

# Nuevo flujograma para refinación térmica de estaño

**Lizeth M. Herbas Torres**  
*Ingeniero Metalúrgico*  
*Consultora*

**Ramiro F. Villavicencio Niño de Guzmán**  
*M.B.A., Ingeniero Metalúrgico*  
*Empresa Metalúrgica Vinto*

## Resumen

El nuevo flujograma de refinación térmica del estaño, está creado en base a un concepto de producción más limpia, al reducir la producción de residuos sólidos y subproductos difíciles de tratar; el ahorro en el uso de reactivos, la mejora en la eficiencia de los procesos de refinación y la incorporación del proceso de refinación electrotérmica de plomo y bismuto en presencia de antimonio, que es el proceso central en el nuevo flujograma que permitirá la eliminación del antimonio del circuito del estaño en la forma de un subproducto con valor.

**Palabras clave:** Refinación de estaño, refinación térmica, cristalización diferencial.

## New flowchart for thermal tin refining

### Abstract

The new flowchart of thermal refining of tin is created based on a concept of cleaner production, reducing solid waste and by-products which are difficult to treat, saving in the use of reagents, improving the efficiency of the refining process and incorporating the process of electro refining of lead and bismuth in the presence of antimony, which is the central process in the new flowchart. This will allow the elimination of the antimony from the circuit of tin in the form of a valued by-product.

**Keywords:** Tin refining, thermal refining, differential crystallization.

## Novo fluxograma para refinação térmica de estanho

### Resumo

O novo fluxograma de refinação térmica do estanho está criado com base num conceito de produção mais limpa, reduzindo os resíduos sólidos e os subprodutos difíceis de tratar, tendo poupança na utilização de reagentes, melhorando a eficiência do processo de refinação e incorporando o processo de refinação eletrotérmica de chumbo e bismuto na presença de antimónio, que é o processo central no novo fluxograma, o qual vai permitir a eliminação do antimónio do circuito de estanho na forma de um subproduto com valor.

**Palavras chave:** Refinação de estanho, refinação térmica, cristalização diferencial.

## Primera parte

La primera parte de este nuevo flujograma comprende todos los procesos de refinación térmica del estaño antes de la cristalización diferencial.

### Eliminación de hierro – arsénico

La eliminación de hierro - arsénico se realiza en dos partes importantes: la primera por precipitación intermetálica y la segunda por segregación.

La eliminación de hierro – arsénico por precipitación intermetálica consiste en eliminar dos impurezas del estaño que reaccionan entre sí, en esta etapa también se eliminar algo de cobre pero no de forma muy significativa.

La reacción base es la siguiente:



Esta reacción favorecida a bajas temperaturas, tiene las ventajas de no requerir reactivos adicionales puesto que se lleva a cabo con las mismas impurezas presentes en el metal crudo, además de constituirse en una de las formas más simples de eliminar el arsénico. Se trata de favorecer esta reacción frente a la segregación de hierro.

Una segunda etapa de eliminación hierro - arsénico se efectúa como parte de una limpieza final de arsénico – hierro y el principio es la segregación en ambos casos. Al enfriarse el estaño se separan de la masa fundida cristales cuya composición es  $\text{Fe}_2\text{Sn} - \text{FeSn} - \text{FeSn}_2 - \text{Sn}_3\text{As}_2$ . Enfriando el estaño crudo hasta temperaturas cercanas al punto de fusión del estaño (232 °C) se puede obtener estaño cada vez más puro, la temperatura de trabajo debe llegar hasta 232°C en lo posible, para terminar con la eliminación de arsénico.

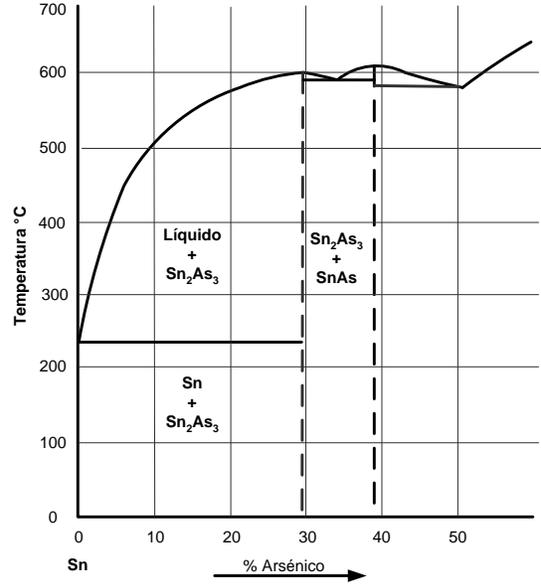


Figura 2. Diagrama de fases estaño - arsénico

En esta etapa se puede conseguir metal libre de arsénico hasta 0.01% y hierro hasta 0.003%

### Eliminación de cobre

Esta etapa constituye la fase final de eliminación de cobre, está basada en la formación de compuestos químicos con los cuales forma  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ . El azufre elemental funde a 119 °C, por lo que la temperatura de trabajo en este proceso es generalmente de 240 °C, mayores temperaturas ocasionan mucha producción de dióxido de azufre (gas ácido) y también errores en la dosificación. En esta etapa se puede eliminar el cobre hasta 0.002%.

## Segunda parte

### Eliminación de plomo y bismuto

Este proceso se realiza en el cristalizador electrotérmico. En la figura 3, se muestra el fundamento del nuevo proceso en el Cristalizador Electrotérmico.

El líquido arrastra las impurezas como el plomo y bismuto, esto se debe a que al estaño forma con el plomo y bismuto aleaciones de bajo punto de fusión y cuanto menor es el contenido de impurezas en el cristal, entonces el punto de fusión de la aleación que se obtiene en forma de cristales es algo superior a 232 °C según su contenido de antimonio.

Inicialmente este fue un trabajo de investigación separado, debido a la poca disponibilidad de diagramas de fases adecuados, se tomó como base el diagrama antimonio – estaño – plomo (American Society for Metals. "Metals Handbook" Tomo 8) del que se disponía además un esquema tridimensional (Frederick N. Rhines. "Phase Diagrams in Metallurgy") (figura 6).

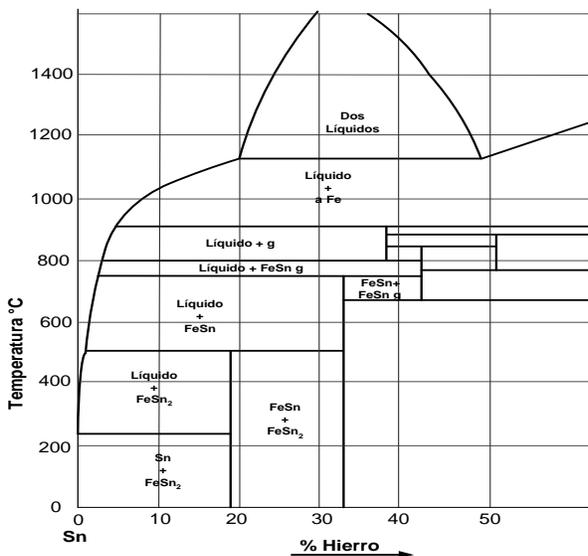


Figura 1. Diagrama de fases estaño – hierro.

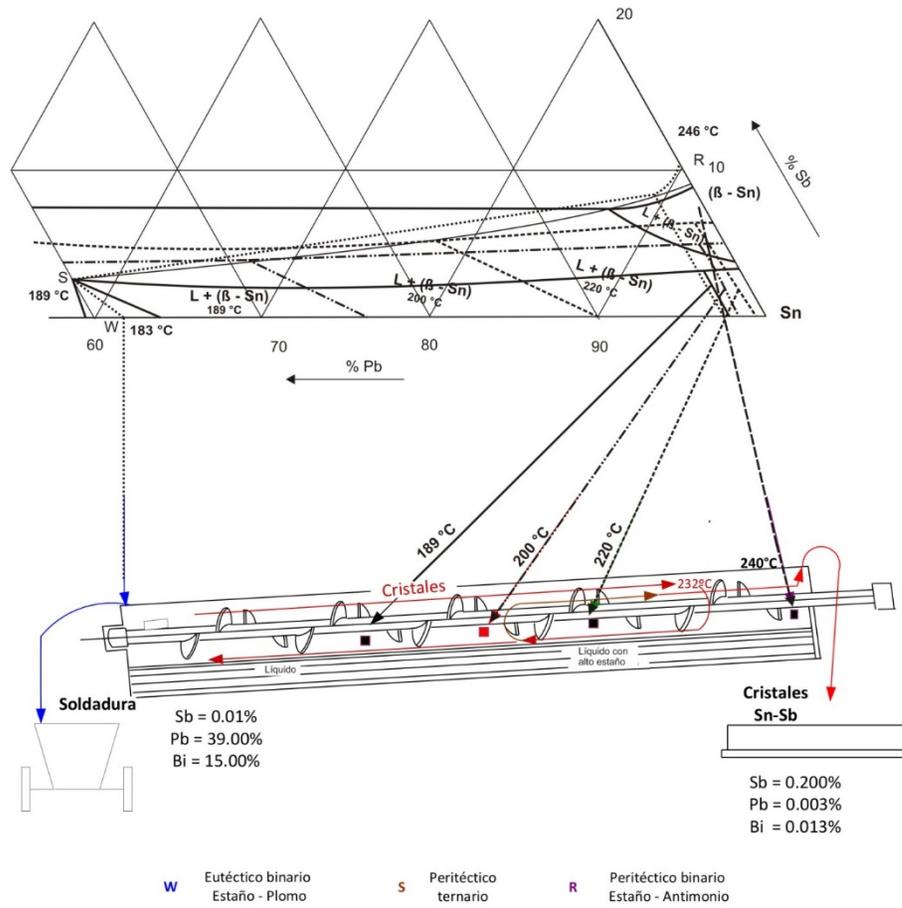


Figura 3. Fundamento del nuevo proceso.

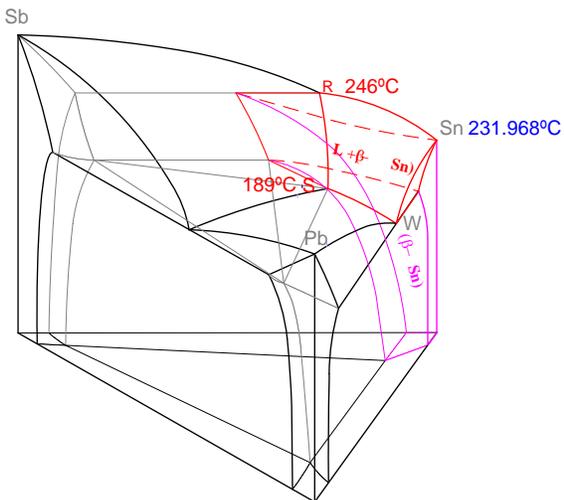


Figura 4. Esquema tridimensional. Diagrama de fases estaño – plomo – antimonio.

A partir de este esquema se pudo inferir otro del diagrama estaño – bismuto – antimonio (figura 5), y varios cortes isotérmicos:

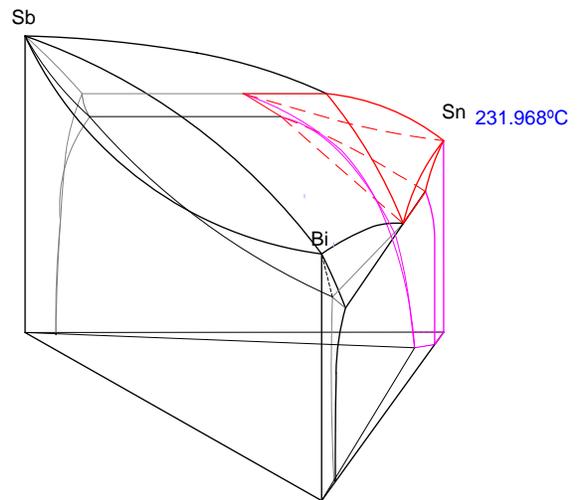


Figura 5. Esquema tridimensional. Diagrama de fases estaño – bismuto – antimonio.

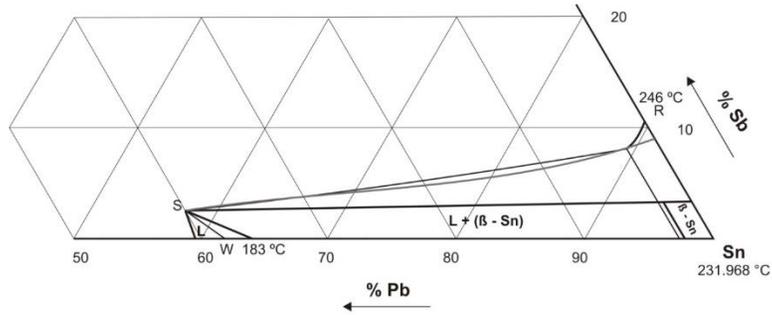


Figura 6. Corte Isotérmico a 189 °C. Diagrama de fases estaño – plomo – antimonio.

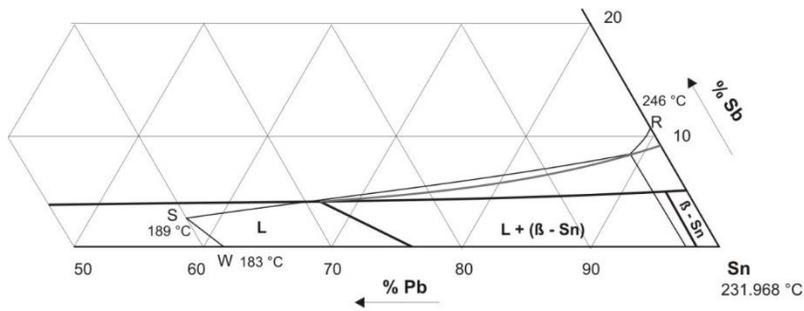


Figura 7. Corte Isotérmico a 200 °C. Diagrama de fases estaño – plomo – antimonio.

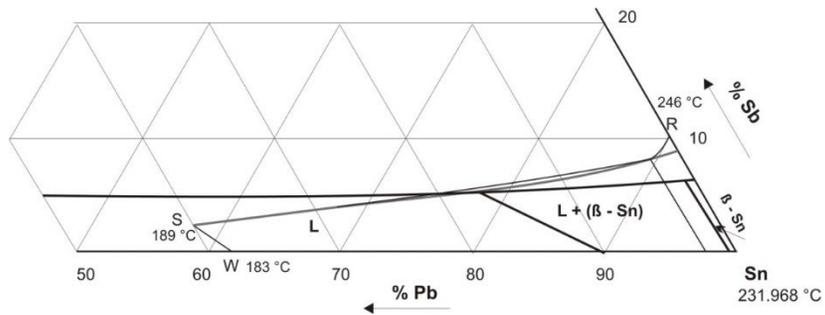


Figura 8. Corte Isotérmico a 220 °C. Diagrama de fases estaño – plomo – antimonio.

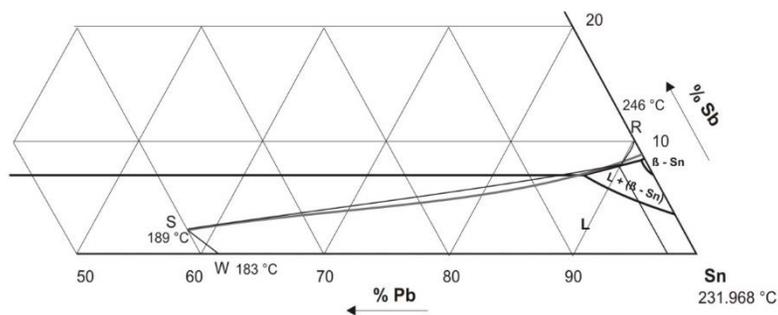


Figura 9. Corte Isotérmico a 240 °C. Diagrama de fases estaño – plomo – antimonio.

El líquido arrastra las impurezas como el plomo y bismuto, esto se debe a que al estaño forma con el plomo y bismuto aleaciones de bajo punto de fusión y cuanto menor es el contenido de impurezas en el cristal, entonces el punto de fusión de la aleación que se obtiene en forma de cristales es algo superior a 232 °C, según su contenido de antimonio como se ve en los anteriores diagramas.

Estudiando el diagrama antimonio – estaño – plomo, se puede concluir que para eliminar satisfactoriamente el plomo del estaño se debe trabajar a temperaturas mayores de 232 °C; sin embargo, el trabajo sería de mayor cuidado a mayores contenidos de antimonio en la alimentación debido al cambio de proporciones sólido-líquido a temperaturas mayores a 232 °C (ver figura 3). Este proceso funciona con un máximo contenido teórico de 9% de antimonio, por lo demás se puede obtener la misma calidad de aleación que en el proceso tradicional, con contenidos de antimonio de 0.015%. Los contenidos de plomo y bismuto en el cristal estar alrededor de 0.005% Pb y 0.02% Bi.

### Tercera parte

#### Eliminación de antimonio

El aluminio forma con el antimonio forma el compuesto AlSb (figura 10), que tiene un punto de fusión de 1060.5 °C. Este compuesto flota fácilmente en la superficie del estaño fundido debido a que su peso específico es bien bajo en relación al estaño metálico. Sin embargo la formación de dross voluminoso sobre el estaño retiene gran cantidad de diminutas gotitas de metal.

El dross formado, ya libre de plomo y bismuto, se lleva a una etapa de segregación del cual se obtiene metal limpio listo para regresar a la etapa final de la refinación de estaño. Las cenizas formadas en este proceso son reducidas y el metal pasado nuevamente por el cristizador electrotérmico para obtener cristales de aleación Sn-Sb, con buenos contenidos de antimonio, este metal puede ser comercializado y de esta manera eliminar el antimonio del circuito de refinación.

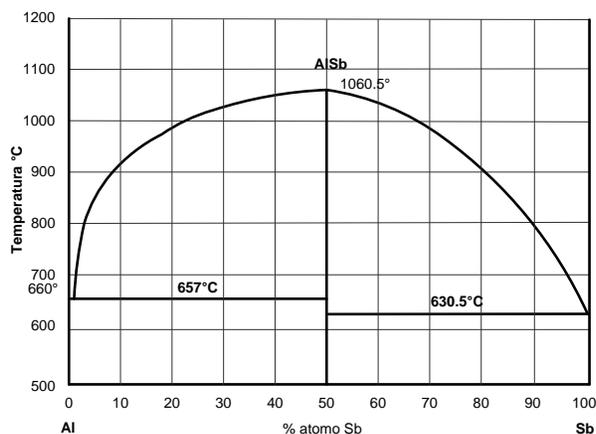


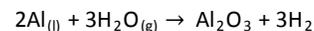
Figura 10. Diagrama de fases aluminio – antimonio.

#### Eliminación del exceso de aluminio

Después de la remoción de todo el dross, el estaño siempre contiene aluminio el cual deberá ser removido.

Se utiliza agua para eliminar el exceso de aluminio del estaño. En el proceso se obtiene unas cenizas y un metal libre de aluminio hasta 0.002% y trazas.

La eliminación de aluminio con agua ocurre mediante la siguiente reacción:



Cuyo cambio de energía libre a las temperaturas de trabajo (260 - 300 °C), está alrededor de -204.9 calorías por mol. Es una reacción fuertemente exotérmica que se ve compensada por la energía que requiere el agua para pasar a estado vapor.

Las mediciones realizadas en las diferentes pruebas con agua muestran que el nivel de arsina presente es bajo, en contraposición el nivel de arsina presente en el proceso con hidróxido de sodio que muestra niveles de gas muy altos.

#### Conclusiones

Una consecuencia del nuevo flujograma es la eliminación del arsénico antes de la eliminación del antimonio, lo que asegura bajos contenidos de arsénico en el metal antes de la remoción del exceso de aluminio con agua.

La ventaja principal del presente flujograma, es la eliminación final de varias impurezas del estaño esencialmente el antimonio, el menor consumo de reactivos como aluminio e hidróxido de sodio, se minimiza el uso de la electrólisis como tratamiento de subproductos y por lo tanto la producción de aleaciones y lodos mixtos difíciles de tratar.

#### Referencias

ASM HANDBOOK. *Volumen 3, Alloy Phase Diagrams*. ASM International. USA, 1992. ISBN 0-87170-381-5.

RHINES, F. *Phase diagrams in Metallurgy: their development and application*. New York: McGraw-Hill. 1956.