2016

ELECTROMIN

ELECTROMIN-DESARROLLO DE UN SISTEMA BASADO EN PROCESOS ELECTROQUÍMICO PARA LA RECUPERACIÓN DE MATERIAS PRIMAS EN CORRIENTES RESIDUALES ACIDAS

Nº Expediente: IMAMCC/2016/1
Programa: Promece

Paquete de trabajo nº3-Estudio de recuperación de metales

Entregable E3-Estudio experimental para la recuperación de metales

Breve descripción Entregable:
Resultados de los ensayos de recuperación de metales de una corriente residual y evaluación técnico-económica

UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

GENERALITAT VALENCIANA

iVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

AIDIMME
01/05/2016

Contenido

1. Objetivos 3

2. Descripción 3

Tarea 3.1. Diseño del sistema electroquímico 4

Tarea 3.2. Recuperación de metales. Electrólisis 4

Tareas 3.3. Viabilidad técnico-económica 5

3. Resultados 5

3.1 Sistema electroquímico 5

3.2 Ensayos de recuperación de metales. Electrólisis 11

3.2.1. Determinación de la densidad de corriente límite a diferentes caudales. **¡Error! Marcador no definido.**

4. Conclusiones 15

5. Anexos 16

1. Objetivos

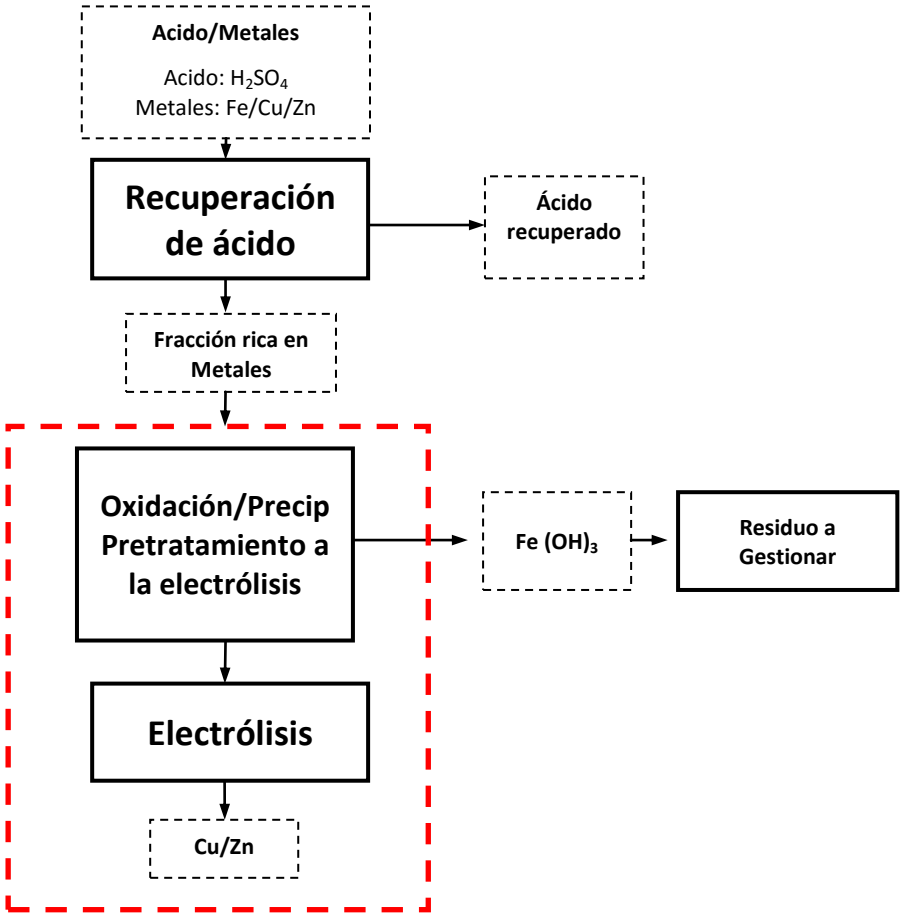
El principal objetivo de la fase 3 fue el estudio de la recuperación de metales de una corriente residual procedente de una industrial del metal mediante técnicas electroquímicas.

2. Descripción

El proyecto incluye como parte de los objetivos la recuperación de los metales contenidos en el ácido tratado. Los metales a recuperar son aquellos que tienen un mayor valor de mercado. De los tres metales que contaminan el ácido: Fe, Cu y Zn, serán el Cu y Zn los que se recuperarán mediante un proceso electroquímico. El precio actual de los metales en el mercado es el siguiente:

Metal	Precio (€/Tn)[1]
Cu	5.525
Zn	2.735
Fe	250

Conceptualmente la recuperación metálica sería tal y como sigue:



[1] Precios a fecha de Febrero de 2017

Las actividades realizadas son las siguientes:

Tarea 3.1. Diseño del sistema electroquímico

Considerando las características físico-químicas de las corrientes residuales ácidas a tratar, y los resultados de la actividad 2, se pasó a seleccionar la mejor configuración que se debe aplicar para la regeneración de ácido y la recuperación de la fracción enriquecida en metal. Las dos principales alternativas que se barajaron fueron la celda convencional tipo abierta y la celda de electrodos tridimensionales, cilíndricos y concéntricos.

Tarea 3.2. Recuperación de metales. Electrólisis

Utilizando las concentraciones de la corriente de salida del sistema de acondicionamiento estudiado en la tarea 2.2, se realizaron diversos ensayos de electrodeposición en un sistema electroquímico de electrólisis que utiliza una celda de electrodos tridimensionales, cilíndricos y concéntricos, que han sido fabricados mediante fabricación aditiva. Las variables de diseño utilizadas en dicha fabricación fueron:

- Área específica electrodos
- Caída de potencial
- Promoción de turbulencia
- Resistencia a la transferencia de masa
- Compacidad (Superficie activa/Volumen)
- Distribución hidrodinámica homogénea

Además, a través de estos ensayos se estudió la influencia de las siguientes condiciones operacionales:

- Determinación de la densidad de corriente límite: determinación de la densidad de corriente límite de la celda bajo unas condiciones de operación estándares que asegurasen la reproducibilidad de los ensayos y la comparación con otros resultados obtenidos en una celda convencional abierta de electrolisis.
- Selección de V/I: Tras la determinación de las densidades de corriente límite para cada caudal se realizaron las curvas de electrodeposición a los diferentes caudales primero manteniendo una densidad de corriente fija en el ensayo y posteriormente a cada una de las densidades de corriente límite para cada caudal.
- Velocidad de flujo: Se realizaron ensayos de electrodeposición a la misma densidad de corriente y distintos caudales. De esta forma se comprueba si un aumento de caudal beneficia la transferencia de materia al aumentar la turbulencia en las mismas condiciones de densidad de corriente suministrada al sistema. Se realizan a la densidad de corriente límite del caudal más bajo.

Mediante este estudio se obtuvieron los rendimientos másico y farádico de la recuperación de metales a través de la mencionada celda de electrólisis.

Tareas 3.3. Viabilidad técnico-económica

Por último, se analizaron los costes de inversión y explotación, las limitaciones técnicas y la necesidad de realizar escalados intermedios para la implantación en una de las industrias interesadas de la solución tecnológica propuesta.

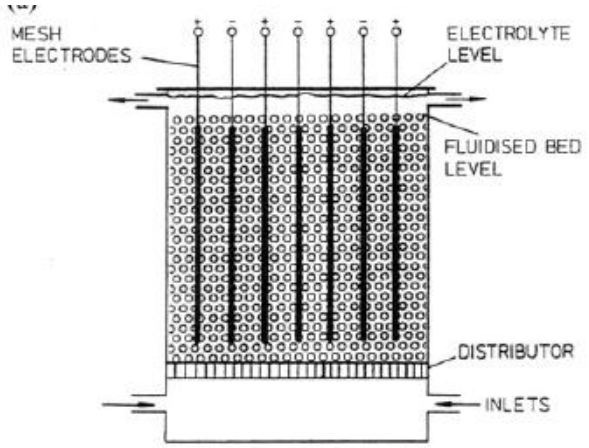
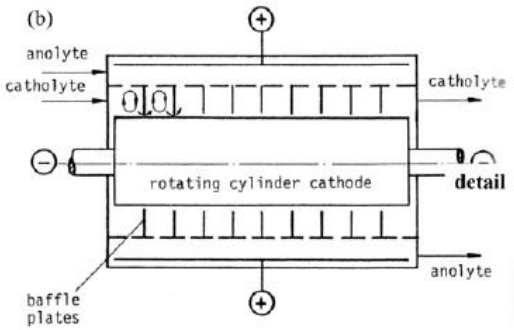
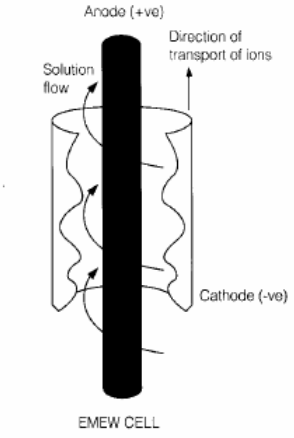
Se identificaron las características del sistema de recuperación de ácido y metal propuesto, su esquema de funcionamiento y los elementos necesarios para la construcción del mismo. A partir de los valores estimados de producción y consumo, se calcularon los costes de explotación del sistema propuesto así como el ahorro que supone la implantación del proceso propuesto, comparando con los costes asociados a la gestión del residuo producido.

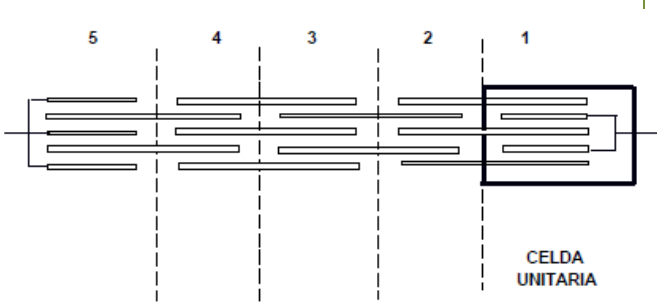
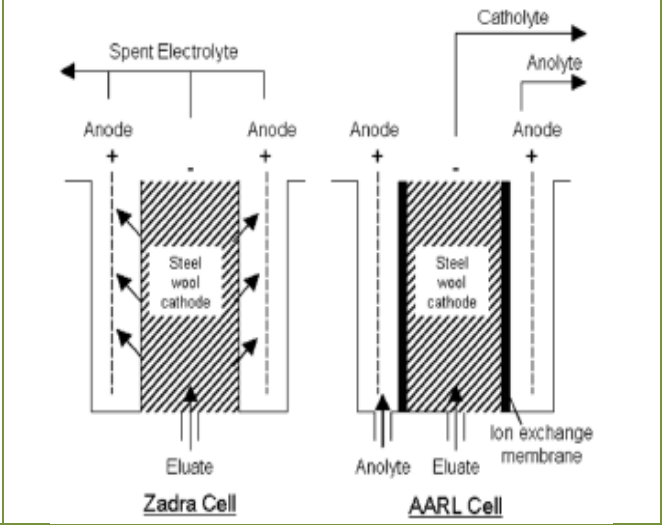
En el entregable, nº2, se incluyó la fase experimental asociada a la recuperación de ácido, y en el presente entregable nº3 se incluyen las pruebas realizadas para la recuperación de metales.

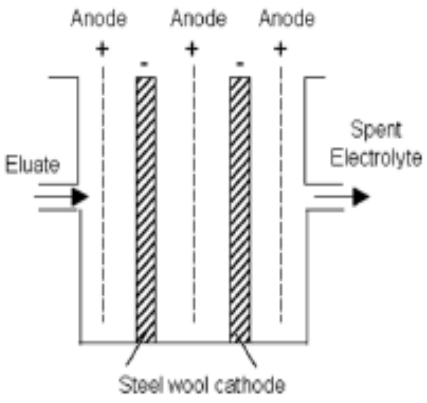
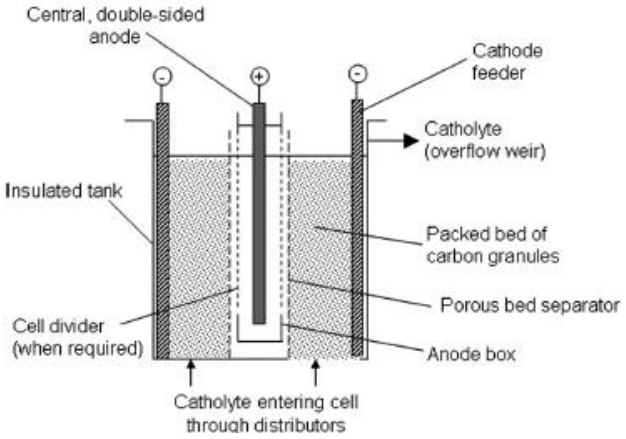
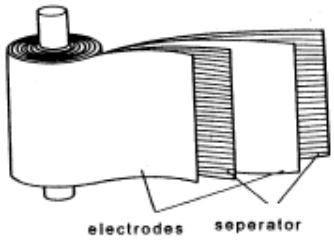
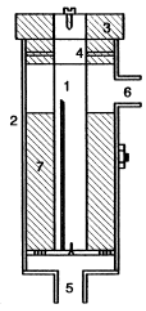
3. Resultados

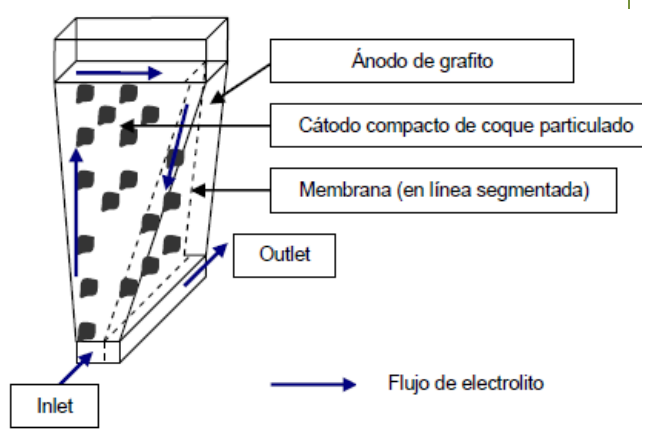
3.1 Sistema electroquímico

A la hora de aplicar el proceso de electrolisis es posible elegir entre diferentes celdas electroquímicas. En proyectos previos realizados por AIMME se han estudiado las celdas comerciales y a escala de laboratorio existentes para conocer su diseño, configuración, uso, así como las ventajas y desventajas que éstas presentan. A continuación se muestra a modo de tablas una recopilación de las celdas más importantes encontradas tras la revisión bibliográfica realizada y de las principales ventajas e inconvenientes.

Celda	Configuración	Condiciones de operación	Uso	Figura
Chemelec *[1,6,9,10,12]*	- Celda abierta. - Platos paralelos perforados. Pequeñas bolas de cristal en lecho fluidizado.	- Flujo en paralelo y en recirculación - Batch	– Recuperación de metales.	
ECO-Cell *[1,6,9,10,12]*	- Celda abierta. - Lecho tubular rotatorio: dos tubos concéntricos perforados de material no conductor. - Partículas conductoras en el interior como cátodo. - Malla o barras anódicas en el exterior de los cilindros perforados - Membrana de intercambio iónico entre cátodo y ánodo.	- Flujo cruzado - Batch	– Recuperación de oro y cobre.	
EMEW *[5,6]*	- Ánodo en el centro. - Cátodo situado en el exterior. - Carcasa exterior plástico resistente a la luz UV. - Modular de 150mm de diámetro y 1,2 m de largo. - Peso 20-30 Kg	- Flujo cruzado - Pistón - Flujo en forma de tornillo helicoidal.	– Eliminación de concentraciones bajas 3–0.2 g/l hasta 2-0.1 ppm.	

Celda	Configuración	Condiciones de operación	Uso	Figura
ECO 75 (ELCHEM) *[11]*	- Cátodos y ánodos en placas enfrentadas. - Geometría: 70 mm x 32 mm x 1.2 mm o bien 155 mm x 32 mm x 1.2 mm. - Electrodos de Ti con mezclas de óxidos de metales nobles (Pt,…). - Superficie por celda: 486 cm^2. - Cátodo rotatorio central con capacidad o no de tener rascadores que van retirando las virutas de metal que se va electrodepositando sobre el cátodo y que luego son separadas del fluido a través de hidrociclones.	- Circuitos mixtos monopolar/bipolar.	– Concentración: 100-10000 ppm hasta 2-10 ppm.	
Electrodos de superficie extendida *[6]*	- Poroso. - Alta superficie en espiral. - El cátodo está compuesto por un alimentador de la corriente y un relleno de lana de acero. - Posibilidad de separar anolito y catolito mediante membranas de intercambio ionico.	- Semi-batch reemplazando la lana de acero cuando se colmata.		

Celda	Configuración	Condiciones de operación	Uso	Figura
				 **Mintek Cell**
EnViro-Cell *[5]*	- Relleno de carbón granulado.	– Flujo cruzado.	– Recuperación del metal mediante vaciado del relleno o por disolución del metal depositado con volúmenes pequeños de electrolito.	
Rollo suizo *[2,3,6, 8,9,10, 12]*	– Electrodo tipo hélice, en la cual la celda se construye enrollando capas flexibles de electrodos, alternando ánodo y cátodo separados por membranas porosas o membranas de intercambio iónico, alrededor de un eje e insertando el conjunto en un cilindro.	– El electrolito entra por un extremo lo atraviesa, llevándose a cabo la eliminación del metal que contiene hasta que abandona la celda por el extremo opuesto del cilindro.	– Celda de laboratorio.	  

Celda	Configuración	Condiciones de operación	Uso	Figura
Lecho fijo *[1,9, 12]*	– La superficie catódica son partículas que van desde un tamaño de pocos µm hasta varios cm de diámetro, con materiales como carbono vítreo, coque o fibra de carbono.		– Celda de laboratorio. – Se utiliza para recuperar cobre desde una solución ácida de concentración del metal de 2 g/l.	

El sistema electroquímico utilizado para testear la recuperación de los metales está diseñado por el propio instituto con objeto de optimizar las variables operacionales de una celda electroquímica cuando trabaja con concentraciones bajas. El diseño ha incluido la fabricación de electrodos mediante fabricación aditiva y la optimización del flujo hidrodinámico mediante a través de un sistema CFD. El resultado es una celda electroquímica con las siguientes características:

- $S_{electrodos}/V_{reactor}$: 217
- $S_{cátodo}$: 0.019 m^2
- Diámetro poro: 1-2 mm
- Espesor: 2-2.5 m
- Altura de electrodos: 80 mm
- A_e : 2.296 m^{-1}

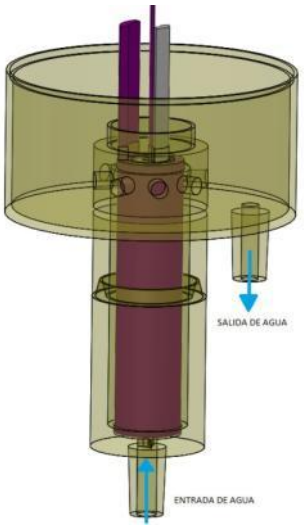


Fig 1.Esquema conceptual de la celda electroquímica

Fig 2. Hidráulica de las pruebas de testeo

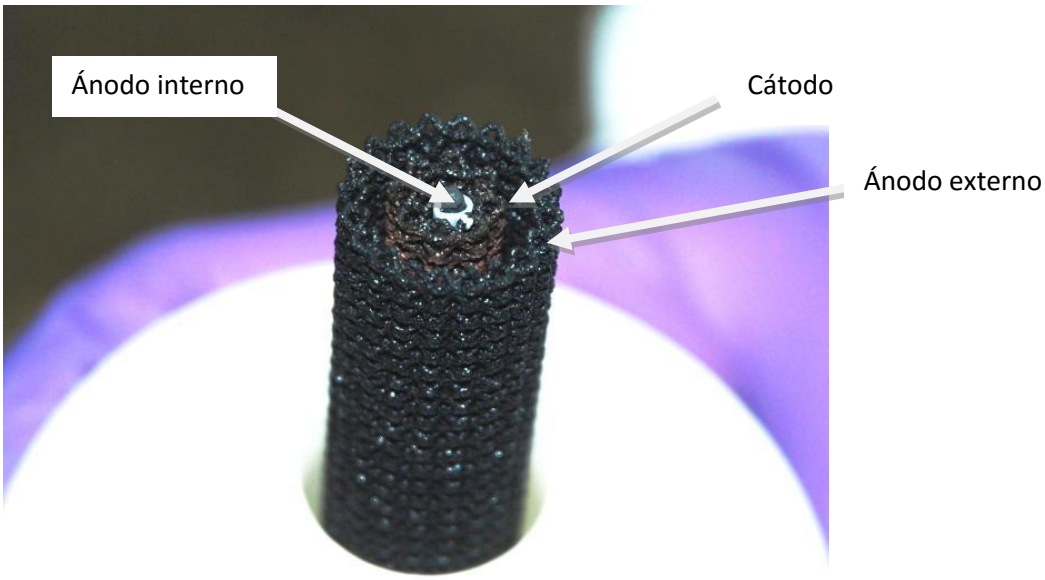


Fig 3.Detalle del interior de la celda

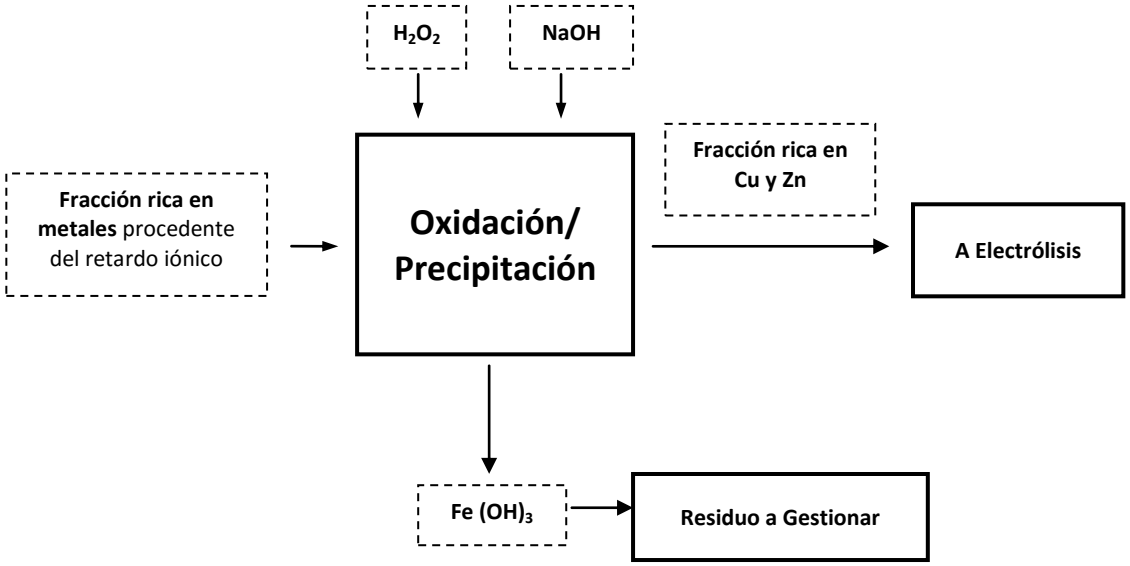
3.2. Recuperación de metales. Electrólisis

3.2.1.. Oxidación y Eliminación de Fe

Con objeto de preparar la preparar las corrientes con metales para la recuperación de Zn y de Cu, es necesaria la eliminación del Fe disuelto. Esto es necesario porque el Fe disuelto puede estar tanto en forma de Fe^{+2} como de Fe^{+3}. El hierro +2 se puede oxidar a hierro +3, y éste se puede reducir a Fe^{+2}. Este fenómeno se oxidació-reducción del Fe interferiría en la electrodeposición catódica de los metales de mayor valor añadido, el Cu y el Zn. Por esta razón es conveniente eliminarlo en una etapa previa a la electro-reducción.

La eliminación consiste en un proceso de oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} mediante la adición de un oxidante standard como pueden ser el H_2O_2 o el Aire (O_2). La oxidación debe hacerse a un pH de aproximadamente 4 ya que a ese pH el Fe^{+3} formado se transformará a hidróxido insoluble ($Fe(OH)_3$) que podrá eliminarse como por sedimentación.

Conceptualmente el proceso sería el siguiente:



Equipamiento

El equipamiento para la oxidación precipitación fue un reactor circular de vidrio de 2 l de capacidad, aireado a través de un compresor de aire

Muestra

	Concentración g/l
[Fe]	1.1
[Cu]	0.14
[Zn]	2.14

Resultados

Los resultados obtenidos en la fracción rica en Cu y Zn son los siguientes

	Concentración $_{final}$ (g/l)	**% de Eliminación**
[Fe]	0.01	>99
[Cu]	0.135	< 5
[Zn]	2.1	< 5

pH $_{final}$ = 4.0

Conclusión

Un proceso de oxidación-precipitación a pH= 4 permite la eliminación completa de Fe en forma de $Fe(OH)_3$ manteniendo la práctica totalidad de los metales a recuperar posteriormente por electrólisis.

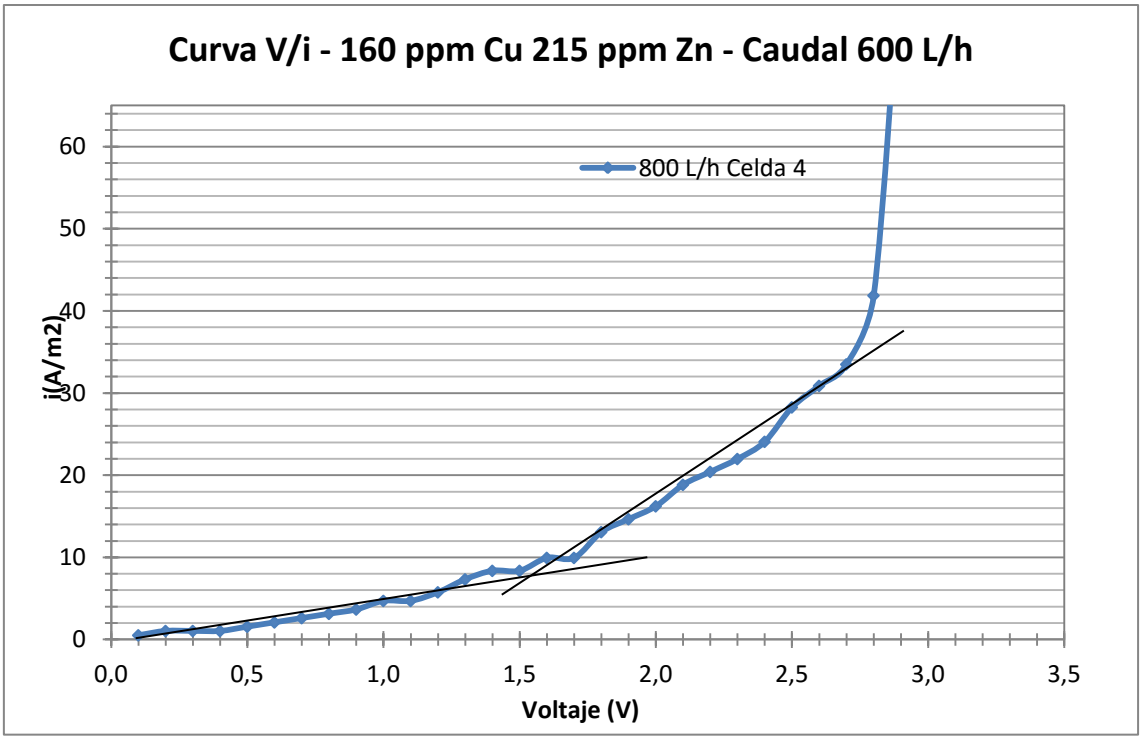
3.2.2. Electrólisis

La electrólisis se realizó con dos muestras. Una de ellas sintética y la otra procedente de un vertido ácido de una empresa del sector minero. La composición de ambas dos procedía de un sistema de retardo iónico.

Muestra 1

	Valor
µ (µs/cm)	**1159**
[Cu] mg/l	**160**
[Zn] mg/l	**215**

La electrolisis se realizó con el sistema de electrólisis definido en el punto 2.1. El voltaje de trabajo se obtuvo tras realizar las curvas V/I.



Voltaje de trabajo seleccionado**: 1.6**

Muestra 2

	Concentración (m/l)
µ (µs/cm)	**2.5**
[Cu] mg/l	**159**
[Zn] mg/l	**432**

Resultados

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Muestra 1

Tiempo (min)	**Cu**		**Zn**	
	mg/l	**% Eliminación**	**mg/l**	**% Eliminación**
0	160	--	215	--
5	145	9	200	7
15	135	16	184	14
30	130	19	190	12
60	132	20	192	11
120	130	19	187	13

Muestra 2

Tiempo (min)	Cu		Zn	
	mg/l	% Eliminación	mg/l	% Eliminación
0	159	--	432	--
5	121	24	324	25
15	87	45	189	56
30	62	61	99	77
60	45	72	30	93
120	43	73	24	94
180	45	73	3,0	99
240	44	73	0,0	100

2.4. Viabilidad técnico-económica

- **Viabilidad técnica**

Desde el punto de vista técnico el planteamiento es viable puesto la electrólisis cumple con su función de recuperar los metales mediante un proceso de electrodeposición.

El pre-tratamiento planteado también cumple con su misión de acondicionar el agua a tratar para una recuperación electroquímica. El Fe que puede actuar como interferente es eliminado en forma de hidróxido, eliminándose completamente antes de ser procesada la disolución mediante electrólisis

- **Viabilidad económica**

Desde un punto de vista económico cada caso debe ser estudiado individualmente, ya que los gastos y ahorros dependen de cada situación. A continuación se detallan los porcentajes que de ahorros que se producirían por la aplicación de las tecnologías incluidas. Estos datos son los que habría que considerar en cada caso particular.

% Cu recuperado	% Zn recuperado
75	100

El principal gasto del sistema sería la inversión en el sistema de Electrólisis, el cual condicionaría la viabilidad del sistema. El tamaño y diseño final del sistema necesita de un escalado mayor para poder estimar dicho gasto.

La reducción asociada al proceso de depuración es la siguiente:

Reducción de lodos	Reducción álcali
6.24 kg/m$^3_{residuo}$	**3.08 kg$_{NaOH}$/m$^3_{residuo}$**
2.94 €/m$^3_{residuo}$	**3.44 €/m$^3_{residuo}$**

€ ahorrados en metales (Cu+Zn)	€ ahorrados en depuración (lodos+álcali)
4.81/m$^3_{residuo}$	**6.38/m$^3_{residuo}$**

Premisas de cálculo:

[Cu^{+2}] = 0.7 g/l

[Zn^{+2}] = 0.7 g/l

% Humedad de lodos = 0.7

[NaOH] = 50 %

Coste NaOH 50 % ≅ 1.12 €/kg (1.44 €/l)

Coste de gestión de lodos de depuración: 0.4 €/kg

Coste Cu $_{Metal}$: 5.52 €/kg

Coste Zn $_{Metal}$: 2.73 €/kg

4. *Conclusiones*

- El proceso de electrólisis permite la recuperación de Cu y Zn con recuperaciones del 100 % en el caso del Zn y de más del 70 % en el caso del Cu.
- El pre-tratamiento de oxidación y precipitación de Fe^{+2} es efectivo para la eliminación completa del Fe contenido en la disolución a tratar y de esta forma evitar procesos de oxidación-reducción en la celda electroquímica inhibirían la precipitación de los metales a recuperar.
- La celda electroquímica con diseño específico para trabajar con bajas concentraciones ha demostrado ser efectiva para tal fin, incluyendo electrodos fabricados con fabricación aditiva, aportando un área efectiva muy elevada (A_e : 2.296 m^{-1} .
- En caso de trabajar con conductividades bajas se puede producir un fenómeno de pila galvánica que inhibe la precipitación de los metales a recuperar.

5. *Anexos*

No procede