

31 (2015) 45-50

PREDICCIÓN DE ATRAPAMIENTO DE FASES EN EXTRACCIÓN POR SOLVENTES MEDIANTE MODELO ESTADÍSTICO

J. Castillo^{1*}, P. Navarro², R. Sepúlveda¹, C. Vargas²

Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Copiapó.

Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Santiago.

*Corresponding author: jonathan.castillo@uda.cl

RESUMEN:

Se estudió el atrapamiento de fase orgánica en acuoso aplicado a soluciones típicas de un proceso de extracción por solventes de cobre. En la fase orgánica se trabajó con el extractante LIX 984-N y el diluyente Shellsol 2046 AR. La fase acuosa contiene de 1 a 6 g/L de Cu^{2+} , pH inicial de 2, todas las experiencias fueron realizadas a 20 °C.

Las variables estudiadas fueron: velocidad de mezclado (400 a 1000 rpm), tiempo de mezclado (3 a 30 minutos), porcentaje de extractante en fase orgánica (10 a 30% v/v) y concentración de cobre en fase acuosa (1 a 6 g/L).

Se encontró que los arrastres de atrapamiento de fase orgánica en acuoso está determinado por las propiedades físicas de las fases en equilibrio y por la hidrodinámica del sistema, siendo un fenómeno que involucra a la velocidad de avance de la interfase banda de dispersión-fase acuosa y la velocidad de desplazamiento de la gotas de orgánico.

PALABRAS CLAVE: Dispersión, extracción por solventes, atrapamiento de fases.

ABSTRACT: Times New Roman, Normal, 10

Was studied the organic phase entrapment in aqueous applied to typical solutions from a process of copper solvent extraction. In the organic phase was worked with the extractant LIX 984-N and Shellsol 2046 AR diluent. The aqueous phase contains 1 to 6 g / L of Cu^{2+} , initial pH of 2, all experiments were performed at 20 ° C.

The variables studied were: mixing speed (400 to 1000 rpm), mixing time (3 to 30 minutes), percentage of extractant in the organic phase (10 to 30% v / v) and copper concentration in the aqueous phase (1 6 g / L).

It was found that entrapment of aqueous organic phase is determined by the equilibrium physical properties of the phases and hydrodynamics of the system, being a phenomenon that involves the speed of the interface aqueous- band dispersion and the speed of the organic droplets.

KEYWORDS: Dispersion, solvent extraction, phases entrainment.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de extracción por solventes (SX) se ha empleado a nivel industrial para purificar y/o concentrar especies en solución como cobre, uranio, cobalto, zinc o níquel, contenidos en medios como sulfato, nitrato, cloruro, entre otros [1, 2]. La SX es una tecnología versátil, se emplea a nivel mundial en el beneficio de minerales, como técnica de tratamiento de efluentes, en química analítica, y en procesos asociados a nuevas tecnologías[3, 4].

El extractante orgánico es el componente primordial en los procesos de extracción por solventes, y por lo general es el elemento de mayor costo en una planta industrial, siendo trascendental la reutilización del reactivo en cuestión. En un circuito comercial de SX es normal la reposición continua de la fase orgánica debido a las pérdidas que se producen a lo largo de las diferentes etapas del proceso. Las pérdidas de fase orgánica en una planta SX se provocan principalmente por tres causas: degradación de la fase orgánica, formación de borras y atrapamiento de fases[5-7].

Se denominará atrapamiento de orgánico en acuoso cuando las gotas dispersas son fase orgánica y se encuentran atrapadas en la fase acuosa, en el caso contrario se denominará atrapamiento de acuoso en orgánico. En el caso de los atrapamientos de orgánico, se encuentra un ejemplo común: en la última etapa de extracción, el orgánico atrapado en el flujo de refino si no es recuperada va directo a las pilas de lixiviación, causando mermas en el inventario y una disminución de la eficiencia de lixiviación debido a la impregnación del mineral, en el caso de la biolixiviación el problema se acrecienta ya que el solvente disminuye dramáticamente la población de bacterias[8].

El atrapamiento de fases ocurre como consecuencia de una separación parcial de las fases, ya sea por un tiempo de residencia insuficiente en el sedimentador, o debido a gotas muy pequeñas que se generan durante el mezclado y no cuentan con la velocidad suficiente para desplazarse a través de la fase continua. Existe una serie de factores

operacionales que pueden interferir en el control de los atrapamientos: inversión de fases, cambios bruscos de temperatura y/o flujo de las soluciones, degradación de la fase orgánica, configuración de circuitos y diseño de equipos, entre otros[9].

Los arrastres de fases son un problema inevitable en las operaciones de SX, las plantas comerciales tienen niveles entre 10 a 100 ppm de arrastres, o incluso superior. Los atrapamientos de fases constituyen un problema en la operación de SX, los principales son sin duda la transferencia de impurezas entre etapas consecutivas (aguas arriba o aguas abajo) y las pérdidas de solventes[10]. La mayor fuente de traspaso de impurezas en SX y electroobtención (EW) proviene de los arrastres de gotas de solución rica de lixiviación en el orgánico cargado, ciertos elementos son sumamente perjudiciales aún en bajas concentraciones, por lo tanto, se debe minimizar el traspaso de estos tanto como sea posible, es el caso del cloruro y del manganeso. En caso del ion cloruro, cuando logra llegar a etapa de EW, debido a las condiciones de pH y potencial se genera corrosión y contaminación de la atmosfera de trabajo con gas cloro; el manganeso por su parte se incorpora al sistema como Mn^{+2} a partir de la lixiviación de los minerales accesorios, luego es oxidado al estado Mn^{+4} o Mn^{+7} , resultando sumamente perjudicial, ya que degrada químicamente al reactivo extractante[11, 12].

El traspaso de impurezas si no se controla adecuadamente puede causar serios problemas operacionales, como por ejemplo:

- Pérdidas económicas a causa de la pérdida de solventes.
- Oxidación de especies perjudiciales como manganeso, hierro o cloruro en los electrolitos.
- Contaminación de las pilas de lixiviación al ser regadas con soluciones ácidas que contienen gotas de orgánico, especialmente en biolixiviación.
- Disminución de la calidad química del cátodo electrodepositado.

- Disminución de la calidad física de los cátodos producto de manchas de orgánico (quemaduras).
- Corrosión de cátodos y ánodos.
- Contaminación local en la nave de electroobtención con gas cloro producto de la descomposición del ión cloruro.

Una solución al problema de los atrapamientos de fase, consiste en el diseño de circuitos de SX que involucren etapas mitigadoras de arrastres, como etapas de lavado de orgánico, celdas de flotación columnar, barreras físicas al interior del decantador gravitacional (picket fences), post-decantadores, entre otros[2].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos utilizados

Los reactivos empleados en la preparación de la fase orgánica son: Shellsol 2046AR como diluyente, proporcionado por Shell Chemicals; LIX 984N como extractante, proporcionado por BASF., ambos de calidad industrial.

Para preparar las fases acuosas se utilizó sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de sodio (Na_2SO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), reactivos son de calidad p.a.

Para el análisis de atrapamiento de fases por UV-VIS se empleó ciclohexano (C_6H_{12}), calidad p.a.

2.2. Equipos utilizados

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor cilíndrico enchaquetado de vidrio, con una capacidad total de 1 litro, equipado con cuatro deflectores de acero inoxidable 316L. El agitador cuenta con seis aspas en su base, está montado en el centro del mezclador-sedimentador a una distancia de 3 cm del fondo del reactor, el esquema del reactor y del agitador se muestran en la Figura 1.

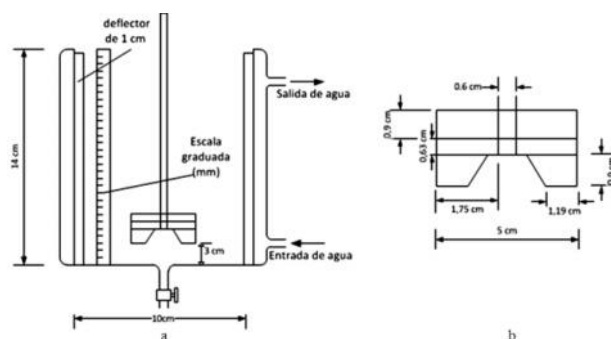


Figura 1. Reactor empleado para las pruebas de laboratorio

Para la determinación de atrapamientos de orgánico se emplearon embudos de decantación (25 mL, contruidos) y agitador reciproco (de vaivén) marca Bell, modelo TSB-108 con una frecuencia de trabajo de 400 rpm y carrera de 10 cm.

Las mediciones de atrapamiento de fases se realizaron mediante la técnica de espectrofotometría UV-VIS, empleando el espectrofotómetro marca Rayleigh, modelo UV-1601, con un rango de medición de 190-1100 nm, las muestras se midieron utilizando cubetas de cuarzo.

2.3. Procedimiento experimental

En primera instancia las fases acuosa y orgánica se mezclan por un tiempo determinado, luego se detiene la agitación, y se espera hasta el tiempo de ruptura primario, se toma una muestra de 10 mL de acuoso. La muestra se deposita en un embudo decantador con igual volumen de ciclohexano, posteriormente se debe agitar vigorosamente por un tiempo de 5 minutos, permitiendo que el ciclohexano disuelva todas las gotas de orgánico atrapadas en el acuoso; luego se separa el ciclohexano y se mide la absorbancia en UV-VIS a 223 nm, se correlaciona el valor medido con la curva de calibración.

Se determinó experimentalmente la separación de fases mediante video capturado con una cámara científica (Flea 2.0, CCD de 2/3" y óptica de 12,5 mm), posteriormente se determinó la velocidad en

la cual el frente de avance presenta un comportamiento lineal (tramo inicial).

El tamaño promedio de las gotas se estimó a partir de la expresión matemática publicada por Kumar y Hartland [13], la cual se muestra en la ecuación 1.

$$v_0 = \frac{12 \cdot \mu_c}{0,53 \cdot \rho_c \cdot W} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{0,53 \cdot \rho_c \cdot g W^3 (1 - v)}{108 \cdot \mu_c^2 (1 + 4,56 v^{0,73})}} \right] \quad (1)$$

Donde v_0 corresponde a la velocidad inicial de separación de fases, W es el diámetro promedio de gotas, ρ_c , μ_c corresponden a la densidad y viscosidad (el subíndice c se refiere a la fase continua) y v es la fracción de fase dispersa.

3. RESULTADOS

Se estudiaron las variables: tiempo de agitación, velocidad de agitación, concentración de extractante en fase orgánica y concentración de cobre en solución. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, continuidad acuosa, relación de fases 1:1 y pH inicial de 2.

Para evaluar los atrapamientos de orgánico en fase acuosa en función de la velocidad de agitación, se consideraron tres niveles: 400, 800 y 1000 rpm, el tiempo de mezclado se fijó en 3 minutos. En la tabla 1 se muestran los resultados para evaluar la velocidad de agitación.

Tabla 1. Medición de atrapamiento de fases para pruebas a velocidad variable

Condición	Atrapamiento de fases, ppm	V_0 , mm/s	d , mm
400 rpm	296,13	2,038	0,3890
800 rpm	164,99	1,579	0,3415
1000 rpm	312,67	1,370	0,3178

Los resultados muestran una tendencia parabólica en cuanto al atrapamiento de fases, a 800 rpm se observa un valor mínimo (óptimo) de 165 ppm, la explicación radica

en el efecto de la velocidad de separación de fases y la generación de una fracción de tamaños pequeños. En el caso de agitar la mezcla a 400 rpm la separación de fases transcurre sumamente rápido (2,038 mm/s), el frente de avance se mueve con mayor velocidad que una cierta cantidad de gotas, las cuales no logra avanzar al ritmo suficiente, finalmente quedan atrapadas en el electrolito. Por otra parte agitar a 1000 rpm significaría que se genera una gran fracción de gotas muy pequeñas (diámetro promedio de gotas de 0,3178 mm) que no logran suficiente velocidad y quedan atrapadas en la fase acuosa, alcanzando un valor de 312,37 ppm de arrastre.

El efecto del tiempo de agitación se estudió a 3, 10 y 30 minutos de agitación, a 800 rpm, los resultados experimentales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Cuantificación de atrapamiento de fases para pruebas a diferente tiempo de agitación

Condición	Atrapamiento de fases, ppm	V_0 , mm/s	d , mm
3 min	164,99	1,579	0,3415
10 min	188,06	1,370	0,3167
30 min	227,94	1,361	0,3089

Los resultados muestran una clara tendencia, a medida que aumenta el tiempo de agitación, los atrapamientos de fase orgánica en acuoso también lo hacen, obteniendo un máximo de 227,94 ppm. Los resultados se atribuyen al aumento en la fracción de gotas pequeñas que se generan, así el diámetro promedio de gotas disminuye desde un valor promedio de 0,3415 mm a 0,3089 mm, lo que implica que el mezclado excesivo aumenta la el rompimiento mecánico las gotas.

Para evaluar los atrapamientos de fases en función del porcentaje de extractante, se consideraron concentraciones de extractante de 10, 20 y 30% v/v, y tres concentraciones iniciales de cobre en solución acuosa 1, 3 y 6 g/L de cobre, las fases de mezclaron a 800

rpm durante 3 minutos, los resultados de se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Cuantificación de atrapamiento de fases a diferente concentración de extractante

Condición	Atrapamiento de fases, ppm	V_o , mm/s	δ , mm
1 g/L-10% E	164,99	1,533	0,3458
1 g/L-20% E	225,28	1,269	0,3349
1 g/L-30% E	258,64	1,291	0,3464
3 g/L-10% E	263,00	1,806	0,3693
3 gpl-20% E	333,69	1,540	0,3486
3 gpl-30% E	377,97	1,441	0,3546
6 gpl-10% E	152,53	1,579	0,3516
6 gpl-20% E	172,91	1,534	0,3637
6 gpl-30% E	263,22	1,450	0,3770

El primer análisis que se desprende de los resultados, muestra que para cualquier concentración de cobre en fase acuosa, al aumentar la concentración de extractante en fase orgánica aumentan los atrapamientos de fases, esto a causa de la influencia del agente extractante en las propiedades físicas, a medida que aumenta la concentración, también lo hace la viscosidad y la densidad de la fase orgánica, por lo tanto, la velocidad de separación de fases sigue el comportamiento inverso, por lo que las gotas dispersas se muevan más lentamente y es más difícil la coalescencia. Por otra parte, si se considera una concentración de extractante constante y aumenta la concentración de cobre en la fase acuosa, sucede lo mismo con los arrastres de fases; la explicación radica en que la fase orgánica mantiene más o menos constante sus propiedades (considerando que el mayor factor que modifica las propiedades de la fase orgánica es el porcentaje de extractante), no así la fase acuosa, que a medida que aumenta la concentración de cobre también lo hace su viscosidad y densidad, esta condición genera gotas dispersas de pequeño tamaño, sumado a la mayor resistencia al movimiento de la fase continua, se producirá mayor cantidad de gotas atrapadas.

4. CONCLUSIONES

Se pudo estimar que los arrastres de fases están fuertemente influenciados por las propiedades físicas de las fases en equilibrio químico, además de la condiciones hidrodinámicas del sistema, por lo tanto es un fenómeno que no responde de forma paralela al proceso global de separación de fases, sino más bien que se trata de un fenómeno particular que responde principalmente a una relación entre la velocidad del frente de avance y la velocidad de desplazamiento de la fracción de gotas más pequeñas.

5. REFERENCIAS

1. Alguacil, F.J., A. Cobo, and M. Alonso, Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant: Part I: solvent extraction study. *Chemical Engineering Journal*, 2002. 85(2-3): p. 259-263.
2. Bacon, G. and M. I., Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2002: p. 435-444.
3. Donegan, S., Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Minerals Engineering*, 2006. 19(12): p. 1234-1245.
4. Araneda, C., et al., Uptake of copper (II) ions from acidic aqueous solutions using a continuous column packed with microcapsules containing a hydroxyoximic compound. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011. 89(12): p. 2761-2769.
5. Ning, P., H. Cao, and Y. Zhang, Stability of the interfacial crud produced during the extraction of vanadium and chromium. *Hydrometallurgy*, 2013. 133(0): p. 156-160.
6. Zagorodnyaya, A.N., et al., The characterisation and origins of interphase substances (cruds) in the rhenium solvent extraction circuit of a copper smelter.

- Hydrometallurgy, 2010. 104(2): p. 308-312.
7. Liu, X.-r., G.-z. Qiu, and Y.-h. Hu, Degradation of Lix984N and its effect on interfacial emulsion. Journal of Central South University of Technology, 2006. 13(6): p. 668-672.
8. Dopson, M., J.-E. Sundkvist, and E. Börje Lindström, Toxicity of metal extraction and flotation chemicals to *Sulfolobus metallicus* and chalcopyrite bioleaching. Hydrometallurgy, 2006. 81(3-4): p. 205-213.
9. Morgan, J., et al., Entrainment Reduction at Freeport-McMoRan Copper & Gold Morenci Operations. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2011. 29(5-6): p. 854-867.
10. Szymanowski, J., Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. 1993: CRC Press INC.
11. Miller, G.M., D.J. Readett, and P. Hutchinson, Experience in operating the girilambone copper SX-EW plant in changing chemical environments. Minerals Engineering, 1997. 10(5): p. 467-481.
12. Barnard, K.R., N.L. Turner, and D.W. Shiers, LIX®63 stability in the presence of Versatic 10 under proposed commercial extract and strip conditions, part III: Effect of manganese and cobalt loading on oxime stability at 30°C. Hydrometallurgy, 2010. 104(2): p. 268-277.
13. Kumar, A. and S. Hartland, Gravity settling in liquid/liquid dispersions. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1985. 63(3): p. 368-376.