

Extracción solvente de boro a partir de salmueras evaporadas del Salar de Uyuni con 2-etil-1-hexanol y 2-etil-1,3-hexanodiol

Franz D. Romano Gómez
Fausto Balderrama Flores

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales
Universidad Técnica de Oruro
f.romano.g@gmail.com
facebook.com/franz.romano
twitter.com/FranzRomano

Resumen

La producción de carbonato de litio a partir de salmueras naturales implica la aplicación de distintos procesos de separación aplicados a las distintas especies presentes en dicha salmuera.

El presente estudio aplica la extracción solvente para eliminar los contenidos de boro de la salmuera del Salar de Uyuni, que fue evaporada previamente para reducir sus contenidos de sodio y potasio.

Compara la eficiencia de extracción del 2-etil-1-hexanol y 2-etil-1,3-hexanodiol, disueltos en kerosene, evaluando la cantidad de boro que logra ser extraído de la salmuera variando el tiempo de contacto entre fases, la concentración de extractante disuelto en la fase orgánica y la razón de volúmenes orgánico-acuoso alimentados al sistema; además de evaluar la selectividad de los extractantes respecto a los otros solutos presentes en la salmuera.

La experimentación permitió definir que para la salmuera tratada, el 2-etil-1,3-hexanodiol es más efectivo pues logra extraer el 99.85% del boro contenido en ella en una operación de dos etapas en contra corriente, para una razón de volúmenes de 1:1 con una concentración de extractante de 50% en volumen disuelto en kerosene, comparada al 88.58% de boro extraído con 2-etil-1-hexanol en una operación batch múltiple de tres etapas para similares concentración de extractante y razón de volúmenes.

Palabras clave: Extracción solvente, boro, salmuera, carbonato de litio.

Solvent extraction of boron from evaporated brines from Uyuni's Salt flat with 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1,3-hexanediol

Abstract

The production of lithium carbonate from natural brines implies the application of different separation processes applied to the different species which are present in the brine.

This study applies the solvent extraction in order to remove the boron from Uyuni's salt flat brines, that had been previously evaporated in order to reduce their contents of sodium and potash.

Also compares the efficiency of boron extraction between 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1,3-hexanediol, which are dissolved in kerosene, evaluating the quantity of extracted boron from the brine varying the time of contact between phases, the reagent concentration on the organic phase and the organic-aqueous volume ratio which is feed in the system; furthermore compares the selectivity of the reagents in regard to the other solutes that are present in the brine.

Experimental tests defines, for this specific brine, that 2-ethyl-1,3-hexanediol is much more effective because reaches 99.85% of boron extraction in a two-stage continuous counter-current operation where the volume ratio is 1:1 with a 50% volume concentration of reagent dissolved in kerosene, compared to a 88.58% of boron extraction reached with 2-ethyl-1-hexanol in a three-stage multiple-batch operation with same volume ratio and same reagent concentration.

Keywords: Solvent extraction, boron, brine, lithium carbonate.

Extração solvente de boro a partir de salmouras evaporadas do salar de Uyuni com 2-etil-1-hexanol e 2-etil-1,3-hexanodiol

Resumo

A produção de carbonato de lítio a partir de salmouras naturais envolve a aplicação de vários processos de separação aplicados às diferentes espécies presentes na referida salmoura.

Este estudo utiliza a extração solvente para remover os conteúdos de boro da salmoura do Salar de Uyuni que foi previamente evaporada para reduzir seus conteúdos de sódio e potássio.

Compara-se a eficiência da extração de 2-etil-1hexanol e 2-etil-1,3-hexanodiol, dissolvido em querosene, avaliando a quantidade de boro que consegue ser extraída da salmoura, variando o tempo de contacto entre fases, a concentração de extrator dissolvido na fase orgânica e a relação de volumes orgânico-aquosos alimentados ao sistema; além de avaliar a seletividade dos extratores em relação aos outros solutos presentes na salmoura.

Experimentação permitiu definir que para a salmoura tratada o 2-etil-1,3-hexanodiol é mais efetivo, pois consegue extrair o 99,85% do boro nela, em uma operação em duas fases em contracorrente, para uma razão de volumes 1:1 com uma concentração de extrator de 50%, em volume dissolvido em querosene; comparado com 88,58% de boro extraído com 2-etil-1-hexanol em uma operação batch múltipla de três estágios para semelhantes concentrações de extrator e razão de volumes.

Palavras chave: Extração solvente, boro, salmoura, carbonato de lítio.

Introducción

Las salmueras provenientes del Salar de Uyuni contienen una gran cantidad de solutos disueltos como el sodio, potasio, calcio, magnesio, litio, boro. Su beneficio usualmente está asociado a la obtención y producción de carbonato de litio, cuyo tratamiento involucra la eliminación de cada uno de los otros solutos presentes para obtener una salmuera rica en litio y casi libre de impurezas antes de obtener dicho carbonato.

El tratamiento para la eliminación de estos solutos es sistemático y usualmente los productos de dichos procesos son usados para obtener productos comerciales aprovechando de esta manera a todos los elementos presentes en la salmuera.

En el caso específico del boro presente en la salmuera, la eliminación es realizada por el método de extracción solvente usando como agentes extractantes alcoholes de cadena larga disueltos en kerosene.

Antecedentes

La extracción solvente de boro fue desarrollada a partir de la década de los 60's; su estudio e inicio de aplicación industrial

se extendió a partir de dicha década impulsando nuevos estudios y aplicaciones que fueron desarrolladas posteriormente gracias al impulso que recibió la industria del litio, sobre todo con el inicio de exploración y explotación de las reservas evaporíticas del Salar de Atacama en Chile.

La primera planta industrial de extracción solvente de boro fue implementada en los Estados Unidos de Norte América como una respuesta a una ineficiente operación que producía ácido bórico por evaporación, a partir de esa experiencia y con el transcurrir del tiempo nuevas plantas fueron implementadas no sólo en ese país, sino alrededor del mundo.

La eliminación del boro presente en la salmuera obedece a la necesidad de obtener un producto de litio mucho más puro y adecuado para su uso industrial, la impurificación es producto de la formación del borato de litio decahidratado ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), que puede contaminar al carbonato de litio o incluso, si la impureza es arrastrada hasta otros niveles productivos, provocar problemas en la electro-obtención de litio metálico.

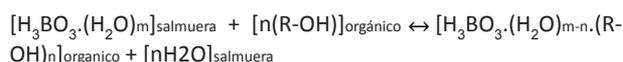
Tratamiento de la salmuera evaporada para la extracción de boro

Usualmente la remoción del boro es hecha a partir de una salmuera que previamente fue evaporada a fin de eliminar los contenidos de sodio y potasio; una vez alcanzado cierto grado de eliminación de éstos, la salmuera resultante se ve enriquecida en las concentraciones de los otros solutos. La tabla 1 presenta los valores de concentración de los solutos presentes en la salmuera evaporada, que será tratada por extracción solvente para eliminar los contenidos de boro presentes en ella.

Tabla 1. Concentración de solutos presentes en la salmuera evaporada.

	Concentración, g/l
Li	6.61
B	6.578
Mg	113.1
Ca	0.02
Cl	326.83
SO ₄ ⁼	35.34
Na	2.07
K	1.41

La salmuera evaporada es puesta en contacto con una solución orgánica compuesta por un alcohol de cadena larga, 2-etil-1-hexanol ó 2-etil-1,3-hexanodiol, disuelto en kerosene. Los alcoholes son catalogados como extractantes neutros por lo que la extracción se efectuara por el mecanismo de solvatación, lo que significa que el boro debe ser extraído en forma de una especie neutra, en este caso el ácido bórico (H₃BO₃):



Por lo que en la transferencia de masa del ácido bórico de una fase a otra, se logra al cambiar las moléculas de agua de solvatación por moléculas de alcohol que son ligandos más afines al solvente orgánico.

La solución orgánica cargada es sometida a una etapa de stripping para regenerar al extractante y reusarlo en el proceso y recuperar el ácido bórico.

Experimentación

Las pruebas experimentales fueron realizadas a escala de laboratorio en sistemas batch, evaluando la cantidad de boro que logra extraerse como un efecto directo del tiempo de contacto entre fases, la concentración de extractante disuelto en la fase orgánica y la razón de volúmenes orgánico-salmuera (O:A orgánico:acuoso) alimentados al sistema, además de evaluar la selectividad de los dos extractantes empleados respecto a los demás solutos presentes en la salmuera.

Las pruebas se efectuaron en una secuencia de agitación-sedimentación-separación, la agitación en el sistema fue provista por un medio mecánico que se mantuvo invariante

durante todas las pruebas experimentales al igual que la temperatura y pH de la salmuera empleada. El análisis químico fue realizado únicamente a la salmuera tanto antes como después de la extracción, y los contenidos de boro en la fase orgánica fueron determinados por diferencia.

La experimentación fue efectuada a una temperatura de 20 °C y a una velocidad de agitación de 350 r.p.m., la salmuera, cuyo contenido de boro es de 6.578 g/l, tiene una densidad de 1.343 g/cm³ y un pH nominal de 3.58.

Las herramientas analíticas empleadas son:

- El coeficiente de extracción "D", que permite evaluar la distribución de boro entre ambas fases una vez alcanzado el equilibrio:

$$D = \frac{[\text{Concentración final de boro en el orgánico}]}{[\text{Concentración final de boro en la salmuera}]}$$

- El porcentaje de extracción "%E", que permite determinar la cantidad de boro transferido a la fase orgánica, una vez alcanzado el equilibrio, respecto a la cantidad de boro inicial en la salmuera, que toma en cuenta el volumen de solución orgánica alimentada (V_{org}) y el volumen de salmuera alimentada (V_{sal}) al sistema:

$$\%E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{sal}}}{V_{\text{org}}}} \times 100\%$$

El coeficiente de separación "α", que determina la preferencia del extractante por el boro respecto a los demás solutos disueltos en la salmuera, permite evaluar la selectividad de los agentes extractantes utilizados:

$$\alpha = \frac{D_{\text{Boro}}}{D_{\text{Solutos } i}}$$

Resultados y discusiones

El tiempo de contacto, que fue evaluado para dos concentraciones de extractante disuelto en kerosene, 10 y 50% en volumen para una razón O:A de 1:1, necesario para alcanzar el equilibrio de distribución entre ambas fases es relativamente elevado, al menos 2 horas para el 2-etil-1-hexanol y 30 minutos para el 2-etil-1,3-hexanodiol (figura 1).

El efecto de la concentración de extractante disuelto en la fase orgánica fue evaluado a cuatro distintas concentraciones 10, 30, 40 y 50% en volumen para una razón O:A de 1:1. Los resultados obtenidos muestran que es posible incrementar la cantidad de boro extraído si la concentración de extractante en la fase orgánica es mayor, esta tendencia es similar para ambos extractantes, mostrando que a partir de cierta concentración de extractante los incrementos en la extracción de boro dejan de ser significantes (figura 2).

La variación de las razones de volumen O:A alimentadas al sistema, muestran que un incremento en la extracción es también posible si esta razón favorece a la cantidad de orgánico alimentado al sistema (figura 3).

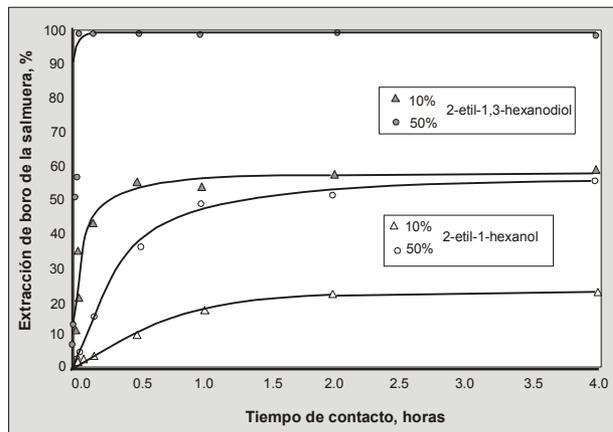


Figura 1. Efecto del tiempo de contacto sobre la extracción de boro.

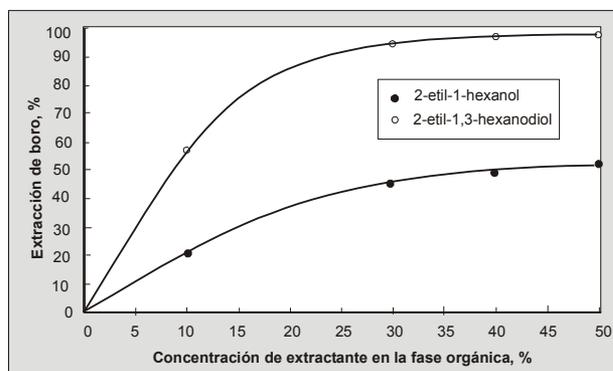


Figura 2. Efecto de la concentración de extractante en la fase orgánica sobre la extracción de boro.

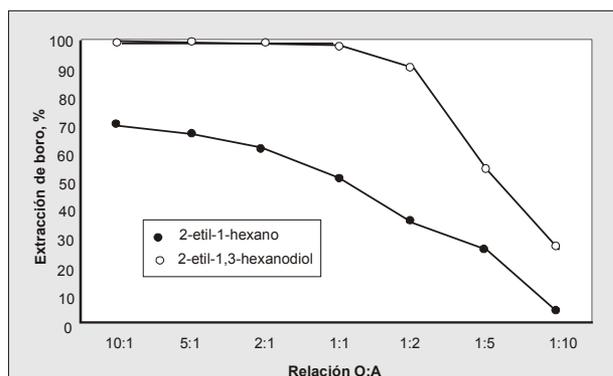


Figura 3. Efecto de la razón de volúmenes O:A sobre la extracción de boro.

Respecto a la selectividad de los extractantes (tabla 2), que fue evaluada para tres distintas concentraciones de extractante disuelto en kerosene, existe una evidente preferencia de estos por la extracción de boro a pesar de que también se logran extraer cantidades apreciables de otros solutos presentes en la salmuera, posiblemente la extracción conjunta se debe a que existen especies solvatadas de los otros solutos,

2-etil-1-hexanol

Concentración del extractante [%Vol]	Factor de separación				
	α_{B-Li}	α_{B-Na}	α_{B-K}	α_{B-Ca}	α_{B-Mg}
10.0	5.314	13.291	0.834	∞	∞
30.0	18.805	27.259	3.803	∞	57.727
50.0	31.102	19.445	8.764	∞	∞

2-etil-1,3-hexanodiol

Concentración del extractante [%Vol]	Factor de separación				
	α_{B-Li}	α_{B-Na}	α_{B-K}	α_{B-Ca}	α_{B-Mg}
10.0	11.676	20.568	7.471	∞	34.948
30.0	216.98	516.30	72.156	∞	311.97
50.0	450.72	∞	395.03	∞	883.87

Paralelamente los datos obtenidos en las pruebas destinadas a evaluar el efecto causado por la variación de volúmenes alimentados al sistema (razón O:A), permiten obtener isotermas de extracción para ambos extractantes, que son representaciones del equilibrio (figura 4), salmuera-orgánico y que permiten la posibilidad de evaluar procesos continuos y en contra corriente para una concentración de alcohol disuelto en kerosene de 50% en volumen.

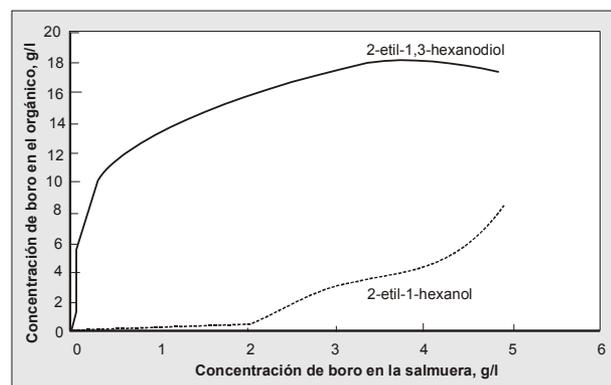


Figura 4. Isotermas de extracción.

La isoterma obtenida para el 2-etil-1-hexanol, es de característica limitante, razón por lo cual no es posible aplicar procesos de extracción continua en contra corriente debido a que la salmuera refinada siempre tenderá a tener concentraciones elevadas de boro al final de la operación, por esta razón se propone una extracción batch múltiple (figura 5),

donde la salmuera es puesta en contacto con soluciones frescas de orgánico en cada una de las etapas de extracción, el proceso plantea tres etapas que permiten la remoción del

88.58% del boro inicial y deja un refino con apenas 0.75 g/l de boro.

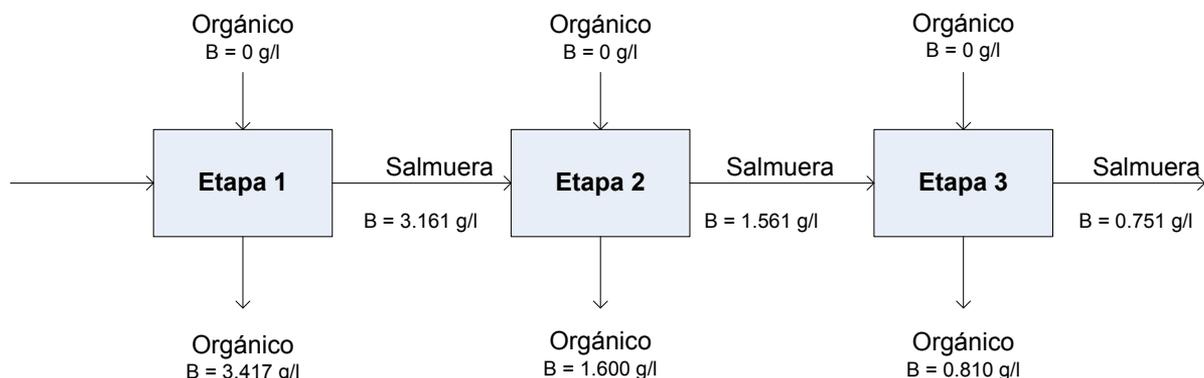


Figura 5. Extracción batch múltiple de boro con 2-etil-1-hexanol.

En tanto la isoterma de extracción para el 2-etil-1,3-hexanodiol es de características ideales, representa los elevados coeficientes de extracción obtenidos en las pruebas experimentales y es adecuada para realizar una extracción continua en contra corriente (figura 6). Las pruebas

determinaron que es posible remover el 99.85% del boro contenido en la salmuera, dejando un refino con tan solo 10 ppm de boro en una operación continua en contra corriente de dos etapas.

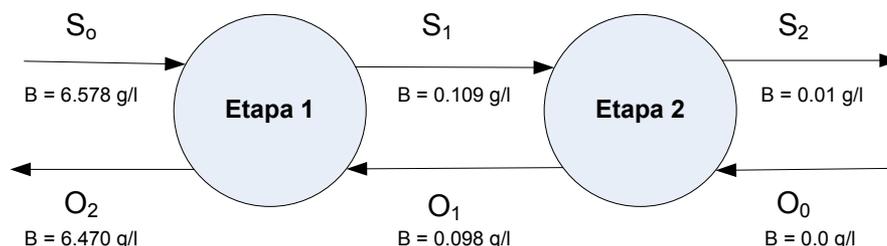


Figura 6. Extracción continua en contracorriente con 2-etil-1,3-hexanodiol.

Conclusiones

- La aplicación de la extracción solvente para la remoción del boro contenido en la salmuera evaporada es posible gracias al mecanismo de solvatación.
- El efecto de las variables propuestas influye directamente en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre fases y sobre todo en la cantidad de boro que se extrae de la salmuera.
- Los dos extractantes muestran una marcada preferencia por la extracción de boro aunque son capaces de extraer a otros solutos presentes en la salmuera.
- Debido a las limitantes del sistema no es posible aplicar una extracción continua en contra corriente para obtener refinados con bajos contenidos de boro si el extractante usado es el 2-etil-1-hexanol, por lo que si se usa este extractante se deberá optar por una extracción batch múltiple.
- Realizando dicha operación puede llegar a extraerse el 88.58% del boro contenido en la salmuera en tres etapas de contacto para una razón O:A de 1:1 y con una solución orgánica que contiene 50% de volumen de alcohol disuelto en kerosene.
- El sistema compuesto por el 2-etil-1,3-hexanodiol es de característica ideal, la aplicación de una extracción continua en contra corriente no sólo permite reducir el contenido de boro en la salmuera a cantidades mínimas (10 ppm) sino que lo hace en tiempos menores y en una menor cantidad de etapas de contacto, solo dos etapas para una razón O:A de 1:1, permitiendo la remoción efectiva del 99.85% del boro contenido en la salmuera.

Referencias

ROMANO GÓMEZ, Franz D. "Extracción solvente de boro a partir de salmueras evaporadas del Salar de Uyuni con 2-etil-1-hexanol y 2-etil-1,3-hexanodiol". Tutor: Fausto A. Balderrama F. Universidad Técnica de Oruro, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Junio de 2013, 176 p.