

# Одностадийная и многостадийная химическая переработка вторичного содержащего металлическое олово сырья\*

Пожидаева С.Д., Агеева Л.С., Иванов А.М.

Юго-Западный государственный университет

г. Курск, Российская Федерация

[millfi@yandex.ru](mailto:millfi@yandex.ru)

**Аннотация.** Широкое использование олова и его сплавов в различных областях деятельности человека предопределяет значимую базу вторичного оловосодержащего сырья, рациональная химическая переработка которого может дать большой ассортимент химических товаров, находящих промышленный спрос и получаемых в настоящее время более сложными в исполнении и требующими специфического сырья методами. Это проиллюстрировано примерами окисления металла и его сплавов в присутствии минеральных и карбоновых кислот соединениями меди (II) в водных, водно-солевых, водно-органических и практически безводных органических средах в соединения олова (II) и (IV) с последующим использованием соединений олова (IV) в качестве окислителей металла в присутствии стимулирующей добавки молекулярного йода как довольно общего способа избирательного получения средних солей олова (II) при комнатных температурах. При этом установлено, что получаемые при окислении металла и бронз смеси солей олова и меди (II) являются более эффективными и легко регенерируемыми при доступе воздуха окислителями в сравнении с индивидуальными соединениями меди (II), в том числе и реактивного происхождения.

**Ключевые слова:** олово и его сплавы как вторичное химическое сырье, способ получения солей олова (II), медьсодержащие окислители из вторичного сырья; водные, водно-органические и органические среды, стимулирующие добавки, трибихимические катализаторы, эффективность.

## ВВЕДЕНИЕ

Олово относится к широко используемым металлам в производстве и других областях практической деятельности человека [1-4]. Прежде всего, это белая жесть [5] и различные сплавы [6]. Широкое использование находят и многие соединения олова. В частности, как восстановители [7], катализаторы ряда промышленно важных процессов (переэтерификации, дегидрирования, полимеризации и сополимеризации, гидролиза, изотопного обмена и т.д.) [8], стабилизации полимерных материалов против действия света и тепла [9], в производстве и отделке волокон [10], для повышения гидрофильности полиэфирных тканей [11], в гальваностегии [12], для активации поверхности диэлектрика [13] и т.д. [14].

В настоящее время в работе со вторичным оловосодержащим сырьем приходится решать три взаимосвязанных вопроса: как снять олово с вышедшей из употребления детали (материала), как из снятого олова получить конкретный продукт (продукты) и насколько операции по

указанным направлениям можно объединить в один брутто-процесс. Опубликованные данные по окислению бронз [15-19] показывают, что последнее вполне реально, а в отдельных случаях рационально и менее зависимо от природы материала, его раздробленности, срока службы до попадания во вторичное сырье и т.д.

Первые два вопроса в части подхода и решений всегда индивидуальны. Так олово с отходов жести можно снимать механически, с помощью высокой температуры, применяя гидрометаллургические и электролитические способы, прибегая к воздействию хлора и т.д. [5]. Далеко непростые и к тому же излишне индивидуализированы способы получения отдельных соединений олова. Особенно это касается карбоксилатов [20]. Совсем не случайно в справочнике химика [21] карбоксилатов олова приведено значимо меньше, чем для других металлов, включая и свинец. При этом многие карбоксилаты получают из оловоорганических соединений [22, 23].

В плане решения третьего вопроса особого внимания заслуживают варианты низкотемпературного окисления кислородом воздуха в присутствии минеральных и органических кислот и медьсодержащих окислителей. На данный момент времени можно говорить об окислении металла в водных (водно-солевых) и в органических средах [24-28]. В водных – это при обработке металла или сплава разбавленными и сильно разбавленными растворами одноосновных минеральных кислот (прежде всего соляной и азотной) в отсутствие и в присутствии медьсодержащих окислителей. Достоинством такой вторичной переработки является доступность реагентов, а также простота и многообразие аппаратурного оформления процесса. Главным же недостатком является то, что основным продуктом является гидроксид олова (II)  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с небольшими примесями основных солей типа  $\text{Sn}(\text{OH})\text{A}$ , где А – анион кислоты [24,27]. Такой продукт в качестве целевого химического продукта большой ценности не представляет. А получаемый в присутствии медьсодержащих окислителей (оксида, гидроксида, основного карбоната меди (II) и т.д.) существенно загрязнен медьсодержащими соединениями в степени окисления металла как (II), так и (I). Следовательно, такой вариант переработки оловосодержащего вторичного сырья может представлять интерес, если указанный гидроксид можно переработать в индивидуальные соединения, причем с приближающейся к I степени превращения и такой же селективностью, что оказалось вполне возможным [27, 28].

\* Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг" (ICIE-2018), <http://icie-rus.org>

Ниже рассматриваются некоторые изученные варианты быстрой и селективной переработки олова в индивидуальные соединения и композиции как продукты соответствующих процессов, проводимых в органических и слегка обводненных органических средах.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Предлагаемые для рассмотрения процессы проводили в бисерной мельнице вертикального типа с высокооборотной (1560 об/мин) мешалкой лопастного типа с шириной лопасти на 2 мм меньше внутреннего диаметра стеклянного или пластикового корпуса в присутствии стеклянного бисера в качестве перетирающего агента, загружаемого в массовом соотношении с остальной загрузкой 1:1. Растворителем жидкой фазы обычно был уайт-спирит. Реже керосин, *o*-ксилол и этилцеллозольв. Металл чаще всего использовали вторичного происхождения без какой-либо специальной очистки от присутствовавших на нем поверхностных отложений. Металл реактивной чистоты использовали лишь в моделях в качестве объектов для сопоставительного сравнения и анализа получаемых характеристик. Окислителями служили как находящиеся в продуктах глубокого окисления олова и бронз соединения меди (II), так и некоторые индивидуальные соединения меди (II) (чаще всего основные соли  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  [16]) и получаемые специально основные и средние соли олова (IV). Кислоты загружали в расчетных количествах без предъявления каких-либо требований, какое количество перейдет в раствор, а какое останется в иной фазе. Соляная, бромоводородная и азотная кислоты дозировались в виде концентрированных водных растворов, что в углеводородных средах приводило к образованию дополнительной фазы реакционной смеси. Последнее не существенно влияло на получаемые характеристики процесса, при этом значимо упрощая его проведение и контроль за ходом протекания. Ряд процессов предполагал интенсивный контакт реакционной смеси с воздухом, что требовало соответствующих решений в аппаратном оформлении. Принудительные подвод внешнего тепла и охлаждение не использовали.

Рабочая установка и порядок проведения эксперимента подробно описаны в работах [17, 18, 29].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примером одностадийной переработки олова в соль олова (II) является его окисление солями олова (IV) в присутствии молекулярного йода и кислоты в качестве стимулирующих добавок в соответствии со стехиометрическим уравнением (НА – кислота)



Необходимые для этих целей соли  $\text{SnA}_4$  получали либо прямым взаимодействием оксида олова (IV) с кислотой [25,26], либо окислением соединений олова (II), получаемых из металла при его окислении в водных и водно-солевых растворах в присутствии кислот [24,27-29], а также смесей гидроксида, оксида, основных солей и примесей средних солей солями меди (II) в органических средах [26-29]. При этом заблаговременное получение такого окислителя, его выделение, очистка, сушка и хранение в определенных условиях совсем необязательная процедура. Вполне такое получение может быть превращено в

первый этап комбинированного брутто-процесса, в котором основной этап (1) будет проводиться в реакционной смеси первого этапа после ввода в нее соответствующих количеств металла и стимулирующих добавок  $\text{I}_2$  и НА. При этом НА может и не вводиться, если она осталась в реакционной смеси после завершения первого этапа. Пример такого подхода приведен на рис. 1.

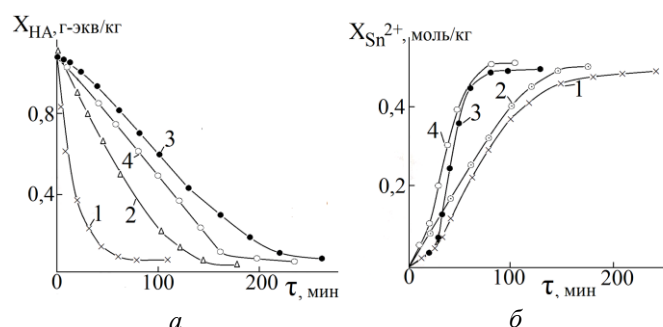


Рис. 1. Кинетические кривые расходования кислоты на взаимодействие с  $\text{SnO}_2$  (а) и накопления соли олова (II) (б) после добавления в реакционную смесь первого этапа 10% от ее массы металлического олова и 0,05 моль/кг йода; начальные загрузка (моль/кг)  $\text{SnO}_2 - 0,25$ ; кислота: 1 – фтороводородная, 2 – пальмитиновая, 3 – себадиновая, 4 – сульфосалициловая; растворитель уайт-спирит; температура  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  (1,3,4) и  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  (2)

Растворитель объемной фазы подбирался таким образом, чтобы в нем конечный продукт был бы плохо растворимым и накапливался преимущественно в суспендированном состоянии. Это существенно облегчало выделение такого продукта и его последующую обработку (очистку, сушку и т.д.). Из изученных наиболее распространенным и удачным был уайт-спирит. Небольшие добавки воды в нем (при вводе концентрированных соляной и бромоводородной кислот в качестве реагента НА) существенного отрицательного влияния в рассматриваемом плане не оказывали. Последнее отсутствовало и в тех случаях, когда при получении  $\text{SnA}_4$  использовался трибихимический катализатор, который оставался в зоне реакции при проведении процесса по представленному на рис. 1 типу.

Сведения о полученных указанным способом солях олова (II) приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что каких-либо серьезных препятствий со стороны природы реагентов для получения солей олова (IV) на данный момент времени не выявлено. Иное дело, если процесс проводить с получением  $\text{SnA}_4$  как первой стадии брутто-процесса. Здесь такие ограничения встретились. В частности, при использовании соляной кислоты в рассматриваемом варианте получается не  $\text{SnCl}_4$ , а  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , которая (подтверждено экспериментально) выполнить обозначенную роль по схеме (1) не может. Поэтому приходится действовать обходным путем, например по схеме (2) + (3) + (4):

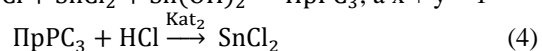
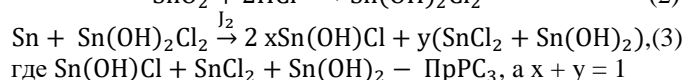
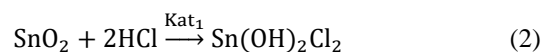


Таблица 1

Сопоставительная длительность практически 100%-ного расходования окислителя SnA<sub>4</sub> при проведении процесса по схеме (1) и с включением приготовления окислителя в первый этап брутто-процесса: X<sub>0SnA<sub>4</sub></sub> = 0,25 моль/кг; температура 21±2°С (\* - 145±2°С)

Продукт – соль олова (II) кислоты	С предварительным получением SnA <sub>4</sub>	С получением SnO <sub>2</sub> по ходу процесса	
	τ <sub>α<sub>SnA<sub>4</sub>→1</sub></sub> , мин	трибохимический катализатор	τ <sub>α<sub>SnA<sub>4</sub>→1</sub></sub> , мин
Фтороводородной	145	<i>n</i> -Аминоазобензол	180
Бромоводородной	110	-	-
Йодоводородной	85	-	-
Азотной	105	Бензидин	95
Муравьиной	250	-	-
Уксусной	285	-	-
Трихлоруксусной	100	<i>n</i> -Аминофенол	105
Пропионовой	320	-	-
Фенилуксусной	165	<i>n</i> -Аминофенол	135
Гидрокоричной	130	Бензидин	140
Стеариновой	170	<i>n</i> -Аминоазобензол*	130
Коричной	115	Бензидин	105
3-Окси-4-метокси-коричной	105	-	-
Бензойной	80	Нет	90
<i>o</i> -Хлорбензойной	150	-	-
<i>n</i> -Нитробензойной	140	-	-
<i>m</i> -Нитробензойной	155	-	-
Салициловой	185	<i>n</i> -Аминоазобензол	165
<i>n</i> -Оксибензойной	115	-	-
5-Амино-салициловой	120	-	-
Ацетилсалициловой	115	-	-
Антралиновой	175	-	-
<i>n</i> -Аминобензойной	235	-	-
N-фенил-антралиновой	85	<i>n</i> -Аминоазобензол	100
Анисовой	145	-	-
Галловой	117	-	-
Себациновой	105	<i>n</i> -Аминоазобензол	105

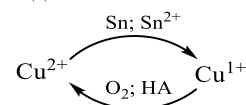
Он, естественно, более длинный. Но тем не менее стадии (3) и (4) могут быть реализованы в одной и той же реакционной смеси, в одном и том же реакторе последовательно без выделения, очистки и сушки солей ПрРС<sub>3</sub>. Характеристики такого варианта иллюстрируются данными рис. 2.

Соединения SnA<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>, SnA<sub>4</sub>, Sn(A<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(A<sub>2</sub>)<sub>2</sub> или их смеси в разном количественном соотношении могут быть получены и путем окисления гидроксида, оксида олова (II) или их смесей со Sn(OH)A и SnA<sub>2</sub> соединениями меди (II) как индивидуальными, так и в смеси с оловосодержащими продуктами, получаемыми предварительно при окислении олова и бронз в присутствии соединений меди (II) и кислорода воздуха. Здесь сочетаются и пересекаются три важных проблемы:

1) – в качестве окислителя используются продукты других окислительных процессов, т.е. последние приобретают

область использования, причем довольно широкую, что предопределяет целесообразность получения таких продуктов, т.е. проводить окисление медьсодержащих сплавов и вторичного сырья при механической обработке их и самой меди;

2) – как окислители указанные продукты во многих случаях оказываются значительно более эффективными, что предопределено их природой, участием и регенерацией в макроциклической стадии типа



В хорошо отлаженном процессе число циклов указанных стадий 30-50. Следовательно для таких процессов требуется не стехиометрические количества окислителя, а в 50-100 раз меньше. Достигнутый в этом направлении предел пока составляет 10<sup>-3</sup> моль/кг, что вполне коррелирует с каталитическими количествами. При этом в ряде случаев продукты конкретного процесса окисления металла или сплава, проведенного при повышенных начальных содержаниях медьсодержащего окислителя (малахита, оксида меди (II) и т.д.) в дальнейшем могут быть использованы в качестве окислителей повторных вариантов обозначенного процесса (рис. 3-5);

3) – Повторное использование продуктов ранее проведенного процесса всегда сопровождается уменьшением содержания медьсодержащих соединений в продуктах, что вполне можно расценивать как эффективный этап очистки оловосодержащих продуктов от медьсодержащих.

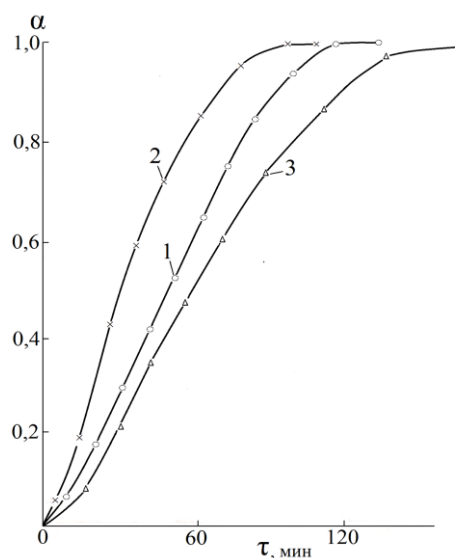


Рис. 2. Степень превращения реагента в недостатке в продукт(ы) при взаимодействии 0,025 моль оксида олова (IV) с 0,055 моль хлороводородной кислоты в уайт-спирите в присутствии 10<sup>-2</sup> моль/кг NH<sub>2</sub>OH·HCl (1), далее выделенной, промытой и идентифицированной основной соли Sn(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с металлом (13% от остальной загрузки) в том же растворителе в присутствии 0,05 моль/кг молекулярного йода (2) с отделением твердых продуктов (соединений Sn (II)) и вводом их в контакт в уайт-спирите с 0,55 моль/кг хлороводородной кислоты в присутствии 10<sup>-2</sup> моль/кг *n*-аминоазобензола с получением SnCl<sub>2</sub> как целевого продукта (3) с избирательностью по трем стадиям ~ 98%; температура 21±2°С

Полученные и частично приведенные выше экспериментальные данные показывают, что обозначенные пересечения и сочетание проблем в ряде случаев предопределяют вполне приемлемые для практического использования варианты. При этом нет никаких оснований утверждать, что они все выявлены на данный момент времени.

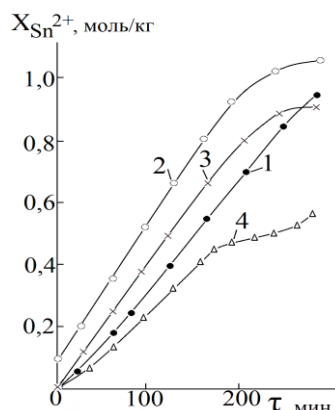


Рис. 3. Кинетические кривые накопления соединений олова (II) при окислении 15% от остальной загрузки металла в 0,53 моль/кг водном растворе азотной кислоты в присутствии 0,03 моль/кг суспендированного малахита (1), а также в аналогичных условиях в присутствии продуктов процесса поз. 1 в количествах, обеспечивающих содержание, медьсодержащих соединений в загрузке  $8 \cdot 10^{-3}$  (2),  $2,4 \cdot 10^{-3}$  (3) и  $8,9 \cdot 10^{-4}$  моль/кг; температура  $21 \pm 1^\circ\text{C}$

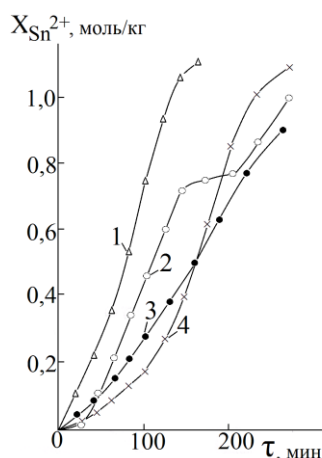


Рис. 4. Кинетические кривые накопления соединений олова (II) при окислении металла в условиях в подписи к рис. 3 при использовании в качестве медьсодержащих окислителей в количестве  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг продуктов окисления: 1 – бронзы в присутствии смеси бензойной и азотной кислот; 2 – бронзы в присутствии салициловой и соляной кислоты; 3, 4 – продуктов взаимодействия  $\text{CuO}$  с бензойной (3) и *o*-хлорбензойной (4) кислотой с тиомочевинной в качестве катализатора

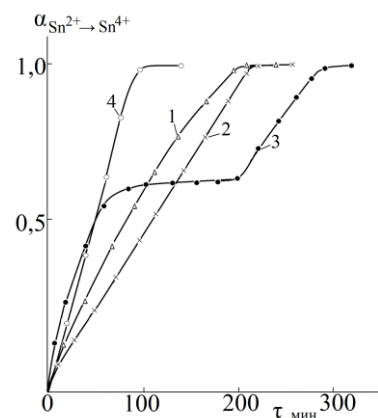


Рис. 5. Степень превращения соединений олова (II) в соединения олова (IV) при их окислении продуктами окисления: олова в водных растворах азотной кислоты малахитом (1), бронзы (2) и латуни (3) оксидом меди (II), а также меди гидроксидом меди (II);  $X_{0, \text{Sn}^{2+}} = 0,85$  (1-3) и 0,92 моль/кг, растворитель уайт-спирит, кислота – бензойная; температура  $21 \pm 2^\circ\text{C}$

#### Выводы

1. Установлено, что вторичное оловосодержащее сырье может быть источником для получения большого ассортимента не только основных и средних солей одноосновных минеральных кислот, но и карбоксилатов, причем как в одностадийных, так и многостадийных преимущественно окислительно-восстановительных процессах, т.е. как без выделения, так и с выделением, очисткой и сушкой промежуточных продуктов.

2. Обосновано, что общим методом получения средних солей олова (II) является избирательное окисление олова средними солями олова (IV) в присутствии молекулярного йода и соответствующей аниону соли (IV) кислоты в качестве стимулирующих добавок. Данный способ реализован как в одностадийном, так и двухстадийном вариантах.

3. Показано, что содержащиеся соединения меди твердые продукты окисления олова, бронзы, латуни и самой меди без какого-либо изменения состава вполне могут быть использованы в качестве эффективных окислителей олова и его различных соединений в степени окисления (II), причем в гораздо меньших количествах в сравнении с малахитом, оксидом и гидроксидом, а также основными и средними солями реактивной чистоты. Это значительно расширяет возможности целенаправленного использования этих продуктов как вторичного сырья.

4. Важно и интересно то, что все рассмотренные процессы с использованием вторичных оловосодержащего и медьсодержащего сырья в отдельных случаях приводит к получению конкретных целевых продуктов с приближающимися к 1 выходами и избирательностями и к тому же при близких к комнатным температурах, т.е. без использования как принудительного подвода внешнего тепла, так и принудительного охлаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 252 с.
2. Лебедев И.С. Комплексная металлургия олова / И.С. Лебедев, В.Е. Дьяков, А.Н. Терехин. – Новосибирск: Новосибирский писатель, 2004. – 548 с.
3. Вакульчик В.А. Кинетика катодного осаждения олова в присутствии ультрадисперсного алмаза / В.А. Вакульчик, А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер // Доклады БГУИР. – Минск: Беларусь, 2007. - №4(20). – С. 108-112.
4. Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Киреев А.Ю. Способ нанесения гальванических покрытий оловом // Патент России №2341592. 2008. Бюл. №35.
5. Колодин С.М. Вторичное олово. – М.: Металлургиздат, 1963. – 222 с.
6. Химическая энциклопедия / И.Л. Кнунянц и др. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.
7. Препаративная органическая химия / под ред. Вульфсона Н.С. – М.: Госхимиздат, 1959. - 888 с.
8. Каталитические свойства веществ: справочник / Т.Т. Бакуменко, А.А. Белая и др.; под ред. Ройтера В.А. – Киев: Наукова Думка, 1968. – 1464 с.
9. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
10. Мельников Б.Н. Применение красителей / Б.Н. Мельников, Г.И. Виноградова. – М.: Химия, 1986. – 240 с.
11. Михайлова О.В. Повышение гидрофильности полиэфирных тканей при их обработке солями хрома (III) и олова (IV) // Успехи в химии и химической технологии. – М.: Изд. МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2008. – Т. XXII, №5(85). – С. 51-53.
12. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник, в 2-х томах. / под ред. Шлугера М.А. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
13. Капица М. Активация поверхности диэлектрика. // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – Т. 25, №10. – С. 22-25.
14. Kovtun G.A. Mechanism of the inhibition of oxidation by metal complexes - 8. Multiple chain rupture by tin tetraiodide in the oxidation of isopropylbenzene / G.A. Kovtun, D.L. Lysenko, I.I. Moiseev // Russian Chemical Bulletin. - 1981. - Vol. 30, № 9. - P. 1616-1620. DOI: 10.1007/BF00949457
15. Об использовании отходов меди и бронзы как вторичного сырья / С.Д. Пожидаева, А.Ю. Елисеева, Д.А. Сотникова, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2014. – Т.15, №6. – С. 356-363.
16. Interaction of Copper(II) oxide with monobasic mineral acids under model condition and in the presence of metallic copper / S.D. Pozhidaeva, A.M. Ivanov, D.A. Sotnikova, A.Yu. Eliseeva // Russian Journal of inorganic chemistry. – 2013. – Vol.58, №12. – P. 1428-1433. DOI: 10.1134/S0036023614010136
17. Пожидаева С.Д. Оксиды марганца, железа и свинца в иницировании быстрого и глубокого разрушения меди и ее сплавов / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2015. – №8. – С. 2-11.
18. Иванов А.М., Елисеева А.Ю., Пожидаева С.Д. Способ переработки прокорродировавших изделий из меди или ее сплава // Патент России №2577878. 2016. Бюл. №6.
19. Pozhidaeva S.D. Anomalously Deep and Fast Failure of Copper and Bronze under the Action of the Corrosion Products Existing on Them / S.D. Pozhidaeva, A.Yu. Eliseeva, A.M. Ivanov // Russian Metallurgy (Metally). – 2015. – №13. – P. 1117-1123. DOI: 10.1134/S0036029515130200
20. Knezevic Vasilije, Brecker Lawrence R., Fisch Michael, Kleinlauth Philip J., Bacalogu Radu Direct synthesis of tin (II) carboxylates and tin(IV) carboxylates from elemental tin or tin oxides // United States Patent №6303808. 2001.
21. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства органических и неорганических соединений / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров и др. – Л. - М.: Химия, 1964. – 1168 с.
22. William J. Considine, Somerset, Gerald H. Reifenberg, Plainfield, N. J. Method for preparing cyanoalkylene tin carboxylates // United States Patent Office № 3475474. 1969.
23. Erich Ruf Method for the preparation of anhydrous tin (IV) carboxylates // United States Patent № 5068373. 1991.
24. Пожидаева С.Д. Металлическое олово как реагент в получении основных и средних солей олова (II) и олова (IV) / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Пром-Инжиниринг: труды III международной научно-технической конференции. (С.Петербург-Челябинск-Новочеркасск-Владивосток, 16-19 мая 2017 г.). – Челябинск, 2017. – С. 106-111.
25. Пожидаева С.Д. Избирательное получение бензоатов олова (II и IV) из металла, его оксидов и продуктов окисления в различных условиях / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2017. – №10. – С. 2-5.
26. Пожидаева С.Д. Избирательное получение бензоатов олова (II и IV) из металла, его оксидов и продуктов окисления в различных условиях (окончание) / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2017. – №11. – С. 2-7.
27. Быстрое и глубокое разрушение белого олова под воздействием суспендированного малахита в подкисленном водном растворе нитрата аммония / С.Д. Пожидаева, Д.А. Григорьев, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2017. – №7. – С. 12-18.
28. Агеева Л.С. Глубокие и быстрые при комнатных температурах превращения олова, его оксидов, гидроксидов и солей в присутствии кислот и механической активации процессов / Л.С. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Химические технологии функциональных материалов: Материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. (Новосибирск, 27-29 апреля 2017 г.). – Новосибирск, 2017. –С. 52-55.
29. Устойчивость металлов и их сплавов в неводных растворах карбоновых кислот и других кислых реагентов в присутствии окислителей и галогенсодержащих добавок в условиях механической активации поверхности / С.Д. Пожидаева, Т.А. Маякова, Е.В. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2010. – №1. – С. 13-19.

# One-phasic and Multiphasic Chemical Processing of the Secondary Raw Materials Containing Metal Tin

Pozhidaeva S.D., Ageeva L.S., Ivanov A.M.

South-West State University

Kursk, Russian Federation

[millfi@yandex.ru](mailto:millfi@yandex.ru)

**Abstract.** Wide use of tin and its alloys in various spheres of activity of the person predetermines significant base of secondary stanniferous raw materials. Rational chemical processing of the last can give the big assortment of the chemical goods finding industrial demand and received now by more difficult in execution and methods demanding specific raw materials.

It is illustrated by examples of oxidation of metal and its alloys in the presence of mineral and carboxylic acids by copper (II) compounds in water, aqueous-salt, water-organic and practically anhydrous organic media into tin (II) and (IV) with subsequent use of connections of tin (IV) as oxidizers of metal in the presence of the stimulating additive of molecular iodine as enough the general way of selective obtaining basic salts of tin (II) at room temperatures.

It is thus established, that received at oxidation of a metal and its alloys of salts of tin and copper (II) are more effective and easily recycled at access of air by oxidizers in comparison with individual compounds of copper (II), including reactive origin.

**Keywords:** tin and its alloys as secondary chemical raw materials, a method for the preparation of tin (II) salts, copper-containing oxidants from recycled materials; aqueous, aqueous-organic and organic media, stimulating additives, tribochemical catalysts, efficiency.

## REFERENCES

1. Spivakovskiy V.B. *Analiticheskaya khimiya olova* [Analytical chemistry of tin], Moscow, Science, 1975, 252 p. (in Russ.)
2. Lebedev I.S., Dyakov V.E., Terebenin A.N. *Kompleksnaya metallurgiya olova* [Complex metallurgy of tin], Novosibirsk, Novosibirsk writer, 2004, 548 p. (in Russ.)
3. Vakulchik V.A., Khmyl A.A., Kushner L.K. Kinetics of cathodic deposition of tin in the presence of ultrafine diamond [Kinetika katodnogo osazhdeniya olova v prisutstvii ul'tradispersnogo almaza], *Doklady BGUIR* [Reports of BSUIR], Minsk, Belarus, 2007, no.4 (20), pp. 108-112. (in Russ.)
4. Pereygin Yu.P., Kireev S.Yu., Kireev A.Yu. *Sposob naneseniya gal'vanicheskikh pokrytiy olovom* [The method of applying electroplating coatings of tin], Patent of Russia No. 2341592, 2008, Bull. No. 35. (in Russ.)
5. Kolodin S.M. *Vtorichnoe olovo* [Secondary tin], Moscow, Metallurgizdat, 1963, 222 p. (in Russ.)

6. Knunyants I.L. et al. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia], Moscow, Soviet Encyclopedia, 1992, vol. 3, 639 p. (in Russ.)

7. Wolfson N.S. (ed.) *Preparativnaya organicheskaya khimiya* [Preparative Organic Chemistry, Moscow, Goskhimizdat, 1959, 888 p. (in Russ.)

8. Bakumenko T.T., White A.A. et al. *Kataliticheskie svoystva veshchestv: spravochnik* [Catalytic properties of substances: a handbook], Kiev, Naukova Dumka, 1968, 1464 p. (in Russ.)

9. Voigt I. *Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla* [Stabilization of synthetic polymers against the action of light and heat], Leningrad, Chemistry, 1972, 544 p. (in Russ.)

10. Melnikov B.N., Vinogradov G.I. *Primenenie krasiteley* [The use of dyes], Moscow, Chemistry, 1986, 240 p. (in Russ.)

11. Mikhailova O.V. Increasing the hydrophilicity of polyester fabrics during their treatment with chromium (III) and tin (IV) salts [Povyshenie gidrofil'nosti poliefirnykh tkaney pri ikh obrabotke solyami khroma (III) i olova (IV)], *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], Moscow, Izd. MG TU them. A.N. Kosygin, 2008, vol. XXII, No. 5 (85), pp. 51-53. (in Russ.)

12. Shluger M.A. (ed.) *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii: spravochnik, v 2-kh tomakh* [Electroplated coatings in mechanical engineering: a reference book, in 2 volumes], Moscow, Mashinostroyeniye, 1985, vol. 1, 240 p. (in Russ.)

13. Kapitsa M. Activation of the surface of the dielectric [Aktivatsiya poverkhnosti dielektrika], *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti* [Technologies in the electronics industry], 2005, vol. 25, no.10, pp. 22-25. (in Russ.)

14. Kovtun G.A., Lysenko D.L., Moiseev I.I. Mechanism of the inhibition of oxidation by metal complexes - 8. Multiple chain rupture by tin tetraiodide in the oxidation of isopropylbenzene, *Russian Chemical Bulletin*, 1981, vol. 30, no.9, pp. 1616-1620. DOI: 10.1007/BF00949457

15. Pozhidaeva S.D., Eliseeva A.Yu., Sotnikova D.A., Ivanov A.M. On the use of copper and bronze wastes as secondary raw materials [Ob ispol'zovanii otkhodov medi i bronzy kak vtorichnogo syr'ya], *Khimicheskaya tekhnologiya*

[Chemical technology], 2014, vol. 15, no.6, pp. 356-363. (in Russ.)

16. Pozhidaeva S.D., Ivanov A.M., Sotnikova D.A., Eliseeva A.Yu. Interaction of Copper (II) oxide with monobasic mineral acids under model condition and in the presence of metallic copper, *Russian Journal of inorganic chemistry*, 2013, vol.58, no.12, pp. 1428-1433. DOI: 10.1134/S0036023614010136

17. Pozhidaeva S.D., Ivanov A.M. Oxides of manganese, iron and lead and initiation of quick and deep destruction of copper and its alloys [Oksidy margantsa, zheleza i svintsa v initsirovaniy bystrogo i glubokogo razrusheniya medi i ee splavov], *Tekhnologiya metallov [Metal technology]*, 2015, no.8, pp. 2-11. (in Russ.)

18. Ivanov A.M., Eliseeva A.Yu., Pozhidaeva S.D. *Sposob pererabotki prokorrodirovavshikh izdeliy iz medi ili ee splava* [A method for processing corroded copper products or its alloy], Patent of Russia No. 2577878. 2016. Bull. no.6. (in Russ.)

19. Pozhidaeva S.D., Eliseeva A.Yu., Ivanov A.M. Anomalous Deep and Fast Failure of Copper and Bronze under the Action of the Corrosion Products Existing on Them, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, no.13, pp. 1117-1123. DOI: 10.1134/S0036029515130200

20. Knezevic Vasilije, Brecker Lawrence R., Fisch Michael, Kleinlauth Philip J., Bacalogu Radu *Direct synthesis of tin (II) carboxylates and tin(IV) carboxylates from elemental tin or tin oxides*, United States Patent №6303808, 2001.

21. Nikolsky B.P., Grigorov O.N. et al. *Spravochnik khimika. T. 2. Osnovnye svoystva organicheskikh i neorganicheskikh soedineniy* [Chemist Handbook. V. 2. The main properties of organic and inorganic compounds], Leningrad – Moscow, Chemistry, 1964, 1168 p. (in Russ.)

22. Considine William J., Somerset, Gerald H. Reifenberg, Plainfield, N. J. *Method for preparing cyanoalkylene tin carboxylates*, United States Patent Office № 3475474, 1969.

23. Erich Ruf *Method for the preparation of anhydrous tin (IV) carboxylates*, United States Patent № 5068373, 1991.

24. Pozhidaeva S.D., Ageeva L.S., Ivanov A.M. The metallic tin as a reagent in the preparation of normal and basic salts of tin (II) and tin (IV) [Metallichesкое олово как реагент в получении основных и средних солей олова (II) и олова (IV)], *Prom-Inzhiniring: trudy III mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii [Prom-Engineering: proceedings of the III International Scientific and Technical Conference, Chelyabinsk*, 2017, pp. 106-111. (in Russ.)

25. Pozhidaeva S.D., Ageeva L.S., Ivanov A.M. Selective production of tin benzoates (II and IV) from metal, its oxides and oxidation products under different conditions [Izbitratel'noe poluchenie benzoatov olova (II i IV) iz metalla, ego oksidov i produktov okisleniya v razlichnykh usloviyakh], *Tekhnologiya metallov [Metal technology]*, 2017, no.10, pp. 2-5. (in Russ.)

26. Pozhidaeva S.D., Pozhidaeva S.D., Ageeva L.S., Ivanov A.M. Selective production of tin benzoates (II and IV) from metal, its oxides and oxidation products under different conditions [Izbitratel'noe poluchenie benzoatov olova (II i IV) iz metalla, ego oksidov i produktov okisleniya v razlichnykh usloviyakh (okonchanie)], *Tekhnologiya metallov [Metal technology]*, 2017, no.11, pp. 2-7. (in Russ.)

27. Pozhidaeva S.D., Grigoriev D.A., Ageeva L.S., Ivanov A.M. Fast and deep corrosion of white tin under influence of suspended malachite in acidulous aqueous solution of ammonium nitrate [Bystroe i glubokoe razrushenie belogo olova pod voz-deystviem suspendirovannogo malakhita v podkislennom vodnom rastvore nitrata ammoniya] *Tekhnologiya metallov [Metal technology]*, 2017, no.7, pp. 12-18. (in Russ.)

28. Ageeva L.S., Pozhidaeva S.D., Ivanov A.M. Deep and fast at room temperature transformations of tin, its oxides, hydroxides and salts in the presence of acids and mechanical activation of processes [Glubokie i bystrye pri komnatnykh temperaturakh prevrashcheniya olova, ego oksidov, gidroksidov i soley v prisutstvii kislot i mekhanicheskoy aktivatsii protsessov], *Khimicheskie tekhnologii funktsional'nykh materialov: Materialy III Mezhdunarodnoy Rossiysko-Kazakhstanskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Chemical Technologies of Functional Materials: Materials of the III International Russian-Kazakhstan Scientific Practical Conference]*, Novosibirsk, 2017, pp. 52-55. (in Russ.)

29. Pozhidaeva C.D., Mayakova T.A., Ageeva E.V., Ivanov A.M. The stability of metals and their alloys in non-aqueous solutions of carboxylic acids and other acidic reagents in the presence of oxidizing agents and halogen-containing additives under conditions of mechanical activation of the surface [Ustoychivost' metallov i ikh splavov v nevodnykh rastvorakh karbonovykh kislot i drugikh kislykh reagentov v prisutstvii okisliteley i galogensoderzhashchikh dobavok v usloviyakh mekhanicheskoy aktivatsii poverkhnosti], *Tekhnologiya metallov [Metal technology]*, 2010, no.1, pp. 13-19. (in Russ.)

#### Библиографическое описание статьи

Пожидаева С.Д. Одностадийная и многостадийная химическая переработка вторичного содержащего металлическое олово сырья / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2018. – Т.6, №2. – С. 32-38. DOI: 10.24892/RIJE/20180205

#### Reference to article

Pozhidaeva S.D., Ageeva L.S., Ivanov A.M. One-phasic and multiphasic chemical processing of the secondary raw materials containing metal tin, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2018, vol.6, no.2, pp. 32-38. DOI: 10.24892/RIJE/20180205