм^2 спостерігається збільшення виходу за струмом чотирьохвалентного олова (рис. 3.2, крива 2).

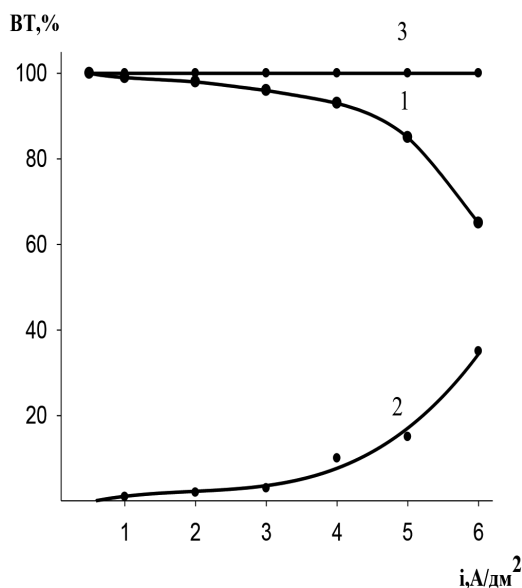


Рис. 2. Залежність виходу за струмом реакцій анодного розчинення олова і свинцю в розчині $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1 моль/л) від густини струму: 1 – нарбіток Sn^{2+} ; 2 – нарбіток Sn^{4+} ; 3 – нарбіток Pb^{2+}

Утворення іонів Sn^{4+} можливе в результаті окислювання Sn^{2+} на аноді або розчиненням в електроліті киснем повітря або при переході $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{4+}$. Стандартні потенціали реакцій окислення олова складають: $E_{\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+}}^0 = -0,136 \text{ В}$, $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 = 0,15 \text{ В}$, $E_{\text{Sn}^0/\text{Sn}^{4+}}^0 = 0,009 \text{ В}$.

Окиснення іонів двовалентного олова розчиненням в електроліті киснем не повинне залежати від густини струму розчинення металу, і швидкість цього процесу недостатня для того, щоб іони Sn^{4+} були напрацьовані в кількостях, що можуть бути визначені аналітично протягом часу проведення експерименту (60 хвилин).

Як видно з рис. 3 (крива 1), у досліджуваному діапазоні густини струму відбувається зсув потенціалу олов'яного електрода не більше ніж на 100 мВ. Таким чином, область потенціалів, у якій відбувається окиснення

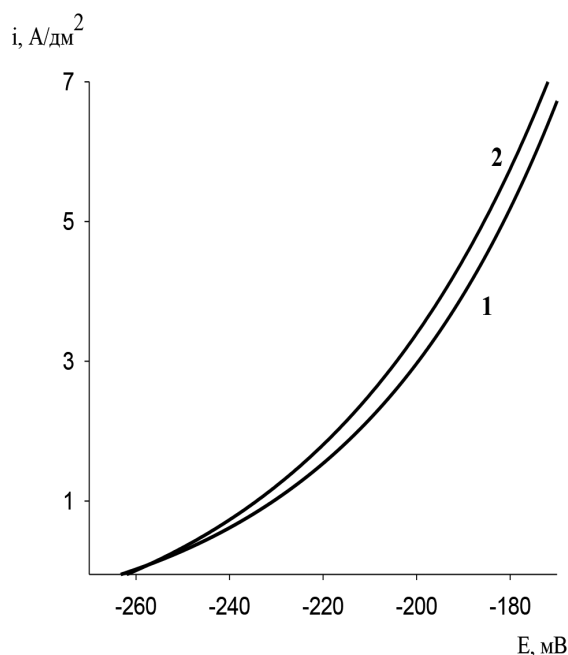


Рис. 3. Вольтамперні криві анодного розчинення олова (1) і свинцю (2) у розчині 1 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

олово(II) $\rightarrow$ олово(IV), не досягається. Очевидно, утворення чотирьохвалентного олова при підвищенні анодної густини струму обумовлено протіканням процесу $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{4+}$.

Анодне розчинення свинцю, у діапазоні густини струму 0,5–6 А/дм², протікає зі 100%-м виходом за струмом (рис. 2, крива 3). Згідно з вольтамперною залежністю, наведеною на рис. 3 (крива 2), у досліджуваному діапазоні густини струму розчинення свинцю протікає без значного зсуву потенціалу, і процес, мабуть, не супроводжується істотною сольовою пасивацією.

На підставі отриманих даних був зроблений висновок про те, що для того, щоб уникнути протікання побічних реакцій концентрування метансульфоната олова, необхідно проводити при анодній густині струму 2 А/дм². Для одержання солі свинцю можна задатися більшою густиною струму. Однак проведені досліді показали, що високі анодні густини струму сприяють нерівномірному розчиненню анода і його механічному руйнуванню. Тому, щоб уникнути втрат свинцю у вигляді шламу, була обрана густина струму розчинення 2 А/дм².

При одержанні концентрату олова в аноліт був поміщений розчин метансульфонові кислоти з концентрацією 1 моль/л. Така кількість кислоти необхідна для запобігання гідролізу солі олова, що утвориться. У досліді по концентруванню солі свинцю також використовувався розчин кислоти з концентрацією 1 моль/л.

У результаті електролізу з аніонообмінною мембраною концентрація кислоти в аноліті змінюватися не повинна, а аніони кислоти в еквівалентному іонам олова кількості переходять з католіту в аноліт. Виходячи з цього, у католіт варто помістити розчин кислоти з концентрацією, достатньою для утворення солі заданої концентрації. У відповідності до приведених вище міркувань при одержанні концентрату метансульфоната олова і свинцю в аноліті містилася кислота концентрацією 3,7 моль/л. Отже, очікувана концентрація солей 1,85 моль/л.

Як видно з рис. 4 (криві 1 і 2), залежності концентрації солей від часу проведення електролізу мають лінійний характер, отже концентрування розчинів до значень 1,2 моль/л протікає прямо пропорційно пропущеній електриці. Розрахунки показали, що збиток маси анода цілком відповідає збільшенню концентрації іонів металів у розчині. Збільшення часу анодного розчинення металів більш 12 годин приводить до зміни ходу кривих 1 і 2 (рис. 4), і залежності виходять на постійне значення 1,5 моль/л. При подальшому проведенні електролізу концентрація розчинів не змінюється.

Аналітичний контроль вмісту кислоти в католіті показав, що через 12 годин електролізу збиток кислоти був еквівалентний кількості отриманих солей і склав 2,4 моль/л. Протягом наступного електролізу спостерігалось нееквівалентне зниження концентрації кислоти, а саме, концентрація кислоти була більше за очікувану.

У той же час було виявлено, що рівень аноліту підвищується. Очевидно, сталість концентрації солей металів в аноліті, що спостерігається в процесі електролізу, обумовлена розведенням розчину водою, що надходить з католіту. Можна припустити, що вода в аноліт надходить у вигляді сольватної оболонки разом з мігруючими аніонами CH_3SO_3^- . Однак такий перенос повинний відбуватися протягом усього часу електролізу. У той же час протягом 12 годин електролізу зміни об'єму аноліту не зафіксовано. Очевидно, концентрування електроліту в анодному просторі і розведення розчину в катодному просторі призводять до виникнення осмотичного тиску і часткового переходу розчинника в більш концентрований розчин. Оскільки площа дзеркала католіту в умовах експерименту дорівнює площі дзеркала аноліту, то зміна обсягу розчинів пропорційна зміні їхнього рівня в анодному і катодному просторах.

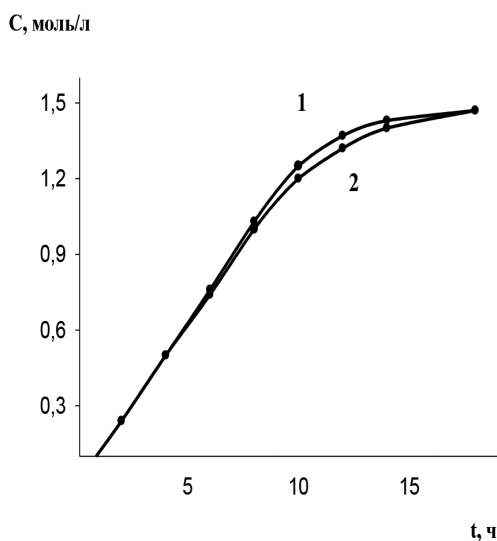


Рис. 4. Залежність концентрації іонів металів в аноліті від часу мембранного електролізу ($V = 150$ мл, $I = 1$ А): 1 – Sn^{2+} ; 2 – Pb^{2+}

Як видно з рис. 5, помітна зміна рівня аноліту (крива 3) починає спостерігатися після 12 годин електролізу. Зміна рівня католіту при цьому збільшується (крива 2) і складається зі збитку за рахунок витрати кислоти (крива 1) і переходу води в аноліт (крива 3).

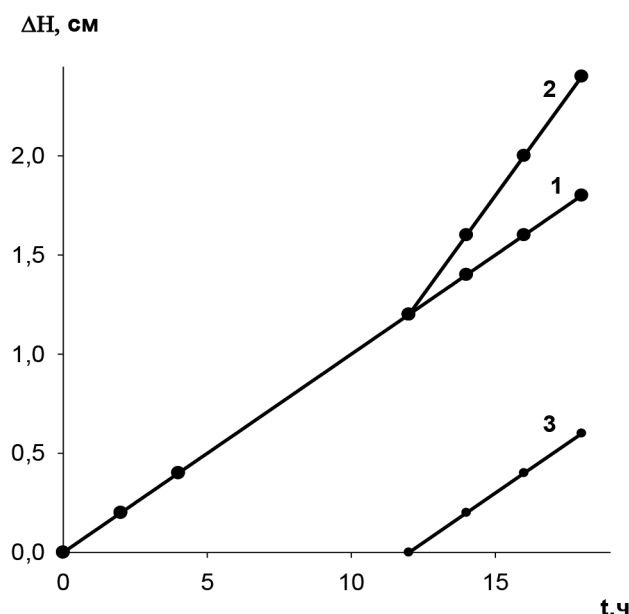


Рис. 5. Залежність зміни рівня електроліту від часу мембранного електролізу ($V = 150$ мл, $I = 1$ А):

1 – у катоді внаслідок вироблення кислоти; 2 – загальна зміна рівня в катоді; 3 – в аноді

На користь припущення про наявність у досліджуваній системі осмотичного ефекту вказують і результати наступного експерименту. У мембранному електролізері з концентрованим до 1,85 моль/л Sn^{2+} анолітом катодний простір був заповнений дистильованою водою. По закінченню 20 годин експозиції даної комірки без накладення електричного струму рівень анодного простору піднявся на 0,4 см. Очевидно, тут має місце осмос.

Для того, щоб можна було одержати концентрати олова і свинцю торгівельної концентрації 1,85 моль/л необхідно підтримувати концентрацію $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ у катоді не нижче 3,5 моль/л. Це можливо при безперервному коригуванні розчину по мірі вироблення кислоти в результаті електролізу.

Висновки

Проведені дослідження анодного розчинення олова й свинцю у метансульфоновій кислоті, які дозволили встановити, що розчинення олова з утворенням Sn^{2+} протікає зі 100%-м виходом за струмом у діапазоні густин струму 0,5–3 А/дм². В діапазоні густин струму 3–6 А/дм² вихід за струмом Sn^{2+} знижується внаслідок перебігу паралельного процесу $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{4+}$. Вихід за струмом анодного розчинення свинцю з утворенням Pb^{2+} в досліджуваному інтервалі густин струму становить 100 %.

Встановлено, що при концентруванні метансульфонатних солей олова і свинцю з використанням електролізера з аніонообмінною мембраною без коригування католіту кислотою, спостерігається перехід води з католіту в аноліт. Даний феномен, швидше за все, зумовлений виникненням осмотичного тиску, внаслідок значної відмінності активностей іонів в катоді і аноді. Для концентрування метансульфонатів олова і свинцю до концентрацій 1,85 моль/л запропоновано підтримувати концентрацію кислоти у катоді на рівні 3,5 моль/л шляхом коригування складу католіту.

Список використаної літератури

1. Ajekwene K. K., et. al. Electronic Waste (E-Waste): Sources, Proliferation, Effects & Management in Developing Nations. *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)*. Vol. 12(01). 2022. P. 12–27.
2. Isildar A., Rene E. R., Van Hullebusch E. D. and Lens P. N. L. Electronic Waste as a Secondary Source of Critical Metals: Management and Recovery Technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. № 135. 2018. P. 296–312. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>
3. Baez A. G., Mucoz L. P., Garelick H., Purchase D. Characterization of industrially pre-treated waste printed circuit boards for the potential recovery of rare earth elements. *Environmental Technology & Innovation*. № 27. 2022. P. 102481.
4. Jumari A., Purwanto A., Nur A., Budiman A. W., Larian M., Paramita F. A. Tin recovery from tin slag using electrolysis method. *AIP Conference Proceedings*. № 1931. 2018. P. 030011. doi: 10.1063/1.5024070

5. da Silva M.S.B., de Melo R.A.C., Lopes-Moriyama A.L., Souza C.P. Electrochemical extraction of tin and copper from acid leachate of printed circuit boards using copper electrodes. *Journal of Environmental Management*. № 246. 2019. P. 410–417.

6. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*. № 3. 1999. P. 127–140.

References

1. Ajekwene K.K., et. al. (2022) Electronic Waste (E-Waste): Sources, Proliferation, Effects & Management in Developing Nations. *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)*, Vol. 12(01), pp. 12–27.

2. Isildar, A., Rene, E. R., Van Hullebusch, E.D. and Lens, P.N.L. (2018) Electronic Waste as a Secondary Source of Critical Metals: Management and Recovery Technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, no. 135, pp. 296–312. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>

3. Baez A.G., Mucoz L.P., Garelick H., Purchase D. (2022) Characterization of industrially pre-treated waste printed circuit boards for the potential recovery of rare earth elements. *Environmental Technology & Innovation*, no. 27, p. 102481.

4. Jumari A., Purwanto A., Nur A., Budiman A.W., Lerian M., Paramita F.A. (2018) Tin recovery from tin slag using electrolysis method. *AIP Conference Proceedings*, no. 1931, p. 030011. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5024070>

5. da Silva M.S.B., de Melo R.A.C., Lopes-Moriyama A.L., Souza C.P. (2019) Electrochemical extraction of tin and copper from acid leachate of printed circuit boards using copper electrodes. *Journal of Environmental Management*, no. 246, pp. 410–417.

6. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. (1999) Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, no. 3, pp. 127–140.