

# Очистка и переработка отходов

УДК 621.56

**Курилець О.Г.**, канд. техн. наук, **Знак З.О.**, докт. техн. наук, проф.,  
**Савчук Л.В.**, канд. техн. наук

*Національний університет «Львівська політехніка», Львів  
вул. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: kuryletsh@yahoo.com*

## Вилуговування олова з відходів білої жерсті у барабанному апараті

Досліджено процес безелектролізного зняття олов'яного покриття з відходів білої жерсті за методом реагентного вилуговування з використанням апаратів барабанного типу. Встановлено, що оптимальними умовами для вилуговування у такому апараті є температура 70 °С, концентрація розчину NaOH – 2,5 моль/л; завантаженість апарату відходами жерсті на 1/4 його об'єму; глибина занурення барабану в розчин на 1/3 його радіусу; швидкість обертання барабану – 2 об/хв. Перед завантаженням у барабан відходи жерсті необхідно подрібнювати та деформувати. Процес повного видалення олов'яного покриття з поверхні лудженої жерсті за таких умов відбувається за 30–35 хв. *Бібл. 10, рис.2, табл. 2.*

**Ключові слова:** утилізація відходів білої жерсті, луджена жерсть, вторинне олово.

Харчова промисловість України щорічно використовує для своїх потреб величезну кількість білої жерсті. Переважно її застосовують як консервну тару, кришки для консервування та для інших потреб. Використання саме цього матеріалу обумовлено необхідністю захисту харчових продуктів для їх довготривалого зберігання від потрапляння до них іонів заліза, внаслідок чого якість продукту погіршується або він цілком стає непридатним до споживання. Тонкий шар олова на поверхні жерсті захищає її від корозійних процесів. Така тара повністю відповідає вимогам чинних стандартів [1]. Величезні щорічні об'єми споживання консервованих продуктів обумовлюють накопичення значної кількості відходів використаної тари. Окрім того, при виготовленні круглих кон-

сервних кришок та днищ банок з прямокутних листів кількість відходів виробництва становить 20–30 % від початкового обсягу жерсті. Накопичення твердих відходів у великих об'ємах негативно впливає на екологічний стан довкілля, займає значні площі та спричиняє втрати сировини у вигляді сталі та олова, що й зумовлює необхідність їх утилізації.

**Постановка задачі дослідження.** У минулому столітті регенерація олова з відходів та брухту лудженої жерсті мала економічний характер, оскільки його питомий вміст у них був досить високий [2]. У теперішній час перероблення жерсті має переважно екологічний характер, оскільки з кожним роком розробляються нові, прогресивніші методи лудження сталі, які дозволяють отримувати тонкі якісні покрит-

тя з набагато меншим вмістом олова. Методи зняття олова, які застосовували для регенерації білої жерсті з високим вмістом олова, не дають бажаного результату при їх теперішньому застосуванні. Тому існує потреба у розробці нових рентабельних способів регенерації відходів жерсті з невеликим вмістом у ній олова. Технологія перероблення має включати стадії зняття олов'яного покриття та вилучення олова з розчинів вилуговування.

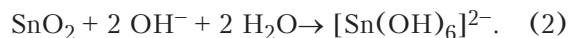
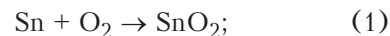
До основних методів зняття олов'яного покриття з поверхні жерсті належать високотемпературні, механічні, реагентні, електрохімічні [3–6].

Низька температура плавлення олова дає змогу проводити регенерацію Sn з використанням високотемпературних методів. Суть таких методів полягає в обробці відходів жерсті речовинами (гострою парою, натрію гідроксидом, мінеральними олівами тощо) з наступним нагріванням до високих температур або зануренням їх у розтопи (олова, свинцю) [3]. Усі високотемпературні методи характеризуються низьким ступенем вилучення олова, високою енергоємністю, а тому вони придатні лише для перероблення сировини з великою товщиною покриття.

Окрім методів оплавлення олова з відходів білої жерсті, для його вилучення застосовують також механічні методи. Олово, отримане після піскоструминної обробки, подають на переплавлення, де його одночасно очищують від шламу флотаційним методом. Механічні методи є простими та не потребують великих енергетичних затрат, проте, як і високотемпературні методи, вони ефективні для зняття олов'яного покриття великої товщини. Оскільки на сучасних виробництвах виготовляють жерсть переважно з малою товщиною шару олова [1], для одержання вторинного олова потрібно переробляти значно більші об'єми відходів, що призводить до зростання витрат на їх утилізацію.

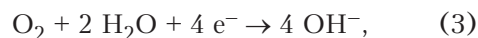
Для досягнення поставленої мети найбільш придатними є реагентні методи. Як реагент найчастіше використовують сухий хлор, кислоти та лужні розчини [3]. Найбільшої уваги заслуговують останні, оскільки залізо у лужних розчинах не розчиняється, відтак є можливість селективного вилучення олова з поверхні жерсті. Лужне розчинення можна здійснювати хімічним способом у присутності окисника або електрохімічним – за допомогою постійного електричного струму. Однак при застосуванні окисників можливе вторинне забруднення розчинів вилуговування окисниками (натрію нітратом, метанітробензойною кислотою тощо), а у разі

електрохімічного розчинення можлива значна перевитрата електроенергії через високий електрохімічний еквівалент Sn при переході його в станат-іони. Усунути ці недоліки можна, використовуючи новий метод безелектролізного зняття тонких олов'яних покриттів з поверхні жерсті в розчинах натрію гідроксиду, запропонований у роботах [8, 9]. Суть цього методу полягає в окисненні олова повітрям у тонких плівках рідини на поверхні жерсті. Ці плівки формуються внаслідок короткотривалого занурення жерсті у розчин вилуговування. Попередніми дослідженнями показано [8], що цього можна досягти веденням процесу циклічно: у середовищі повітря (реакція (1)) – у розчині NaOH (реакція (2)) – у середовищі повітря (реакція (1)) і так далі:

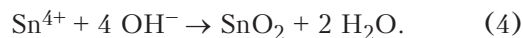


У тонкій плівці розчину лугу в атмосфері повітря відбувається ефективна абсорбція кисню та його дифузія до поверхні зразка, що сприяє швидкому проходженню реакції (1). При цьому на поверхні поступово формується щільна оксидна плівка SnO<sub>2</sub>, що призводить до сповільнення процесу. Під час занурення зразка у розчин відбувається хімічне розчинення оксиду за реакцією (2), внаслідок чого поверхня, вкрита оксидом олова, оновлюється, та при подальшому контакті з повітрям знову відбувається реакція (1).

На основі виконаних попередніх експериментів було встановлено, що розчинення олов'яного покриття на білій жерсті у режимі періодичного контакту з повітрям та розчином лугу відбувається за електрохімічним механізмом [9]. Мікрокатодом на сформованих мікрогальванопарах Sn/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(Fe) є поверхня заліза, вкрита оксидом, мікроанодом є плівка олова. При цьому на мікрокатоді відбувається деполіаризація кисню:



на мікроаноді відбувається іонізація олова з подальшим його розчиненням й утворенням гідроксокомплексів олова:



Лімітуючою стадією процесу зняття олов'яного покриття є дифузія кисню до поверхні мікрокатада. Тому оптимальним є здійснення

процесу в режимі періодичного змочування зразків. Було встановлено, що тривалість зняття олов'яного покриття залежить від лінійних розмірів зразка, що зумовлено обмеженою відстанню дії мікрогальванопари між зрізом зразка та покриттям. Оптимальними умовами для перероблення відходів білої жерсті є концентрація натрію гідроксиду 2,5 моль/л, температура 70 °С, режим періодичного змочування зразків, який забезпечує певне співвідношення часу перебування зразків лудженої жерсті у рідкій ( $\tau_p$ ) та газовій ( $\tau_{пов}$ ) фазах, що становить  $\tau_p/\tau_{пов} = 1/59$  (с/с), а також їх попереднє подрібнення та деформування.

Для впровадження нового методу знелудження жерсті у промислових масштабах на підставі аналізу роботи різних видів обладнання, яке дає змогу здійснювати процеси у трифазній гетерогенній системі «тверде тіло — рідина — газ», дійшли висновку, що оптимальним є апарат барабанного типу. Такий апарат повністю відповідає фізико-хімічним засадам процесу, забезпечує підтримання та регулювання основних режимів та параметрів ведення технологічного процесу.

**Методики проведення експерименту.** На основі результатів виконаних попередніх досліджень для зняття олова з поверхні лудженої жерсті була змонтована установка, схема якої наведена на рис.1.

Основним її апаратом є горизонтальний обертовий барабан (діаметр — 170 мм, ширина — 120 мм) з перфорованою циліндричною обичайкою 1. Барабан споряджений люком 2 для завантаження та вивантаження досліджуваної сировини. Він виготовлений з нержавіючої сталі Х18Н9Т, яка є хімічно стійкою до лужного середовища та приймає участь в електрохімічному розчиненні олова з поверхні жерсті внаслідок утворення гальванічної пари під час контакту поверхні лудженої жерсті — олова з його корпусом.

У торцеві стінки барабана вмонтовано напіввали 3 та 6, які консольно опираються на ванну барабана 7. Для зменшення втрат теплоти під час перебігу вилугування над барабаном встановлений термоізоляційний кожух 8 із фольгованого поліпіностиролу. Саму ванну барабана 7 разом із змонтованим барабаном 1 було встановлено у ванну термостата 9. Термостат дає змогу задавати, контролювати (термометром 12) та підтримувати у процесі досліджень необхідну робочу температуру. Обертання барабана забезпечували за допомогою електричного двигуна 5 з регульованим числом обертів.

Для здійснення процесу вилугування за участю кисню в барабан 1 компресором 11 че-

рез сопло 10 та порожнистий напіввал 6 подавали повітря.

Дослідження здійснювали на зразках з відходів штампування білої жерсті, які утворюються при виготовленні кришок та тари для консервної промисловості. Товщина досліджуваної жерсті становила 0,2 мм із вмістом олова 0,7 % (мас.). Перед завантаженням у барабан жерсть нарізали смугами шириною 7–10 мм, потім їх деформували, знежирювали, промивали та висушували. Вилугування здійснювали у розчині NaOH (2,5 моль/л) за температури 70 °С. Окрім попередньо встановлених технологічних параметрів [9], необхідно було встановити оптимальні технологічні параметри здійснення процесу (завантаженість барабану бруттом, глибина занурення барабану в розчин вилугування) для ефективної реалізації запропонованої технології у промислових умовах.

Процес досліджували за швидкості обертання барабану 2 об/хв. Саме за такої швидкості обертання у барабанній установці забезпечується доступ кисню у необхідній кількості до поверхні досліджуваного зразка та реалізується циклічне ведення процесу за вказаною схемою.

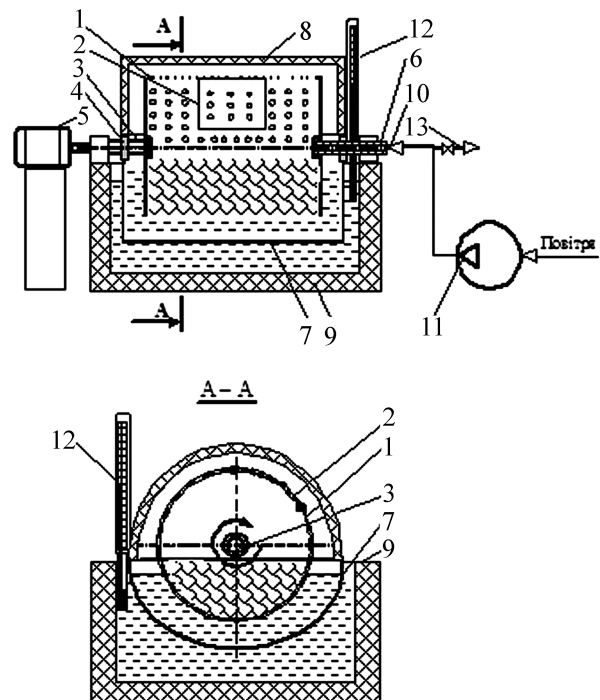


Рис.1 Схема установки для вилугування з реактором барабанного типу: 1 — перфорований барабан; 2 — люк; 3, 6 — напіввал; 4 — ущільнення; 5 — електродвигун; 7 — ванна барабана; 8 — термоізоляційний кожух; 9 — ванна термостата; 10 — сопло; 11 — компресор; 12 — контрольний термометр; 13 — байпас.

### Аналіз результатів експерименту.

Для будь-якого процесу важливо забезпечити максимальну інтенсивність роботи апарату, тобто завантажити апарат максимально допустимою кількістю сировини. Однак за повного (100 %) заповнення барабану зразками жерсті не можливо забезпечити циклічність процесу знелудження у всьому об'ємі барабану. Тому для встановлення оптимальної повноти завантаження барабану бруктом виконували дослідження з заповнення, що дорівнює 1/4, 1/2, 3/4 від об'єму барабану (що відповідало 50, 100, 150 г брукту), та з занурення його у розчин натрію гідроксиду на 1/3 від радіусу барабана. Завантажувати кількість брукту меншу, ніж 1/4 об'єму барабану, як встановлено виконаними розрахунками, економічно не доцільно. Процес зняття олова з поверхні жерсті контролювали періодично, аналізуючи склад поглинального розчину на загальний вміст іонів Sn титрометричним способом, а також візуально, оглядаючи поверхню зразків [10].

Як видно з табл.1, за 75 %-го завантаження тривалість зняття олов'яного покриття значно вища, ніж за половинного та четвертинного завантаження. У результаті досліджень встановлено, що розчинення олова спочатку відбувається на зразках, що контактують з поверхнею барабану, та поступово фронт розчинення просувається до середини. Це можна пояснити недостатньою змочуваністю відходів, що знаходяться всередині об'єму, а також тим, що поверхня барабану приймає активну участь у електрохімічному розчиненні олова з поверхні жерсті як мікрокатоду.

Для обґрунтування вибору ступеня заповнення барабану лудженою жерстю для кожного з дослідів визначили такий технологічний показник, як інтенсивність роботи апарату:

$$I = m / (V \tau),$$

де  $m$  — маса розчиненого олова, кг;  $V$  — об'єм барабану, м<sup>3</sup>;  $\tau$  — тривалість повного знелудження жерсті, год.

Встановлено, що за повноти завантаження барабану 50 % інтенсивність роботи апарату є найвищою та дорівнює 0,412 кг/(м<sup>3</sup>-год). За повноти завантаження 75 та 25 % інтенсивність роботи є меншою й відповідно дорівнює 0,397 та 0,298 кг/(м<sup>3</sup>-год). У першому з цих двох випадків інколи спостерігалось неповне розчинення олова внаслідок злипання окремих шматків жерсті, а у другому концентрація іонів Sn є низькою, недостатньою для подальшого ефективного вилучення металу електрохімічним методом. На підставі виконаних розрахунків

**Таблиця 1. Залежність показників процесу зняття олов'яного покриття від повноти завантаження барабану**

Показник	Дослід		
	1	2	3
Повнота завантаження барабану, %	75	50	25
Маса завантаженого брукту, г	150	100	50
Час повного знелудження, хв.	55	35	25
Концентрація іонів Sn у розчині, г/л	1,31	0,87	0,44
Інтенсивність роботи апарату, кг/(м <sup>3</sup> -год)	0,397	0,412	0,298

обґрунтовано, що оптимальним є завантаження барабану на 50 % від його об'єму.

Іншим важливим технологічним параметром є встановлення оптимальної глибини занурення барабану у розчин вилугування. Ця важлива характеристика дасть змогу забезпечити необхідний оптимальний час перебування брукту у розчині вилугування та у повітрі. Дослідження, виконані у стаціонарних умовах, показали, що лімітуючою стадією знелудження зразків є дифузія кисню у тонкій плівці розчину до поверхні зразка. Для встановлення оптимальної глибини занурення барабану в розчин натрію гідроксиду досліджували занурення на 1/4, 1/3, 1/2 його радіусу (відповідно об'єм розчину вилугування дорівнював 0,5; 0,75; 1 л) при половинному завантаженні його бруктом та за постійної частоти обертання 2 об/хв.

Як видно з табл.2, при зануренні барабану в розчин на 1/4 його радіусу процес розчинення олова довготривалий. Поверхня досліджуваного брукту недостатньо та нерівномірно змочена, внаслідок чого утворення SnO<sub>2</sub> та його розчинення повільне, тому час повного зняття олова становить 60 хв., а інтенсивність роботи апарату є низькою — лише 0,272 кг/(м<sup>3</sup>-год). Інтенсивність вилугування відходів білої жерсті у 0,75 та 1 л відповідно дорівнює 0,412 та 0,514 кг/(м<sup>3</sup>-год) за тривалості процесу 30 та 35 хв. Однак, з урахуванням того, що за ви-

**Таблиця 2. Залежність показників процесу зняття олов'яного покриття від глибини занурення барабану в розчин**

Показник	Дослід		
	1	2	3
Глибина занурення барабану у розчин	1/4 R	1/3 R	1/2 R
Об'єм розчину вилугування, мл	500	750	1000
Час повного знелудження, хв.	60	35	30
Концентрація іонів Sn в розчині, г/л	1,40	0,93	0,70
Інтенсивність роботи апарату, кг/(м <sup>3</sup> -год)	0,272	0,412	0,514

користання меншого об'єму поглинального розчину лугу витрати на початкову заправку ванни будуть меншими, а його насичення іонами Sn буде досягатися швидше, за меншу кількість циклів, оптимальним є занурення барабану у розчин вилуговування на 1/3 його радіусу.

Концентрація олова у розчині вилуговування, з якою його подають на катодне вилучення, має становити 15–20 г/л. Такої концентрації можна досягнути за 20–22 цикли. Після катодного вилучення олова розчин повертають у цикл вилуговування.

Проведені експериментальні дослідження та отримані оптимальні технологічні параметри дали змогу запропонувати технологічну схему утилізації відходів білої жерсті у апараті барабанного типу (рис.2).

Після роздирочної машини подрібнені відходи білої жерсті подають у ванну знежирення 1. Тут за допомогою миючих засобів (ПАР) поверхню жерсті очищують від мастил та інших органічних забруднень. Очищений брухт після промивання гарячою водою від миючих засобів у ванні промивання 2 надходить на перероблення в апарат барабанного типу 3, де з нього знімається олов'яне покриття. Процес знебудження здійснюють у розчині натрію гідроксиду (2,5 моль/л) як розчині вилуговування за температури 70 °С, половинного завантаження барабану бруктом, глибини занурення барабану в розчин 1/3 його радіусу та швидкості обертання барабану 2 об/хв. Тривалість повного зняття олова становить 35 хв. Розчин вилуговування з барабану 3 після насичення його іонами Sn до концентрації 15–20 г/л подають на катодне вилучення олова у електролізер 5.

Після електрохімічного осадження металу на катоді електролізера розчин, збіднений на іони Sn, після коригування його складу у емності 6 повертають на стадію знебудження в апарат 3. Воду, необхідну для коригування розчину, використовують з ванни промивання 4. Знебуджена жерсть з апарату 3 надходить на промивання у ванну 4, після якої може бути скерована на перероблення, наприклад, вторинне переплавлення.

### Висновки

Враховуючи електрохімічний механізм процесу знебудження білої жерсті, необхідність на-

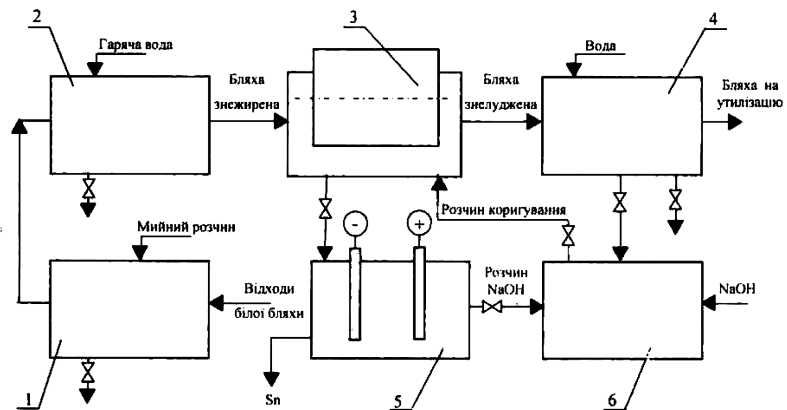


Рис.2. Технологічна схема процесу утилізації білої жерсті у барабанній установці: 1 – ванна знежирення; 2, 4 – ванна промивання; 3 – барабанний апарат знебудження; 5 – електролізер; 6 – ванна коригування.

сичення вилуговуючого розчину оловом до концентрації 15–20 г/л (концентрація, за якої розчин подають на катодне вилучення олова) за невелику кількість циклів, а також умови катодного вилучення олова, на основі проведених досліджень вибрано такі параметри ведення процесу в барабанній установці: температура – 70 °С; концентрація розчину NaOH – 2,5 моль/л; половинне завантаження барабану бруктом; глибина занурення барабану в розчин – 1/3 його радіусу; швидкість обертання барабану – 2 об/хв. Перед завантаженням у барабан відходи жерсті необхідно подрібнювати та деформувати. Тривалість зняття олова з поверхні лудженого бруксту за таких умов 30–35 хв.

Запропоновано нову технологічну схему утилізації білої лудженої жерсті в апаратах барабанного типу, яка дає змогу в процесі перероблення отримувати чисте металеве олово та залізний брухт.

### Список літератури

- ГОСТ 13345-85. Жесть. Технические условия. – Введ. 01.01.85.
- Колодин С.М. Вторичное олово и переработка бедного оловянного сырья. – М. : Металлургия, 1970. – 240 с.
- Виткин А.И., Галкин Д.П., Берлин Б.И. Основы теории и технология производства белой жести. – М. : Металлургия, 1978. – 391 с.
- Vignes J.-L., Andre G., Fousse D. Une vie de fer-blanc : Experiences sur l'elaboration, les proprietes et le recyclage d'un materiau // Bull. Union phys. – 1994. – Vol. 88, № 763. – P. 627–652.
- Sall Peter. Recycling of tin // Chem. and Ind. – 1985. – № 10. – P. 331–336.
- Ситинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов : Справ. изд. / Пер. с англ. под ред. Н.М.Эмануэля. – М. : Металлургия, 1985. – 408 с.

7. Пат. на изобретение 2294401 РФ, МПК<sup>8</sup> С 22 В 25/06. Способ регенерации олова из отходов белой жести / И.Г. Бобрикова, Е.В. Бесфамильная, В.Н. Селиванов, Ф.И. Кукоз. — Оpubл. 27.02.07, Бюл. № 6.
8. Кунтий О.І., Курилець О.Г., Білань О.І., Затирач Р.І. Безелектролізне зняття тонких олов'яних покриттів з відходів білої жерсті у розчинах натрію гідроксиду // Екотехнології і ресурсосбереження. — 2006. — № 2. — С. 49–51.
9. Декл. патент на корис. модель 15145 Укр., МПК<sup>8</sup> С 25 С 1/00. Спосіб перероблення відходів луженої бляхи / О.І. Кунтий, О.Г. Курилець, С.І. Козак, О.І. Білань, Р.І. Затирач. — Оpubл. 15.06.06, Бюл. № 6.
10. Сливаковский В.Б. Аналитическая химия олова. — М.: Наука, 1975. — 252 с.

Надійшла до редакції 11.04.13

**Курилець О.Г.**, канд. техн. наук, **Знак З.О.**, докт. техн. наук, проф.,  
**Савчук Л.В.**, канд. техн. наук

*Национальный университет «Львовская политехника», Львов*  
*ул. Бандери, 12, 79013 Львов, Украина, e-mail: kuryletsh@yahoo.com*

## Выщелачивание олова из отходов белой жести в барабанном аппарате

Изучен процесс безэлектролизного удаления оловянного покрытия с отходов белой жести методом реагентного выщелачивания с использованием установки барабанного типа. Установлено, что оптимальными условиями для выщелачивания в таком аппарате являются температура 70 °С, концентрация раствора NaOH — 2,5 моль/л; загруженность аппарата отходами жести на 1/4 его объема; глубина погружения барабана в раствор на 1/3 его радиуса; скорость вращения барабана — 2 об/мин. Перед загрузкой в барабан отходы жести необходимо измельчать и деформировать. Процесс полного удаления оловянного покрытия с поверхности луженой жести в таких условиях происходит за 30–35 мин. *Библ. 10, рис. 2, табл. 2.*

**Ключові слова:** утилізація відходів білої жести, лужена жість, вторичне олово.

**Kurylec' O.G.**, Candidate of Technical Science,  
**Znak Z.O.**, Doctor of Technical Science, Professor,  
**Savchuk L.V.**, Candidate of Technical Science

*Lviv Polytechnic National University, Lviv*  
*12, Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine, e-mail: kuryletsh@yahoo.com*

## Tin Lixiviation from Tinplate Wastes in Drum-Type Equipment

The process of the electroless removing of tin coat from wastes of tinplate with the use of drum-type equipment by lixiviating method is studied. It is set in addition to temperature (70 °C) and concentration (2,5 M NaOH) the optimum conditions for leaching in this unit are loading density apparatus by waste tinplate is 1/4 volumes, dipping the drum in NaOH solution for 1/3 of its radius; rotational speed — 2 rpm. Before loading into the drum waste tin necessary to crush and deform. The process of complete removal from the surface of the tin coating tinplate in these conditions occurs for 30–35 min. *Bibl. 10, Fig. 2, Table 2.*

**Key words:** utilization of wastes, tin-plated tin, processed tin.

## References

1. GOST 13345-85. Tinplate. Technical requirements. — 01.01.85. (Rus.)
2. Kolodin S.M. Second tin and processing of poor tin raw material. Moscow : Metallurgija, 1970, 240 p. (Rus.)
3. Vitkin A.I., Galkin D.P., Berlin B.I. Bases of theory and technology of production of tinplate. Moscow : Metallurgija, 1978, 391 p. (Rus.)
4. Vignes J.-L., Andre G., Fousse D. Une vie de fer-blanc: Experiences sur l'elaboration, les proprietes et le recyclage d'un materiau. *Bull. Union phys.* 1994, (763), pp. 627–652. (Fr.)
5. Sall Peter. Recycling of tin. *Chem. and Ind.* 1985, (10), pp. 331–336.
6. Siting M. Extraction of metals and inorganic connections from wastes. Moscow : Metallurgija, 1985, 408 p. (Rus.)
7. Pat. 2294401 RU, IPC<sup>8</sup> C 22 B 25/06. Method of regeneration of tin from wastes of tinplate. I.G.Bobrikova, E.V.Besfamil'naja, V.N.Selivanov, F.I.Kukoz. Publ. 27.02.07, Bull. 6. (Rus.)
8. Kuntjy O.I., Kurylec' O.G., Bilan' O.I., Zatyrah R.I. Thin Tin Coatings Removing without Electrolysis from Tin Wastes in Sodium Hydroxide Solutions. *Ekotehnologii i resursoberezhennie [Ecotechnologies and Resource Saving]*, 2006, (2), pp. 49–51. (Ukr.)
9. Dekl Pat. 15145 UA, IPC8 C 25 C 1/00. Method of processing of wastes of the tin-plated tin. O.I.Kuntjy, O.G.Kurylec', S.I.Kozak, O.I.Bilan', R.I.Zatyrah. Publ. 15.06.06, Bull. 6. (Ukr.)
10. Spivakovskij V.B. Analytical chemistry of tin. Moscow : Nauka, 1975, 252 p. (Rus.)

Received April 11, 2013