

Waste-Free Recycling Technologies – A Step Towards Sustainable Production Development

A. R. Tsyganov^{1*}, G. A. Rumyantseva², I. G. Rakov²

¹International Institute of Management and Business, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian national technical university, Minsk, 220013, PR Belarus

KEYWORDS

ABSTRACT

Tin-lead slag;

High-grade solders;

Lead-free solders;

Tin chloride;

Salt slag;

Regeneration

This paper presents the results of research into the production of high-grade solders from tin-containing slag recycled from the melt. Excess copper is removed by filtering the rough solder over a specific temperature range, yielding POS61 solder. The resulting filter residue is used for alloying gray cast iron. To produce lead-free solders, lead is removed by mixing SnCl₂ into the melt at a 10:1 ratio. Regeneration of the resulting salt slag to extract SnCl₂ and reuse it is carried out using fractional crystallization in water, taking into account the different solubility of SnCl₂ and PbCl₂ at low temperatures.

ВВЕДЕНИЕ

Отсутствие в Республике Беларусь собственных месторождений оловянных руд требует бережного отношения к оловосодержащим отходам, образующимся в результате утилизации средств автоматизации и электроники, где используются припой на основе олова. Потребление олова в производстве припоев в последнее время растет, особенно в КНР, что связано с расширением выпуска продукции электронной промышленности. Спрос на олово расширяется благодаря увеличению потребления припоев, не содержащих свинец, которые более перспективны с точки зрения экологии. Припой, которые обычно содержали около 63 % олова, заменяются припоями с концентрацией олова более 95 %, что способствует росту спроса и цен на олово. Согласно стандартам SN100MA-S и DIN35229 содержание свинца в припоях не должно превышать 0,05 %.

Цены на металл с марта 2020 года выросли в 2,5 раза, установив исторический максимум на уровне 36797 долларов за тонну. С 2021 года запасы олова на биржевых складах упали примерно в 23 раза, что свидетельствует о жестком его дефиците на рынке. При

этом половина спроса на олово приходится на припой [1].

В Республике Беларусь среди оловосодержащих отходов большой объем составляет оловянно-свинцовая изгарь, при рециклинге которой получают сплавы с повышенным содержанием примесей, в первую очередь меди и железа. Причиной накопления этих элементов в составе получаемого сплава является смешивание оловосодержащих отходов разного состава в процессе их накопления и заготовки [2], а также образование их в технологическом процессе пайки.

Основная часть

Усилиями сотрудников научно-исследовательской лаборатории литейных технологий филиала БНТУ «НИПИ» разработана технология получения качественного припоя из продуктов рециклинга оловянно-свинцовой изгари путем удаления из расплава меди и железа до допустимых пределов [3, 4]. В результате фильтрации черного расплава ПОС61М получен эвтектический припой, соответствующий марке ПОС61 с остаточным содержанием меди не более 0,10 %,

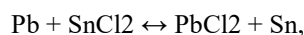
* Corresponding author. E-mail address: atsyganov@imb.by

Received date: January 10, 2026; Revised manuscript received date: January 20, 2025; Accepted date: January 25, 2025; Online publication date: January 30, 2026.

Copyright © 2025 the author. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

а железа и никеля – менее 0,10 %, который по своему составу и свойствам соответствует требованиям производства [5]. Образующиеся фильтр-остатки, содержащие олово и медь, используются для легирования серых чугунов с целью повышения их механических свойств и марки чугуна. При этом добавка олова составляет 0,06–0,1 %, а для меди 0,4–0,6 % для получения марок чугуна выше СЧ25.

В последние годы в целях защиты потребителей бытовой техники от контакта со свинецсодержащими материалами в странах ЕС запрещено использовать аналогичные припои. Поэтому появилась необходимость обеспечить отечественных производителей холодильников, стиральных машин и различных электрических приборов бессвинцовым припоем. При этом в качестве основы такого припоя можно использовать продукт рециклинга оловянно-свинцовой изгари. Из металлургии тяжелых цветных металлов известно, что удалить свинец из расплава на основе олова можно за счет организации обменной реакции:



протекающей слева направо при температуре ниже 450 °С [6]. Практически процесс стараются вести при минимально возможной температуре (240–250 °С), с расходом хлористого олова от 6 до 80 кг на 1 кг свинца. Возможно также прямое удаление свинца из чернового олова обработкой элементарным хлором при температуре 250–270 °С, но данная технология требует дорогостоящих защитных сооружений и высокой технологической дисциплины. Поэтому разрабатывалась технология удаления свинца из оловосодержащего сплава с использованием хлористого олова.

В качестве объекта исследования использовали отработанный припой на основе олова с содержанием 0,185 % свинца. Исходный состав припоя массой 1 кг расплавляли в чугунном тигле печи сопротивления при температуре 250±5 °С и замешивали соль SnCl₂ в соотношении с расплавом 10:1 (10 кг). Замешивание проводили специальной мешалкой в течение 5–45 минут, используя каждый раз свежие составы.

После снятия хлористых сгустков с поверхности расплава его разливали в слитки и проводили анализ на остаточное содержание свинца, железа и меди. Результаты изменения концентрации свинца от времени

замешивания в расплав SnCl₂ приведены на рисунке 1. Из графика следует, что время замешивания SnCl₂ в расплав существенно влияет на остаточное содержание свинца в припое и уже после 15 минут обеспечивается его приемлемая концентрация. Одновременно за это время изменяется и содержание в припое других примесей (таблица 1).

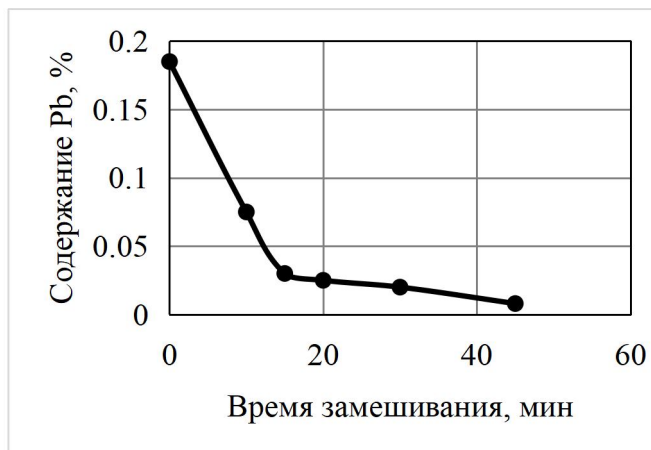


Рисунок.1.Влияние времени замешивания SnCl₂ на остаточное содержание свинца в припое

Припой	Содержание элементов, %						
	Pb	Sb	Bi	Cu	Ni	Ag	Sn
Исходный	0,185	0,009	0,007	0,004	0,014	0,003	остаточное
Рафинированный	0,03	0,009	0,005	0,003	0,005	–	остаточное

Таблица.1.Химический состав припоя до и после рафинирующей обработки в течение 15 минут

Эффективно сказалась обработка также на примесях меди, никеля и серебра. Содержание сурьмы и висмута не изменилось, но оно не превышало допустимых пределов. Увеличение времени замешивания SnCl₂ в расплав припоя до 45 минут обеспечило снижение содержания свинца до 0,008 % при соотношении свинца в сплаве к олову в шлаке равным 1:100. Однако следует ограничиться 15 минутами перемешивания из экономических соображений.

Для реализации такой технологии на производстве необходимо решить вопрос о регенерации образующихся солевых смесей SnCl₂– PbCl₂ с целью дальнейшего использования SnCl₂ при рафинировании олова от свинца, учитывая его высокую стоимость. С этой целью изучали растворимость солей SnCl₂ и PbCl₂

в воде в зависимости от температуры.

$PbCl_2$ слабо растворим и не подвержен гидролизу в процессе растворения как в малом, так в избыточном количестве воды. Растворимость его составляет 0,673 г при 0 °C и 3,25 г при 100 °C. $SnCl_2$ (безводный, плавленый) имеет растворимость 83,9 г при 0 °C и 269,8 г при 100 °C. В избытке воды он подвержен сильному гидролизу с выпадением осадка. В малом количестве воды $SnCl_2$ растворяется без труда, но склонен к окислению на воздухе и эти процессы ускоряются при повышении температуры. Поэтому было принято решение растворять шлаковую смесь солей в небольшом избытке воды с соотношением воды к солям 3:1 при температуре не более 20 °C и интенсивном перемешивании. Для стабилизации раствора использовали 1 % HCl в присутствии металлического олова, содержащегося в шлаковой смеси солей в виде королек. Это обеспечило достаточно полный переход $SnCl_2$ в раствор.

Разделение совместного раствора $SnCl_2$ и $PbCl_2$ проводили способом дробной кристаллизации в полиэтиленовой таре при температуре +4...-5 °C выстаиванием в течение 24 часов с последующей декантацией раствора хлорида олова с осадка кристаллов хлорида свинца. Суспензия кристаллов последнего фильтровалась на гравитационном бумажном фильтре до получения влажного осадка. Очищенный раствор хлорида олова с примесями никеля и меди подвергался упариванию до состояния плава и кристаллизовался при последующем охлаждении. Таким способом удалось понизить содержание $PbCl_2$ в шлаковом расплаве хлоридов с 1 % до 0,05 %, что позволяет повторно использовать регенерированный $SnCl_2$ в виде кристаллогидрата при добавке 50 % в смеси с чистым $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ для рафинирования оловянных припоев с содержанием свинца 0,10–0,15 %. При очистке припоев, содержащих до 0,5 % свинца, двухстадийной обработкой на первой стадии возможно применение флюса, полностью состоящего из регенерированного хлорида олова, а на второй стадии – использовать смесь регенерата с чистым $SnCl_2$ в соотношении 50 : 50 %.

Отработанная технология рафинирования оловянных припоев позволяет получать марочные составы бессвинцовых припоев и рационально использовать $SnCl_2$ [7].

Учитывая, что чистое олово склонно к саморазрушению при низких температурах из-за «оловянной чумы», припои на основе олова дополнительно легируют в небольших количествах медью, никелем и другими элементами. В качестве варианта снижения в них содержания меди можно использовать способ обработки расплава серосодержащими флюсами.

Заключение

В результате проведенных исследований разработана безотходная технология рециклинга оловосодержащих отходов с получением марочных бессвинцовых припоев, востребованных отечественными предприятиями. Это обеспечило возможность поставки производимой продукции на экспорт и стабилизировать их работу. Предложенная технология регенерации образующегося солевого шлака позволила возвращать в производство $SnCl_2$ и извлекать $PbCl_2$, используемый при производстве аккумуляторных батарей.

С использованием результатов исследований в 2024 году переработаны оловосодержащие отходы в оловянно-свинцовые и бессвинцовые припои для ОАО «Минский часовой завод» и ПК ООО «Литопласт» на сумму более 6500 рублей.

REFERENCES:

1. Панасюгин, А. С., Машерова, Н. П., Панковец, И. А., Марцева, С. В., & Павловский, Н. Д. (2025). Анализ динамики изменения спроса, добычи, стоимости на свинец, олово и хром. *Литьё и металлургия*, (1), 116-122.
2. Довнар, Г. В., Неменёнок, Б. М., Румянцева, Г. А., Шейнерт, В. А., & Руленков, А. Д. (2021). Влияние примесей на свойства оловянно-свинцовых припоев и способы их удаления при рециклинге изгари.
3. Немененок, Б. М., Шейнерт, В. А., Румянцева, Г. А., & Раков, И. Г. (2024). Современные технологии переработки оловосодержащих отходов. *Литьё и металлургия*, (3), 45-50.
4. Немененок, Б. М. (2024). Получение припоя ПОС61 рециклингом оловянно-свинцовой изгари. *Новые направления развития науки в технических отраслях: материалы междунар. научно-практич. конф., Душанбе 10-11 октября 2024.* – С. 326-330.
5. Б. М. Немененок, Г. А. Румянцева, А. В. Фатеев, Я. Л. (2023) *Мякинник, Ресурсо- и энергосберегающие*

- инновационные технологии в литейном производстве: тезисы доклада III междунар. научно-практич. конф, г. Ташкент 18 мая 2023. – С. 24-27.
6. Гудима, Н. В (1975). Краткий справочник по металлургии цветных металлов – М.: Металлургия. – 536 с.
7. В. А. Шейнерт, Г. А. Румянцева, Б. М. Немененок, К. А. (2025) Мельников Металлургия сплавов: материалы международной научно-технической конференции, г. Могилев, 5-6 июля 2025 г.– С. 113-115.

БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА – ШАГ К УСТОЙЧИВОМУ РАЗВИТИЮ ПРОИЗВОДСТВА

Д. с.-х. н., академик А. Р. Цыганов, ЧУВО «МИУиП», г. Минск, д. т. н., проф. Б. М. Немененок, к. т. н., доц. Г. А. Румянцева, м. т. н. И. Г. Раков, БНТУ, г. Минск

В работе приведены результаты исследований по получению марочных припоев из продуктов рециклинга оловосодержащей изгари. Удаление избыточной меди обеспечивается путем фильтрации черного припоя в определенном диапазоне температур с получением припоя ПОС61. Образующиеся фильтр-остатки используются для легирования серого чугуна. При получении бессвинцовых припоев свинец удаляется при замешивании в расплав SnCl₂ в соотношении к расплаву 10:1. Регенерация образующегося солевого шлака для извлечения SnCl₂ и его повторного применения проводится с использованием дробной кристаллизации в воде с учетом разной растворимости SnCl₂ и PbCl₂ при низких температурах.

Ключевые слова: Оловянно-свинцовая изгарь, марочные припои, бессвинцовые припои, хлорид олова, солевой шлак, регенерация.