

Eliminación de As (V) y producción simultánea de polvo de cobre de un electrolito de Cu(II) - As(V) - H₂SO₄ mediante electrodiálisis reactiva^(*)

J. P. Ibáñez*

Resumen

Se investigó la utilización de la electrodiálisis reactiva para eliminar arsénico y producir en forma simultánea polvo de cobre de una solución de Cu(II) - As(V) - H₂SO₄ a distintas densidades de corriente, temperatura y nivel de aireación de la solución. La eliminación de arsénico fue directamente proporcional a la densidad de corriente, aireación y temperatura. La eliminación alcanzada de As(V) fue de 0,14 mmol/h a 500 A/m², 25 °C y sin aireación, al introducir un flujo de 6,6 l/h de aire a la solución de trabajo se incrementa la eliminación a 0,31 mmol/h. El Cu(II) se recupera en un 98 % en la forma de polvo de cobre metálico y óxidos de cobre libres de arsénico. El As(V) es eliminado de la solución de trabajo mediante su adsorción en la borra anódica generada por la oxidación del ánodo de plomo empleado.

Palabras claves

Eliminación de arsénico; Electro diálisis reactiva; Membranas de intercambio iónico; Electrolito ácido; Polvo de cobre.

Removal of As(V) and simultaneous production of copper powder from a Cu(II)-As(V)-H₂SO₄ electrolyte by using reactive electro dialysis

Abstract

The removal of As(V) and the simultaneous generation of powder of copper from an electrolyte made of As(V) - Cu(II) - H₂SO₄ was studied by using electro dialysis at several current densities, temperatures and aeration of the electrolyte. The removal of arsenic was proportional to the current density, temperature and aeration used. The removal of arsenic reached a value of 0.14 mmol/h at 500 A/m², 25 °C and without aeration, this value increased to 0.31 mmol/h by increasing the aeration to 6.6 l/h. The Cu(II) was recovered in a 98 % as a fine arsenic free powder of metallic copper with oxides of copper. The arsenic was removed from the electrolyte by adsorption onto the anodic slimes generated from the lead anode oxidation.

Keywords

Arsenic removal; Reactive electro dialysis; Ion exchange membranes; Ácidic electrolytes; Copper powder.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de impurezas tales como arsénico, antimonio y bismuto en los electrolitos del proceso de electro refinación de cobre, conduce a la necesidad de efectuar purgas para controlar el nivel de éstas en las celdas y evitar la contaminación del producto final. La principal impureza que controla la purga, tanto en volumen como en frecuencia, es el arsénico. Esta purga es posteriormente tratada para recuperar el cobre contenido en ella; las alternativas disponibles son básicamente tres:

— Etapas sucesivas de decobrizado por electro obtención con planta de tratamiento de sulfato

(práctica habitual); en este caso se producen cátodos de cobre impuros que son retornados a la fundición como carga fría. A pesar de los esfuerzos, resulta inevitable que parte del arsénico y otras impurezas (antimonio y bismuto) también acompañen al cobre en este reciclaje a la fundición. Para este tipo de procesamiento se han indicado una serie de inconvenientes: i) potencial de formación de arsina si el nivel de cobre decae demasiado; ii) dificultad para el manejo de materiales; iii) pérdida por conversión de cobre de alto valor en un producto reciclable de bajo valor^[1].

— Procesos sucesivos de extracción por solventes e intercambio iónico para eliminar arsé-

^(*) Trabajo recibido el día 08 de junio de 2011 y aceptado en su forma final el día 27 de septiembre de 2011.

* Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Avda. España 1680, Valparaíso, Chile.

nico y antimonio, respectivamente, dejando en solución el cobre. Dreisinger^[1 y 2] ha estudiado la extracción de arsénico con tri-butilfosfato (TBP) en refinerías de Australia y Bélgica. Por otra parte, un número importante de refinerías japonesas usan resinas en base a ácido fosfónico para eliminar antimonio y bismuto^[3 y 4]. La refinería de Niihama (Japón) usa carbón activado para adsorber antimonio^[5].

- Adicionalmente, existe la alternativa industrial de eliminar la purga después de una dilución a un cuarto con agua^[6]. Esta alternativa ocasiona pérdidas importantes de especies de interés, por ejemplo 1 m³ de purga significa la pérdida de 3 m³ de agua, 40 kg de cobre y 200 l de H₂SO₄. También existe la posibilidad de retornar esta purga diluida a un proceso hidrometalúrgico de lixiviación, seguido de extracción por solventes y de electro obtención, a fin de utilizar el ácido contenido en ella. Sin embargo, esta práctica conduce a una pérdida en el inventario de cobre ya que parte de éste será retenido durante la lixiviación; además, se debe considerar el costo asociado al reprocesamiento del cobre. Finalmente, se debe tener presente la potencial aparición de arsénico, antimonio y bismuto en el proceso de electro obtención, contaminantes que no han sido investigados en la electro obtención de cobre.

Cualquiera que sea la alternativa empleada, se necesita un tratamiento adicional de los residuos líquidos para la estabilización principalmente del arsénico^[7]. Esta estabilización se logra esencialmente por la precipitación con hierro o calcio^[8], siendo la primera alternativa la de mayor uso industrial.

Los procesos de electro diálisis presentan un amplio espectro de aplicación desde la industria de alimentos, de reciclaje hasta la generación de energía^[9-17]. Estos procesos se basan en el transporte másico selectivo de iones a través de membranas de intercambio iónico bajo la acción de un campo eléctrico externo. Una variante importante en electro diálisis radica en hacer que uno o ambos electrodos participen del proceso, esta variante se denomina electrodiálisis reactiva, para la cual se han realizado algunas investigaciones básicas orientadas a la industria metalúrgica del cobre^[18 y 19].

El objetivo del presente artículo es mostrar la potencialidad de un proceso de electro diálisis reactiva que permite simultáneamente reducir el contenido de arsénico de un electrolito de Cu(II) - As(V) - H₂SO₄ y obtener polvo de cobre metálico libre de arsénico.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos químicos de pureza analítica usados correspondieron a CuSO₄*5H₂O, estándar (1000 ± 1 mg/l) para espectrofotometría de absorción atómica de As(V) y H₂SO₄ al 96,0 %. Las concentraciones del electrolito de trabajo corresponden aproximadamente a aquéllas encontradas en una solución de purga diluida a un cuarto, es decir, 10 g/l de Cu(II), 4 g/l de As (V) y 50 g/l H₂SO₄. Las concentraciones de arsénico y cobre se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica, en tanto que la de ácido sulfúrico se hizo mediante titulación volumétrica con NaOH. La celda electro dialítica empleada se muestra en la figura 1. Esta celda está formada por dos compartimientos de 96,8 ml cada uno: uno de ellos contiene el electrolito ácido (solución de trabajo), el cual está separado por una membrana catiónica del compartimiento catiónico que contiene un catolito de 50 g/l de H₂SO₄. La densidad de corriente empleada varió entre 125 y 500 A/m², a 10, 25 y 45 °C. La membrana catiónica empleada fue Ionac MC-3470^[20]. El área expuesta de la membrana fue de 6x6 cm². Los electrodos tienen la misma área aparente que la membrana, correspondiendo a acero

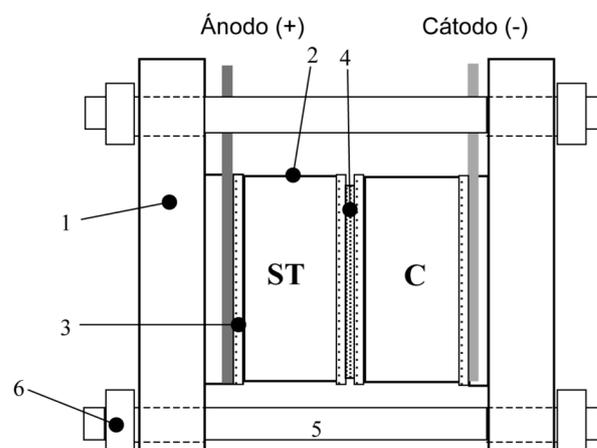


Figura 1. Representación esquemática de la celda de electrodiálisis reactiva empleada. 1: cuerpo soporte y porta electrodos, 2: sección modular, 3: sellos de goma, 4: membrana catiónica, 5: pernos tipo espárrago de acero inoxidable, 6: tuercas de acero inoxidable. ST: solución de trabajo, C: catolito.

Figure 1. Schematic of the reactive electro dialysis cell used. 1: structural body of the cell and electrode holders, 2: modular section, 3: ribbon sealing, 4: cation exchange membrane, 5: stainless steel bars, 6: stainless steel nuts. ST: working solution, C: catholyte.

inoxidable 316 L el cátodo y a plomo (99,0 %) el ánodo. Adicionalmente, se usó un ánodo de platino y otro de PbCaSn (98,6 % Pb, 0,1 % Ca y 1,3 % Sn) en algunos experimentos. Detalles sobre el acondicionamiento de membranas, los electrodos, anodizado y suministro de energía se encuentran en publicaciones previas^[21-23]. Resumidamente, las membranas fueron acondicionadas en 50 g/l de ácido sulfúrico durante 24 h antes de ser empleadas. Los ánodos de plomo se anodizaron con una solución de 150 g/l H_2SO_4 con 0,1 g/l de Co durante 1 h a 50 A/m². La energía se suministró por un rectificador de corriente de -3 a +3 A y un voltaje de celda máximo de 30 V.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Eliminación de Arsénico (V)

La figura 2 muestra el efecto de la densidad de corriente en la tasa de eliminación, Tr , de As(V) en el electrolito de trabajo a 10, 25 y 45 °C. Se observa un incremento lineal de la tasa de eliminación del metaloide a una determinada temperatura en el compartimiento ST a medida que aumenta la energía suministrada al sistema, lo cual es independiente de la temperatura empleada. Los resultados indican que al duplicar la densidad de corriente del sistema electro dialítico se produce un incremento de la misma mag-

nitud en la tasa de eliminación de As(V), lográndose tasas de eliminación a 500 A/m² de aproximadamente 0,08, 0,14 y 0,16 mmol/h a 10, 25 y 45 °C, respectivamente.

El efecto positivo de la temperatura en la tasa de eliminación de arsénico se debe al incremento de la conductividad eléctrica de las soluciones presentes en ambos compartimientos (ST y C), obteniéndose una mayor disponibilidad de energía para promover la eliminación de As(V). En forma adicional se tiene que al aumentar la temperatura del electrolito se produce una disminución de su viscosidad y densidad, con lo cual se favorece la migración de los iones de As(V) hacia el ánodo y su subsecuente eliminación. Los resultados indican, además, que el mayor impacto de la temperatura sobre Tr se produce al elevar la temperatura del sistema de 10 a 25 °C, independientemente de la densidad de corriente aplicada. Lo anterior se debe a que a relativamente bajas temperaturas el efecto de ésta en la viscosidad y la densidad de las soluciones acidificadas es más significativo.

Experimentos de 48 h de duración sin conectar el sistema descrito en la figura 1, mostraron que la concentración de As(V) en la solución de trabajo no experimentó variación, es decir, $Tr = 0$ para $i = 0$. Lo anterior es consecuente con el hecho de que no se detectó As(V) en el compartimiento C. Este resultado concuerda con la distribución de especies del As(V), la cual indica que para las condiciones experimentales existe aproximadamente un 3 % del

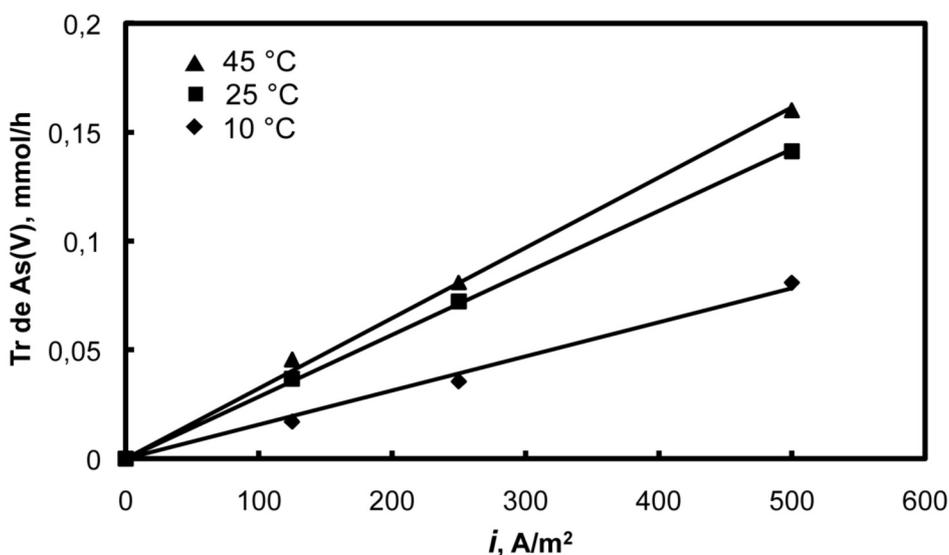


Figura 2. Tasa de eliminación de As (V) en función de la densidad de corriente aplicada a distintas temperaturas.

Figure 2. Removal rate of As(V) as function of current density at different temperatures.

oxianión H₂AsO₄⁻ y un 97 % de ácido arsénico (H₃AsO₄) [23]. Además, este valor nulo de Tr da cuenta de la impermeabilidad de la membrana de intercambio catiónico a especies neutras y aniónicas.

Por lo tanto, la disminución del contenido de As(V) en el compartimiento ST, es decir, el aumento de la tasa de eliminación, se debe exclusivamente a las condiciones oxidantes desarrolladas por el ánodo de plomo. En el ánodo se verifica la descomposición del agua con liberación de oxígeno gaseoso. Dado que al aumentar la energía del sistema aumenta la generación de oxígeno, es posible pensar que la eliminación del As(V) es favorecida en un ambiente de alta oxidación.

Como consecuencia de la descomposición del agua en la superficie del ánodo de plomo, se produce la corrosión de éste. Producto de dicha corrosión, se desprende del ánodo un sólido grisáceo, que decanta rápidamente en el fondo de la celda, conocido como borra anódica o borra de plomo. El análisis de difracción de rayos - X, DRX, realizado a este sólido se presenta en la figura 3. Esta figura indica sólo la presencia de sulfato de plomo, no detectándose la presencia de especies cristalinas de arsénico.

Para favorecer las condiciones oxidantes en el compartimiento ST, se burbujeó aire desde las paredes

internas del compartimiento mediante la incorporación de una manguera Tygon® de alta densidad con orificios que permitía una distribución uniforme de las burbujas de aire orientadas hacia la superficie del ánodo.

La tasa de eliminación de As(V) por electrodiálisis reactiva asistida con inyección de aire se presenta en la tabla I para 250 y 500 A/m² a una temperatura de 25 °C.

La tabla I sugiere que Tr es más sensible al efecto de la densidad de corriente que al efecto de la oxidación por aireación. El incremento de la aireación de 0 a 3,6 l/h produjo un aumento de 57,5 % en la

Tabla I. Tasa de eliminación de As(V), mmol/h a 25 °C

Table I. Removal rate of As (V), mmol/h at 25 °C

Aireación, l/h	250 A/m ²	500 A/m ²
0	0,073	0,141
3,6	0,115	0,230
6,6	0,150	0,311

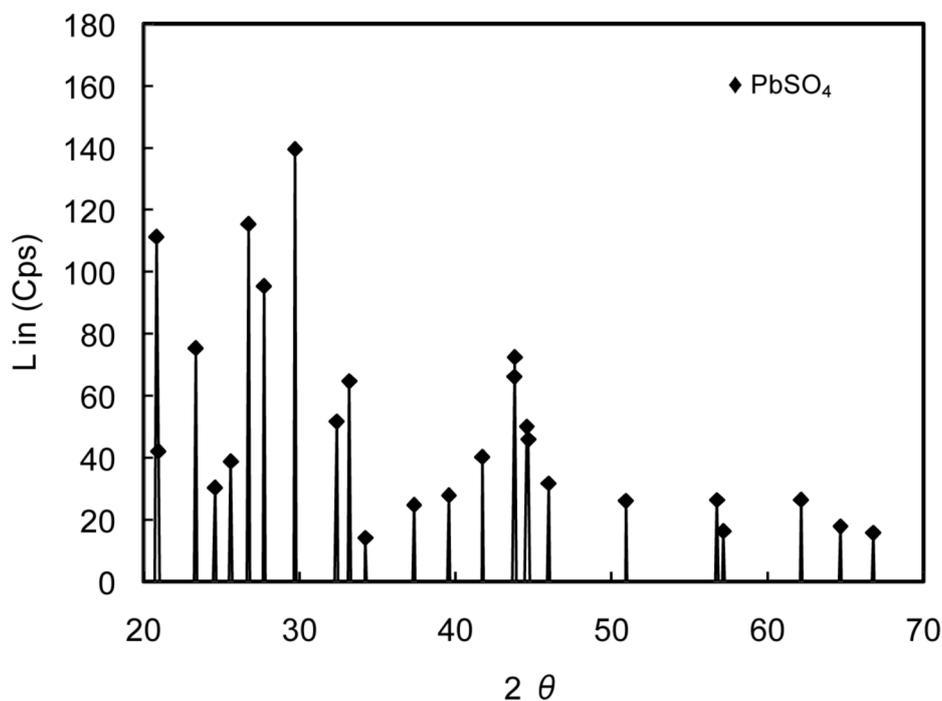


Figura 3. Difractograma del sólido que sedimentó en el fondo del compartimiento del anolito. Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Figure 3. XRD pattern of the solid settled at the bottom of the anolyte compartment. Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

eliminación de As(V) a 250 A/m², en tanto que para 500 A/m² la eliminación se incrementa en un 63,1 %. Sin embargo, al efectuar un nuevo aumento de la aireación a 6,6 l/h (equivalente a un 83,3 %), el incremento en la tasa de reducción sólo se incrementa en un 30,4 % para 250 A/m² y en 35,2 % para 500 A/m². Es importante destacar que independientemente del grado de aireación empleado, se mantiene el comportamiento de que al duplicar *i* se duplica Tr. Además, se observa un incremento de la cantidad de borra anódica (o de plomo) producida con la aireación.

Los resultados anteriores sugieren que la reducción del contenido de As(V) en el electrolito ácido no estaría asociada exclusivamente a un fenómeno del tipo electroquímico. Para validar lo anterior se emplearon ánodos diferentes: uno de platino y otro tradicional de electro obtención (PbCaSn) en experimentos sin aireación. Con estos nuevos experimentos se puede observar el efecto real de la oxidación generada en la superficie del ánodo sobre Tr.

La tabla II resume los resultados de eliminación de As(V) con los distintos ánodos a 250 y 500 A/m² a 25 °C.

Tabla II. Tasa de eliminación de As(V), mmol/h, para distintos ánodos a 25 °C

Table II. Removal rate of As(V), mmol/h, for different anodes at 25 °C

Ánodo	250 A/m ²	500 A/m ²
Pt	—	<1x10 ⁻³
PbCaSn	0,022	0,042
Pb	0,073	0,141

Esta tabla muestra que al emplear un ánodo de platino la tasa de eliminación de As(V) es nula, por consiguiente, la eliminación ocurre por un fenómeno distinto al de oxidación electroquímica del arsénico. Al emplear ánodos de PbCaSn se observa un valor de Tr cercano al 40 % del valor obtenido durante el empleo de ánodos de plomo, para ambas densidades de corriente usadas. La generación de borra de plomo a partir de los ánodos de PbCaSn es significativamente menor a la generada por los ánodos de plomo.

Por lo tanto, la reducción del contenido de As(V) de la solución de trabajo se asocia a la presencia de un fenómeno de adsorción de este metaloide en la borra de plomo desprendida del ánodo durante la electrodiálisis. Este fenómeno ha sido

descrito por el autor previamente^[24], en el cual mediante análisis de microscopía electrónica de barrido con sistema de dispersión de rayos X se estableció que el As(V) se encontraba adsorbido en partículas de morfología bien definida presentes en las borras de plomo. Por las condiciones experimentales empleadas, el oxianión que se adsorbe corresponde al H₂AsO₄⁻.

3.2. Recuperación de Cobre (II)

Producto del campo eléctrico aplicado al sistema, se produce el transporte de Cu(II) a través de la membrana de intercambio catiónico desde ST a C. La figura 4 muestra la velocidad de transporte, V_t, de Cu(II) en función de la densidad de corriente aplicada (línea continua - EDR). El transporte observado es menor a los reportados previamente por el autor durante la separación de As(V) y Cu(II) mediante electrodiálisis (ED)^[23], línea segmentada en la figura 4.

La disminución en la velocidad de transporte de Cu(II) observada en la figura 4 se debe a que parte de la energía eléctrica suministrada a la celda se emplea en la reducción de los iones cúpricos que se transportaron al compartimiento del catolito a través de la membrana catiónica. El balance de Cu(II) en este compartimiento indica que un 98,7 % ha precipitado al fondo de la celda y sólo un 1,3 % se encuentra aún en solución; es importante recalcar que no se encontró As(V) en este compartimiento, para ninguna de las densidades de corrientes aplicadas.

Dada la configuración de la celda de electrodiálisis reactiva, los iones de Cu(II) transportados al compartimiento C desde el compartimiento ST entran en contacto directo con el cátodo de acero inoxidable, por lo cual éstos se reducen y precipitan mayoritariamente en la forma de un sólido rojizo oscuro que sedimenta en el fondo del compartimiento. El análisis de DRX de este fino polvo se muestra en la figura 5, la cual indica la existencia de cobre metálico y óxidos de cobre.

Este aspecto resulta particularmente interesante dado que desde una purga (electrolito ácido básicamente de Cu(II) y As(V)) se podría obtener un producto sólido de cobre (sin arsénico) de granulometría fina que puede ser retornado a fusión de chatarra de cobre (producción de ánodos de cobre). Esta alternativa podría llegar a ser competitiva, desde el punto de vista energético en la etapa de fusión ya que en el actual proceso de decobrizado por electro obtención de las purgas el cobre genera un cátodo impuro, que es retornado a la etapa de fusión como chatarra de cobre.

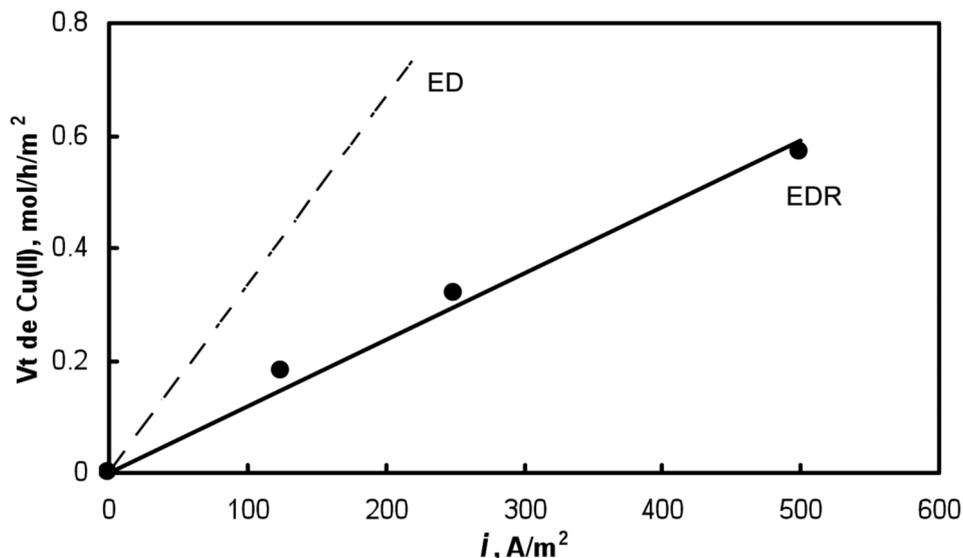


Figura 4. Velocidad de transporte (V_t) de los iones de cobre a través de la membrana de intercambio catiónico durante electrodiálisis (ED) y electrodiálisis reactiva (EDR) en función de la densidad de corriente aplicada a 25 °C.

Figure 4 Transport rate (V_t) of the cupric ions through the cation exchange membrane during electro dialysis (ED) and reactive electro dialysis (EDR) as a function of current density used at 25 °C.

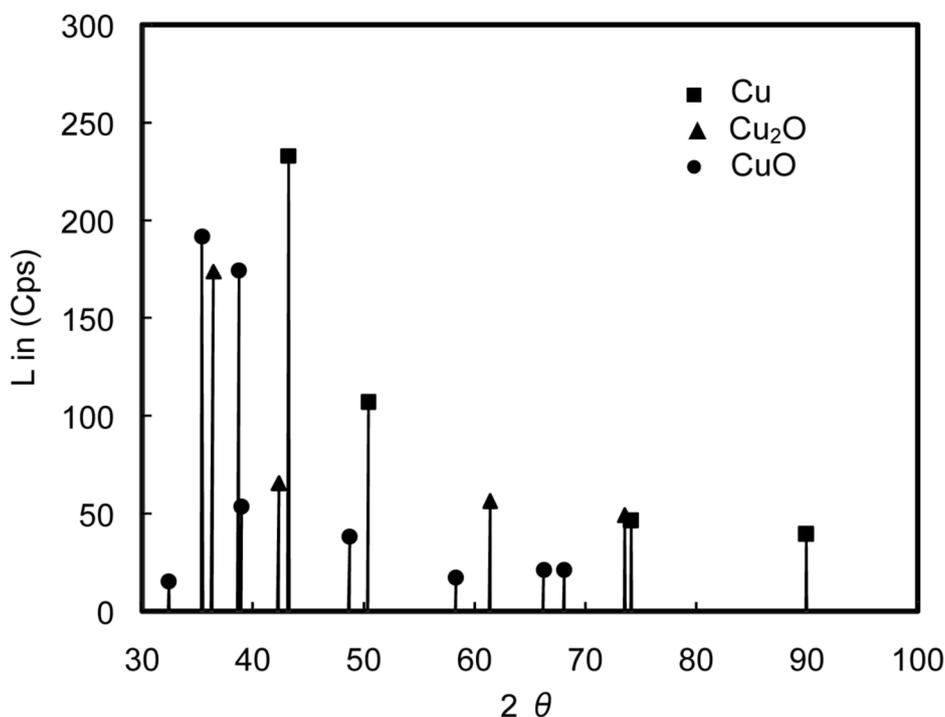


Figura 5. Difractograma del sólido sedimentado en el compartimento del catolito. Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Figure 5. XRD pattern of the solid settled at the bottom of the catholyte compartment. Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Finalmente se debe indicar que la fase acuosa que permanece en el compartimiento ST, con niveles menores de arsénico, presenta características que le permiten ser retornada al proceso después de una etapa de filtración del sulfato de plomo generado.

4. CONCLUSIONES

- Se pudo establecer que la electrodiálisis reactiva es capaz de reducir significativamente el contenido de As(V) de una solución de Cu(II) - As(V) - H₂SO₄. El contenido de arsénico se reduce por la adsorción de éste en las partículas de borra anódica generada. La eliminación de arsénico se ve favorecida con el aumento de la densidad de corriente y la temperatura debido al aumento de la borra generada.
- Los iones de cobre transportados a través de la membrana catiónica son reducidos a cobre metálico en forma de polvo, el cual además, contiene óxidos de cobre y está libre de arsénico.

REFERENCIAS

- [1] D.B. Dreisinger, B.J.Y. Leong, B.J. Balint y M.H. Beyad, *Proc. Solvent Extraction in the Process Industry*, D.H. Logsdail y M.J. Slater (Eds.), Pergamon Press, Oxford, England, 1993, pp. 1.271-1.278.
- [2] D.B. Dreisinger y B.J.Y. Scholey, *Proc. Int. Conf. Cobre '95, Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper*, Santiago, Chile, 1995, W.C. Copper *et. al* (Eds.), CIM, Montreal, Canada, 1995, pp. 305-315.
- [3] K. Ando y N. Tsuchida, *JOM* December (1997) 49-51.
- [4] Y. Sasaki, S. Kawai, Y. Takasawa y S. Furuya, *Proc. Int. Conf. Copper '91*, Ottawa, Canada, 1991, W.C. Cooper (Ed.), CIM, Montreal, Canada, 1991, pp. 245-254.
- [5] K. Toyabe, C. Segawa y H. Sato, *Proc. The Electrorefining and Winning of Copper*. 1987, J. Hoffmann *et al.* (Eds.), TMS-AIME, Warrendale, EE.UU, 1987, pp. 117-128.
- [6] L. Cifuentes, G. Crisóstomo, J.P. Ibáñez, F. Alvarez y G. Cifuentes, *J. Membrane Sci.* 207 (2002) 1-16.
- [7] P.A. Riveros, J.E. Dutrizac y P. Spencer, *Can. Metall. Quart.* 40 (2001) 395-420.
- [8] P. Navarro, C. Vargas, E. Araya, I. Martín y F.J. Alguacil, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 409-412.
- [9] Y. Zhang, L. Pinoy, B. Meesschaert y B. Van der Bruggen, *AIChE Jr.* 57 (2011) 2.070-2.078.
- [10] H. Strathmann, *Desalination*, 264 (2010) 268-288.
- [11] A.A. Palant, V.A. Bryukvin, A.M. Levin y O.V. Reshetova, *Russian Metallurgy* 3 (2011) 185-187.
- [12] Q. Wang, P. Yang y W. Cong, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 103-113.
- [13] C. Huang y T. Xu, *Environ Sci. Technol.* 40 (2006) 5.233-5.243.
- [14] T. Xu y C. Huang, *AIChE Jr.* 54 (2008) 3.147-3.159.
- [15] T. Hoshino y T. Terai, *Fusion Eng. Des.* (2011) 2.168-2.171.
- [16] X. Li, X. Zhang y S. Quan, *Applied Energy* 88 (2011) 4.908-4.917.
- [17] D-K.Kim, *J. Mech. Sci. Tech.* 25 (2011) 5 - 10.
- [18] L. Cifuentes, R. Glasner y J.M. Casas, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1.087-1.101.
- [19] L. Cifuentes, C. Mondaca y J.M. Casas, *Min. Eng.* 17 (2004) 803-809.
- [20] <http://www.ionexchange.com>
- [21] J.P. Ibáñez y L. Cifuentes, *Can. Metall. Quart.* 43 (2004) 439-447.
- [22] J.P. Ibáñez, A. Aracena, J. Ipinza y L. Cifuentes, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 83-88.
- [23] J.P. Ibáñez, J. Ipinza y L. Cifuentes, *Rev. Metal. Madrid* 43 (2007) 5-10.
- [24] J.P. Ibáñez y H. Rojas, *XI IBEROMET - X CONAMET*, P. Rojas y A. Artigas (Eds.), SOCHIM/SAM, Viña del Mar, Chile, 2010, pp. 1-8.