

## **Recuperación de $Mg(OH)_2$ de salmueras**

Horacio R. Flores\* (a,b,c), Silvana K. Valdez (a,b,c), Agustina Orce (a,b)

\* *autor*

hrflores@unsa.edu.ar; svaldez@unsa.edu.ar; agustina.orce@gmail.com;

(a) Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta- CIUNSa, Universidad Nacional de Salta, Argentina

(b) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Argentina.

(c) INIQUI-Conicet, Argentina

## **RESUMEN**

El hidróxido de magnesio se utiliza para la precipitación de metales pesados (Fe, Cu, Zn y Ni), en la industria farmacéutica y de la construcción como agente ignífugo y aislante acústico. En Argentina la explotación de salmueras con contenido económico de litio genera hidróxido de magnesio como residuo de las operaciones de purificación por precipitación química. La industria del litio se encuentra en expansión dado el auge del consumo mundial de litio en baterías de autos eléctricos y componentes electrónicos. En los salares de la Puna argentina la concentración de magnesio se encuentra entre 0,1 y 0,4 g  $Mg^{2+}/100g$  de salmuera. En el año 2016 Argentina exportó 40000 tn de  $Li_2CO_3$ , implicando el procesamiento de más de 4 millones de  $m^3$  de salmuera, lo que representa una generación de 11500 - 46000 toneladas de  $Mg(OH)_2$  dependiendo del salar que se explote.

En este trabajo se estudia la recuperación del magnesio, contenido en salmueras de la Puna argentina, se determinó que el grado de avance de la reacción es independiente de la concentración inicial de magnesio pero dependiente del valor de pH alcanzado luego del agregado del agente precipitante. Luego de la purificación, las salmueras con alto contenido de magnesio (>5000 ppm) generan pulpas con bajos grados de filtrabilidad, esta

característica no varía, ni aún con el agregado de floculantes para facilitar la operación de filtración.

**Palabras clave:** salmueras, recuperación de hidróxido de magnesio, sedimentación, filtración, floculante

## INTRODUCCIÓN

La Región de la Puna en el Noroeste de Argentina (NOA) posee salares ricos en litio. Las salmueras de esta región son utilizadas como materia prima para la obtención de productos refinados de litio tales como carbonato y cloruro. Así mismo las salmueras contienen otras sustancias tales como: NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, entre otras. La Tabla 1 muestra la composición de diversos salares de la Puna argentina y de Sudamérica.

Tabla 1: Composición principal de diversos salares de Sudamérica, %p/p.

Salar	Composición de la salmuera, % p/p								Relación Mg/Li
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	B	
Hombre muerto , (A)	9,45	0,55	0,076	0,120	0,070	15,8	1,05	0,044	1,6
Olaroz, (A)	ND	0,573	0,069	ND	ND	ND	ND	0,105	ND
Diablillos ,(A)	ND	0,62	0,056	ND	ND	ND	ND	0,065	ND
Ratones ,(A)	9,3	0,88	0,054	0,220	0,047	15,3	0,5	ND	4,1
Pozuelos, (A)	9,3	0,24	0,049	0,243	0,235	15,7	0,26	0,025	5,0
Pastos grandes ,(A)	10	0,81	0,035	0,400	0,045	15,2	0,8	ND	11,4
Pocitos ,(A)	9,2	0,67	0,005	0,300	0,035	15	0,99	ND	60
Rincón,(A)	9,2	0,92	0,037	0,370	0,040	15,3	1,7	ND	10
Arizaro ,(A)	9,99	0,68	0,002	0,280	0,063	16	0,41	ND	140
Atacama, (C)	9,1	2,36	0,157	0,965	0,045	18,95	1,59	0,044	6,1
Uyuni,(B)	7,06	1,17	0,032	0,650	0,031	14,8	1,08	0,071	20,2

A: Argentina, B: Bolivia, C: Chile.

ND: No determinado

Para lograr la concentración de litio adecuada para la precipitación de la sal de interés, la salmuera debe someterse a sucesivas operaciones de concentración

y purificación. Durante esta última etapa deben eliminarse los iones que coprecipitarían junto con el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tales como:  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

Las salmueras pueden procesarse mediante dos métodos, a saber:

- Concentración por evaporación solar y purificación mediante precipitación química por agregado de reactivos (método tradicional).
- Purificación empleando resinas de intercambio iónico y posterior concentración por evaporación solar.

Cuando se emplea el método tradicional precipitan sales de interés comercial en las etapas intermedias, entre ellas:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaSO}_4$ , entre otros.

Se han estudiado diversos métodos para eliminar magnesio de soluciones acuosas y purificar salmueras. Hamzaoui et al (2003) estudiaron la precipitación de  $\text{Mg}$  como carbonato y oxalato. Yi et al (2009) trabajaron con resinas de intercambio iónico para purificar soluciones concentradas en litio. Woong An et al (2012) evaluaron diferentes alternativas para recuperar  $\text{Mg}$  y  $\text{B}$  y reducir los niveles de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  de salmueras del Salar de Uyuni.

El uso de cal permite la precipitación del magnesio, sulfato y boro presentes en la salmuera. Huang (2008) utilizó el software Stabcal para predecir las condiciones en que pueden separarse de forma selectiva  $\text{Mg}$  y  $\text{Ca}$  utilizando cal. Concluyó que el  $\text{Mg}$  puede precipitarse como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{pH} > 8,6$ ; la concentración de sulfato puede reducirse a  $< 1$  g/L precipitándolo como yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en un rango de valores de  $\text{pH}$  desde 2 hasta 12, mientras que los sólidos  $(\text{CaO})_n \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ( $n=2$  ó  $3$ ) pueden formarse a valores de  $\text{pH} > 11,5$ .

La cal es el mejor agente precipitante para eliminar el  $\text{Mg}$  de la salmuera como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , incluso cuando se agrega en cantidades apenas por encima de la estequiométrica (Woong et al., 2012). El sólido se forma a valores de  $\text{pH}$  superiores a 8,6 y es una mezcla de yeso,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{CaO})_n \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  y el exceso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  agregado. De este proceso se obtiene un  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  muy fino y poco cristalino lo que dificulta la separación sólido-líquido necesaria para separarlo de la salmuera altamente viscosa (Baird et al., 1988).

El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tiene diversas aplicaciones tales como: ignífugo, aislante acústico y en la industria farmacéutica, entre otras. Según la Secretaría de Minería de la provincia de Salta (Argentina), en el año 2016 la Argentina exportó 40000 tn de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , lo que implica que se deben procesar más de 4 millones de  $\text{m}^3$  de salmuera que contienen magnesio entre 0,1 y 0,4 g  $\text{Mg}^{2+}/100\text{g}$  de salmuera. Esto representa una producción entre 11500 - 46000 toneladas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Así mismo, las proyecciones del gobierno nacional para el año 2021 indican que la producción aumentaría a 200000 tn de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , lo que generaría una importante cantidad de residuo sólido que puede ser aprovechado con fines comerciales.

En este trabajo se estudió la eficiencia en la recuperación de magnesio de salmueras de la Puna argentina. Se analizó la influencia del pH en el avance de la reacción. Se estudiaron además las operaciones de sedimentación y filtración al vacío de los sólidos obtenidos.

## EXPERIMENTAL

### Materiales y Métodos

Se prepararon muestras de salmueras provenientes del Salar de Pozuelos (Salta, Argentina), las cuales fueron concentradas mediante evaporación. La composición química y las propiedades fisicoquímicas de las salmueras tratadas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición química de las salmueras.

Salmuera	Composición química (mg/L)			pH	$\rho$ (g/mL)
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Li}^+$		
Concentrada	34744	3499	6680	7,00	1,22
Intermedia 1	15213	6485	4807	7,00	1,21
Intermedia 2	4674	1930	1350	7,00	1,21
Diluida	2624	1436	649	6,90	1,20

Como agente precipitante se utilizó óxido de calcio calidad comercial. La reactividad de la cal se determinó mediante el método de la sacarosa que permite determinar el calcio activo. En este caso la reactividad fue igual a 0,84.

Para los ensayos de precipitación se agregó CaO en cantidades estequiométricas y con distintos excesos a 2000 mL de cada salmuera. Estas cantidades se determinaron teniendo en cuenta la reactividad de la cal. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20°C).

Para determinar el avance de reacción se utilizó un reactor tipo tanque agitado discontinuo de 2,5 litros de capacidad. La velocidad de agitación fue constante e igual a 200 rpm. Se tomaron muestras, de 100 ml cada una, luego de 5, 15, 30 y 60 minutos. Una vez tomada la muestra, los sólidos se separaron inmediatamente mediante filtración al vacío y se determinó el contenido de Mg en los líquidos mediante espectrofotometría de absorción atómica.

El avance de la reacción ( $\eta$ ) es función de la concentración inicial de Mg presente ( $Mg_i$ ) y de su concentración a un tiempo  $t$  ( $Mg_t$ ) luego del agregado de cal según la ecuación 1.

$$\eta = (Mg_i - Mg_t)/Mg_i \quad (1)$$

Se estudió la influencia de la concentración inicial de magnesio sobre la sedimentación empleando 500 ml de pulpa producto de la reacción en probetas graduadas de 500 ml y 25cm de altura. Se realizó la sedimentación con y sin el agregado de floculante y se compararon los resultados obtenidos. Se utilizó 0,5 y 1mL de un floculante aniónico (Paestrol 2530 medio) en concentración igual a 0,5 %. Los resultados se expresaron en función de la relación entre la altura de la torta ( $h_{torta}$ ) y la altura total de la pulpa ( $h_{total}$ ). Esta relación es una medida de la cantidad de salmuera ocluida en el sólido.

$$V_{torta \text{ con } S^{\circ}ocluida}(\%) = (h_{torta}/h_{total}) \times 100 \quad (2)$$

Los ensayos de filtración al vacío también se realizaron utilizando 500 mL de la pulpa. La filtración se realizó empleando una diferencia de presión constante de 400 mmHg. Se determinó el peso y la humedad de los sólidos, así como también el volumen de líquido filtrado ( $V_f$ ) en función del tiempo ( $t$ ), su peso, pH y contenidos de magnesio.

## Discusión y Resultados

### ***Precipitación: Reacción química-Influencia del pH***

En el método tradicional, el magnesio se elimina por precipitación química mediante el agregado de cal de acuerdo a las reacciones 3 y 4



En la práctica, el agregado de cal a las salmueras debe realizarse hasta lograr una concentración de magnesio inferior al correspondiente a la solubilidad del  $\text{Mg(OH)}_2$ . En agua pura a 20°C ésta es 4,1 mg  $\text{Mg}^{2+}/\text{L}$  (Linke, 1965), sin embargo es de esperar que la solubilidad del hidróxido de magnesio en la salmuera difiera respecto a su solubilidad en agua por la presencia de otros iones.

Debido a que cada salmuera posee composiciones diferentes es conveniente adoptar como variable de control o indicador el valor del pH. Para ello se calculó, en un principio, en forma teórica con el valor de la constante de solubilidad en agua pura del  $\text{Mg(OH)}_2$  ( $K_{ps}=5,61 \times 10^{-12}$ ) (Brown 1998; Chang 1992) determinándose que para que precipite la totalidad del magnesio presente (como hidróxido) el valor de pH debe ser, como mínimo, igual a 10,3. En la Tabla 3 se muestra la cantidad de cal que fue agregada a cada salmuera durante los ensayos.

Tabla 3. Cantidades de cal agregada a las salmueras.

Salmuera	Ca agregado (moles)	Exceso (%)
Concentrada	3,12	9,0
Intermedia 1	1,34	7,2
Intermedia 2	0,48	26,0
Diluida	0,22	0,0 (estequiométrico)

La Figura 1 muestra el grado de avance de la reacción para las salmueras tratadas.

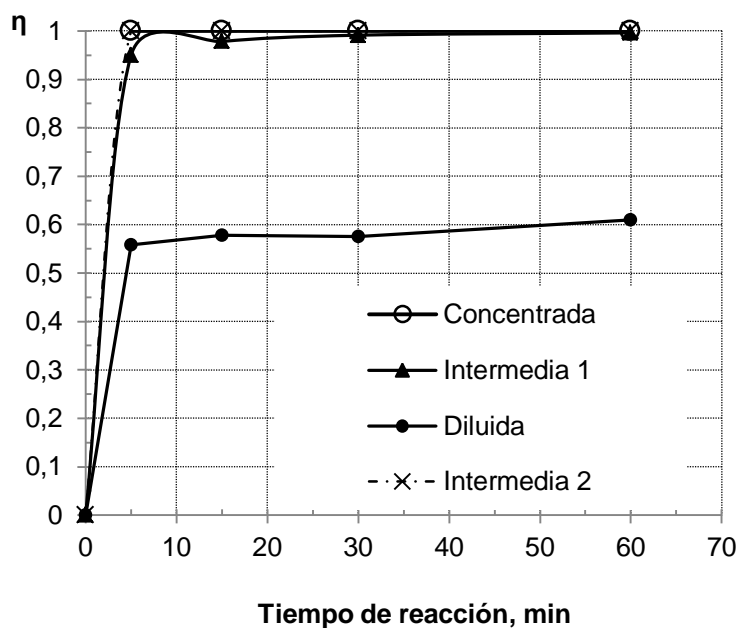


Figura 1: Grado de avance de la reacción.

De la Figura 1 se observa que la salmuera diluida no alcanzó la conversión total, aun cuando los reactivos se encontraban en cantidades estequiométricas. Este resultado se corresponde con el valor de pH alcanzado, menor que el calculado a partir del valor del  $K_{ps}$  del hidróxido de magnesio en agua pura.

En la Figura 2 se observan los valores de pH alcanzados por las salmueras durante los ensayos de precipitación. Independientemente de la concentración inicial de magnesio, el máximo avance se alcanza con valores de pH superiores a 10. Se observa que el máximo grado de avance se alcanza a los 5 minutos. En el caso de la salmuera Intermedia 2 se observa que no se alcanzó el valor de pH constante, lo que implica que la reacción no alcanzó el equilibrio. Sin embargo, observando la Figura 1 esta solución se encontraba cercana al máximo avance.

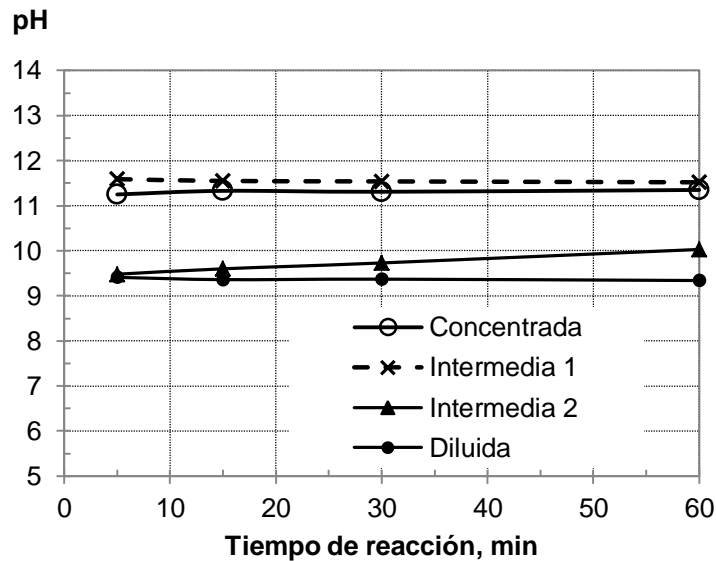


Figura 2: Valores de pH alcanzados por las salmueras durante los ensayos.

Lo expuesto anteriormente difiere con lo reportado por Huang (2008), quién estudió las salmueras del Salar de Uyuni y que, utilizando el software Stabcal determinó que la máxima conversión se alcanza a  $\text{pH} > 8,6$ . Esta diferencia demuestra la necesidad de realizar ensayos experimentales ya que los softwares disponibles no pueden predecir con precisión el comportamiento de las salmueras debido a la gran concentración de iones presentes.

### **Sedimentación y filtración**

Los ensayos de sedimentación se realizaron con las salmueras identificadas como Intermedia 1 y Concentrada. El tiempo de sedimentación fue igual a 24 horas.

En la Figura 3 se observa que al aumentar la concentración inicial de  $\text{Mg}^{2+}$  aumenta también la concentración de sólidos en la pulpa. La alta concentración de sólidos dificulta la sedimentación debido a que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  forma una masa gelatinosa en lugar de un sólido cristalino. En la misma figura se observa que la relación  $h_t/h_T$  ( $h_{\text{torta}}/h_{\text{Total}}$ ) se incrementa abruptamente cuando la concentración de Mg se encuentra entre 4600-16000 ppm, alcanzando valores cercanos a 1,



lo que implica que el volumen de la pulpa tiene la altura máxima y no se puede separar el sólido de la solución por sedimentación.

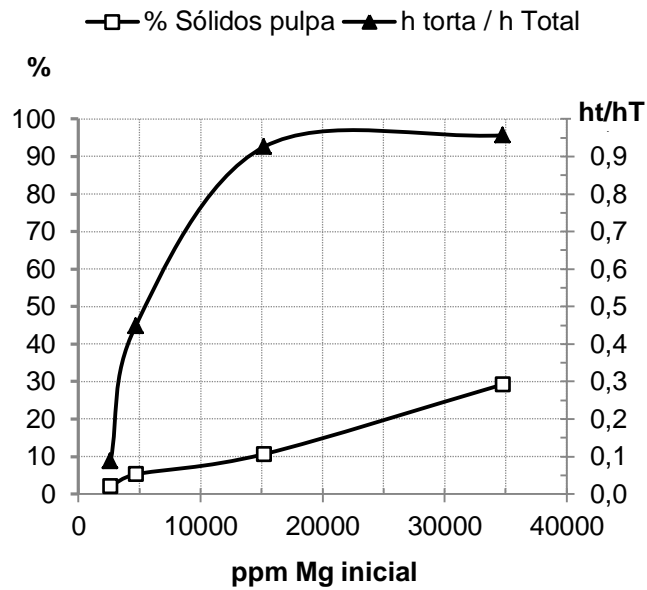


Figura 3: Influencia de la concentración inicial de Mg sobre la sedimentación del  $Mg(OH)_2$ .

En el caso de la filtración a presión constante, el volumen de líquido filtrado también varía de acuerdo a la concentración inicial de  $Mg^{2+}$ . La Figura 4 muestra los resultados obtenidos de los ensayos de filtración al vacío, realizados sobre pulpas con baja, media y alta concentración de sólidos. En todas ellas se utilizó 0,5 mL de floculante. Para pulpas con baja concentración de sólidos el proceso de filtración es rápido, en menos de tres minutos se obtiene el máximo volumen de filtrado. Las pulpas obtenidas de la solución Concentrada, tienen 31,7% de sólidos los cuales obstruyen prematuramente el filtro haciendo casi imposible la filtración, lo que implica una mínima recuperación de salmuera purificada. Debe tenerse presente que el fin último de este procesamiento es separar el sólido de la salmuera, por lo tanto a mayor concentración de sólidos en la pulpa mayor será la humedad remanente dificultándose los procesos posteriores de secado. Debe considerarse también, que la salmuera ocluida se encuentra enriquecida en litio, por lo que se origina una pérdida de este valioso recurso (Valdez et. al, 2016).

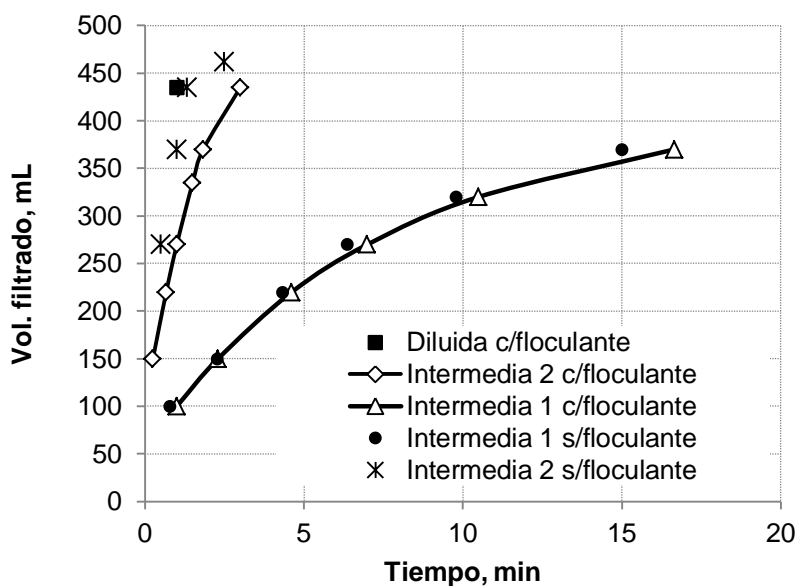


Figura 4: Volumen de salmuera filtrada en función del tiempo.

Se observa que el agregado de floculante no contribuye con el proceso de filtración en lo referido al tiempo necesario para obtener el mismo volumen de filtrado. En lo referido a la solución Diluida el volumen filtrado obtenido fue el mismo independientemente del uso de floculante. La solución Intermedia 2 sin floculante alcanza un mayor volumen de filtrado en menor tiempo que cuando se emplea floculante. Esto se debe a que los flóculos obstruyen el filtro obstaculizando la operación.

Se realizaron ensayos de filtración con la solución Intermedia 1, buscando obtener una mayor cantidad de volumen filtrado, agregando una cantidad mayor de floculante (1,0 mL), los resultados se muestran en la Figura 5.

Como se concluyó anteriormente, el agregado de floculante no contribuye con el proceso de filtrado. Como era de esperarse, a mayor concentración de magnesio inicial mayor el tiempo necesario para obtener el mismo volumen de filtrado. La solución Intermedia 1 contiene 3,3 veces más magnesio que la solución Intermedia 2; así mismo para obtener un volumen de filtrado igual a 370 mL la solución Intermedia 2 necesita un 1 minuto de filtrado mientras que la Intermedia 1 necesita 15 minutos.

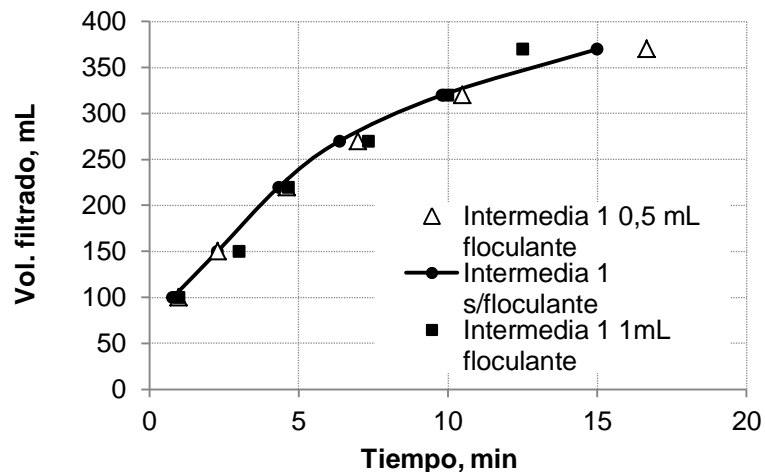


Figura 5: Volúmenes de filtrado con y sin el agregado de floculante.

## Conclusiones

La cal es un agente precipitante efectivo y económico para (purificar las salmueras durante el procesamiento de carbonato de litio) separar magnesio de las salmueras que se procesan para obtener carbonato de litio.

El grado de avance de la reacción entre la cal y el magnesio es independiente de la concentración inicial de magnesio en la solución. Se demostró la dependencia entre el grado de avance y el valor de pH alcanzado luego del agregado de cal, determinándose que para obtener el máximo avance el pH final de la solución debe ser  $\geq 10$ . Así mismo, el exceso de cal agregado no influye sobre el valor de pH que se alcanza luego de la reacción por lo que se recomienda que este exceso se encuentre en un rango entre 5-10%.

De las reacciones de precipitación se obtienen pulpas cuya concentración de sólidos influye directamente en el tiempo necesario para separar el sólido del líquido y en la humedad de la torta. Salmueras con altas concentraciones de magnesio resultan, luego de la precipitación de magnesio, en pulpas con concentraciones de sólidos altas, lo que hace prácticamente imposible su filtración y la recuperación de salmuera. Este proceso de separación sólido-líquido resulta de vital importancia tanto para recuperar un sub producto de interés industrial ( $Mg(OH)_2$ ) como la salmuera enriquecida en litio. Cuanto

menor sea la cantidad de salmuera ocluida en el sólido menor será el tiempo necesario de lavado y secado del mismo.

## REFERENCIAS

1. Baird T., Braterman P.S., Cochrane H.D., 1988. "Magnesium hydroxide precipitation as studied by gel growth methods". *J. Cryst. Growth* 91, 610–616.
2. Brown, T.L., Le May, H.R. Jr., Bursten, B.E., Química. La Ciencia Central, Séptima edición, Pearson Ed. 1998.
3. Chang, R., Química, McGraw Hill Interamericana, México, 1992.
4. Hamzaoui A.H., M'nif A., Hammi H., Rokbani R., 2003. "Contribution to the lithium recovery from brine". *Desalination*, 158, 221-224.
5. Huang, H., 2008. Stabcal Software, Montana Tech. University of Montana, MT, USA.
6. Linke W.F., 1965. Solubilities, American Chemical Society, Washington, D.C.
7. Secretaría de Provincia de Salta, 2016. Informe de exportaciones año 2016.
8. Valdez S., Flores H., Orce A., Kwok L., 2016. "Influence of the evaporation rate over lithium recovery from brines". *World Journal of Research and Review*, 3, 66-70.
9. Woong An J., Jun Kang D., Tran K., Jun Kim M., Lim T., Tran T., 2012. "Recovery of lithium from Uyuni salar brine". *Hydrometallurgy*, 117–118, 64–70.
10. Yi W., Yan C., Ma P., 2009. "Removal of calcium and magnesium from  $\text{LiHCO}_3$  solutions for preparation of high-purity  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  by ion-exchange resin". *Desalination*, 249, 729–735.