

RECUPERACIÓN DE LITIO DE SALMUERAS RICAS MEDIANTE ELECTRÓLISIS DE MEMBRANA

N. Zeballos¹, W. Torres², V. Flexer²

¹Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Dpto. de Producción Sustentable, Av. Martijena S/N, Palpalá 4612, Argentina.

²Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy -CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Av. Martijena S/N, Palpalá 4612, Argentina.

nzeballos@inti.gob.ar

Introducción

Más de la mitad de la producción mundial de sales de litio se extrae de las salmueras; una práctica que evapora en promedio medio millón de litros de agua por tonelada de carbonato de litio en regiones altamente desérticas con intensa radiación solar y escasez de agua dulce. Hoy en día, las salmueras que contienen iones de litio se bombean a grandes estanques donde las impurezas o subproductos precipitan por la evaporación solar, el viento y los aditivos químicos hasta una concentración final de 6000 ppm de Li^+ .

Objetivo

Emplear un proceso de electrólisis a través de membrana para recuperar iones Li^+ en forma de carbonato de litio, sin necesidad de evaporar agua.

Metodología

La salmuera se privó previamente de cationes divalentes y luego se introdujo en el compartimento central de un reactor electroquímico de tres compartimentos. Este compartimento está separado del anolito y del catolito por una membrana de intercambio aniónico y catiónico, respectivamente. Cuando se aplica una corriente constante, los aniones y cationes migran selectivamente a los compartimentos anódico y catódico. La reducción de agua aumenta el pH del catolito que se recircula en un cristalizador donde se burbujea CO_2 y se convierte en carbonato, precipitando Li_2CO_3 con bajas impurezas, que podría purificarse por redisolución en caliente.

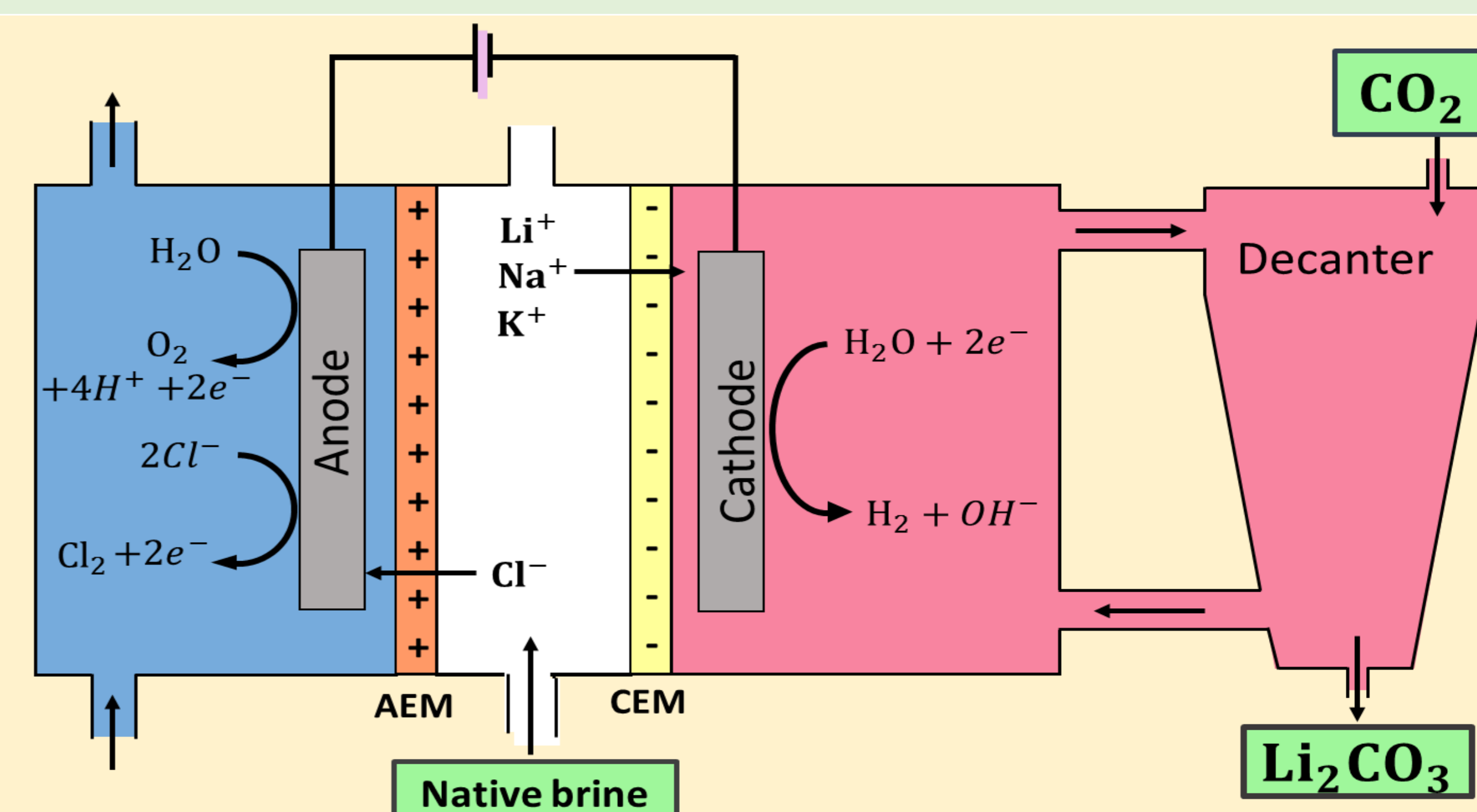


Fig.1 Esquema de la celda de electrólisis de membrana.

Resultados

Compartimento Medio								
Salmuera Nativa	$[\text{Li}^+]_i$ ppm	$[\text{Li}^+]_f$ ppm	$[\text{Na}^+]_i$ ppm	$[\text{Na}^+]_f$ ppm	$[\text{K}^+]_i$ ppm	$[\text{K}^+]_f$ ppm	V_i L	V_f L
NB A	5226	560	102892	1646	49808	924	2.0	0.6
NB B	5246	0	102490	1473	49567	33	2.0	0.3
NB C	6250	0	133750	167	60000	0	1.8	0.4

Tabla 1. Concentraciones de cationes en los compartimentos medio y catódico al principio y al final del experimento.

El experimento se detuvo para evitar sellados cuando el compartimento catódico se llenó con un sólido blanco. Esta solución catódica se renovó. La Tabla 1 muestra una disminución en la concentración de cationes cuando se realiza el experimento.

Sólidos	Litio (%)	Sodio (%)	Potasio (%)	Q (%)
A1	19.47	50.13	30.40	21.60
A2	29.54	50.04	20.43	43.30
A3	63.81	31.70	4.49	78.81
A4	19.74	66.45	13.81	100.00
B1	27.22	43.89	28.89	20.53
B2	28.12	43.11	28.77	38.43
B3	31.32	48.83	19.84	69.56
B4	56.50	42.97	0.52	100.00
C1	18.64	55.93	25.42	33.24
C2	41.85	50.26	7.89	75.78
C3	30.93	50.42	18.65	91.28
C4	49.13	44.74	6.12	100.00

Tabla 3. Pureza de los sólidos para tres experimentos de lotes diferentes (A B y C), que se detuvieron cuando se obtuvo Li_2CO_3 sólido (1, 2, 3 y 4).

Como puede verse, el Na^+ es la principal impureza de esos precipitados.

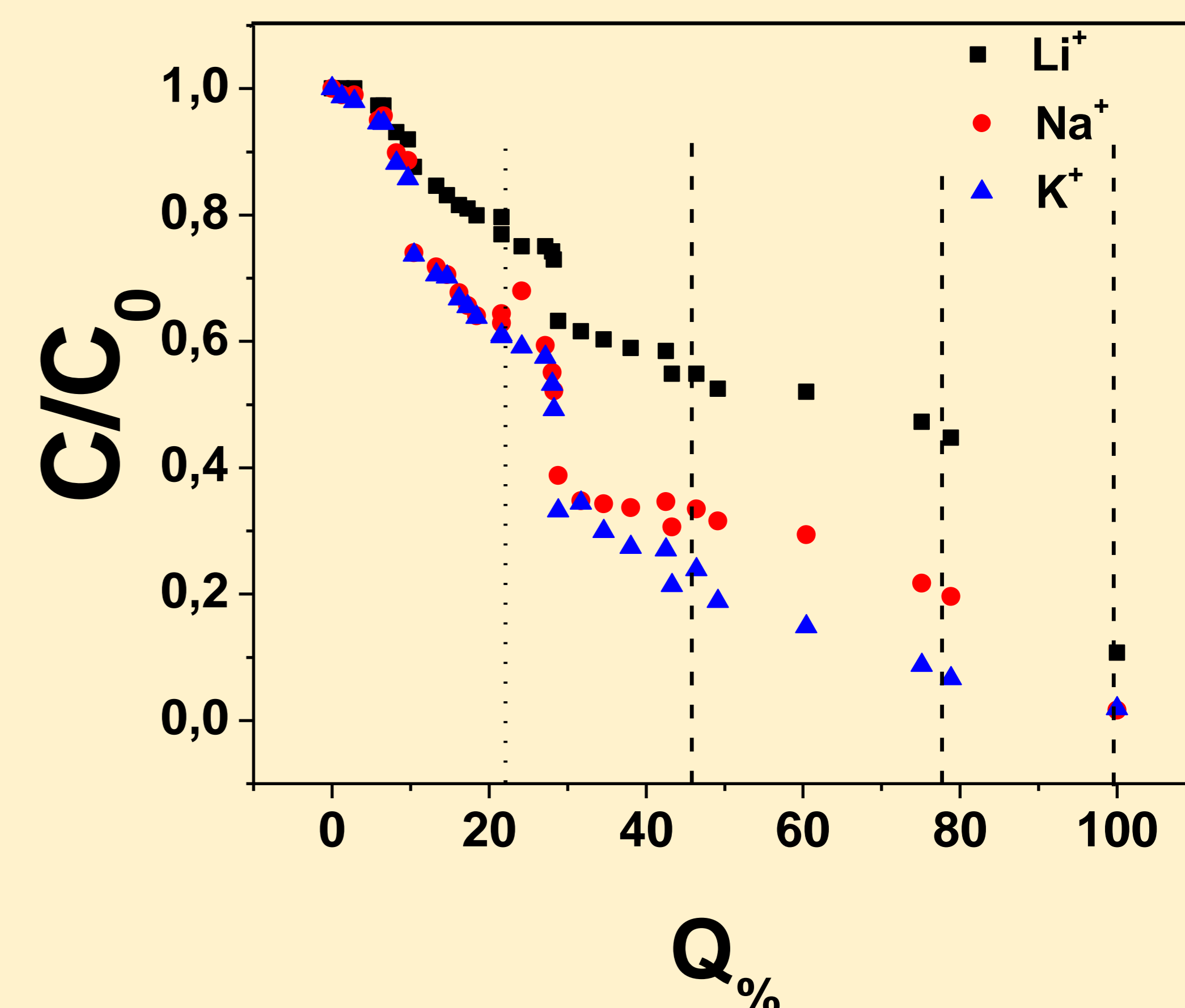


Fig.2 Concentraciones relativas de cationes respecto de la concentración inicial, en el compartimento central en función del grado de electrólisis de la salmuera nativa.

El ion K^+ migra más rápido que el Na^+ y el Li^+ .

Conclusiones

- No se requiere la adición de productos químicos (carbonato de sodio) para la producción de Li_2CO_3 y sólo se requiere CO_2 como único aditivo sin dejar residuos.
- La migración iónica concuerda con datos en bibliografía, siendo $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, incluso a elevadas concentraciones de Na^+ .
- El agua de baja salinidad se puede obtener como subproducto de la producción de carbonato de litio.

Bibliografía

- V. Flexer, C.F. Baspineiro, C.I. Galli, Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing, Sci. Total Environ. 639 (2018) 1188–1204.
- W.R. Torres, C.H. Díaz Nieto, A. PrevotEAU, K. Rabaey, V. Flexer, Lithium carbonate recovery from brines using membrane electrolysis, J. Membr. Sci. (2020).
- C.H. Díaz Nieto, N.A. Palacios, K. Verbeeck, A. PrevotEAU, K. Rabaey, V. Flexer, Membrane electrolysis for the removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} from lithium rich brines, Water Res. 154 (2019) 117–124.

Agradecimientos

NZ posee un contrato de locación de servicios de INTI. WT y VF son investigadores permanentes del CONICET.