

**Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák  
Doktori Iskola**

**A sósavas oldatokban végzett elektrolitos  
ónraffinálás fejlesztése nagytisztaságú fém  
előállítására forrasztási ónhulladékokból**

Ph.D. értekezés tézisei

Rimaszéki Gergő  
okleveles kohómérnök

Tudományos vezető:  
Prof. Dr. Kékesi Tamás  
egyetemi tanár



Miskolci Egyetem  
Műszaki Anyagtudományi Kar  
Metallurgiai és Öntészeti Intézet

Miskolc  
2012

# 1. Bevezetés, célkitűzés

A termelt ón jelenleg több mint 30%-át használják fel elektronikai forrasztásokra. A folyamat során az ónfűrdő fokozatosan elrezesedik valamint a felületén ónban dús felzék képeződik. Ennek a nagy óntartalmú másodnyersanyagnak a kezelése, újrahasonosítása komoly környezetvédelmi és műszaki kihívást jelent. Magyarországon évente közel ezer tonna ilyen jellegű hulladék keletkezik, amelyet külföldi ónkohókban dolgoznak fel. Jelenleg a tiszta ón ára 25 US dollár/kg körül mozog, a salakos ónhulladék azonban 3-4 US dollár/kg áron szerezhető be. A forrasztanyagok fejlődése valamint a jelenleg ismert óntisztító és –visszajárató technológiák nehézségei kiemelkedő jelentőséget biztosítanak egy kis befektetést igénylő, olcsón működtethető fémkinyerő módszer kifejlesztésének. Az összetett elvárásoknak újszerű formában felelhet meg egy vizes közegben végezhető, de nagy hatékonyságot biztosító elektrolytos raffinálási módszer. A munka ennek a célnak az eléréséhez adhat tudományos és technológiai alapokat.

Az elektrometallurgiai eljárások esetében, a lúgos, a krezol-fenol szulfonsav – kénsavas rendszerek nagy költségeivel szemben alapvető előnyöket ígér a sósavas elektrolytok alkalmazása. Ilyen közegben kihasználhatóak a kloridos komplexek képződésének speciális hatásai valamint katódfelem klór tartalma olvasztásnál eltávozik a rendszerből. Azonban, a hosszú távú működés érdekében biztosítani kell az oldat stabilitását, valamint a különleges és drága komponensek nélkül is elfogadható szerkezetű katódos leválást. Mindemellett az áramhatásfok megfelelő szintje és a katódfelem tisztasága is alapvető szempont.

A savas oldatokban a felszaporodó Sn(IV) ionok könnyen precipitációt okozhatnak, így az alkalmazást lehetetlenné teszik. Ezért a kutatómunka első feladata a sósavas alapú elektrolytoldatok stabilitásának vizsgálata és olyan stabil elektrolytoldat előállítása, amely alkalmas huzamos használatra is.

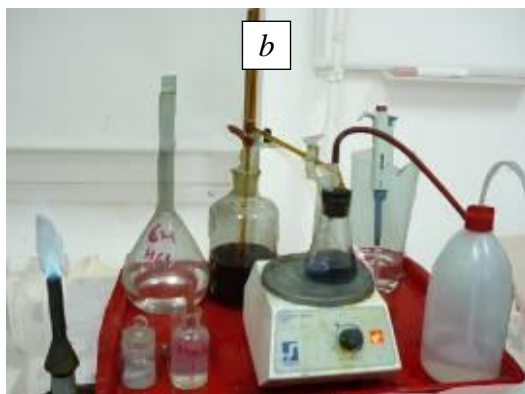
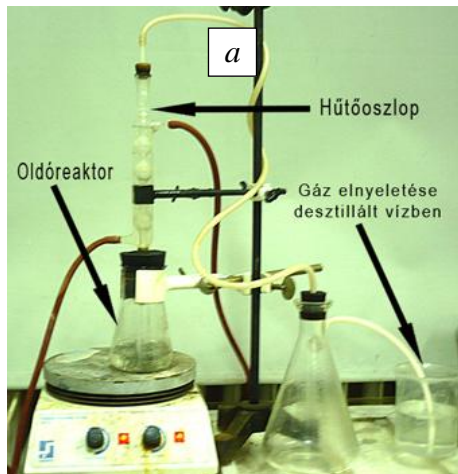
Az elektrolydfolyamatok részletes megismeréséhez, optimális elektrolytoldat összetétel meghatározásához potenciodynamikus vizsgálatokra, a polarizációs görbék értékelésére volt szükség különböző állapotú sósavas elektrolytoldatokban. Továbbá, a fő hatékonysági és minőségi jellemzők szerint optimalizálni kellett az elektrolyzist megvalósítását.

A meghatározott optimális oldatkémiai és technikai paraméterek mellett is jellemző a savas elektrolytoldatokra a hosszú ágas, dendrites leválás. A működést és a termék minőségét ez károsan befolyásolhatja. A szerkezet lehetséges finomítása érdekében szükséges volt az elektrokristályosodás vizsgálata különböző elektrolytoldatokban és eltérő áramparaméterek mellett.

Végül az optimális beállításokkal kellett megvizsgálni az elektrolytos raffinálás hatékonyságát hosszú távú, üzemi termelésre jellemző időintervallumban. Értekezésemben a fenti kutatási feladatok végzése során kidolgozott módszereket és elért eredményeket foglaltam össze.

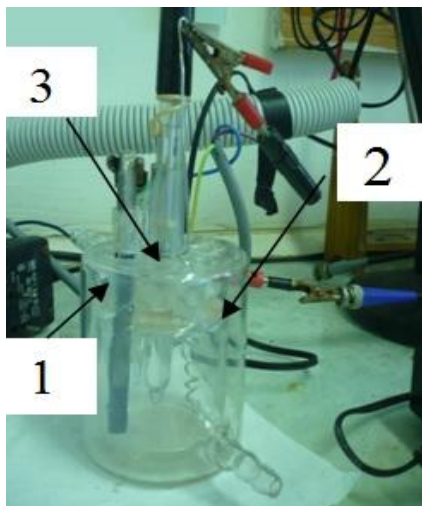
## 2. Kísérleti körülmények

Az kísérletek kivitelezésére a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézetében működő Hidro/Elektrometallurgiai Laboratórium állt rendelkezésre. A kísérletek első fázisában a sósavas oldatok stabilitását vizsgáltam. A raffináló kísérletekhez elengedhetetlenül szükséges stabil sósavas oldatok előállítására alkalmas berendezés a 2-1.a ábrán látható. Az elektrolitoldatok óntartalmának gyorselemzését biztosító jodometriás titráló berendezést a 2-1.b ábra mutatja.



2-1. ábra A sósavas elektrolitoldatok előállításához alkalmazott kísérleti berendezés (a), a jodometriás mérőrendszer (b).

A kísérletek második fázisában az elektródfolyamatok vizsgálatához a szokásos három-elektrodás mérőcellát alkalmaztam, amelyet a 2-2. ábra szemléltet.

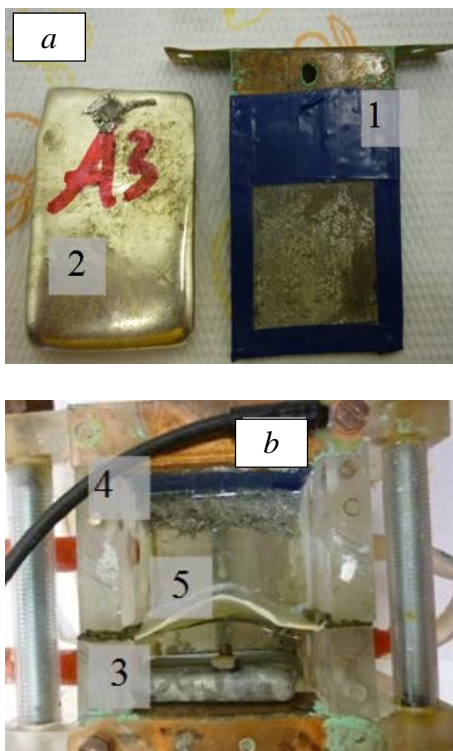


2-2. ábra A potenciodynamikus vizsgálatokhoz használt cella, 1) ón munka-elektrod, 2) Pt spirál ellenelektrod, 3) telített kalomel referencia elektrod.

A méréseket egy termosztáló köpennyel felszerelt,  $100\text{ cm}^3$  hasznos térfogatú háromnyakú standard elektrokémiai vizsgálócellában végeztem. A munka és referencia elektrodok közötti potenciálkülönbségek beállítása Elektroflex EF 435C típusú potenciosztát segítségével történt. A generált áram regisztrálására egy EF 2105 AD/DA konverter interfészen keresztül csatlakoztatott számítógépet alkalmaztam. A paraméterek beállítását és a mérési eredmények feldolgozását az EMP IEMAS 1.06 driver szoftver biztosította. A referenciapontot egy telített (SCE) kalomel elektrod adta. Ellenelektrodként platina spirál, munka elektrodként pedig egy  $1\text{ cm}^2$  aktív felületű ón felület szolgált.

Az elektrolitos raffinálás jellemzőinek a vizsgálata laboratóriumi modell-cellában történt. Az anódok elektronikai gyártóüzemektől kapott ólommentes forrasztási ónhulladékok beolvasztásával készültek. A katód alaplemez anyaga ónnal bevont réz volt, melynek felületén egy  $3 \times 3\text{ cm}$  nagyságú központi aktív felület volt szabadon hagyva. A fennmaradó katódfelületet műanyag fólia és lakk borította. Az elektrodok képe a 2-3.a ábrán látható. A kísérletekhez a 2-3.b ábrán látható  $150\text{ cm}^3$  térfogatú cellát alkalmaztam. A cellát egy sűrű szövésű műanyag szűrőhálójával osztottam anód- és katódterekre. Ennek a fő célja a katódon leválasztott fém tisztaságát az anódról esetlegesen

diszpergálódó iszap hatásától való védelem volt. Az anódtér térfogata ~ a katódtér felének adódott. A kísérleti elektrolízisek általában 1 - 2 órán keresztül folytak.



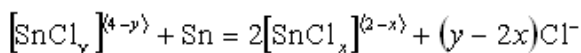
2-3. ábra A kísérleti elektródok (a) és az elektrolizáló cella (b) kialakítása (1,4: katód; 2,3: anód;5:szűrő diafragma).

Az elektromos áramot két ellentétes irányban bekötött szabályozott egyenáramú tápegység szolgáltatva, melyeket felváltva kapcsolt a cellára a periodikus áramirányváltó (PCR, Periodic Current Reversal) üzemmódot előállító tanszéki fejlesztésű számítógépes rendszer. A kísérleti cella működését a National Instruments NI-USB 6212 analóg-digitális interfésze és a LabView 8.5 adatgyűjtő és kiértékelő szoftvere segítségével folyamatosan ellenőriztem.

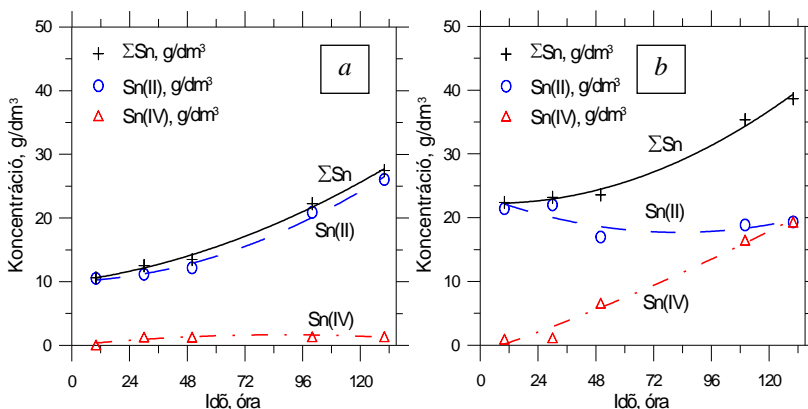
Az elektrokristályosodás minőségének és jellegének a vizsgálatához szintén a 2-3. ábrán látható berendezést használtam. A katódos leválásokról optikai mikroszkóppal és scanning elektronmikroszkóppal felvételeket készítettem.

### 3. Az alapvető kísérleti eredmények

**Az oldatstabilitás vizsgálata** és a feltételeinek meghatározása képezte a további kísérletek elvégzéséhez szükséges alapokat. Az elektrolitoldatok királyvizes, illetve forró sósavas oldási technikával állíthatók elő fémes anyagból. Az előbbi technikával készített törzsoldatból sósavas, illetve kénsavas hígítás után kapott oldatban az ón oxidációs állapota nehezen reprodukálható. Levegővel és fémes ónnal érintkezve könnyen fellép a precipitáció. Ezért a felszaporodó Sn(IV) specieszek a felelősek, amelyek csapadékot képező ón-dioxid-hidrát  $\text{SnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  vegyületté alakulhatnak az oldatban. Ez a csapadék savakban és lúgokban oldható marad mindaddig, amíg állás közben lassan, melegítve gyorsabban vizet veszít és polikondenzálódik, miközben orto- ( $\text{H}_4\text{SnO}_4$ ), a piro- ( $\text{H}_6\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) és a metaónsavnak ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ) megfelelő víztartalmú állapotokon átmenve végül is oldhatatlan óndioxiddá ( $\text{SnO}_2$ ) alakul. A folyamat eredménye sárgás fehér csapadék, amely használatra alkalmatlanná teszi az elektrolitoldatot. A négy vegyértékű forma másik káros hatása az okozott katódkorrózió, így értékes fémvesztéség léphet fel a következő egyenlet szerinti reakció nyomán:



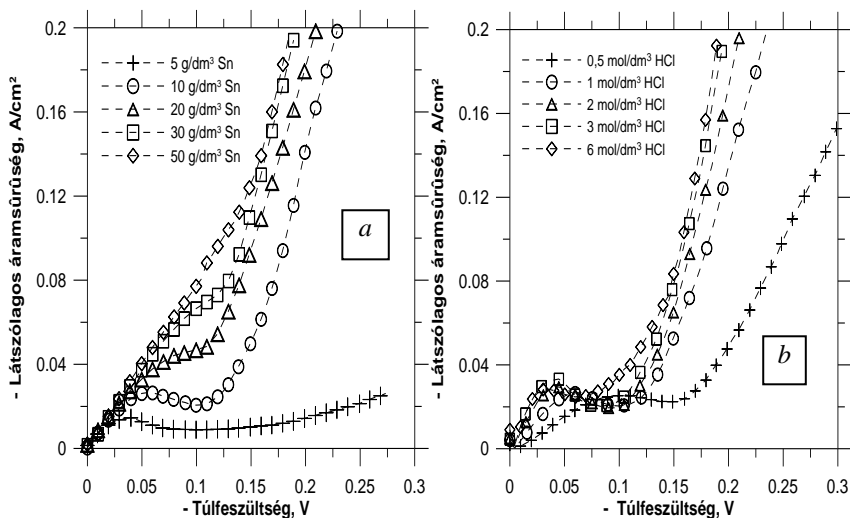
Így fontos megbizonyosodni az Sn(IV) oxidációs fokozat koncentrációjáról. A vizsgálatok során nyomon követtem a forró sósavas és a királyvizes oldással készült elektrolit oldatok összetételét. Az eredményeket a 3-1 ábra mutatja.



3-1. ábra A levegővel érintkező oldatban történő változások ónpor adagolása mellett ( $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Sn}$  kiinduló oldat +  $1 \text{ g Sn}$ ) - a) forró sósavas oldás, - b) királyvizes oldás.

A katódos leválás és az oldatstabilitás szempontjából káros Sn(IV)-es forma a királyvizes technikával készített oldatokban hosszú távon erősen dúsul. Ami precipitációval járó instabilitáshoz vezet. A forró savas oldási módszer viszont alapvetően Sn(II) tartalmú elektrolitoldatokat eredményez.

**Az elektródfolyamatok kinetikájának kísérleti vizsgálata** képezte a kutatás második fázisát. A potenciosztát 0,05 és 0,25 V-os lépésenként emelte 3 és 5 másodperces beállási idővel a mérőcellára kapcsolt feszültséget. Meghatároztam a katódos és anódos polarizációs görbéket különböző összetételű sósavas ón-klorid oldatokban, nyugvó és kevert állapotban. A kísérletek során kapott alapvető eredmények szerint a  $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Sn}$ ,  $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  tartalmú, nyugvó elektrolitoldatok a megfelelőek az ón katódos leválasztására (3-2. ábra). Ennél az összetételnél a hidrogénleválás mértéke minimális és az ón leválasztás kis polarizációs ellenállás mellett történhet.



3-2. ábra Katódos polarizációs görbék különböző a) ón ( $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ) és b) sósav- ( $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Sn}$ ) koncentrációk mellett, (pontenként 5 sec beállási idő).

A keverés alkalmazása, noha az anód körül felszaporodó ónionok eloszlatásával szélesíti a passzíválódás-mentes túlfeszűtség-tartományt, valamint csökkenti a katódos folyamatok lokális ónkoncentráció-változásból eredő – az ón polarizációs görbéjét torzító – zavarait, az elérhető katódos áram szempontjából nem előnyös. A leválás jellemzőinek meghatározásában fontos tényezőként szereplő cseréáraműrűség a sósavas oldatokban kisebb értéket mutatott, mint

a megfelelő kénsavakban. A kísérletek alapján az ón leválasztására a hidrogénfejlődés elkerülésével a 3-1 táblázatban szereplő katódos túlfeszültség tartományok állnak rendelkezésre. Az anód passzíválódása a használható katódos áramsűrűségeknek megfelelő potenciálokon nem lép fel.

3-1. táblázat Az ón egyensúlyi elektródpotenciálja és az intenzív hidrogénfejlődés kezdetének túlfeszültsége a sósav koncentráció függvényében

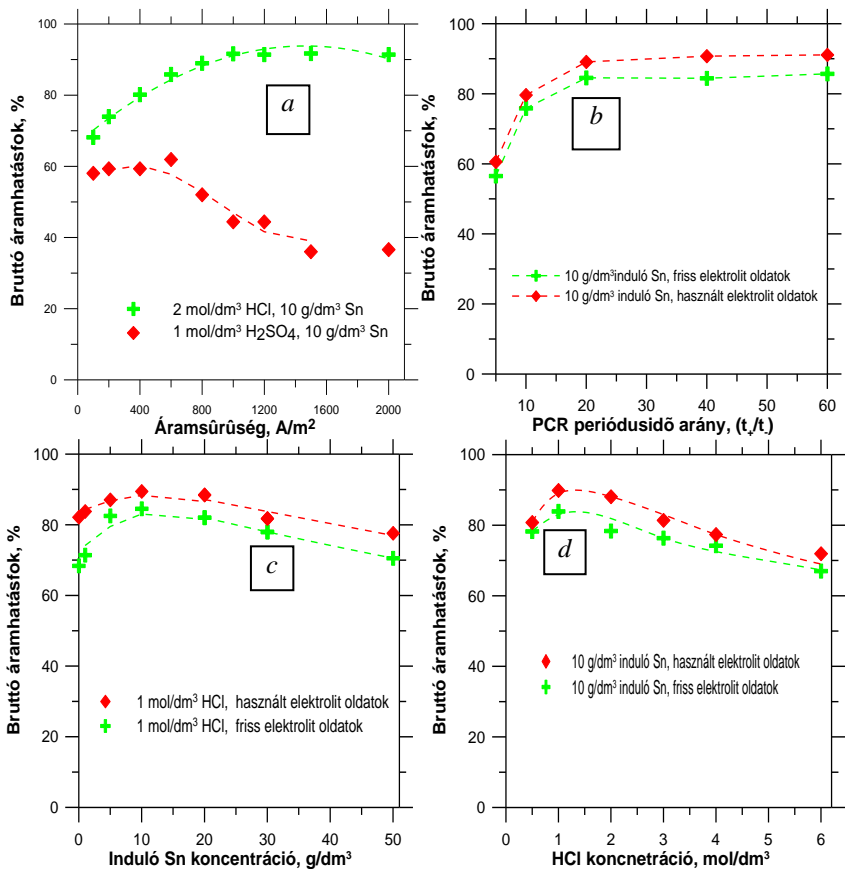
$c_{\text{HCl}}, \text{ mol/dm}^3$	0,5	1	2	3	6
$E, \text{ V vs. SCE}$	-0,48	-0,52	-0,55	-0,58	-0,63
Túlfeszültség, V	-0,41	-0,33	-0,23	-0,17	-0,10

**Elektrolitos raffinálás optimalizálása** hosszabb távú galvanosztatikus kísérleteket igényelt laboratóriumi elektrolizáló cellában. A PCR (Periodic Current Reversal) áramot alkalmazó elektrolitos raffinálás hatékonyságának jellemzésére a nettó áramhatásfokot, mint mérőszámot használtam. Meghatározása a következő képlet szerint történik:

$$H_{\text{br}} = \frac{\Delta m_{\text{Sn}}}{\int_{t_i}^{t_v} \left( \frac{t_+}{t_+ + t_-} I_+ + \frac{t_-}{t_+ + t_-} I_- \right) dt} \frac{M_{\text{Sn}}}{2F}$$

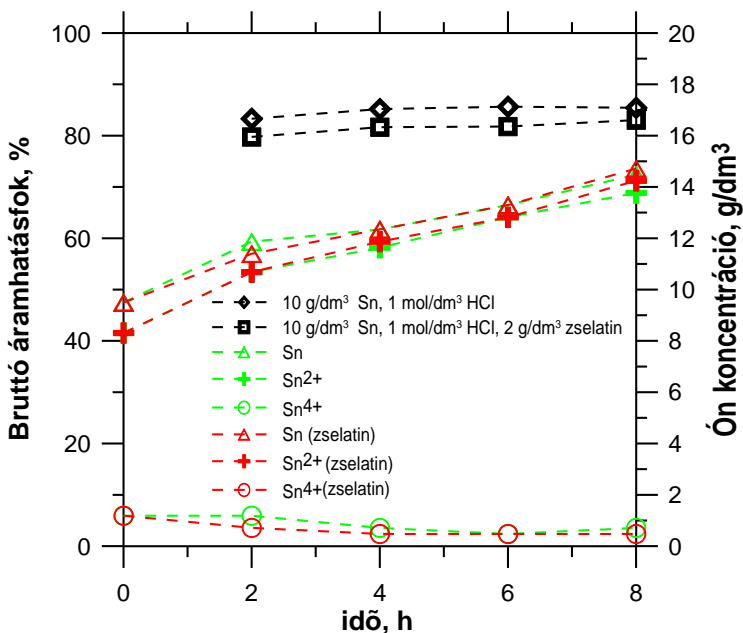
ahol  $\Delta m_{\text{Sn}}$  a katód ( $t_i \sim t_v$ ) intervallumban mért tömegnövekedése,  $I_+$  és  $I_-$  a regisztrált normál, illetve fordított irányú áram erőssége ( $t_+$ , és  $t_-$  periódusidőkkel),  $F$  pedig a Faraday állandó,  $M_{\text{Sn}}$  az ón atomtömege és 2 a jellemző oxidációs szám. A galvanosztatikus kísérletek első fázisában a célul kitűzött sósavas rendszerben elért hatásfokokat hasonlítottam össze a kénsavas oldatokban hasonló körülmények mellett kapható értékekkel az áramsűrűség, függvényében (3-3.a). A tisztasági fok javítására és a leválás finomítására a PCR periodikusan irányváltó áram technológiáját alkalmaztam. Megállapítottam a kedvező PCR periódusidő arányt (3-3.b). Az áramhatásfok alakulását az oldott ón és a sósavtartalom függvényében pedig a 3-3.c és d ábra szemlélteti.





3-3. ábra A bruttó áramhatásfok a) az áramsűrűség, b) a PCR periódusidő arány, c) az induló Sn és d) HCl koncentráció függvényében.

A kísérletek alapján az elektrolízis optimálisnak elfogadható paraméterei: 1000 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség, 4 s:0,2 s PCR periódusidő arány, 10 g/dm<sup>3</sup> Sn tartalom és 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl koncentráció. Ezekkel a beállításokkal hosszú távú összehasonlító kísérleteket végeztem zselatin inhibitorot tartalmazó oldatokkal. A kísérletek során a cellában lévő oldott Sn, Sn(II), Sn(IV) mennyiségének a nyomon követésére jodometriás módszert alkalmaztam. Az eredményeket a 3-4. ábra szemlélteti.



3-4. ábra A bruttó áramhatásfok és az oldatban oldódott ón mennyiségnek a változása hosszú távú elektrolízis során adalékmentes és 2 g/dm<sup>3</sup> zselatinnal adalékolt elektrolitoldatokban (10 g/dm<sup>3</sup> Sn, 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 4 s:0,2 s PCR áram, 1000 A/m<sup>2</sup>).

Megállapítható, hogy a hosszú távú elektrolitós raffinálás során az adalékmentes elektrolitoldatban mért átlagos áramhatásfok 5-7 %-kal magasabb a zselatinnal adalékolt oldatok esetében mért értékeknél. A kifejlesztett ónraffináló módszerrel az olvasztás után 99,96 % Sn tisztaság érhető el. A végelemzés eredményeit a 3-2. táblázat adja meg.

3-2. táblázat A katódfelem olvasztás után kapott jellemző összetétele (10 g/dm<sup>3</sup> Sn, 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 4 s:0,2 s áram, 1000 A/m<sup>2</sup>)

Anyag	Szennyező koncentráció, %										
	Ag	As	Bi	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Al	Zn	Cr.
Anód	0,0805	0,0010	0,0414	1,9605	0,0050	0,0004	0,0187	0,0367	2,1442	0,0010	0,0025
Katód	0,0017	0,0005	0,0001	0,0096	0,0241	k.h.a.	0,0008	0,0026	0,0013	0,0005	0,0004

## 4. Új tudományos eredmények

Az értekezésemben elért új tudományos eredményeket (téziseket) a következőkben fogalmazom meg:

1. Az elektrolitoldat ónpor vagy saját katódtermék  $6 \text{ mol/dm}^3$  HCl-ban Pt katalizátorral történő oldással, forralás mellett előállítható. Ez a módszer biztonságosabb és pontosabb, mint a királyvizes oldáson alapuló technológia. Így a művelet ugyan lassabb, de kikerülhető a Sn(II)/Sn(IV) állapotok nehezen irányítható arányából származó rossz reprodukálhatóság és precipitációs hajlam. A forró sósavas oldással előállított elektrolitoldatok - a keletkező Sn(II) állapot kimutatott dominanciája révén - stabilak és hosszú távon alkalmazhatóak az elektrolízis folyamán.
2. A különböző összetételű oldatokkal végzett polarizációs vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy az ón anódos oldódása és katódos leválása  $10 \text{ g/dm}^3$  ónt és  $1 \text{ mol/dm}^3$  sósavat tartalmazó oldatokban kedvező feltételekkel végrehajtható. Kisebb ónkoncentráció és nagyobb sósavkoncentráció mellett a hidrogénleválás fellépése ronthatja a katód működését, ellenkező esetben nő a precipitáció veszélye. A fenti ón- és sósavkoncentrációt tovább növelve a megfelelő polarizációs görbék meredeksége nem nő, a polarizációs ellenállás nem csökken jelentős mértékben.
3. Az elektrolitoldat keverése a gyakorlatban is megvalósítható tartományban jelentősen nem segíti az ón anódos oldódását és katódos leválását. Katódos határáram és anódos passzíválódás a gyakorlati áramsűrűségek mellett nyugvó elektrolittal sem jelentkezik. A keverés elektródfolyamatokat segítő hatása csupán a polarizációs jellemzőkben észlelhető. Az anód körül felszaporodó ónionok eloszlásával szélesíti a passzíválódás-mentes túlfeszültség-tartományt, valamint a csökkenti a katódos folyamatok lokális ónkoncentráció-változásból eredő – az ón polarizációs görbéjét torzító - zavarait. Az elektrolit mozgás negatív hatása, azonban a katódkorrózió erősödésén keresztül a gyakorlatban is érzékelhető.
4. Megállapítottam, hogy az ón egyensúlyi elektródpotenciálja és a hidrogénleválás kezdeti potenciálja közötti gyakorlati tartomány erősen szűkül a sósavkoncentráció növelésével. A sósavas oldatból történő ón leválasztásra gyakorlatilag hidrogénmentesen használható túlfe-

szültség-tartomány a  $10 \text{ g/dm}^3$ -es óntartalmú oldatokban  $1 \text{ mol/dm}^3$  HCl esetén  $\sim 330 \text{ mV}$ , ami  $3 \text{ mol/dm}^3$ -re növelt HCl koncentráció esetén  $170 \text{ mV}$  szélességűre csökken az ón egyensúlyi potenciáljához viszonyítva.

5. Bizonyítottam, hogy a kémiailag azonos fémion és savtartalom esetén ( $0,16 \text{ mol/dm}^3$  fémion,  $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}^+$ ) sósavas, illetve kénsavas oldatokból történő ón illetve rézleválasztás során az ón sósavas oldatában mért csereáramsűrűség a legkisebb. Ez az összehasonlított rendszerekben a legtömörebb kristályos leválás lehetőségét jelzi. Az elektródkinetikai alapon tett összehasonlítást a hosszabb távú kísérletekkel és nagyobb elektródfelületekkel tapasztalt elektrokristályosodási jellemzők is igazolták.
6. Kísérletekkel bizonyítottam, az ónleválasztás áramhatásfoka átlagosan  $\sim 20 \%$ -kal nagyobb a forró savas oldással készült sósavas elektrolitoldatokkal, mint a királyvizes oldási technológiával készült kémiailag azonos mennyiségű kénsavat tartalmazó elektrolitoldatok alkalmazása esetén. Igazoltam, hogy a hőmérséklet növelése általában nincs jelentős hatással az ónraffinálás áramhatásfokára, és a szokásos szerves inhibitor adalékok (enyv és a  $\beta$ -naftol) alkalmazása a sósavas elektrolitoldatokban nem eredményez áramhatásfok és leválási struktúra javulást.
7. Megállapítottam, hogy a PCR (periodikusan megfordított áram) technológia a  $4,2 - 33,6 \text{ s}$  ciklusidők, illetve az  $5 - 60$  periódusidő arányok tartományában  $\sim 5-7 \%$ -kal nagyobb áramhatásfokokat eredményez, mint az IDC (szagatott egyenáram) technológiával elérhető áramhatásfok értékek. A periódusidő arány növelése esetén az IDC technológiánál a káros Sn(IV)-es forma mennyisége a raffinálás végére  $30\%$ -kal növekszik, míg PCR áram esetén  $10 \%$ -kal csökken. Mindez az IDC esetben jelentős hidrogénfejlődést feltételez. A leválási struktúra szempontjából is előnyösebb a PCR áram alkalmazása, ami rövidebb fő dendritágakat és sűrűbb szerkezetet eredményez, mint az azonos idő paraméterekkel szagatott egyenáram.
8. Az ónraffinálás áramhatásfok valamint leválási struktúra szempontjából optimális technológiai paramétereinek tekinthető a  $10 \text{ g/dm}^3$  Sn és  $1 \text{ mol/dm}^3$  HCl koncentráció, az  $1000 \text{ A/m}^2$  látszólagos áramsűrűség, valamint a  $4 \text{ s} : 0,2 \text{ s}$  ( $t_+/t_-$ ) PCR időarány, keringtetés alkalmazása nélkül szobahőmérsékleten. Továbbá, megállapítottam, hogy hosszú távú elektrolitos raffinálás során az adalékmentes elektrolitoldatban

mért átlagos áramhatásfok ~6 %-kal nagyobb a zselatinnal adalékolt oldatok esetében mért értékeknél.

9. Igazoltam, hogy az ólommentes, és változó ezüst, illetve réztartalmú ipari forrasztási ónhulladék fentebb meghatározott módon végzett elektrolitos raffinálásával a katódkristályokban elérhető a 99,99%, az olvasztott termékben pedig a 99,96 % tisztasági fok. Az ezüst és a réz szinte tökéletesen meggyűjthető az anód felületéhez lazán tapadó iszapban.
10. Megállapítottam, hogy sósavas oldatokból az ón általánosan a FI (Field oriented Isolation) típusú, azaz hosszú lándzsás, dendrites kristályok alakjában választható le függetlenül az ónkoncentrációtól, az áramsűrűségtől, az oldat inhibitor tartalmától valamint az alkalmazott áramalaktól. A levált fémréteg sűrűsége azonban az alkalmazott PCR ciklusidők csökkentésével, az óntartalom növelésével és az áramsűrűség mérséklésével növelhető. Így rendszeres felügyelet mellett, a gyakorlat számára megfelelően összefüggő és tiszta katódfém állítható elő, ami inert körülmények mellett, illetve intenzív hőközléssel jól beolvasztható.

## 5. Az értekezés tudományos eredményeinek jelentősége és hasznosításuk lehetőségei

A laboratóriumi körülmények között kifejlesztett és optimalizált eljárás segítségével a magyarországi elektronikai üzemekben a forrasztás és egyéb ipari műveletek során keletkező (500-600 t) ónhulladékok nagy hatékonysággal feldolgozhatók és tisztíthatók. Eddig ezeket a másodnyersanyagokat külföldön dolgozták fel, azonban a sósavas oldatok alkalmazásán alapuló újszerű, kis beruházási költséggel - akár a keletkezési helyen is - megvalósítható elektrolitos raffinálási módszer segítségével a környezeti terhelést jelentő, nagy óntartalmú másodnyersanyagokból értékes tiszta ón nyerhető. A raffinálást követő olvasztás után elérhető tisztasági fok megközelítőleg  $\sim 99,96\%$ , a főbb szennyezők mint például réz, ezüst és bizmut mennyisége minimális (ezred %) értékre csökkenthető. Az eljárás alkalmazhatóságát azonban gazdasági mutatók fogják eldönteni. A laboratóriumi méréseken alapuló gazdasági számítások csak közelítő értékek és nem vesznek figyelembe olyan fontos tényezőket, mint beruházási és amortizációs valamint élőmunka igény. A laboratóriumi vizsgálatok egy tonna tiszta ón előállítására hozzávetőlegesen 1 300 000 Ft működési költségeket mutatnak, amely elsősorban a nyersanyagköltségeket, a melléktermék kezelési költségeit, az energiaigényt és a szállítást foglalja magába. Jelenleg a tiszta (99,92 %) ón világpiaci ára a Londoni fémtőzsdén 25 000 USD/t, amit ha a mai átlagárfolyammal forintra átszámolunk, akkor 4 750 000 Ft-ot kapunk. A minimálisnak tekinthető élőmunka és eszközpark befektetés miatt több magyar és külföldi vállalat, beruházó érdeklődését is felkeltette a technológia, aminek az egyik legnagyobb előnye az alacsony ( $\sim 430$  kWh/ t) energiafelhasználás. A kifejlesztett technológiára a szabadalmi igény bejelentése megtörtént, továbbá elkezdődött Magyarországon az eljárás félüzemi szintű megvalósítása.

## 6. Summary

Soldering scrap contains a high percentage of metallic tin, therefore it is an exceptionally valuable secondary raw material. It is usually collected and transported to tin smelters for recovering the metal whose current price is  $\sim 25$  USD/kg at the market. It would be advantageous for the producers if the soldering scrap could be recycled or refined locally. Molten tin is aggressive for the copper contacts, thus the copper concentration is steadily increasing during the operation of the wave soldering bath. Therefore, recycling primarily requires the elimination of the dissolved copper, although other impurity elements, as silver, bismuth, antimony and iron. The refining of tin is possible by

pyro- and hydro/electrometallurgical methods. The former method cannot offer high overall efficiency, unless multiple operational steps are combined. Electrolytic refining can achieve efficient purification in a single step, also in case of low grade raw materials. Alkaline baths are not favorable because the tetravalent state implies twice as much electric charge as the divalent and high temperatures ( $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) are required. Application of sulfuric acid solutions has been developed for a long time. Large amounts of organic components and some additives have been found to assure acceptable current efficiencies and cathodic deposition. This approach implies significant costs, unfavorable for smaller scale implementations. In view of the shortcomings of the known tin electrorefining technologies, it is worth examining the application of pure HCl-SnCl<sub>2</sub> solutions, especially if pure tin is aimed at. Addition of organic agents may be omitted, as the Sn(II) ions form very stable chloro-complex species, which may result in a suitable inhibition, controlling the too fast electric charge transfer step and avoiding the rough crystals. The solubility of tin in chloride media is very high and productivity is greatly increased by the applicability of higher current densities. Nevertheless, the cathodic deposit is rough and dendritic and the solution can lose its stability through the intensive formation of Sn(IV) ions, which results in precipitation. Therefore, stability investigations were carried out in the first series of the experiments. In order to stabilize the conditions of electrolysis, care must be taken of the increasing tin concentration and the possible generation of the harmful Sn(IV) species – demonstrated by thermodynamic simulation and analyzed by iodometry - should be counteracted. The electrolyte solution made by dissolving tin metal in hot boiling 6 mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid have proven more beneficial and stable compared to the solution made by the application of aqua regia. Polarization experiments have shown that 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl and 10 g/dm<sup>3</sup> Sn electrolyte solutions under stationary conditions may be applied to advantage. In order to improve the conditions of cathodic and anodic reactions, a proper control of the overpotentials may be also implemented. Long-term experiments in laboratory electrolysis cells have shown that the 25 – 30 °C temperature range can be considered optimum. High current efficiencies could be reached with apparent current densities of approximately 1000 A/m<sup>2</sup>. Experiments comparing different solutions have proved that organic additives may not improve the main characteristics of the process and hydrochloric solutions have been found superior to sulfuric ones in all respects. Applying the PCR technology with the optimized forward to reverse period time ratios of 20, in the favorable range of electrolyte composition and current density may result in an acceptable morphology of the deposit. The periodic current reversal technology can achieve about 5-7% higher current efficiencies as the interrupted direct current (IDC). The produced tin metal is close to 99.99% purity. Costs may be far lower than the value of the recovered pure tin product.

## 7. Az értekezés témakörében megjelent publikációk

Cikkek folyóiratokban:

1. Rimaszéki, G. , Kékesi, T.: *Az ón elektrometallurgiai tisztítása egyszerű kénsavas és sósavas közegekben.*, Anyagok világa internetes folyóirat, IX. évfolyam 1. szám 2011. március
2. Rimaszéki G. , Kulcsár T. , Kékesi. T: *Forrasztási ónhulladék tisztítása elektrolitos raffinálással.* BKL-Kohászat, 144. évfolyam 2011/3. 29-33.
3. Rimaszéki G. , Kulcsár T. , Kékesi. T: *Elektrolitos ónraffinálás sósavas oldatokban.* BKL-Kohászat, 144. évfolyam 2011/5. 18-22.
4. Rimaszeki G., Kulcsar T., Kekesi T.: *Investigation and optimization of tin electrorefining in hydrochloric acid solutions.* Journal of Applied Electrochemistry (J. Appl. Electrochem (2012) 42:573-584)
5. Rimaszeki G., Kulcsar T., Kekesi T.: *Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrorefining.* Hydrometallurgy (Hydrometallurgy 125-126 (2012) 55-63)

Konferencia cikkek:

6. Rimaszéki, G., Majtényi, J., Kékesi, T.: *The Electrorefining of Tin in HCl Solutions.* MicroCad International Scientific Conference, Miskolc, 2009. március 18. 17-26.
7. Rimaszéki, G., Kékesi, T.: *A sósavas elektrolit-oldatok alkotóinak hatása az ónraffinálás áramhatásfokára.* OTDK konferencia, Miskolc 2009. április. 154-174.
8. Rimaszéki, G., Majtényi, J., Kékesi, T.: *The efficiency and morphological characteristic of the electrorefining of tin in simple sulfuric and hydrochloric acid solutions.* MicroCad International Scientific Conference, Miskolc, 2010. március 18. 19-28.
9. Rimaszéki, G., Kékesi, T. : *Az ón tisztítására alkalmazható módszerek, különös tekintettel az elektrolitos ónraffinálás lehetőségére egyszerű savas oldatok használatával.* XII. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia, Sopron, 2010. április 5-6. 114.



10. Rimaszéki, G., Majtényi, J., Kékesi, T.: *The efficiency and morphological characteristic of the electrorefining of tin in simple sulfuric and hydrochloric acid solutions.* Bányászati Kohászati és Földtani Konferencia, Nagyenyed, 2010.április 8-11. 86-91.
11. Rimaszeki, G., Kekesi, T.: *The Examination of Hydrochloric Acid – Tin Chloride Electrolyte Applied for Tin Electrorefining.* Proc. ISDM, Aachen, 17 September, 2010., 161-166.
12. Rimaszéki, G., Kékesi, T.: *Sósavas oldatokban történő elektrolitikus ónraffinálás elektród-folyamatainak jellemzése potenciodynamikus vizsgálatok alapján,* Doktoranduszok Fóruma, Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, 2010.november 8. 57-62.
13. Rimaszeki, G., Kekesi, T.: *The investigation of the stability of hydrochloric acid electrolyte solutions applied for tin electrorefining.* ISDM, Leoben, 18 März, 2011., 161-166.
14. Rimaszéki, G. , Kékesi, T.: *Investigation of the electrode processes during the electrolytic tin refining in hydrochloric acid solutions applying the potentiodynamic method.* MicroCad International Scientific Conference, Miskolc, 2011. március 31. 37-46.
15. Rimaszeki, G. , Kulcsar, T. , Kekesi, T.: *The characteristics of electrolytic refining of tin soldering scrap in hydrochloric acid solutions,* 50<sup>th</sup> Conference of Metallurgists, Montreal, Canada 2011.09.28-2011.10.04. 137-145.
16. Rimaszéki, G. , Kulcsar, T. , Mate, Cs. , Kekesi, T.: *Recovery of high purity tin from soldering scrap by periodical current electrorefining in HCL solutions.* MicroCad International Scientific Conference, Miskolc, 2012. március 29. (CD-kiadvány)