

EFFECTO DE ELEMENTOS TENSOACTIVOS EN LAS VARIABLES DE PROCESO EN EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE COBRE

P. Navarro, J. Castillo, P. Muñoz, C. Vargas

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Chile
patricio.navarro@usach.cl

RESUMEN

Los elementos tensoactivos se adicionan en electro-obtención de cobre para disminuir los niveles de la neblina ácida, generada a partir del burbujeo de oxígeno gaseoso producto de la reacción anódica. Los tensoactivos actúan disminuyendo la tensión superficial del electrolito, con lo cual se promueve la formación de una capa de espuma que minimiza la formación del aerosol. En este trabajo se contempló el estudio del efecto de los tensoactivos en algunas de las principales variables de proceso en SX: cinética, isoterma de distribución y tiempo de ruptura primaria, tanto en etapa de extracción como reextracción. Las pruebas (batch) utilizaron reactivo LIX 984N (8% v/v), disuelto en Shellsol 2049 AR, el surfactante utilizado fue Fluorad FC-1100 con dosificaciones de 4 ppm, 16 ppm y 40 ppm, las pruebas cinéticas de extracción y reextracción se efectuaron con tiempos de contacto de 30, 60, 120, 180, 300 y 600 segundos; la isoterma de extracción se realizó con relaciones orgánico/acuoso (O/A) de 5/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 y 1/5, y la isoterma de reextracción se efectuó con relaciones O/A 5/1, 4/1, 3/1 y 2/1; para evaluar los tiempos de ruptura primaria se trabajó en continuidad orgánica y acuosa a temperaturas de 5, 20 y 30 °C. Finalmente se puede concluir que los aditivos sólo afectaron a la cinética y tiempo de ruptura primaria. Las isotermas de distribución se mantuvieron prácticamente sin variación, o sea el equilibrio del sistema O/A se mantuvo.

Palabras clave: Tensoactivo, neblina ácida, extracción por solventes.

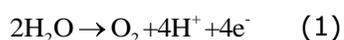
ABSTRACT

The surfactants agents are added in copper electrowinning to reduce levels of acid mist generated from the bubbling of gaseous oxygen from the anode reaction product. The surfactants act by reducing the surface tension of the electrolyte, thus promoting the formation of a foam layer that minimizes the aerosol formation. This paper deals with the study of the effect of surfactants in some key process variables in SX: kinetics, distribution isotherm and primary breakup time in both extraction and stripping phases. The tests (batch) used LIX 984N (8% v/v) reagent dissolved in 2049 AR Shellsol, the fluorinated surfactant used was FC-1100 at dosages of 4 ppm, 16 ppm and 40 ppm, the extraction and re-extraction kinetics tests were performed with contact times of 30, 60, 120, 180, 300 and 600 seconds, the extraction isotherm was performed with organic/aqueous relations (O/A) 5/1, 3/1, 2/1, 1/1 1/2, 1/3 and 1/5, and the stripping isotherm was performed with O/A 5/1, 4/1, 3/1 and 2/1. To evaluate the primary breakthrough times it was worked in organic and aqueous continuity at temperatures of 5, 20 and 30 °C. Finally it can be concluded that the additives only affected the kinetics and primary breakup time. The distribution isotherms remained virtually unchanged, i.e. the O/A system balance remained.

Keywords: Surfactant, acid mist, solvent extraction.

1. INTRODUCCIÓN

En los procesos electrolíticos de metales en medio ácido, se generan gases como oxígeno e hidrógeno, específicamente en electro-obtención de cobre existe generación de oxígeno debido a la reacción de oxidación del agua en el ánodo (1) y éste promueve la formación de burbujas que al ascender se impregnan de ácido del electrolito y al romper en la superficie crean un aerosol llamado neblina ácida.



Aunque la reacción de oxidación del oxígeno es la principal responsable de provocar la neblina ácida, no es la única fuente que la provoca, además existe una reacción secundaria (2) en el cátodo, la cual genera burbujas de hidrógeno sobre la superficie catódica y mediante el mismo mecanismo que el oxígeno aporta a la emisión de neblina ácida.



Los nocivos efectos de la atmósfera ácida que se forma al interior de la nave de electro-obtención pueden afectar la salud de las personas debido a irritación de la piel, ojos, mucosas y tracto respiratorio, además de corrosión a equipos e instalaciones y pérdidas económicas de ácido sulfúrico, cobre y agua.

La neblina ácida es un problema que acompaña inevitablemente al proceso de electrodeposición de metales no ferrosos como cobre y zinc, la tasa de generación depende de variados factores como densidad y eficiencia de corriente, temperatura, pH, impurezas, etc. Se han planteado soluciones para reducir los problemas asociados mediante el uso de cubiertas, barreras mecánicas (por ej. bolitas flotantes de polipropileno), ventilación forzada (ventiladores/extractores), campanas captadoras, entre otros, ninguna de las alternativas mencionadas anteriormente ha logrado eliminar el problema de la neblina por completo, algunos trasladan el problema de un lugar a otro, otros generan aumentos excesivos de los costos o no cumplen las normativas ambientales.

Un método alternativo a los anteriores (puede ser complementario), consiste en agregar reactivos tensoactivos en EW con el fin de disminuir la tensión superficial del electrolito y promover la formación de una capa estable de espuma, evitando que las burbujas de oxígeno empapadas en ácido rompan en la superficie, con lo cual la solución drena hacia el seno del electrolito nuevamente.

La adición de surfactantes ha dado excelentes resultados, disminuyendo los niveles de neblina ácida en algunos casos hasta en un 90% [1]. Paralelamente se ha planteado que los tensoactivos podrían causar problemas de separación de fases en SX [2], especialmente en las etapas de stripping, ya que el electrolito proveniente de EW conteniendo surfactantes se mezcla con el orgánico cargado proveniente de las etapas de extracción.

Los reactivos tensoactivos agregados en EW son seleccionados de manera tal que no debiesen reaccionar químicamente con las fases orgánica o acuosa, pero su naturaleza tensoactiva podría modificar propiedades físicas o fisicoquímicas de las fases o del sistema, si esto sucede, repercutirá fundamentalmente en el tamaño de las gotas dispersas, por lo tanto en variables de proceso tales como: tiempo de ruptura primario, cinética de extracción y/o reextracción, aumentos en la tasa de generación de borras, entre otras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las pruebas a nivel laboratorio se realizaron con el fin de evaluar el posible efecto de los tensoactivos sobre las variables de proceso de extracción por solventes de cobre.

El montaje experimental consiste en un reactor de vidrio enchaquetado con capacidad de 100 ml, se utilizó un motor con un agitador de vidrio de doble hélice para mezclar las fases (250-2000 rpm), la temperatura se mantuvo constante a través de un baño termostático, el agua se bombeó a la chaqueta del reactor mediante una bomba peristáltica (velocidad máxima de 55

rpm). Para medir el pH se utilizó un pHmetro un rango de medición entre pH 0.00 y 14.00, junto a este equipo se utilizó un electrodo combinado marca Sensorex. La concentración de cobre en las fases acuosas se determinó mediante espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz marca GBC modelo SensAA Dual.

Las soluciones acuosas se prepararon con sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) y ácido sulfúrico de calidad p.a., disueltos en agua bidestilada, las concentraciones son las siguientes: solución PLS 3 g/l de cobre y pH 2, electrolito pobre 35 g/l de cobre y 180 g/l de ácido. La fase orgánica está compuesta por una mezcla de extractante LIX 984N a un 8% v/v y Shellsol 2049 AR (diluyente). Se utilizaron distintas dosificaciones para probar el efecto del tensoactivo, el aditivo Fluorad FC-1100 se dosificó a 4, 16 y 40 ppm.

Las pruebas cinéticas de extracción y reextracción se efectuaron con tiempos de contacto de 30, 60, 120, 180, 300 y 600 segundos; la isoterma de extracción se realizó con relaciones O/A de 5/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 y 1/5, la isoterma de reextracción se efectuó con relaciones O/A de 5/1, 4/1, 3/1 y 2/1; para evaluar los tiempos de ruptura primaria se trabajó en continuidad

marca Hanna Instruments modelo 8417, con orgánica y acuosa a temperaturas de 5, 20 y 30 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio realizado contempló el efecto de tensoactivos en las siguientes variables de proceso: cinética, isoterma de distribución y tiempo de ruptura primario, para las etapas de extracción y reextracción.

Respecto a la cinética de extracción, las pruebas realizadas mostraron un aumento en la rapidez de extracción para todas las concentraciones del reactivo. Los aumentos en la cinética, se evaluaron midiendo el incremento del porcentaje de extracción a un determinado tiempo, con esto se obtuvieron distintos valores a distintos tiempos y luego se promediaron. Los resultados de las pruebas arrojaron los siguientes aumentos porcentuales en la cinética de extracción: 7.6%, 12.1% y 11.2%, para las curvas con dosificaciones de 4, 16 y 40 ppm respectivamente (figura 1).

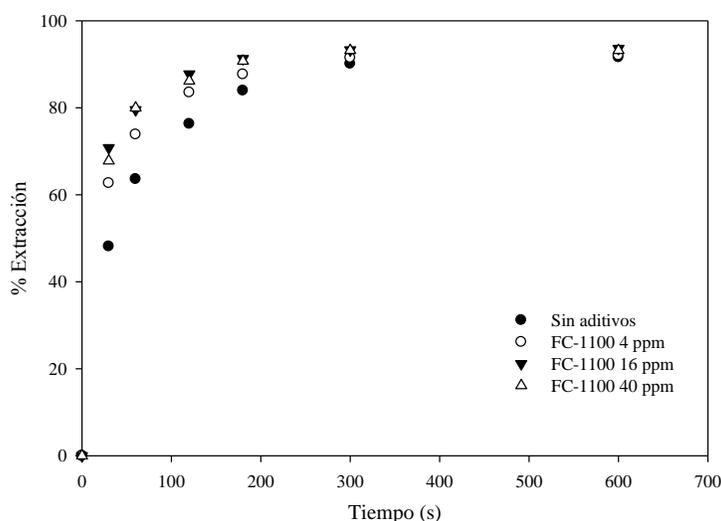


Figura 1. Efecto de FC-1100 en la cinética de extracción.

El proceso de SX involucra transferencia de masa y reacción química en un sistema heterogéneo, está controlado por fenómenos difusivos, por lo tanto es influenciado por el

área de contacto. En trabajos anteriores se encontró que la presencia de tensoactivos en el proceso de extracción por solventes provoca una disminución de la tensión

interfacial del sistema, lo cual genera gotas dispersas de menor tamaño, por lo tanto, existe un aumento del área interfacial.

La disminución en la cinética a una dosificación de 40 ppm con respecto a las pruebas con dosificación de 16 ppm, se pudo deber a un efecto de interrupción de la superficie de contacto (saturación de la superficie) debido de la elevada concentración del reactivo PF-1100.

Las pruebas de laboratorio arrojaron un comportamiento en la cinética de reextracción que no es concluyente. En la figura 2, no se aprecia una clara tendencia del efecto de los tensoactivos, esto se puede deber a que el escenario cambia radicalmente, la reacción química se invierte y las concentraciones de cobre y ácido son extremadamente altas en comparación con la etapa de extracción, por consiguiente las fases se tornan más viscosas, así la influencia de los tensoactivos es mínima.

Como se aprecia en la figura 3, la isoterma de distribución de extracción sufre un leve desvío, aunque no logra ser significativo respecto de la curva sin aditivo. El comportamiento de la isoterma de distribución resulta lógico, ya que los resultados de las pruebas cinéticas mostraron una desviación de las curvas pero los valores finales de extracción fueron prácticamente idénticos, este comportamiento se podría deber a que el reactivo FC-1100 no reaccionaría químicamente con las fases, así el equilibrio químico (equilibrio práctico) se mantiene.

La isoterma de distribución de reextracción (figura 4), al igual que en la extracción tiene un comportamiento que no permite afirmar que el surfactante ha provocado un cambio importante, aunque existe una pequeña variación no logra ser significativa.

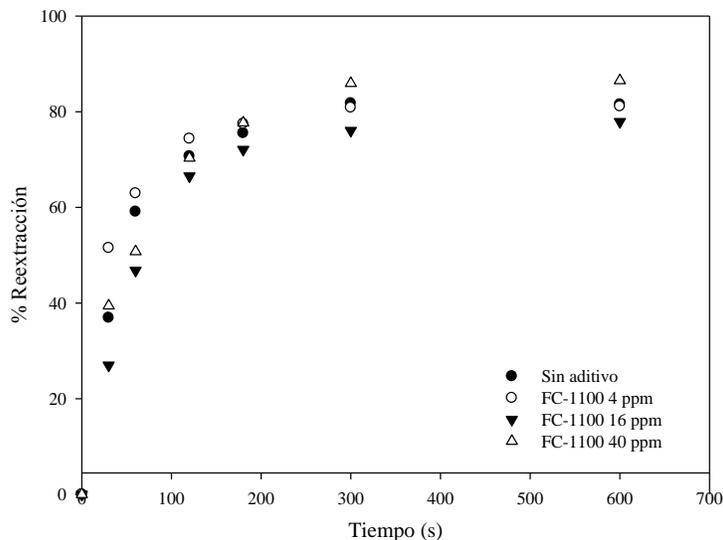


Figura 2. Efecto de FC-1100 en la cinética de reextracción.

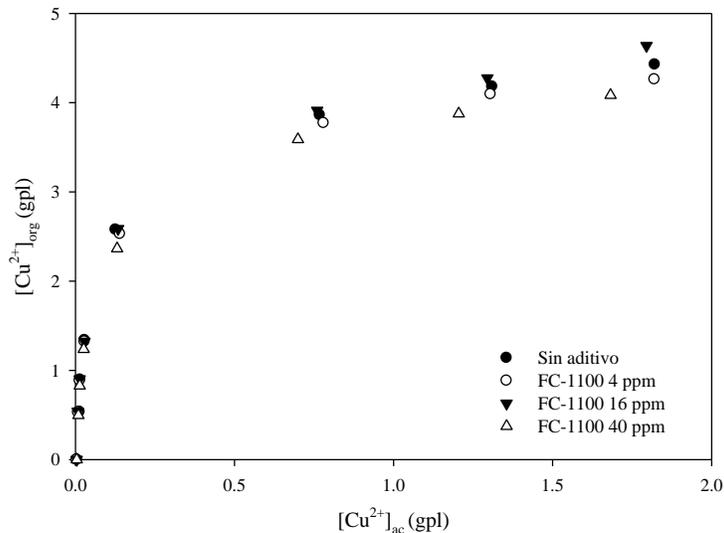


Figura 3. Efecto de FC-1100 en la isoterma de distribución.

Nuevamente se puede concluir que las isotermas son similares debido a los valores finales de las curvas cinéticas, los cuales son idénticos, o sea el equilibrio químico no se ve afectado por la presencia de tensoactivos y las concentraciones de cobre en el orgánico y acuoso en equilibrio se mantienen semejantes a las pruebas sin aditivos, claro indicio que no hay reacción química con alguna de las fases.

El tiempo de ruptura primario es posiblemente la variable de proceso que más se ve afectado por la introducción de surfactantes en el sistema, ya que en este proceso intervienen los fenómenos de dispersión y coalescencia, dependientes en parte importante de las propiedades de las

fases y de la tensión interfacial del sistema. El reactivo FC-1100 provocó en algún grado un aumento en el tiempo de ruptura primario para todas las temperaturas y dosificaciones en estudio.

Para la etapa de extracción en continuidad acuosa (figura 5) se encontró que a 5 °C el efecto del tensoactivo comienza a ser significativo desde los 40 ppm, obteniendo un aumento porcentual de 4%; a 20 °C el incremento comienza a notarse a partir de 16 ppm aumentando la diferencia a un 11%; y a 30 °C a partir de 4 ppm se obtiene un aumento importante en el tiempo de ruptura primario obteniendo 63% de aumento en promedio.

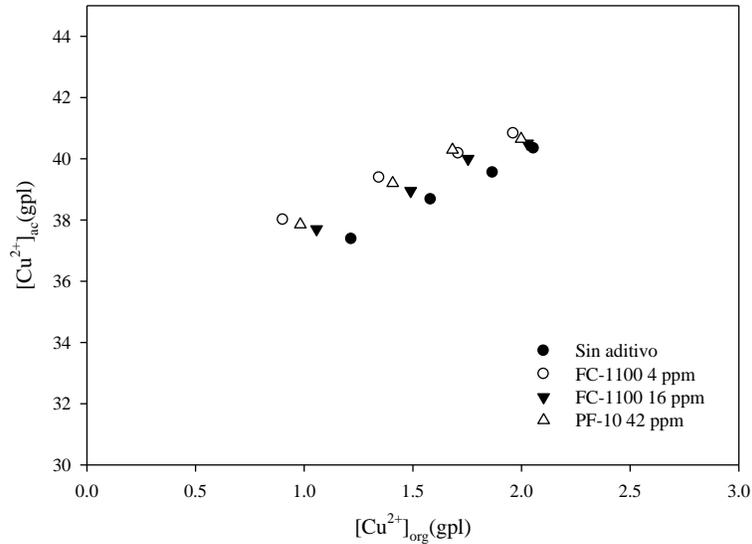


Figura 4. Efecto de FC-1100 en la isoterma de distribución de reextracción.

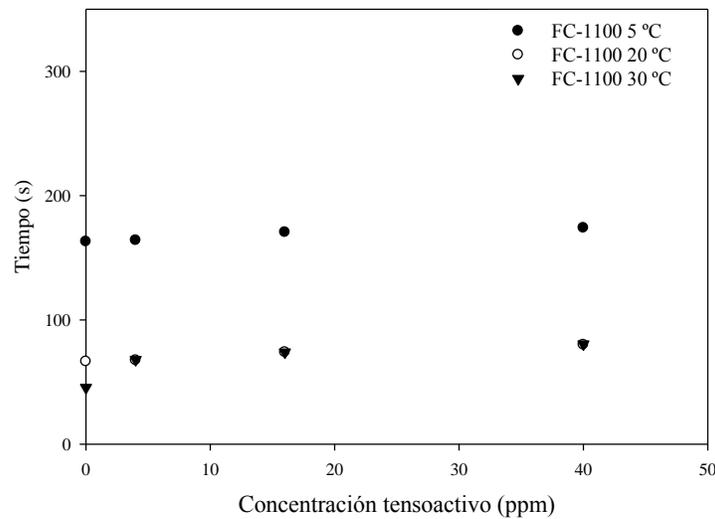


Figura 5. Tiempo de ruptura primario en continuidad acuosa para extracción.

Las pruebas en continuidad orgánica arrojaron resultados que no son significativos, estos se pueden atribuir posiblemente a la alta viscosidad de la fase continua, lo cual hace que su efecto sea predominante por sobre la del tensoactivo.

En el caso de las pruebas de reextracción en continuidad acuosa, los datos de tiempos de ruptura primario fueron totalmente opuestos a los obtenidos en extracción, se detectó un

mayor aumento de los tiempos de ruptura primaria a bajas temperaturas. A 5 °C se produce un brusco aumento del tiempo de ruptura a partir de los 4 ppm de reactivo FC-1100, similar es el resultado a 20 °C, en forma contrapuesta, como se observa en la figura 6, a 30°C existe una mínima influencia del surfactante. Las desviaciones promedios fueron: 66%, 71.1% y 6.9% para las pruebas a 5, 20 y 30 °C, respectivamente.

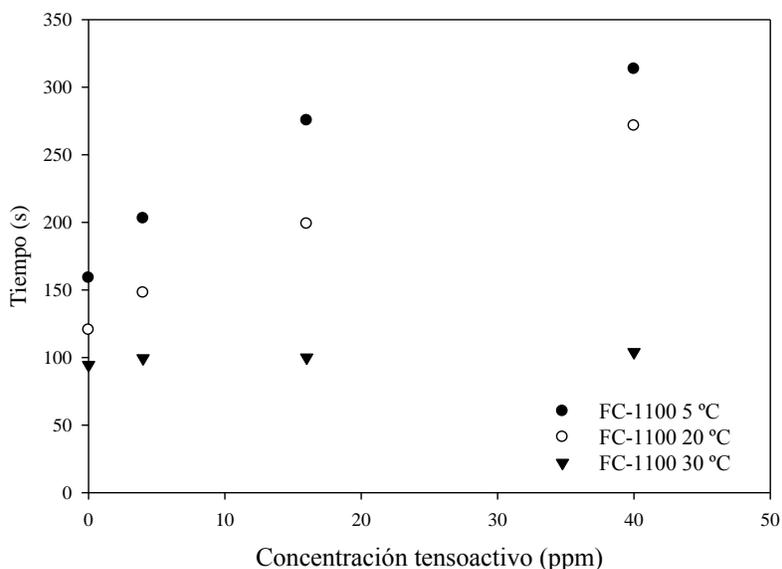


Figura 6. Tiempo de ruptura primario en continuidad acuosa para reextracción.

En forma análoga a las pruebas de extracción, para la reextracción en continuidad orgánica no se observan resultados que muestren variación significativa con respecto a las pruebas con tensoactivos, posiblemente atribuible a la alta viscosidad de la fase orgánica.

4. CONCLUSIONES

Los reactivos adicionados en electro-obtención de cobre para controlar la neblina ácida, son capaces de provocar perturbaciones en el proceso de extracción por solventes, incluso a bajas concentraciones, esto se debe principalmente a la disminución en la tensión interfacial y no a una posible reacción química con la fase orgánica o acuosa, esta última afirmación se fundamenta a partir de los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio, como el aumento en la cinética de extracción, atribuible a la disminución en el tamaño de las gotas dispersas durante la agitación, y además se vio que el equilibrio químico no cambia, tal como lo muestran las curvas de las isoterms.

El tiempo de ruptura primario es la variable operacional más sensible a los tensoactivos, aumentando en forma importante en la mayoría de los casos, como consecuencia de

la disminución del tamaño de las gotas generadas en la dispersión.

A nivel industrial aumentos en los tiempos de separación de fases se traduce en un incremento de los costos debido a la necesidad de equipos más grandes y un mayor inventario de orgánico, así como también podría repercutir en un mayor atrapamientos de fases e incrementos en la tasa de formación de borras.

5. REFERENCIAS

1. Sigley, J., Johnson, P., Beaudoin, S. Use of nonionic surfactant to reduce sulfuric acid mist in the copper electrowinning process. *Hidrometallurgy*, Vol. 70, (2003), p. 1-8.
2. Cheng, C., Urbani, M., Miovski, P., Kittelty, D., Otero A., San Martín, R. Evaluation of saponins as acid mist suppressants in zinc electrowinning. *Hidrometallurgy*, Vol. 73, (2004), p. 133-145.
3. Ritcey, G. *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy vol 1*, (2006), Ritcey & Associates Incorporated.
4. Muñoz, P. Estudio del efecto de aditivos tensoactivos en el proceso de extracción

por solventes de cobre, (2007),
Universidad de Santiago de Chile.

5. Lorena, G. Efecto de los tensoactivos en el inventario de orgánico de una planta de extracción por solventes de cobre, (2009), Universidad de Santiago de Chile.