

Refinación electrolítica de estaño en celda Balbach-Thum

Gilberto Contreras Silva

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
gsilva@uaslp.mx

José Luis Ortega de la Rosa

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
luis_ortega1@outlook.es

Resumen

La refinación electrolítica de estaño a escala industrial se caracteriza por su alto costo de operación debido al uso de ácido fenol sulfónico y por generar un efluente líquido altamente contaminante por el contenido de fenoles. Con otros aditivos no es posible obtener buena calidad del depósito catódico.

En la industria del reciclaje existen materiales, desperdicios y chatarras que pueden procesarse para refinar estaño y recuperar metales de alto valor, como Ag, o eliminarse otros, como Pb; en estos casos un bajo costo de operación justifica la aplicación aún de la refinación electrolítica.

Como una opción, se presenta la celda Balbach-Thum para operar este proceso sin el uso de ácido fenol sulfónico, con y sin aditivos como cola y grenetina.

Con pruebas en laboratorio aplicando potenciales para electrólisis de 0,2 a 0,5 V, a electrolitos similares a los de las plantas industriales, se obtuvieron recuperaciones de Sn de más de 90% en el depósito catódico, recuperaciones de Ag y eliminaciones de Pb prácticamente completas en los lodos anódicos y calidades de estaño como las que marca la norma ASTM B 339. En el aspecto eléctrico, eficiencias de corriente, consumos de energía y densidad de corriente entre superficies equipotenciales existentes en la celda Balbach-Thum, resultaron en valores razonables comparados con los de las celdas convencionales a escala industrial.

Palabras clave: refinación electrolítica, estaño, celda Balbach-Thum.

Electrolytic tin refinement in a Balbach-Thum cell

Abstract

Industrial scale refining of tin by electrolysis is characterized by a high cost because of the use of phenol sulphonic acid as additive and the generation of a highly pollutant effluent containing phenols. High quality cathodic deposit is not obtained with other additives.

In industrial recycling, it is possible to process materials, wastes and scrap for tin refining and valuable metals recovery, as silver, or some other impurities removal, as lead; in these cases, a low cost operation justifies the electro refining industrial practice.

This work shows the Balbach-Thum cell as an alternative for electrolysis without phenol sulphonic acid in the electrolyte, but containing other additives as glue and gelatine in some trials and with absence of them in others.

Laboratory tests with a lead enriched Lead-free solder, under 0.2 to 0.5 V, electrolysis potential values were taken; more than 90% tin recovery on cathode and full silver and lead removal in anode slimes were obtained, tin quality in

accordance with ASTM B 339 standard was produced as well. Current efficiency, energy consumption and current density on equipotential surfaces existing in a laboratory Balbach-Thum cell resulted in reasonable agreement with those for conventional plant cells.

Keywords: Electrolytic refinement, tin, Balbach-Thum cell.

Refinação eletrolítica do estanho na célula Balbach-Thum

Resumo

A refinação eletrolítica de estanho a escala industrial é caracterizada pelo seu alto custo operacional devido ao uso de ácido fenol sulfônico e pela geração dum líquido altamente poluente pelo seu conteúdo de fenóis. Com outros aditivos não é possível obter uma boa qualidade do depósito catódico.

Na indústria de reciclagem existem materiais, desperdícios e resíduos que podem ser processados para refinar estanho e recuperar metais de alto valor como a prata, ou eliminar outros como o chumbo. Nestes casos, um baixo custo de operação justifica mesmo a aplicação de refinação eletrolítica.

Como opção se apresenta a célula Balbach-Thum para operar este processo, sem a utilização de ácido fenol sulfônico de fenol, com e sem aditivos, tais como cola e "grenetina".

Com provas no laboratório aplicando potencias elétricos para eletrólise de 0,2 e 0,5 V a eletrólitos semelhantes aos das plantas industriais de estanho foram obtidas recuperações de estanho de mais de 90% no depósito catódico, as recuperações de prata e eliminações de chumbo praticamente foram completas nos lodos anódicos e as qualidades de estanho foram obtidas segundo a norma ASTM B 339. No aspecto elétrico, a eficiência de corrente, os consumos de energia e as densidades de corrente entre as superfícies equipotenciais na célula Balbach-Thum resultaram em valores racionais em comparação com células convencionais utilizadas na indústria.

Palavras chave: refinação eletrolítica, estanho, célula Balbach-Thum.

Introducción

La refinación electrolítica de estaño es un proceso que resulta con muy alto costo de operación a escala industrial debido al uso de ácido fenol sulfónico en concentraciones altas en el electrolito, para una buena calidad del depósito metálico; también tiene la característica de generar un efluente líquido altamente contaminante por la degradación del ácido fenol sulfónico a fenoles. Aún con otros aditivos como ácido cresílico, aloína o β -naftol, no es posible obtener la calidad del depósito que produce el ácido fenol sulfónico. Debido a esto la refinación pirometalúrgica siempre es más ventajosa y se generaliza su aplicación sobre la electrolítica.

En la industria de reciclaje existen calidades diferentes de materiales oxidados, desperdicios y chatarras de estaño que deben tratarse por fusión reductora y refinación; la presencia de impurezas que presentan poca dificultad para removerse, como Cu, Sb, As y Pb no son obstáculos para la aplicación de la refinación pirometalúrgica, pero los contenidos de otras impurezas, como Bi y Ag, difíciles de eliminar por adición de reactivos, tienen la opción de la aplicación de refinación al vacío, cristalización y electrólisis.

Actualmente, entre otros materiales chatarra se comercializan aleaciones denominadas lead-free, con contenidos de 2-3% Ag y 1-2% Pb que ameritan ser tratados para recuperar Ag y refinar

Sn vía electrólisis a bajo costo, considerando que en la electrólisis tradicional el crecimiento del depósito en forma dendrítica es inevitable e incontrolable, así como la degradación del ácido fenol sulfónico a fenoles en caso de ser utilizado; además, la operación es obligatoria a bajas densidades de corriente. Como una opción al proceso de electro-refinación de estaño a bajo costo por concepto de reactivos y energía se presenta la celda Balbach-Thum, de uso común en electro-refinación de Ag.

Objetivos

Operar la refinación electrolítica de estaño a escala laboratorio sin el uso de ácido fenol sulfónico, al mismo tiempo que se recupera Ag en los lodos anódicos, controlar la calidad del depósito y la duración del electrolito con concentraciones acostumbradas de cola y grenetina en ausencia de estos aditivos.

Celda Balbach-Thum

Esta celda se caracteriza por no tener cátodos y ánodos en forma de láminas o placas planas que se colocan paralelamente para la aplicación de la energía eléctrica, como en las celdas convencionales; por tanto, no se tienen superficies equipotenciales para una estructura de campo eléctrico regular,

como se muestra en la figura 1, a excepción de sólo algunas zonas de contacto entre electrolito y superficie de la celda.

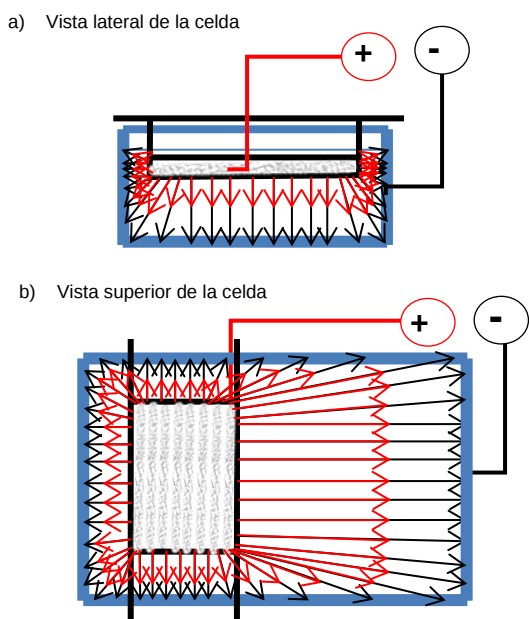


Figura 1. Vistas de la celda Balbach-Thum y líneas de campo eléctrico según su geometría.

En la celda Balbach-Thum los ánodos se colocan dentro de la celda, inmersos en el electrolito en una canastilla; el cátodo puede ser una placa de grafito extendida en el fondo de la celda, o bien puede ser la superficie total en contacto con la solución si el material de fabricación es conductor de la electricidad, como acero inoxidable; en tal caso la superficie total catódica incluye paredes y fondo de la celda. Esta última forma de instalación es la que se utilizó para las pruebas de este trabajo.

Una característica de la operación de las celdas Balbach-Thum en la refinación electrolítica de doré para la producción de plata fina, es la deposición en forma de cristales que crecen en todas direcciones dentro del electrolito, y se tienen que remover de la superficie de deposición hacia un lado de la celda y acumularlos para su extracción de ella. Esta característica no es un obstáculo para aplicarla en la refinación de Sn, dada su tendencia a depositarse en cristales creciendo de manera irregular sin la presencia de ácido fenol sulfónico.

Como en todo proceso de electro-refinación, en esta celda el potencial químico para la reacción, E_h , es igual a cero y el potencial necesario para la electrólisis se reduce a tres conceptos, el potencial óhmico para el electrolito, el de polarización y la caída de potencial entre electrodos y conexiones al circuito eléctrico exterior.

$$E_{\text{electrólisis}} = IR + V_p + V_r$$

Al inicio del proceso y en los primeros momentos de operación, el potencial necesario para la electrólisis depende prácticamente sólo de la conductividad del electrolito; bajo éste contexto se puede mencionar que las pocas plantas de refinación de estaño que han existido a nivel industrial, comúnmente han aplicado potenciales en sus celdas electrolíticas de 0,2 a 0,3 V; raras veces hasta 0,4 V.

En ausencia de paralelismo entre las superficies de los electrodos la distribución de carga eléctrica sobre el fondo, o el fondo y las paredes, ocurre de manera irregular que puede llevar a una baja eficiencia de corriente y altos consumos de energía.

Evaluaciones de recuperación de Sn en el cátodo, eficiencias de corriente, consumos de energía y recuperaciones de Ag y Pb en los lodos anódicos, variando el potencial aplicado para la electrólisis, definieron la posibilidad de aplicar esta celda en la refinación de Sn sin el uso de ácido fenol sulfónico, cola y grenetina, o bien utilizando solo estos dos últimos.

Experimentación

Para las pruebas se utilizó una celda como la mostrada en la figura 2, de 150 mm de largo y 150 mm de ancho en la base y 50 mm de altura, en la que se podía contener un volumen de 1.000 ml de electrolito. Para soportar los ánodos inmersos en la solución se colocó una canastilla de malla de acero inoxidable 316 de 100 mm de largo, 50 mm de ancho y 20 mm de altura, cubierta con tela filtro de poliéster.



Figura 2. Celda Balbach-Thum habilitada para pruebas en laboratorio.

El electrolito en algunas pruebas contenía 25 g Sn^{2+} /l, 75 g H_2SO_4 /l, 0,6 g cola/l y 0,07 g grenetina/l; en otras solamente Sn^{2+} y H_2SO_4 , en esas mismas concentraciones. En una serie de pruebas se utilizó el mismo electrolito conteniendo cola y grenetina y en otra serie otro electrolito sin los aditivos.

Las barras anódicas se prepararon a partir de una soldadura lead-free a la que se le incrementó el contenido de Pb. La tabla 1 muestra la composición de la aleación utilizada.

Tabla 1. Composición química de los ánodos de las pruebas.

Elemento	%
Sn	92,925
Pb	4,560
Ag	2,180
Bi	0,340
Sb	0,049
Cu	0,059
As	0,010
Fe	0,004

Para la electrólisis se utilizó un rectificador de corriente marca BK PRECISION PROGRAMMABLE PFC D.C. SUPPLY 20 V/50 A VSP2050; durante las pruebas se controló el potencial aplicado en 0,2 a 0,5 V; se monitoreó y registró la corriente permitida de acuerdo a la conductividad prevaleciente del electrolito. En pruebas preliminares, por los pesos depositados de metal en las diferentes áreas de la celda, se determinó que cerca del 55% de la corriente circulaba en las zonas donde existía paralelismo entre caras planas de ánodos y de cátodo; con esta información se determinó la densidad de corriente en superficies equipotenciales.

La tabla 2, resume las condiciones de operación de las pruebas, potencial aplicado, corriente, duración y densidad de corriente estimada entre superficies equipotenciales; a estas se suma la temperatura, que en todas las pruebas fue la ambiente para evitar la operación para calentar soluciones.

Tabla 2. Valores de $E_{\text{electrólisis}}$, I , tiempo y ρ_i en superficies equipotenciales aplicados en las pruebas.

E_h , V	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,5
I , A	1,20	1,26	1,12	1,20	1,11	1,60	1,78	1,57
ρ_i , A/m ²	137,2	144,1	128,0	137,2	127,0	183,0	203,6	179,5
t , h	61	50,8	64,6	62,2	60	60	61	60
Electrolito	Con cola y grenetina				Sin aditivos			

Después del periodo de aplicación de la corriente se recuperaban los cristales, se lavaban, secaban, pesaban, comprimían y fundían para su análisis químico por espectrofotometría de emisión. Por su parte, los lodos se filtraban, secaban y pesaban. La solución de lavado de cristales y de lodos se utilizaba para aforar el volumen de electrolito en la celda a un litro e iniciar otra prueba.

Resultados y discusión

La evaluación de las pruebas se efectuó en función de los cambios del potencial aplicado para electrólisis, debido a que es la condición que puede propiciar la deposición de otros elementos diferentes a Sn sobre el cátodo y afectar la calidad del producto y las recuperaciones de las principales impurezas, en este caso Ag y Pb, en los lodos anódicos. Se evaluaron al variar el potencial recuperaciones de Sn, distribuciones de Ag y Pb en los cristales y lodos anódicos.

Adicionalmente se evaluaron la eficiencia de corriente en la deposición de estaño en la celda tipo Balbach-Thum utilizada, y el consumo de energía para comparación con datos típicos de plantas productivas.

Las figuras 3 y 4, muestran la recuperación de Sn que se obtuvo en los cristales y los porcentajes que de él se retuvieron en los lodos al variar el potencial para la electrólisis, con el uso de grenetina y sin estos aditivos en el electrolito, respectivamente.

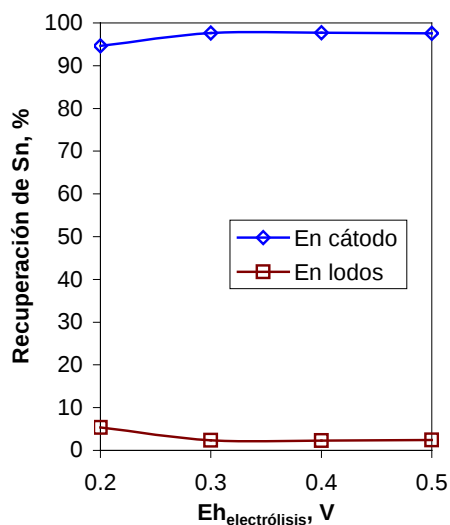


Figura 3. Recuperación de Sn en el cátodo y en los lodos anódicos con diferentes potenciales; pruebas con cola y grenetina en solución.

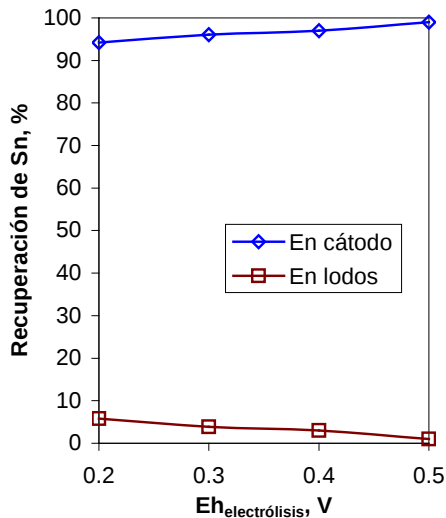


Figura 4. Recuperación de Sn en el cátodo y en los lodos anódicos con diferentes potenciales; pruebas sin cola y grenetina en solución.

Los resultados de recuperación en los cristales son excelentes, a pesar de tratarse de una celda con una distribución irregular y morfología poco favorables en el depósito y de potenciales aplicados por encima de 0,2 - 0,3 V, que son los acostumbrados en los procesos productivos.

La figura 5 muestra la recuperación de Ag en los lodos anódicos y la figura 6 la recuperación de Pb en esos mismos productos de las pruebas; con el uso de cola y grenetina y sin esos aditivos en el electrolito. La retención de estos elementos en los lodos anódicos resultó total aún en los casos de los altos potenciales aplicados, 0,4 y 0,5 V.

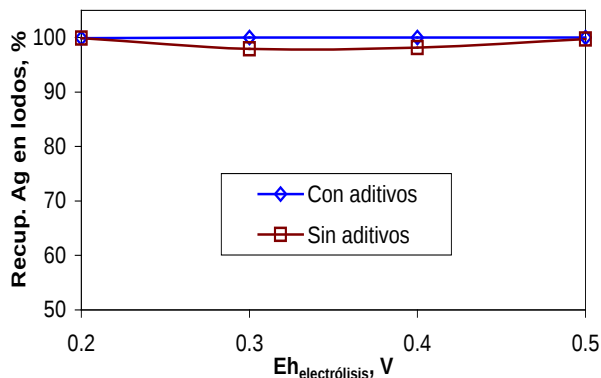


Figura 5. Recuperación de Ag en los lodos anódicos en función de los diferentes potenciales; con y sin cola y grenetina en solución.

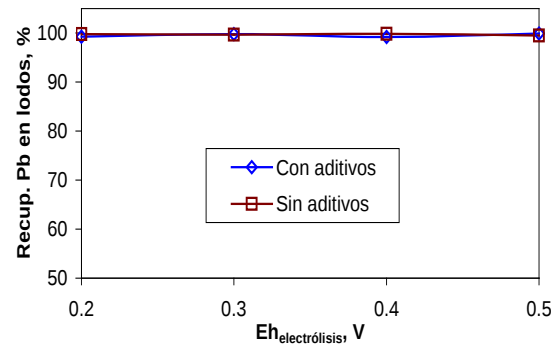


Figura 6. Recuperación de Pb en los lodos anódicos en función de los diferentes potenciales; con y sin cola y grenetina en solución.

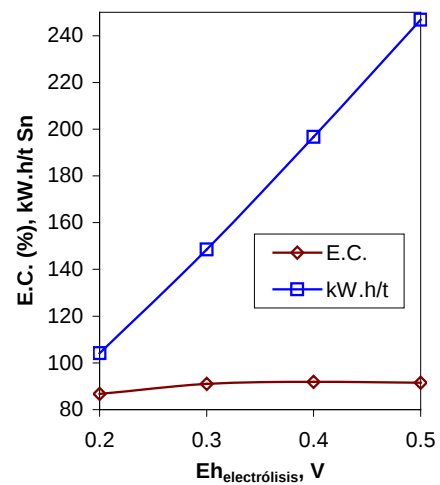


Figura 7. Eficiencia de corriente y consumo de energía para depositar Sn; con cola y grenetina en solución.

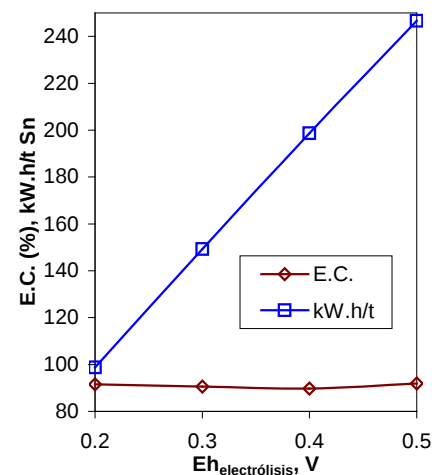


Figura 8. Eficiencia de corriente y consumo de energía para depositar Sn; sin cola y grenetina en solución.

Las figuras 7 y 8, muestran las eficiencias de corriente y los consumos de energía para la deposición de Sn, la primera para las pruebas en las que se utilizaron cola y grenetina y la otra para las pruebas sin esos aditivos. A pesar de que la celda opera con distribución irregular de los campos eléctricos de ánodo a cátodo, las eficiencias de corriente obtenidas son

excelentes. Los consumos de energía por tonelada de Sn depositado están por debajo de los valores reportados por plantas productivas en publicaciones recientes, 180-200 kW.h/t Sn producido, para potenciales de 0,2-0,3 V

Tabla 3. Calidad del metal recuperado en las pruebas y la de estaño grado A según la norma ASTM B 339; composiciones en % peso.

	$E_{\text{electrólisis}} \text{ (V)}$	Sn	Ag	Pb	Bi	Sb	As	Cu
Con aditivos	0,2	99,945	0,0021	0,0380	0,0008	0,0006	0,0025	0,0029
	0,3	99,981	0,0002	0,0098	0,0006	0,0002	0,0025	0,0009
	0,4	99,948	0,0002	0,0400	0,0005	0,0005	0,0025	0,0008
	0,5	99,984	0,0003	0,0055	0,0006	0,0002	0,0025	0,0010
Sin aditivos	0,2	99,977	0,0024	0,0110	0,0007	0,0005	0,0028	0,0023
	0,3	99,911	0,0510	0,0180	0,0013	0,0014	0,0034	0,0021
	0,4	99,900	0,0440	0,0570	0,0016	0,0018	0,0032	0,0027
	0,5	99,957	0,0062	0,0260	0,0010	0,0007	0,0025	0,0013
Norma ASTM B 339		99,85	0,01	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04

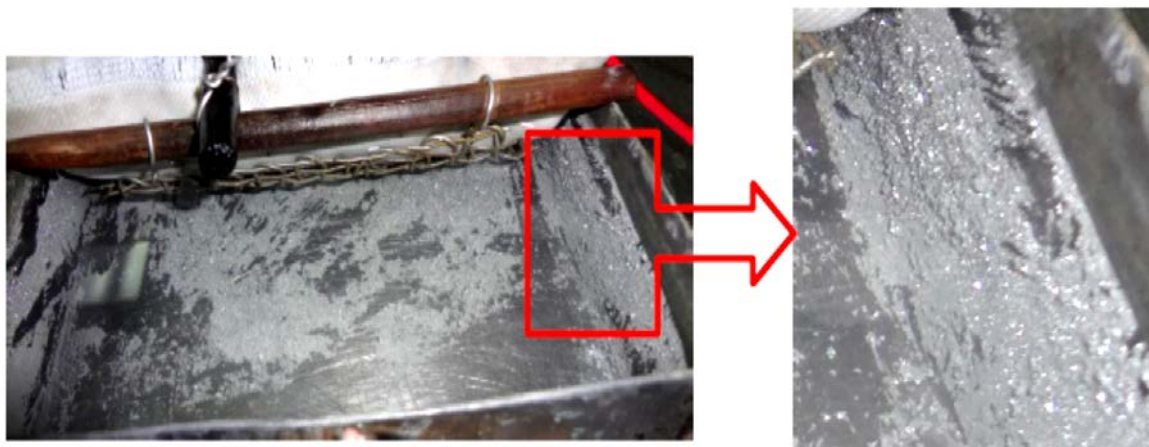


Figura 9. Formación de cristales bajo la canastilla y su recuperación a un lado de la celda.

Conclusiones

En la celda Balbach-Thum es factible la operación de la refinación electrolítica de estaño sin el uso de ácido fenol sulfónico, con electrolito conteniendo Sn^{2+} y H_2SO_4 y con aditivos como cola y grenetina, o bien sin ellos.

Con potenciales para electrólisis de 0,2 a 0,4 V, con cola y grenetina, se recupera de 94 a 97,7% de Sn en el depósito catódico y 99,9% de Ag y 99,2 a 99,8% de Pb en los lodos anódicos; se puede operar con eficiencias de corriente determinadas en 86 a 92% y densidades de corriente de 128 a 144 A/m², entre las superficies equipotenciales que se tienen en la celda. El consumo de energía puede ser de 100 a 148 kW.h/t de Sn depositado para esos valores de potenciales,

similares a los de las plantas productivas. La calidad del estaño refinado de acuerdo a la norma ASTM B 339 se obtiene sin problema para la mayoría de las impurezas.

Con los mismos valores de potencial, pero sin cola ni grenetina, se recupera de 94 a 98% del estaño en el depósito catódico y 98 a 99,7% de Ag y 99,5 a 99,8% de Pb en los lodos anódicos; aparentemente se puede operar con eficiencias de corriente de 89 a 92% y densidades de corriente de 127 a 200 A/m² entre las superficies paralelas que se tienen en la celda. El consumo de energía puede ser de 99 a 149 kW.h/t de Sn depositado para potenciales de 0,2 a 0,4 V. La calidad del estaño refinado es un poco difícil de controlar, sobre todo en el caso de Ag y Pb, pues sus concentraciones tienden a valores iguales a los máximos permitidos por la norma ASTM B 339.

Los altos valores de ρ_i logrados en las pruebas entre las superficies equipotenciales existentes en la celda, así como la superficie total disponible en el fondo y las paredes de la misma, son la causa de que las eficiencias de corriente obtenidas en estas pruebas sean mayores a las esperadas debido la distribución irregular del campo eléctrico, y por tanto de la carga, entre cátodo y ánodo; también son la causa de los bajos consumos de energía obtenidos al utilizarse potenciales similares a los de las plantas a escala industrial. Publicaciones recientes mencionan densidades de corriente de sólo 100 A/m² utilizados en celdas convencionales; en estas pruebas se operó con valores mayores a este.

Referencias

1. ORTEGA DE LA ROSA, J. L. "Refinación electrolítica de estaño en celda Balbach-Thum". Trabajo Recepcional. Facultad de Ingeniería de la UASLP, San Luis Potosí, S. L. P., México, 2013.
2. TELLO MIRANDA, L. G. "Recuperación de estaño de recirculantes por refinación electrolítica". Trabajo Recepcional. Facultad de Ingeniería de la UASLP., San Luis Potosí, S. L. P., México, 2013.