

## TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE BORRAS ANÓDICAS CON EDTA

**C. Vargas, P. Navarro y E. Esquivel**

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile (USACH), CHILE.

E-mail (autor de contacto): [cristian.vargas@usach.cl](mailto:cristian.vargas@usach.cl)

### RESUMEN

*Los productos de corrosión de ánodos base plomo utilizados en el proceso de electroobtención de cobre conforman las llamadas borras anódicas, que se caracterizan por su alto contenido de plomo (sobre el 60%), presentando un alto riesgo para la salud pública, como efectos adversos para el medio ambiente. El manejo de estos residuos implica políticas de almacenamiento así como de reciclaje. El almacenamiento de borras se relaciona con un alto riesgo de contaminación ambiental y el reciclaje con tratamientos por vía pirometalúrgica en hornos de fusión. Este estudio se presenta como el inicio del desarrollo de una alternativa de tratamiento de borras por vía hidrometalúrgica a través de pruebas de lixiviación con EDTA.*

*Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron borras provenientes de una operación industrial las cuales fueron caracterizadas física y químicamente, involucrando análisis de densidad, granulometría, difracción de rayos-x, fluorescencia de rayos-x y posteriormente lixiviadas en forma discontinua en medio ácido usando EDTA como agente lixivante. Los parámetros de lixiviación para el sistema tales como: pH del sistema, concentración de EDTA, tamaño de partícula, temperatura y razón s/l, fueron variados para estudiar su efecto en la extracción del metal.*

*Los principales resultados de este estudio indican que se trabajó con una borra compuesta de 66,12% de plomo y conformada en más del 99% por Anglesita ( $PbSO_4$ ). Se obtuvieron altas eficiencias en la recuperación de plomo, logrando extraer altos contenidos del metal (cerca del 95% incluso hasta 100%). Las mejores condiciones de lixiviación de borras para el sistema se logran a rangos de pH intermedios (entre 5,5 a 9,5), cantidades estequiométricas de concentración de EDTA, tamaño de partícula  $< 37\mu m$  y una razón s/l de 1/11. También es interesante mencionar la alta cinética del proceso, controlada por la solubilidad de los componentes, obteniendo altas recuperaciones a bajos tiempo, así como la gran influencia del pH por sobre las demás variables.*

### Tópico 1: Metalurgia Extractiva

**Palabras clave:** Borra anódica, Electroobtención, lixiviación, EDTA.

### 1. INTRODUCCIÓN

La borra anódica es un desecho producido en el proceso de electro obtención de Cu. La borra húmeda tiene un aspecto esponjoso y de color negro, de textura pastosa o barrosa, en estado seco se encuentra en forma de polvo extremadamente fino, de color café muy oscuro, el color es atribuido a los óxidos de plomo presentes. La borra anódica se produce a diferentes tasas en todo proceso de electrodeposición de Cu, siendo la principal vía de generación, las interrupciones en la corriente eléctrica; otras fuentes que contribuyen a la generación de borra son: cortocircuitos, propiedades del electrolito y otros [1,2].

El mecanismo de producción de borras anódicas, obedece principalmente al desprendimiento de la capa protectora de compuestos de plomo al momento de des-electrificar el circuito para la cosecha de los cátodos de Cu. Esta des-electrificación de los ánodos, hace que la capa protectora pierda su adherencia y precipite debido a su propio peso, debiendo generarse una nueva capa protectora, con la consecuente disminución gradual en el espesor de los ánodos. Dicha capa protectora se origina, básicamente, mediante un mecanismo descrito por un

conjunto de reacciones: el ánodo base Pb, al ser introducido en un medio ácido forma una capa de  $\text{PbSO}_4$ . Al aplicar corriente, esta capa inicial lo transforma a  $\text{PbO}$ , para dar origen a  $[\text{Pb}(\text{OH})]_2$  y finalmente a  $\text{PbO}_2$ . La cantidad de plomo y cobre en las borras anódicas es del orden de 77% y 1,2%, respectivamente.

Según fuentes bibliográficas [3,4], en Chile se producen aproximadamente 2 millones de toneladas de cobre catódico por año, utilizando alrededor de  $\frac{1}{2}$  millón de ánodos base plomo, lo que genera más de 2 [kton/año] de borras, pudiéndose determinar una tasa de generación que varía de 0,2 hasta 2,0 Kg/día/celda.

Debido a la fuerte restricción en el desarrollo y disposición de productos que contengan plomo, se hace imperativo el mejoramiento, reacondicionamiento, modernización y/o creación de nuevos procesos de tratamiento de reciclaje de sustancias que contengan plomo. Tradicionalmente las borras son almacenadas sin ser tratadas, aunque se da el caso para el cual las borras son tratadas involucrando procesos pirometalúrgicos. Hasta la fecha, solo se han reportado estudios de caracterización de borras de faenas chilenas y de sus mecanismos de formación, pero no de abatimiento y recuperación de plomo desde las borras anódicas. La literatura reporta recuperación de plomo por lixiviación utilizando diferentes medios lixiviantes y destacando fuentes como desechos de baterías plomo-ácido y suelos contaminados [5-7]. En estos estudios destaca el EDTA, el cual se presenta como un buen agente lixivante para el plomo, dadas sus características de formación del complejo  $\text{PbEDTA}^{2-}$  y su alta eficiencia de recuperación de plomo.

Considerando el escenario actual relativo al manejo de borras y contribuyendo al desarrollo de nuevos procesos, este estudio tiene como objetivo el análisis de la recuperación de plomo desde borras anódicas de electroobtención, realizando para ello pruebas de lixiviación de borras usando ácido EDTA como agente lixivante, iniciando el desarrollo de una alternativa de tratamiento hidrometalúrgico de estos productos de corrosión provenientes del proceso de electroobtención de cobre

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se trabajó con una muestra de borra anódica proveniente de una faena comercial hidrometalúrgica que sigue la vía LIX-SX-EW para la obtención de cobre. La borra fue preparada inicialmente con un lavado. El lavado de la borra se realizó mezclando enérgicamente la borra con agua destilada, buscando así eliminar el electrolito ácido remanente. Posteriormente se llevó a muflas de secado para disminuir su humedad.

Conseguida la borra libre de electrolito y seca, esta fue muestreada para realizar su caracterización mediante análisis granulométrico, análisis químico y las técnicas de Difracción y Fluorescencia de Rayos X.

Las pruebas experimentales de lixiviación se realizaron en un reactor de 600 ml. el cual estuvo agitado mecánicamente y en donde simultáneamente fueron introducidos un electrodo de pH y un termómetro para la respectiva medición del pH y temperatura. El tiempo de lixiviación para todas las experiencias fue de 2 horas y se mantuvo una agitación mecánica de 500 rpm. La solución lixivante se preparó disolviendo la cantidad adecuada de EDTA sódico en agua bidestilada y desionizada. Para cada experiencia de lixiviación se definieron tiempos de muestreo de soluciones, a los cuales se tomó una muestra la cual fue enviada a análisis químico por plomo en solución.

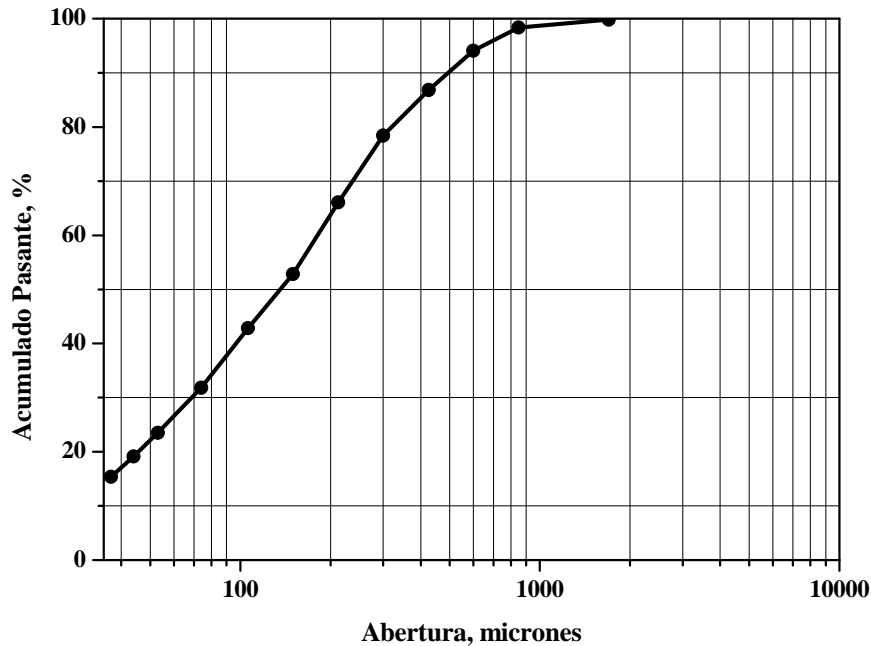
Los parámetros evaluados en las pruebas de lixiviación fueron los siguientes:

- pH : 2,5 - 5,5 - 9,5 - 12,5.
- Concentración de EDTA [M] : 0,02 - 0,10 - 0,20 - 0,37 - 0,50.
- Granulometría [Malla Tyler] : # 48, # 100, # 200, # 400, < # 400
- Temperatura [°C] : 20 - 30 - 40 - 50 - 75.
- Razón Sólido/Líquido : 1/2, 1/5, 1/7, 1/9, 1/11.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización física y química de la borra estudiada.

La caracterización física de la borra anódica involucró distribución granulométrica así como la determinación de la densidad aparente. El análisis granulométrico de la borra estudiada luego del lavado y secado se muestra en la Figura 1. La borra estudiada posee un tamaño característico  $d_{50}$  de 137 [ $\mu\text{m}$ ] y  $d_{80}$  de 324 [ $\mu\text{m}$ ].



**Figura 1.** Análisis granulométrico de la borra anódica.

La determinación de la densidad de la borra se realizó por la metodología del picnómetro. El resultado usando esta metodología entregó que la borra en estudio tiene una densidad de  $5,4 \text{ g/cm}^3$ .

La caracterización química de las borras anódicas involucró análisis de Difracción y Fluorescencia de rayos X, así como análisis químico convencional. En la tabla 1 se presentan los elementos identificados en la prueba de Fluorescencia de rayos-x (FRX). De los elementos descritos, destacan las cantidades apreciables de Pb, O y S presentes en la borra, alcanzando valores de porcentaje en peso entre los 3 por sobre 98%, vislumbrando que la borra está constituida casi completamente de plomo y su combinación entre oxígeno y azufre. Para estas borras se aprecia la baja cantidad de cobre presente, lo que descarta un interés secundario de recuperación del metal rojo.

La borra también fue analizada en su contenido de plomo a través de análisis químico convencional. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos. La realización de este análisis buscó de cierta manera respaldar la información entregada por la FRX, donde la cantidad de plomo alcanzó los 66,12%. El análisis químico convencional entrega un valor en el rango del 61,4% de plomo, resultado que no tiene una diferencia considerable y se acepta como un resultado de respaldo.

El resultado obtenido del ensayo de DRX indicó que la borra está compuesta en más del 99% por anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), descartando de esta manera compuestos oxidados de plomo ( $\text{PbO}_x$ ).

**Tabla 1.** Elementos presentes en las borras, mediante la técnica de FRX.

Elemento	%
Si	0,2810
Al	0,0624
Mn	0,0358
Ca	0,0631
K	0,0431
P	0,0167
Fe	0,4540
Pb	66,1160
O	23,6100
S	8,3200
Sn	0,2700
Zr	0,1900
Ni	0,1650
Rb	0,1430
As	0,1190
Cu	0,0647
Cr	0,0438

**Tabla 2.** Análisis químico convencional para el contenido de Pb.

Muestra	%Pb
Muestra 1	61,9
Muestra 2	61,3
Muestra 3	60,9
<b>Promedio</b>	<b>61,4</b>

### 3.2 Análisis de Variables.

#### 3.2.1 Efecto del pH.

Se realizó la determinación del pH óptimo de trabajo para la lixiviación de borras. En esta etapa se realizaron lixivaciones donde el pH de la pulpa fue variado en el rango de: 2,5 (pH natural de la pulpa); 5,5; 9,5 y 12,5. Para la realización de las pruebas de pH fue necesario mantener constante las demás variables: T = 20°C, [EDTA] = cantidad estequiométrica, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9, granulometría = 100% -#400.

Los resultados obtenidos para estas pruebas se presentan en la figura 3(a), donde se puede apreciar la “Recuperación de Plomo v/s Tiempo”, para cada pH evaluado. Se puede observar la alta cinética presentada por el sistema, alcanzando recuperaciones máximas en tiempos mínimos. Considerando este comportamiento cinético, se considera más adecuada la presentación de datos de recuperación de plomo en función de la variación del pH, como se aprecia en la figura 3(b). Esta figura muestra la gran influencia del pH en la lixiviación de plomo. La recuperación de plomo es óptima en rangos de pH intermedios, con recuperaciones cercanas al 90% para pruebas a pH de 5,5 así como de 91% para pH de 9,5.

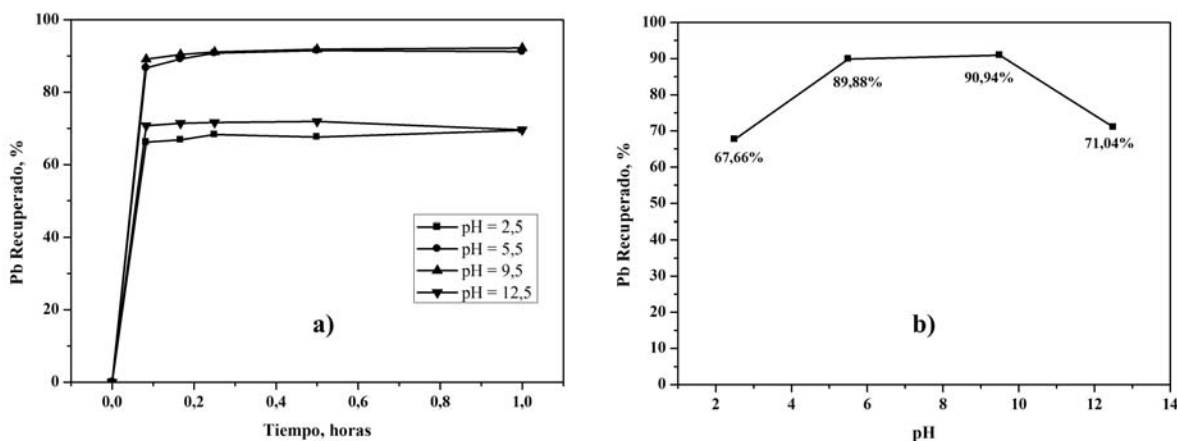


Figura 3. Influencia del pH en la disolución de plomo.

### 3.2.2 Efecto de la Concentración de EDTA.

El efecto de la concentración de ácido EDTA se estudió bajo las siguientes condiciones: T = 20°C, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9, granulometría = 100% -#400 y pH = 9,5.

Tal como se aprecia en la figura 4(a), la cinética de recuperación de plomo es alta, dada la rápida disolución de la borra y posterior formación del complejo.

La figura 4(b) presenta las recuperaciones de plomo obtenidas al variar la concentración de EDTA. Se observa como, luego de alcanzar la razón estequiométrica Pb-EDTA con un valor de 0,37M, la recuperación de plomo se mantiene constante en el rango del 92% de extracción del metal, información que corrobora que la cantidad de EDTA necesaria corresponde a la estequiométrica, debido a que un exceso por sobre esta cantidad no se aprecia un aumento considerable en la recuperación de plomo.

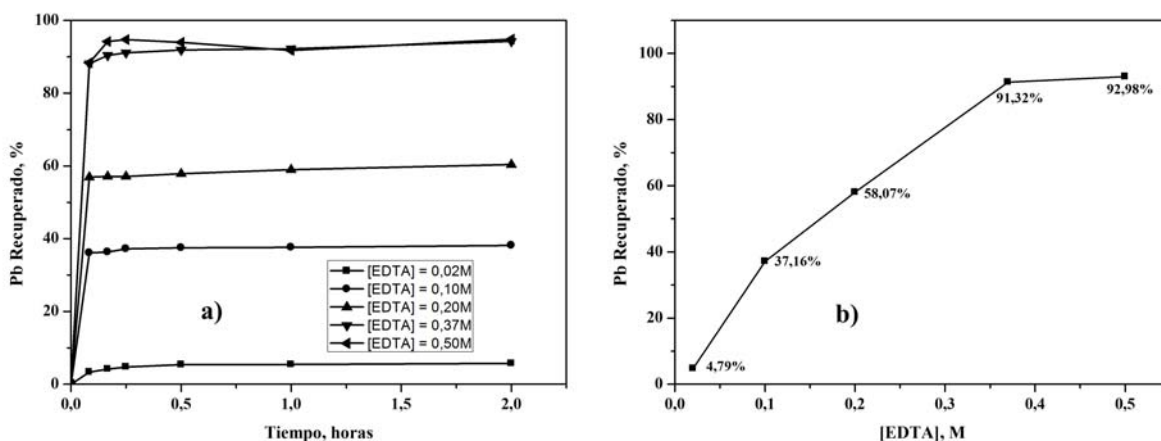


Figura 4. Influencia de la concentración de EDTA en la disolución de plomo.

### 3.2.3 Efecto de la Razón S/L

El análisis de esta variable se llevó a cabo lixiviando la borra a diferentes razones sólido-líquido. Los parámetros que se mantuvieron constantes en estas experiencias fueron los siguientes: T = 20°C, [EDTA] = cantidad estequiométrica, 500 rpm de agitación, granulometría = 100% -#400 y pH = 2,5. Los resultados obtenidos para estas pruebas se presentan en la figura 5(a), donde se puede apreciar la cinética de recuperación de plomo para cada razón sólido-líquido evaluada. Nuevamente, como para los casos anteriores, se presenta una alta cinética de recuperación de plomo, obteniendo máximas recuperaciones a partir de los 5 minutos y manteniéndose constante

hasta el tiempo final de la prueba de 2 horas. Al igual que los análisis anteriores y considerando este comportamiento cinético, se considera más adecuada la presentación de datos de recuperación de plomo en función de la variación de la razón S/L, como se aprecia en la figura 5(b). A diferencia de los análisis anteriores, se presentan los datos en relación a su eficiencia de extracción, análisis que permite una mejor apreciación del efecto en la variación de la razón S/L estudiada. Se hace necesario mencionar que por motivos de solubilidad del EDTA, se opta por extraer una cantidad menor del plomo (cerca del 60%), con el fin de poder disolver el reactivo en las pulpas que presentan bajos volúmenes, como es el caso de las pruebas de razón 1/2, 1/5 y posiblemente 1/7, decisión que conlleva a recuperaciones menores de plomo según dada por estequiométrica, pero no interfiriendo en su real efecto.

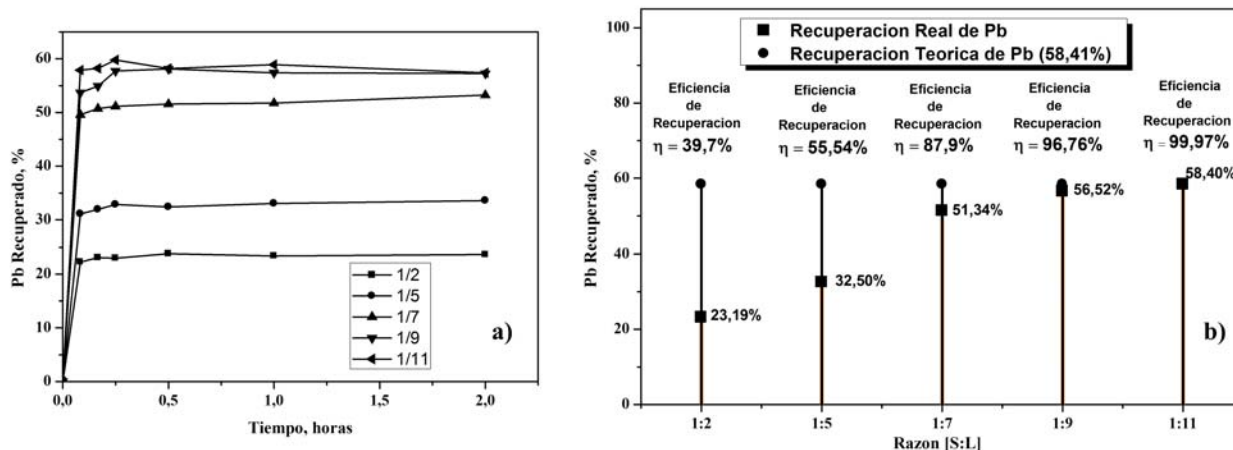


Figura 5. Influencia de la razón S/L en la disolución de plomo.

Es claro como para razones sólido/líquido mayores (1/2, 1/5) se tienen bajas eficiencias de recuperación de plomo en el orden de 39,7% y 55,5%, respectivamente. Para el caso de razones menores (1/9, 1/11) las eficiencias de recuperación son altísimas, con casi un 100%. Bajo estas condiciones, la razón 1:11 presenta los mejores resultados respecto a la eficiencia de recuperación de plomo por sobre las demás razones.

### 3.2.4 Efecto del Tamaño de Partícula

El efecto de esta variable se lleva a cabo lixiviando diferentes granulometrías de la borra obtenidas de la separación por tamaños realizadas en la caracterización física presentada previamente, granulometrías que definen un tamaño de partícula específico. Los parámetros que se mantuvieron constantes en estas experiencias fueron los siguientes:  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{EDTA}] =$  cantidad estequiométrica, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9 y  $\text{pH} = 2,5$ .

Los resultados de la cinética de recuperación de plomo obtenidos para estas pruebas se presentan en la figura 6(a), donde se puede apreciar la “Recuperación de Plomo v/s Tiempo”, para cada tamaño de partícula evaluado. Para este caso, existe un comportamiento diferente a los resultados anteriores, apreciando cinéticas menores para el caso de tamaños de partículas mayores (150 y 300 $\mu\text{m}$ ), sin embargo para los otros 3 tamaños de partículas la cinética de recuperación sigue siendo máxima a tiempos mínimos, manteniéndose constante durante toda la prueba. El área superficial total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción. Cuanto mayor sea el tamaño de partícula, menor será el área superficial disponible para la reacción (para una misma masa), dando como resultado menor velocidad de reacción.

Los resultados obtenidos para la variación del tamaño de partícula, figura 6(b), muestran que la recuperación de plomo decrece a medida que el material particulado anódico aumenta su tamaño. Se presentan la curva para recuperaciones finales de cada prueba donde es posible apreciar recuperaciones de 71,66% para tamaños de partículas menores a 37 $\mu\text{m}$  hasta la disminución a 61,40% para partículas de 300 $\mu\text{m}$ .

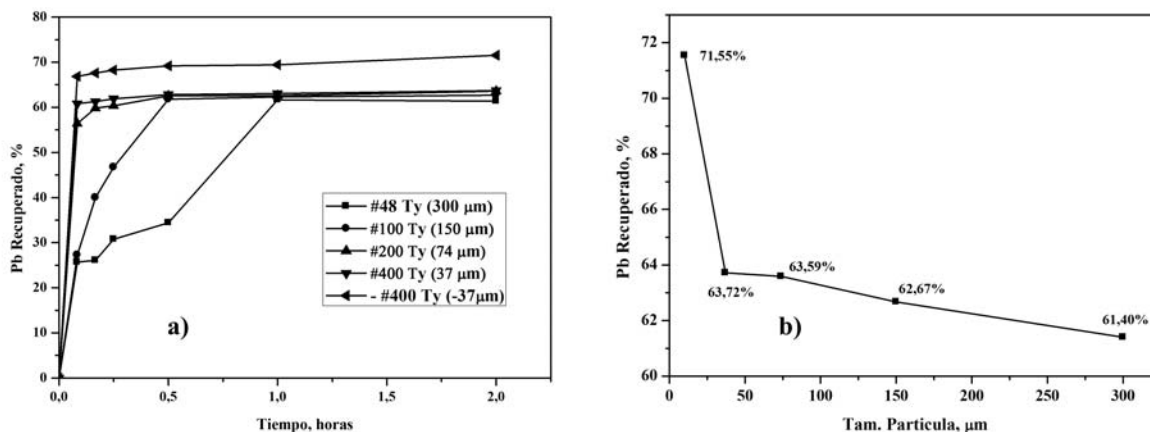


Figura 6. Influencia del tamaño de partícula en la disolución de plomo.

### 3.2.5 Efecto de la Temperatura.

El análisis de esta variable se lleva a cabo lixiviando la borra a diferentes temperaturas. Los parámetros que se mantuvieron constantes en estas experiencias fueron los siguientes: [EDTA] = cantidad estequiométrica, granulometría = 100% -#400, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9 y pH = 2,5.

En la figura 7(a) se presentan los resultados obtenidos para estas pruebas, donde se puede visualizar la cinética de recuperación de plomo para cada temperatura evaluada. Analizando la prueba a 75 °C se aprecia mayoritariamente con mayor manera el cambio en la recuperación, debido a un aumento más excesivo en la temperatura de trabajo, en relación a las demás pruebas. Para este caso se encontró algo interesante, con el aumento a 75 °C se obtuvo 100% de recuperación de plomo a partir de 1 hora de lixiviación, recuperación ideal y que evidencia una alta influencia de la temperatura para el sistema.

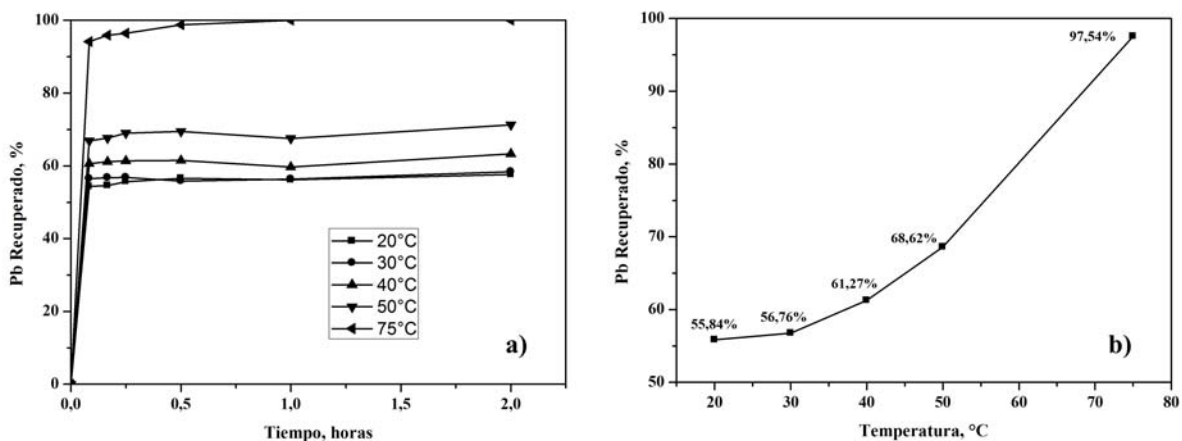


Figura 7. Influencia de la temperatura en la disolución de plomo.

En la figura 7(b) se presentan los datos de recuperación promedio de plomo en relación al efecto de la temperatura. El análisis de esta grafica evidencia aumentos paulatinos en la recuperación del metal en relación al aumento de la temperatura para el rango de temperatura ambiente de trabajo de 20 °C hasta los 50 °C, donde se alcanzan recuperaciones cercanas al 56% hasta cerca de 69%, respectivamente.

#### 4. CONCLUSIONES

Las borras anódicas provenientes de una operación industrial de electroobtención de cobre presentan 66,12% de plomo, el cual se encuentra en su totalidad en la forma de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) conformando más del 99% de la borra.

La influencia del pH se presenta como la variable más importante en el control del sistema, debido a su influencia en la disolución de la borra, lo que influye en la formación de los complejos. Se concluye que las condiciones óptimas de trabajo corresponden al rango de pH intermedios.

La concentración de EDTA apropiada corresponde a la relación estequiométrica  $\text{Pb:EDTA} = 1:1$ , con la cual se obtuvieron recuperaciones máximas.

Una mayor razón sólido/líquido afecta negativamente al sistema debido al entorpecimiento generado entre partícula-solución lo que desfavorece la formación de complejos Pb-EDTA. Para menores razones se lograron eficiencias de recuperación del 99,97% concluyendo que la razón de trabajo 1/11 es la más óptima.

El tamaño de partícula, a diferencia de las demás variables, se presentó como la más afectada en cuanto a la cinética, obteniendo una menor velocidad de disolución para los 2 tamaños mayores (150 y 300 $\mu$ ). Se encontró que las mejores recuperaciones se dan para material particulado menor a 37 $\mu$  para el cual se obtuvo un 71,66% del plomo.

El aumento de la temperatura afecta positivamente la recuperación del metal, logrando recuperaciones ideales del 100% a los 75 °C en pruebas sin modificación de pH.

#### REFERENCIAS

1. I. Ivanov et. al., "Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part 2: Anodic behaviour of lead and lead-alloy anodes"; *Hidrometallurgy* Vol. 57 (2000), p. 125-139.
2. J. Ipinza, J. P. Ibáñez, F. Vergara and A. Pagliero, "Anodic slime formation in copper electrowinning"; *Rev. Metal. Madrid* Vol. 40 (2004), p. 13-20.
3. T. Nguyen, N. Guresin, M. Nicol and A. Atrens, "Influence of cobalt ions on the anodic oxidation of a lead alloy under conditions typical of copper electrowinning"; *J. Appl. Electrochem.* Vol. 38 (2008), p. 215-224.
4. J. Ipinza, J. P. Ibáñez, F. Vergara and A. Pagliero, "Study of Anodic Slimes from Chilean Copper Electrowinning Plants"; *Anales Hidrometallurgy* 2003, Vol. 2, p. 1267-1278
5. B. Sun, F. J. Zhao, E. Lombi and S. P. McGrath, "Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA"; *Environmental Pollution* Vol. 113 (2001), p. 111-120.
6. L. Ferracin et. al., "Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process"; *Hydrometallurgy* Vol. 65 (2002), p. 137-144.
7. R. Núñez, Y. Measa, S. Citlalli, O. Ortega and E. Olguín, "Leaching of lead by ammonium salts and EDTA from *Salvinia* biomass produced during aquatic phytoremediation"; *Journal of Hazardous Materials* Vol. 154 (2008), p. 623-632.