

# Az ón elektrometallurgiai tisztítása egyszerű kénsavas és sósavas közegekben

*RIMASZÉKI Gergő PhD hallgató 1, MAJTÉNYI József okl. kohómérnök 2, DR. KÉKESI Tamás egyetemi tanár 3*

1, 3 Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tanszék, 3515, Miskolc, Egyetemváros

## KULCSSZAVAK

Ónraffinálás, sósavas elektrolit, kloro-komplex, PCR áramalak, áramhatásfok,

## 1. BEVEZETÉS

Az ércekből, illetve hulladékokból nyert ón (nyersón) erősen szennyezett. A szennyezett fémes ón, illetve az ónhulladékok tisztítása lehetséges piro-és hidro/elektrometallurgiai módszerekkel egyaránt. A fő hátránya a pirometallurgiai tisztításnak: a többlépéses folyamat, a magas önköltség és a kisebb mértékű kihozatal. Az elektrolitos ónraffinálás ezzel szemben egy lépésben képes eltávolítani az összes gyakorlatban jelentős szennyezőt. [1]. Az ón számos gyakorlatban is fontos szennyezőjét a hagyományos módszerekkel csak nehezen lehet eltávolítani. Nagy tisztaságot egyetlen műveleti lépésben csak az elektrolitos raffinálás módszerével lehet elérni [2]. A szennyezők viselkedése alapvetően az elektródpotenciáljuktól függ. Az ón esetében nehéz megfelelő elektrolit oldatot találni. A jó közeg fő kritériumai [3]: alacsony ár, stabilitás, jó ón oldás, a szennyezők lehetőleg kisebb mértékű oldhatósága, jó elektromos vezetőképesség, alacsony hőmérséklet alkalmazhatósága, csekély párolgás és gázfejlődés, a katódfémmel szemben kis agresszivitás, finom szerkezetű lehetőleg tömör és jól tapadó leválás. A nyersón elektrolitos raffinálására igen sokféle oldatot próbáltak ki, de egyik sem tudott tökéletesen megfelelni a fő követelményeknek.[3]. Az ón két oxidációs állapotban is létezhet vizes oldatokban. A savas oldatokban az Sn(II), míg lúgos közegben az Sn(IV) forma a stabilabb.

## 2. LÚGOS FÜRDÖK

Az ón elektrolitos raffinálására a lúgos fürdők több szempontból is kedvezőtlenek [4]. A négyértékű oxidációs állapot leválasztása kétszer annyi elektromos töltést igényel fajlagosan, mint a kettes állapot. Legalább 80 °C fürdő hőmérsékletre van szükség, hogy a hidrogénnel szemben az ón leválása váljon dominánssá [5]. Az anódiszap ón tartalma kicsi. Az energiaigény nagyobb, mint a savas elektrolitoknál, azonban jóval szennyezettebb anódok is alkalmazhatóak, illetve a kinyert Pb, Bi és Ag könnyen feldolgozható valamint kevés munkát igényel a kádkezelés [4].

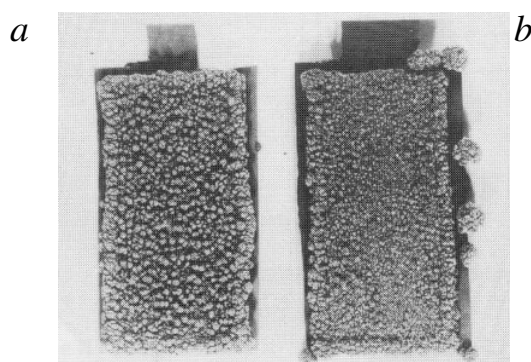
## 3. SAVAS ELEKTROLITOK

Az ón elektrolitos raffinálására elterjedtebben alkalmazzák a savas elektrolit oldatokat. A savas közeg általános jellemzői a lúgos közegekhez viszonyítva az alábbiak szerint foglalhatóak össze:

Előnyök: Olcsóbb elektrolit, kis hőmérséklet. Az ón ionok töltése, így az igényelt elektromos töltés fele a lúgos fürdőkben jellemző katódos leváláshoz viszonyítva. Hátrányok: több az anódiszap, és az óntartalma kb. négyszer nagyobb, az anódokat kétszer gyakrabban kell a tapadó anódiszaptól megtisztítani, csak tisztább anódminőséget lehet oldatba vinni, a sósavas elektrolitok esetében nem de a többi savas elektrolit esetében szerves adalék, inhibitor hozzáadása szükséges.[2]

Az ipari gyakorlatban a krezol-fenol-szulfonsav-kénsav alapoldatot és különböző szerves adalékanyagokat tartalmazó elektrolit oldat használata terjedt el. Az adalékok két alapvető célt szolgálnak: (1) az Sn(II) oxidációjának a megakadályozása, (2) a leválás tömörségének a növelése. Az első sikeres adalék-kombináció a krezil sav – enyv volt [6], később a krezol-szulfonsavat vezették be [7], emellett a  $\beta$ -naftol és zselatin adalékolása a jellemző. A szulfátos fürdők kialakításánál általában  $\text{SnSO}_4$  a kiinduló anyag, amiből 30-40 g/l ón, 40-80 g/l szabad kénsav, 40-100 g/l krezol /fenol -szulfonsav, kb. 2 g/l  $\beta$ -naftol és kb. 1 g/l zselatin tartalmú oldatot készítenek. A krezol-szulfonsav gátolja az oxidációt, a  $\beta$ -naftol és a zselatin inhibitorként együttesen segíti a finomabb kristályszerkezetű és tömörebb leválást. A katódminőség és áramhatásfok rontásán túl, oldhatósági és kiválási problémákat is okoz a négy vegyértékű ón megjelenése. A szulfonsav jelenléte az Sn(IV) jobban oldható vegyületein keresztül növeli az oldat stabilitását.

A vegyszerköltségek jelentős csökkentése céljával történtek próbálkozások a tisztán kénsavat és ón-szulfátot tartalmazó egyszerű elektrolit oldatokkal is [8]. Az egyszerű savas közeg rosszabb minőségű katódfémet eredményez, ami a periodikus áramirányváltó (PCR) technikával bizonyos mértékben ellensúlyozható. Egyenáram helyett 5 s katód polarizációs és 0,5 s anód polarizációs idejű ciklussal működő PCR áramot alkalmazva az 1. ábrán látható módon finomodott a katód felülete.



1. ábra 20 g/l Sn, 100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 g/l enyv, 0,2 g/l  $\beta$ -naftol elektrolit oldatból  $150 \text{ A/m}^2$  áramsűrűséggel leválasztott ón felületi képe (a – egyenáram; b – PCR 5s/0,5 s). [7]

A PCR áram rövidebb impulzusideje esetén sűrűbbek az árammegszakítások, vagyis azonos idő alatt többször áll le és indul újra a kristályosodás, ezzel finomodik a levált fém szerkezete.

Noha elfogadható katódos leválasztást lehet elérni szulfátos fürdőkben, a tiszta ón termék érdekében érdemes lehet a sósavas közegek ilyen célú alkalmazását is vizsgálni. Ebben az esetben előnyös az  $\text{SnCl}_2$  jó oldhatósága, de hátrányos a mindenképpen dendritesnek tapasztalt durva leválási morfológia. A paraméterek optimalizálásánál meg kell birkóznival a ténnyel, hogy az ideálisan Sn(II)-klorid alapú elektrolit oldatban keletkezik az Sn(IV) oxidációs állapot is az anódnál és a fürdő felszínén a levegővel való érintkezés esetében. A magasabb oxidációs állapotú ón ionok katódkorróziót okoznak. A rövidzárlatok ellen speciális technikai megoldásokra van szükség. A kloridos fürdők speciális hátrányát, a rövidzárlatot okozó extrém dendritnövekedést a kis szelektivitású anódos oldódást csökkentheti a PCR áram használata. A katódon leváló Sn(II) kloridos komplex ionokba ágyazódása is inhibíciót eredményezhet [8].

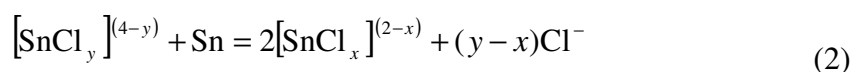
## 4. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

A sósavas és kénsavas oldatok alkalmazhatóságát és összehasonlítását az ón elektrolitos raffinálása céljára galvanosztatikussal módszerrel megfelelő hosszú idejű laboratóriumi elektrolízis kísérletek alapján vizsgáltuk. Célunk volt, hogy jellemezzük a sósavas elektrolit oldatokban végzett ónraffinálás hatékonyságát áramhatásfok és a levált fém morfológiája szempontjából különböző

technikai beállítások mellett. A sósavas kísérletek esetén az 1-2-3 M koncentrációjú sósavas elektrolitokkal dolgoztunk, 10-20-30 g/l változó ón koncentráció mellett. Az induló katódfelületre vonatkozó látszólagos áramsűrűséget az alapvető kísérletsorozatban a 150 – 1500 A/m<sup>2</sup> tartományban változtattuk. Az oldatösszetétel hatását vizsgáló további fő kísérletek során a legkedvezőbbnek ítélt 1000 A/m<sup>2</sup> látszólagos áramsűrűséget alkalmaztuk. Az egyenáramú összehasonlítás után, 20:1 ciklusidő arányú, periodikus váltakozó előjelű (~ 4s ciklusidejű) árammal végeztük a sósavas kísérleteket. A kiegészítő célú kénsavas kísérletek esetében 1-1,5-2 M savkoncentrációjú oldatokat használtunk a korábbival megegyező oldott ón koncentrációval egyenáram (DC) mellett. Az elektrolit oldat készítésekor az ónporhoz fokozatosan adagoltunk minimális mennyiségű királyvizet folyamatos hűtés, kevergetés mellett. Ennek jelenléte – az oldás után is - biztosítja az Sn(II) forma dominanciáját a:



illetve kloridos közegre a:



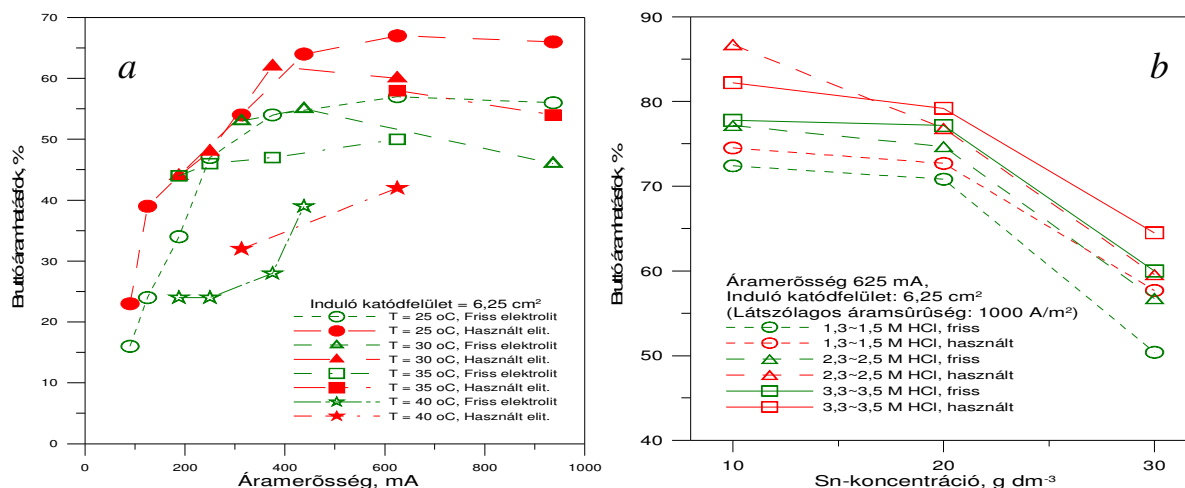
reakció révén.

A megfelelő tömegű ónt tartalmazó, kb. 5-10 cm<sup>3</sup> térfogatú királyvizes ón-alapoldathoz a választott koncentrációjú sav-alapoldatot adva állítottuk elő a 150 cm<sup>3</sup> térfogatú elektrolit oldatot. Az alkalmazott anódok technikai tisztaságú olvasztott ónból készültek. A nyílt cellával végzett alapkísérletek után a sósavas oldatok összetételét vizsgáló fő kísérleteknél egy behelyezett dupla szűrőpapír biztosította, hogy a katódról gyorsan növekedő dendritek ne érjenek az anód felületéhez. A DC áramot egy, a katód és anód PCR üzemmódját két ellentétes áramirányban bekötött szabályozott egyenáramú tápegység szolgáltatta, melyeket egy elektronikus vezérlő egység kapcsolt a cellára. Az elektrolízis időtartamát (kb. 2, illetve 1h) perces pontossággal mértünk. A cellán átfolyó szabályozott erősségű áramot nagy pontosságú digitális multiméterrel állítottuk be. A bruttó áramhatásfok meghatározásához mértük a katódon levált tiszta ón tömegét és az átáramlott elektromos töltés mennyiségét.

#### 4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az alapvető kísérletekben a királyvizes törzsoldatot 3M HCl-el 150 cm<sup>3</sup> térfogatra beállított, adalékmentes oldatok szerepelnek elektrolitként, az elektro-kristályosodás finomítását, pedig a megadott típusú PCR áram alkalmazása szolgáltatta. Az első kísérleti fázisban az áramsűrűség és a hőmérséklet hatását tisztáztuk.

A bruttó áramhatásfokokat a vizsgált paraméterek függvényében a 2.a ábra szemlélteti. Az elektrolízis időtartama 2,5 h volt. A beállítások egy részében frissen készített elektrolit oldatot, másik részében az előző kísérlet után a cellában hagyott egyszer használt elektrolitot alkalmaztunk. A friss elektrolit oldatban az Sn(IV) forma koncentrációja nagyobb lehetett, ami a (1-2) egyenletekkel leírt fém visszaoldási reakció miatt rendre alacsonyabb bruttó áramhatásfokokat eredményezett. A megadott induló felületű katódra vonatkozó áramerősség növelése minden hőmérsékleten erősen növelte a bruttó áramhatásfokot a mérési tartomány közepéig. Ezt követően az értékek egy maximum elérése után, lassan csökkennek. A gyors emelkedés szakaszában a katód hőmérséklettől és az oldat összetételétől függő mértékű visszaoldódását a növekvő áramsűrűség egyre jobban tudja ellensúlyozni.



2. ábra a) Az áramerősség és a hőmérséklet hatása az önleválasztás áramhatásfokára PCR áramalak és ~3M HCl és 20 g/dm<sup>3</sup> Sn összetételű elektrolit alkalmazása mellett (nyílt cella). b) A mért bruttó áramhatásfokok a friss és egyszer használt elektrolit oldatok összetétele függvényében (dupla, hézagmentesen illesztett szűrőpapír diafragmával ellátott cella).

A maximális áramhatásfoknak megfelelő ponton túl, további áramsűrűség növelés esetén, az áramhatásfok csökken nemcsak az ónion transzport korlátozott sebessége, hanem a katód visszaoldódási reakciói felgyorsulhatnak a:

- a katódon levált fém egyre lazább szerkezete,
- a nagyobb anódpotenciál miatt fokozódó Sn(IV) ionok újratermelődése miatt

A lazán leváló ón miatt egyre aktívabb felületű katód – az áramhatásfok csökkenése árán – hatékonyan tudja redukálni a frissen készített oldatban eredetileg még nagyobb koncentrációban található Sn(IV) ionokat. A megismételt elektrolízis folyamán már csak a levegő és az anód oxidáló hatása miatt újratermelődő Sn(IV) járulhat hozzá – a sav kémiai oldó hatása mellett – a katód visszaoldásához. Emiatt a használt oldatokra jellemző áramhatásfok-görbék rendre magasabban futnak mint a friss oldatokkal kapott értékek.

A sósavas elektrolit oldat összetételének hatását egy újabb kísérletsorozatban vizsgáltuk. Amelyben a katód és anódtér elválasztására kétrétegű szűrőpapír diafragmát alkalmaztunk, így hézagmentes volt a szeparáció. Ezzel a megoldással igyekeztünk korlátozni különösen a kád fenekén terjeszkedő, hosszú dendrites átnövéseket az elektrolízis során. Ugyanakkor, az anód felületéről esetleg leváló lebegő szennyezőket is távol lehetett tartani a katódtól. A kapott áramhatásfok értékeket a 2.b ábra illusztrálja az ón koncentráció és különböző sósav koncentráció függvényében.

A bruttó áramhatásfok eredményekre az alábbi interpolációs polinomot lehetett meghatározni a vizsgált faktorok transzformált értéktartományaira vonatkozóan:

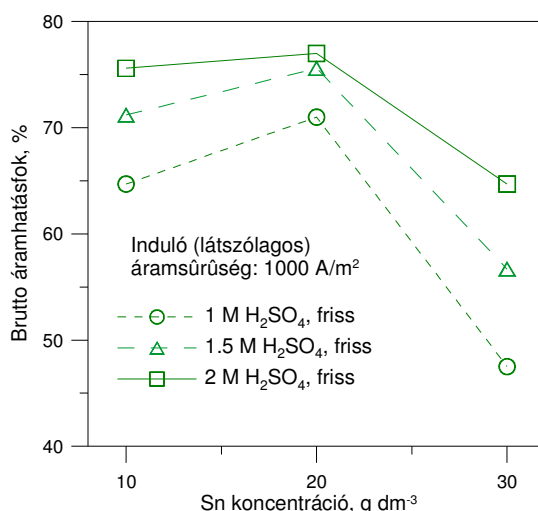
$$Y_1 = 65,39 - 11,34c_{Sn}^* + 1,64c_{HCl}^* + 4,34Á^* - 1,64c_{Sn}^* c_{HCl}^* + 2,71c_{Sn}^* Á^* + 1,99c_{HCl}^* Á^* \quad (3)$$

A kísérletsorozat eredményeit közelítő (3) interpolációs függvény fő együtthatói jellemzik az oldat alkotóinak relatív hatáserősségét. A beállított (kiinduló) óntartalom ( $c_{Sn}$ , g/dm<sup>3</sup>) növelése erősen csökkentette a bruttó áramhatásfokot. A sósav-koncentráció ( $c_{HCl}$ , mol/dm<sup>3</sup>) és az elektrolit oldat használati állapota (Á, óra), ugyan kisebb mértékben, de az összes beállítás átlagában növelte az áramhatásfokot. A keresztthatások közül a legerősebben az ónkoncentráció és az elektrolit oldat használati állapota befolyásolja a bruttó áramhatásfokot. A kísérletek során tapasztalt katódos leválások jellemző morfológiájáról készített képeket a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra Jellemző katódos leválások 10g/l-es ón koncentráció és 1-2-3 mólos friss elektrolit oldatoknál (1:1 nagyítás).

Kiegészítő kísérletekben friss kénsavas elektrolit oldatokban vizsgáltuk az ónraffinálás áramhatásfokát 10-20-30 g/l-es ón és 1-1,5-2 mólos kénsav koncentrációk mellett. Az alkalmazott áram itt DC (direct current) volt és a kísérletek során nem használtunk diafragmát. A leválás finomítására az enyves, enyv+ $\beta$ -naftol valamint a tisztán  $\beta$ -naftolos oldatok közül előkísérletek során a  $\beta$ -naftolos elektrolit bizonyult a legjobbnak áramhatásfok szempontjából, így a rendszeres kísérletsorozatban ezt alkalmaztuk. A 4. ábra a kapott áramhatásfokokat mutatja különböző beállítások mellett.



4. ábra A mért bruttó áramhatásfokok a friss elektrolit oldat esetében.

A kapott eredmények azt mutatják, hogy hasonlóan a sósavas oldatok friss elektrolitjaihoz, a 20g/l-es ón koncentráció esetén adódtak a legkedvezőbb áramhatásfokok. Itt is a 70 – 80 % értéktartományba estek az ilyen ónkoncentráció mellett kapott áramhatásfok értékek. Amennyiben itt is alkalmaztuk volna a 20:1 időarányú PCR technikát, a bruttó áramhatásfok ennek 19/21-szerese, azaz 63 – 72 % értéknek felelt volna meg. Így a sósavas közeg előnyösebbnek mutatkozik. A legnagyobb, 30 g/dm<sup>3</sup>-es beállítás itt is a legkedvezőtlenebb eredményt hozta. Továbbá, a 20 g/dm<sup>3</sup>-es ónkoncentráció mellett, a vizsgált legnagyobb savtartalmak bizonyultak legkedvezőbbnek, noha ez a hatás viszonylag kisebb erősségű.

## 5. KÖVETKEZTETÉSEK

Az óntartalmú másodnyersanyagok illetve szennyezett fémek tisztítására több alkalmas elektrolitos tisztítás is létezik. A legelterjedtebb, de igen költséges krezol fenol szulfonsavas közeggel szemben sikerrel alkalmazható az egyszerű sósavas, illetve kénsavas elektrolit oldat is. Az elvégzett vizsgálatok alapján a sósavas oldatok esetében bebizonyosodott, hogy a megfelelő áramsűrűség és elektrolit-összetétel megválasztása mellett a PCR technika alkalmazása elfogadható minőségű katódfevet és

bruttó áramhatásfokot képes biztosítani. A használt oldatok nagyobb áramhatásfokot eredményeztek. A kénsavas kísérletek esetén hasonlóan a sósavhoz az ón-koncentrációjának van a legmeghatározóbb szerepe áramhatásfok szempontjából..

## HIVATKOZÁSOK

- 1 Karl Bernhard Friedrich: Elektrolytische Raffination von stark verunreinigtem Zinn mit Festbetanoden.
- 2 Wright, P.: Extractive Metallurgy of Tin, Elsevier Press, 1967.
- 3 Hedges, E.S.: Tin and Its Alloys, Edward Arnold Publ. 1960.
- 4 Halsall, P.: The Refining of Tin, Metall, 43 (1989) 131-136
- 5 Kékesi, T., Török, T.I., Kabelik, G.: Extraction of Tin from Scrap by Chemical and Electrochemical Methods in Alkaline Media, Hydrometallurgy, 55 (2000), 213-222 Mathers, F.C.: Electrolyte for Electroplating Metal with Tin, U.S. Pat. No. 1,540,354-2.6.25)
- 6 Hothersall, A.W., Bradshaw, W.N.: Electrodeposition of Tin from Acid Sulphate Solutions, J. Electrodepositors Tech.Soc., 12, 1937, 113.
- 7 Behmer, J, Krajewski, W., Krüger, J.: Untersuchungen zur elektrolytischen Raffination von Zinn unter Anwendung periodischer Stromumkehr, Raffinationsverfahren in der Metallurgie, GDMB - Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 8 Kékesi, T.: A Novel Method of Copper Purification Applying Anion Exchange in Chloride Media. PhD disszertáció, Tohoku University, Sendai, Japan, 1994.
- 9 Majtényi, J.: Forrasztási ónhulladék tisztítása elektrolitos rafinálással sósavas oldatokban, Diplomamunka. Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tsz., 2008.
- 10 Gergő R.: A sósavas oldatokkal végzett elektrolitos ónraffinálás hatásfoka és az összetételének szerepe, Diplomamunka. Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tsz.,2009