

ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LiF CON SULFATO DE ALUMINIO: OPTIMIZACIÓN Y TESTEO EN EL SISTEMA α -ESPODUMENO/KF

STUDY OF THE DISSOLUTION OF LiF WITH ALUMINUM SULFATE: OPTIMIZATION AND TESTING IN THE α -SPODUMENE/KF SYSTEM

Finno, J.¹, Pinna E.G.¹, Braga, P.F.A.², Rosales G.D.¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5501, Argentina.

²Centro de Tecnología Mineral (CETEM), Av. Pedro Calmon, 900, RJ, 21941-90, Brasil. Contacto. gd_rosales@hotmail.com

RESUMEN

Los procesos de fluoración se han presentado como una alternativa a los procesos de extracción y recuperación de Li a partir de minerales y residuos electrónicos. Uno de los posibles productos es LiF, una sal insoluble en agua, lo que dificulta su aplicación para la síntesis de otros compuestos de Li. En este marco dependiendo de las demandas del mercado, puede ser necesario transformarlo en otro compuesto de litio para aplicaciones tecnológicas. Una alternativa interesante para la disolución de sales con baja solubilidad es mediante formación por complejos de coordinación. En este caso el Al forma complejos solubles muy estables con el anión F⁻, del tipo [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlF₃], [AlF₄]⁻, [AlF₅]²⁻, [AlF₆]³⁻. En este trabajo se propone una metodología para la disolución de LiF en medio neutro utilizando sulfato de aluminio como agente lixivante. La disolución del LiF fue modelada y optimizada por la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). Los parámetros operativos investigados para la disolución de LiF fueron relación sólido/líquido (A), temperatura de reacción (B) y tiempo de lixiviación (C). Mediante esta metodología se obtuvo un modelo matemático utilizando RSM y se logró optimizar la extracción de Li. Finalmente, una vez obtenidas las condiciones óptimas de trabajo, se realizaron ensayos de disolución con muestras de LiF generadas por el proceso de extracción de Li desde α -espodumeno con KF.

Palabras Clave: LiF, espodumeno, lixiviación, Al₂(SO₄)₃.

ABSTRACT

Fluorination processes have been presented as an alternative to Li extraction and recovery processes from minerals and electronic waste. One of the possible products is LiF, a water-insoluble salt, which makes it hard to apply for the Li compounds synthesis. In this framework, depending on market demands, it may be necessary to transform it into another lithium compound for technological applications. An alternative for the solution of salts with low solubility is through formation by coordination complexes. In this case, Al forms very stable soluble complexes with the anion F⁻, of the type [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlF₃], [AlF₄]⁻, [AlF₅]²⁻, [AlF₆]³⁻.

This work proposed a methodology for the LiF dissolution in a neutral medium using aluminum sulfate as a leaching agent. The LiF dissolution was modeled and optimized by Response Surface Methodology (RSM). The operational parameters investigated for the LiF

dissolution were solid/liquid ratio (A), reaction temperature (B) and leaching time (C). Through this methodology, using RSM, a mathematical model was obtained and it was possible to optimize the extraction of Li.

Finally, dissolution tests were carried out with LiF samples generated by the Li extraction process from α -spodumene with KF.

Keywords: LiF, spodumene, leaching, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

INTRODUCCIÓN

La gran demanda de compuestos de Li para el mercado de baterías de dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos ha llevado a que en los últimos años se hayan estudiado nuevos métodos de extracción de litio alternativos a los procesos industriales. Estas vías tienen la desventaja de trabajar con la fase β del mineral, a altas temperaturas en medios muy corrosivos, haciendo difícil su aplicación tanto a escala piloto como industrial [1].

Recientemente, se han desarrollado nuevas tecnologías de extracción de Li desde la fase natural del mineral con ácido fluorhídrico (HF), mezclas de HF/H₂SO₄ y CaF₂/H₂SO₄ [2 - 6] y mezclas de NaOH/Ca(OH)₂. El desafío que presentan estos procesos es el uso de reactores especiales que operen a altas presiones y temperaturas (>100°C) con reactivos muy corrosivos, lo que complica y encarece su aplicación a escala industrial.

Rosales y col. desarrollaron un nuevo proceso para la extracción de litio desde espodumeno por vía pirometalúrgica (reacciones sólido/sólido) utilizando como agente extractivo fluoruro de potasio (KF). El objetivo principal del mismo fue disminuir el consumo de agua (comparado con los procesos hidrometalúrgicos), la cantidad de etapas separativas y el consumo de energía del proceso global. Las condiciones óptimas de extracción se producen a 780°C durante 40 min de reacción [4]. Finalmente, se obtienen como productos de reacción los compuestos LiF y KAlSi₂O₆ (leucita), alcanzando una conversión del mineral del 95%. Uno de los inconvenientes del proceso es que el LiF tiene baja solubilidad por lo que dificulta su conversión en otras sales. En este marco dependiendo de las demandas del mercado, puede ser necesario transformarlo en otro compuesto de litio para aplicaciones tecnológicas. Una alternativa interesante para la disolución de sales con baja solubilidad es mediante formación de complejos de coordinación. En el caso particular del anión F⁻, el Al forma complejos solubles muy estables, del tipo [AlF]²⁺, [AlF₂]⁺, [AlF₃], [AlF₄], [AlF₅]²⁻, [AlF₆]³⁻ [7].

En este trabajo se propone una metodología para disolución de LiF en medio neutro utilizando sulfato de aluminio como agente lixiviante. La disolución del LiF fue modelada y optimizada por la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). Finalmente, una vez obtenidas las condiciones óptimas de trabajo, se realizaron ensayos de disolución con muestras de LiF generadas por el proceso de extracción de Li desde α -espodumeno con KF

METODOLOGÍA

Equipo experimental

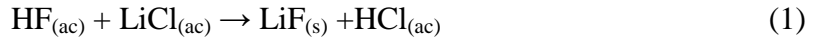
Las pruebas de lixiviación de LiF se llevaron a cabo en un reactor cerrado de PVC de 250 mL utilizando un sistema de agitación magnética. Los reactivos sólidos y los productos se analizaron en un difractómetro Bruker-D4 Endeavor, con radiación CuK α (40KV/40mA). PANalytical Empyrean, Cu-K α operado a 40 kV y 30 mA.

La determinación de Li en los licores y sólidos se realizó por espectrometría de emisión atómica de llama (FAES) en un fotómetro de llama Digimed, Ionometer Alfanumérico.

Materiales y Procedimiento

El LiF fue sintetizado a partir de LiCl (Biopack, pureza 98 % p/p), según la reacción (1) con

HF (Cicarelli, 50 % p/p) en cantidades estequiométricas.



El LiF sintetizado se lixivió utilizando soluciones de Al^{3+} preparadas con $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Alkemit, pureza 98% p/p). De acuerdo con la bibliografía, la disolución ocurriría según la Ecuación (2) [6]. Los parámetros operativos analizados fueron el tiempo de lixiviación (5 – 60 min), relación sólido-líquido (20 – 100 % p/p) y temperatura (25 – 60°C). Todos los experimentos de lixiviación se realizaron con una velocidad de agitación de 330 rpm.



La extracción de Li se cuantificó a partir de la cantidad de Li presente en los licores de lixiviación según la Ecuación (3).

$$\text{Extracción de Li (\%)} = \frac{\text{Li}_L}{\text{Li}_m} 100\% \quad (3)$$

donde Li_L es la cantidad de litio en el licor de lixiviación y Li_m es la cantidad nominal de litio en el sólido.

Análisis experimental

Se utilizó un Diseño Box Behnken , para obtener un modelo matemático predictivo que describa el proceso, revelando la correlación entre los factores y la respuesta. El diseño consistió en 15 experimentos con tres réplicas de punto central (Tabla 1). Los datos experimentales se ajustaron con una función polinomial de segundo orden o superior para construir un modelo matemático.

Se utilizó ANOVA para analizar la importancia del modelo y los factores.

Tabla 1. Diseño experimental y resultados para la disolución LiF.

		Factor A	Factor B	Factor C	Respuesta
Std	Corrida	Relación S/L	Tiempo	Temperatura	Disolución de LiF
		g/mL	Min	T	%
6	1	100	32.5	25	44.7
13	2	60	32.5	42.5	63.7
5	3	20	32.5	25	83.1
9	4	60	5	25	53.8
4	5	100	60	42.5	58.5
7	6	20	32.5	60	82.4
11	7	60	5	60	64.1
3	8	20	60	42.5	95.04
10	9	60	60	25	58.8
1	10	20	5	42.5	83.05
14	11	60	32.5	42.5	69.9
15	12	60	32.5	42.5	69.9
8	13	100	32.5	60	52.9
2	14	100	5	42.5	43.2
12	15	60	60	60	67.1

Finalmente, una vez obtenidos los valores óptimos de extracción se procedió testearlos en una muestra real. Para esto se mezclaron 5 g de α -espodumeno con 2,75 g de KF (Alkemint, pureza 99 % p/p) en un mortero manual durante 5 min. El mineral contiene 7,54 % p/p de Li_2O . La mezcla se colocó en una mufla y se calentó a 780°C durante dos horas [4]. Luego, el calcinado se lavó en 100 ml de agua destilada para eliminar el KF que no había reaccionado. Finalmente, los productos sólidos se lixiviaron en las condiciones óptimas teniendo en cuenta la cantidad de LiF que tiene la muestra. La extracción de Li en el licor se determinó según la Ecuación (3).

RESULTADOS

Modelado de mínimos cuadrados

Los resultados del diseño se analizaron utilizando (RSM) para obtener un modelo predictivo. Así, la relación entre los parámetros operativos y la respuesta se modela matemáticamente. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos (ANOVA) después del análisis de la respuesta.

Tabla 2. ANOVA para el modelo cuadrático reducido para la disolución de LiF

	Suma de cuadrados	df	Mean Square	Valor-F	Valor-p	
Modelo	2963.96	4	740.99	42.54	< 0.0001	Significativo
A- relación S/L	2602.45	1	2602.45	149.41	< 0.0001	
B-Tiempo	156.00	1	156.00	8.96	0.0135	
C-Temperatura	84.91	1	84.91	4.87	0.0517	
C ²	120.60	1	120.60	6.92	0.0251	
Residual	174.18	10	17.42			
Falta de ajuste	148.55	8	18.57	1.45	0.4709	no significativo
Error puro	25.63	2	12.81			
Cor Total	3138.13	14				
Desv. Est.	4.17		R²	0.9445		
Media	66.01		R² ajustado	0.9223		
C.V. %	6.32		R² predicho	0.8677		

Según el análisis ANOVA, el valor de p del modelo cuadrático reducido <0,0001 implica que es significativo ($p < 0,05$). Para el análisis de la disolución los factores A, B, C y C² son términos significativos para el modelo. El R² previsto de 0,9445 está razonablemente de acuerdo con el R² ajustado de 0,9223 (la diferencia en cada caso es inferior a 0,2).

Por otro lado, la falta de ajuste no es significativa respecto al error puro, lo que implica que los modelos se ajustan adecuadamente. De esta manera este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

La ecuación (4) presenta la representación matemática de los modelos con variables reales que describen ambas respuestas. Esta ecuación permite hacer predicciones sobre la respuesta dentro del espacio experimental.

$$Li (\%) = 49.44366 - 0.450906 A + 0.160578 B + 1.76364 C - 0.0018559 C^2 \quad (4)$$

En la Figura 1 se muestran los gráficos de superficie de respuesta obtenidos mediante RSM para la disolución de LiF.

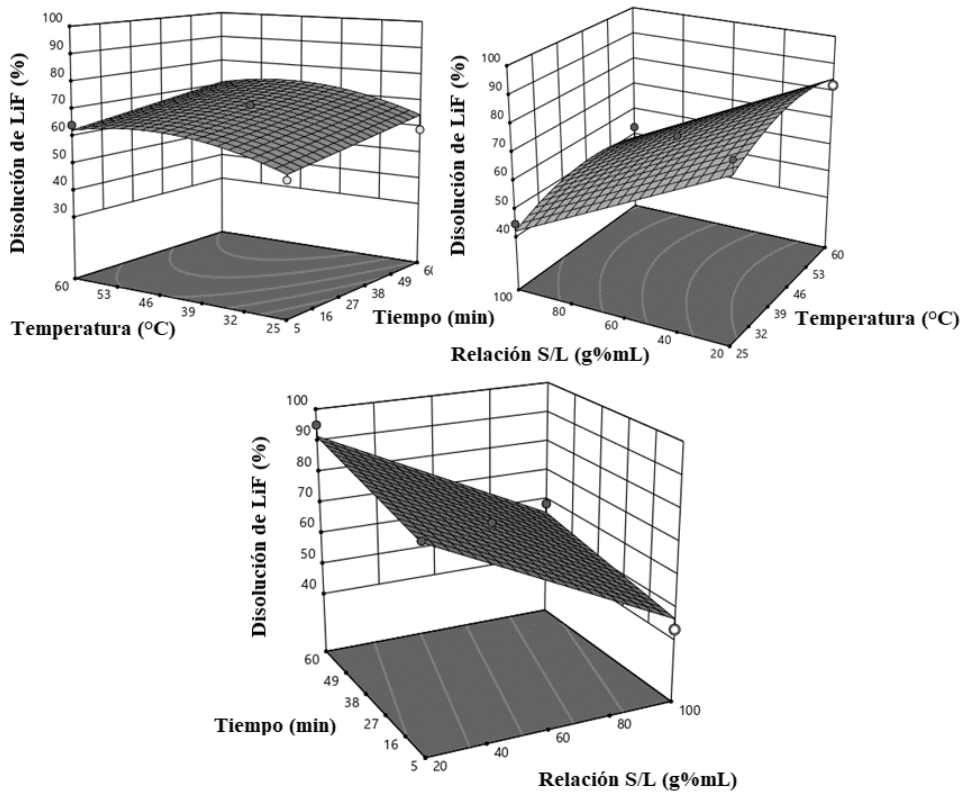


Figura 1. Gráfico de superficie de respuesta obtenido por RSM para la disolución de LiF.

La Figura 1 muestra que la variable operativa que ejerce un mayor efecto sobre la disolución del LiF es la relación S/L. Los mejores valores de extracción se alcanzan trabajando con una relación S/L de 20 g/mL. Esto se debe a que para mayores relaciones S/L la solución lixivante queda muy concentrada en iones solubles lo que dificulta la disolución del LiF. Sin embargo, trabajando con una relación al 20 g/mL (2 g LiF – 100mL) se supera ampliamente la solubilidad del LiF (0,134 g LiF – 100mL). La temperatura y el tiempo de reacción tienen un efecto positivo en la disolución del LiF, aunque su efecto es menos marcado que la relación S/L.

La optimización del modelo se realizó mediante la función de deseabilidad. Según la superficie de respuesta, las condiciones óptimas para la disolución del LiF fueron: relación S/L, 20 g/mL; tiempo de reacción 31 min y temperatura, 45°C. Bajo estas condiciones se obtendrían disoluciones de LiF del 87%. Las condiciones óptimas sugeridas fueron corroboradas experimentalmente por triplicado, obteniendo valores de $84 \pm 7\%$.

Testeo para el sistema α -espodumeno/KF

Los ensayos de disolución con la muestra obtenida luego de la calcinación del mineral con KF y posterior lavado fueron realizados en las condiciones óptimas obtenidas en la sección anterior. Bajo estas condiciones se alcanzó una disolución del LiF del 83,7%. En la Figura 2 se presentan los DRX de la muestra antes y después del proceso de disolución. Se puede observar que en el sólido de partida (muestra calcinada y lavada) se encuentran los compuestos leucita y LiF. Luego del ensayo de disolución con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se observa que prácticamente desaparece la fase LiF, quedando leucita como producto final.

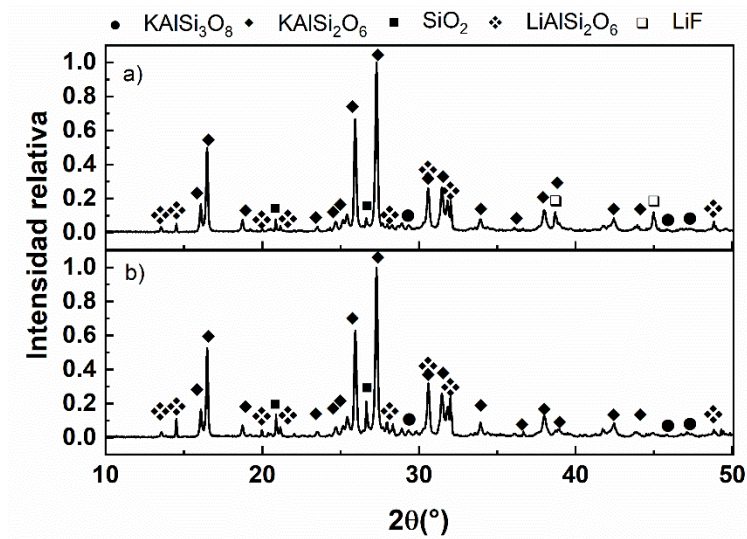


Figura 2. Muestra calcinada y lavada, a) sin lixiviar y b) lixiviada en las condiciones óptimas.

CONCLUSIONES

En esta investigación Se optimizó la disolución de fluoruro de litio utilizando sulfato de aluminio como agente lixiviante. Se obtuvo un modelo matemático utilizando RSM para predecir la respuesta en cualquier punto del dominio experimental ($R^2 = 0,9445$). Los parámetros operativos investigados fueron el tiempo de lixiviación, la relación S/L y la temperatura. Se seleccionaron como la combinación óptima para obtener una extracción del 84 ± 7 % de Li los siguientes parámetros: tiempo de lixiviación, 31 min; relación S/L, 20g/mL y temperatura, 45°C .

El modelo obtenido se probó con éxito en el sistema KF/ α -espodumeno. Los resultados indicaron que el 83,7% del LiF se disuelve, lo que coincide con los resultados obtenidos por RSM.

REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of Extractive Metallurgy". Editorial Wiley-VCH. 1997.
2. A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani, M.A. Shahin, A.C. Seibi. "A review on methods for liberating lithium from pegmatites", Mineral Engineering, 145. 2020.
3. G.D. Rosales, M del C. Ruiz, M. H. Rodriguez. "WNovel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF", Hydrometallurgy, 147–148, 1–6. 2014.
4. G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, J.A. Gonzalez, R.G. Wuilloud, M.H. "Rodriguez, Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching", Chemical Engineering Research and Design, 150 320–326. 2019.
5. G. D. Rosales, A.C. Resentera, P. Braga, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, "Simple process for lithium extraction from α -spodumene with potassium fluoride: Modeling and optimization" Chemical Engineering Research and Design. 191 319-324.
6. A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez. "Low-temperature lithium extraction from α -spodumene with NH_4HF_2 : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks", Chemical Engineering Research and Design, 167 73–83. 2021.

7. Rodriguez D. Lisbona, K. Steel. "Recovery of fluoride values from spent pot-lining: Precipitation of an aluminium hydroxyfluoride hydrate product", Separation and purification technology, 61 182-192. 2008.