

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 556**

51 Int. Cl.:

C25B 1/16 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2014 PCT/CA2014/000264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14138933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2014 E 14764466 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2020 EP 2971252**

54 Título: **Procesos para preparar hidróxido de litio**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361788292 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.10.2021

73 Titular/es:

**NEMASKA LITHIUM INC. (100.0%)
450 rue de la Gare-du-Palais 1er étage
Québec, Québec G1K 3X2, CA**

72 Inventor/es:

**MAGNAN, JEAN-FRANÇOIS;
BOURASSA, GUY;
PEARSE, GARY;
SYMONS, PETER;
GENDERS, J. DAVID;
BAR, DANIEL y
LANGEVIN, MARIE-EVE**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 859 556 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procesos para preparar hidróxido de litio

5 La presente solicitud reivindica prioridad sobre el documento US 61/788,292 presentado el 15 de marzo de 2013.

La presente descripción se refiere a mejoras en el campo de la química aplicadas a la fabricación de hidróxido de litio. Por ejemplo, tales procesos son útiles para preparar hidróxido de litio a partir de materiales que contienen litio. Por ejemplo, la descripción también se refiere a la producción de otros productos de litio tales como carbonato de litio y sulfato de litio.

La demanda de hidróxido de litio está creciendo rápidamente. El mercado de hidróxido de litio se está expandiendo y es probable que la capacidad de producción mundial actual no satisfaga el aumento esperado de la demanda. Por ejemplo, el hidróxido de litio se usa para la purificación de gases y aire (como absorbente de dióxido de carbono), como medio de transferencia de calor, como electrolito de batería de almacenamiento, como catalizador para la polimerización, en cerámica, en formulaciones de cemento Portland, en la fabricación de otros compuestos de litio y en esterificación, especialmente para estearato de litio.

Las baterías de litio se han convertido en la batería de elección en varias aplicaciones nuevas existentes y propuestas debido a su alta relación densidad de energía a peso, así como también a su vida útil relativamente larga en comparación con otros tipos de baterías. Las baterías de litio se usan para varias aplicaciones, como computadoras portátiles, teléfonos celulares, dispositivos médicos e implantes (por ejemplo, marcapasos cardíacos). Las baterías de litio también son una opción interesante en el desarrollo de nuevos automóviles, por ejemplo, vehículos híbridos y eléctricos, que son tanto respetuosos con el medio ambiente como ecológicos debido a la reducción de emisiones y la menor dependencia de los combustibles de hidrocarburos.

Puede requerirse una alta pureza para el hidróxido de litio que se usa, por ejemplo, para diversas aplicaciones de batería. Hay un número limitado de productores de hidróxido de litio. Como resultado directo del aumento de la demanda de productos de litio, los fabricantes de baterías buscan fuentes adicionales y confiables de productos de litio de alta calidad, por ejemplo, hidróxido de litio.

Hasta ahora se han propuesto pocos métodos para preparar hidróxido de litio. Uno de ellos es un método que utiliza salmueras naturales como material de partida. Las aplicaciones de batería pueden requerir niveles muy bajos de impurezas, especialmente sodio, calcio y cloruros. La producción de un producto de hidróxido de litio con un bajo contenido de impurezas puede resultar difícil a menos que se realicen una o más etapas de purificación. Estas etapas de purificación adicionales aumentan el tiempo y el costo de la fabricación del producto de hidróxido de litio deseado. Las salmueras naturales también están asociadas con altas concentraciones de magnesio u otros metales que pueden hacer que la recuperación de litio sea antieconómica. Por tanto, la producción de hidróxido de litio monohidrato a partir de salmueras naturales puede ser una tarea difícil.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar una alternativa a las soluciones existentes para preparar hidróxido de litio.

De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para preparar hidróxido de litio, que comprende el proceso: someter una composición acuosa que comprende sulfato de litio a una electrólisis en donde las reacciones de cátodo y ánodo son la preparación de hidrógeno y oxígeno, respectivamente, en condiciones adecuadas para convertir al menos una porción del sulfato de litio en hidróxido de litio, en donde durante la electrólisis, la composición acuosa que comprende sulfato de litio se mantiene al menos sustancialmente a un pH que tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 4.

De acuerdo con una modalidad, el proceso de preparación de hidróxido de litio comprende:

lixiviar un material que contiene litio calcinado con ácido con agua para obtener una composición acuosa que comprende Li^+ y al menos un ion metálico;
hacer reaccionar la composición acuosa que comprende Li^+ y el al menos un ion metálico con una base para obtener un pH de 4,5 a 6,5 y, de esta manera, precipitar al menos parcialmente el al menos un ion metálico en forma de al menos un hidróxido para obtener un precipitado que comprende al menos un hidróxido y una composición acuosa que comprende Li^+ y que tiene un contenido reducido del al menos un ion metálico, y separar la composición acuosa del precipitado que comprende dicho al menos un hidróxido;
poner en contacto la composición acuosa que comprende Li^+ y que tiene un contenido reducido del al menos un ion metálico con una resina de intercambio iónico para eliminar al menos parcialmente al menos un ion metálico de la composición, para obtener de esta manera una composición acuosa que comprende un compuesto de litio; y
someter la composición acuosa que comprende el compuesto de litio a una electrólisis como se define anteriormente en condiciones adecuadas para convertir al menos una porción del compuesto de litio en hidróxido de litio como se define anteriormente.

La presente invención se define únicamente en las reivindicaciones anexas.

En los siguientes dibujos, que representan solo a manera de ejemplo, varias modalidades de la descripción:

- 5 La Figura 1 es un diagrama de bloques relativo a un ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 2 es un diagrama de flujo que se refiere a otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 10 La Figura 3 es un gráfico que muestra el contenido de litio en función del tiempo en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 4 es un gráfico que muestra el contenido de hierro en función del tiempo en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 15 La Figura 5 es un gráfico que muestra el contenido de aluminio en función del tiempo en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 6 es un diagrama que muestra el contenido de varios metales en función del tiempo en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 20 La Figura 7 es un gráfico que muestra el contenido de varios metales en función del tiempo en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 8 es un gráfico que muestra el contenido de calcio en función del exceso molar de carbonato de sodio en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 25 La Figura 9 es un gráfico que muestra el contenido de magnesio en función del exceso molar de carbonato de sodio en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 30 La Figura 10 es una representación esquemática de otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 11 es un gráfico que muestra el contenido de calcio en función de los volúmenes del lecho en el proceso de intercambio iónico en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 35 La Figura 12 es un gráfico que muestra el contenido de magnesio en función de los volúmenes del lecho en el proceso de intercambio iónico en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 13 es un gráfico que muestra el contenido de calcio en función de los volúmenes del lecho en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 40 La Figura 14 es un gráfico que muestra el contenido de magnesio en función de los volúmenes del lecho en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 45 La Figura 15 es un gráfico que muestra el contenido de litio en función de los volúmenes del lecho en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 16 es un gráfico que muestra el contenido de varios metales en función de los volúmenes del lecho en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 50 La Figura 17 es una representación esquemática de un ejemplo de una celda de electrólisis de membrana monopolar que puede usarse para llevar a cabo otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 18 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración de H_2SO_4 generado en el anolito, concentración de $LiOH$ generada en el compartimento del catolito durante la electrólisis de membrana monopolar a 40 grados C en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 55 La Figura 19 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración a 40 grados C en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 60 La Figura 20 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 65 La Figura 21 es un gráfico que muestra la densidad de corriente, el pH y los perfiles de conductividad en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;

- La figura 22 es un gráfico que muestra los perfiles de conductividad, pH y densidad de corriente en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 5 La Figura 23 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 24 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 10 La Figura 25 es un gráfico que muestra la densidad de corriente, el pH y los perfiles de conductividad en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 26 es un gráfico que muestra la densidad de corriente, el pH y los perfiles de conductividad en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 15 La Figura 27 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 28 es un gráfico que muestra la densidad de corriente, el pH y los perfiles de conductividad en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 20 La Figura 29 es un gráfico que muestra la concentración en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 25 La Figura 30 es un gráfico que muestra la densidad de corriente, el pH y los perfiles de conductividad en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 31 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente y la concentración en función de la carga pasada en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 30 La Figura 32 es una representación esquemática de un ejemplo de una celda de electrólisis de membrana que puede usarse para llevar a cabo otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 33 es una representación esquemática de un ejemplo de una configuración de una pila de electrodiálisis de membrana bipolar (EDBM) de tres compartimentos que puede usarse para llevar a cabo otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 35 La Figura 34 es un gráfico que muestra la intensidad de la corriente (A) en función del tiempo (minutos) en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 40 La Figura 35 es un gráfico que muestra la conductividad base (mS/cm) en función del tiempo (minutos) en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- La Figura 36 es un gráfico que muestra la conductividad del ácido (mS/cm) en función del tiempo (minutos) en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción;
- 45 La Figura 37 es un esquema que muestra la pérdida de eficiencia cuando los bucles de ácido y base alcanzan una concentración alta en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción; y
- 50 La Figura 38 es un gráfico que muestra la eficiencia de corriente de ácido y base en función de la concentración en otro ejemplo de un proceso de acuerdo con la presente descripción.
- Otras características y ventajas resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción de varias modalidades ilustradas a modo de ejemplos.
- 55 Los ejemplos presentados más abajo no son limitativos y se usan para ejemplificar mejor los procesos de la presente descripción.
- Los procesos de la presente descripción pueden ser efectivos para tratar diversos materiales que contienen litio. El material que contiene litio puede ser un mineral que contiene litio, un compuesto de litio o una entidad industrial reciclada que contiene litio. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede ser, por ejemplo, α -espodumena, β -espodumena, lepidolita, pegmatita, petalita, eucryptita, ambligonita, hectorita, jadarita, esmectita, una arcilla o mezclas de las mismas. El compuesto de litio puede ser, por ejemplo, LiCl, Li_2SO_4 , LiHCO_3 , Li_2CO_3 , LiNO_3 , $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (acetato de litio), LiF, estearato de litio o citrato de litio. El material que contiene litio también puede ser una entidad que contiene litio industrial reciclado, tal como baterías de litio, otros productos de litio o derivados de los mismos.
- 60
- 65

- Una persona experta en la técnica apreciará que varios parámetros de reacción tales como, por ejemplo, tiempo de reacción, temperatura de reacción, presión de reacción, relación de reactivo, régimen de flujo, pureza del reactivo, densidad de corriente, tensión, tiempo de retención, pH, potencial de reducción de oxidación, los volúmenes del lecho, el tipo de resina usada y/o las tasas de reciclado variarán en dependencia de una serie de factores, como la naturaleza de los materiales de partida, su nivel de pureza, la escala de la reacción, así como también todos los parámetros mencionados anteriormente ya que pueden ser dependientes entre sí y podrían ajustar las condiciones de reacción de acuerdo con para optimizar los rendimientos.
- Por ejemplo, durante la electrólisis, el pH puede mantenerse al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, aproximadamente 1 a aproximadamente 2, aproximadamente 1 a aproximadamente 3, aproximadamente 2 a aproximadamente 3, o aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Por ejemplo, durante la electrólisis, el pH se puede mantener al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, aproximadamente 2 a aproximadamente 4 o aproximadamente 2. Por ejemplo, durante la electrodiálisis, el pH puede mantenerse al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 o de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar en una celda de electrólisis de membrana de tres compartimientos.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar en una celda de electrólisis de membrana de dos compartimientos.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar en una celda de electrólisis monopolar.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar en una celda de electrólisis bipolar.
- Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio se puede someter a electrólisis. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende el compuesto de litio puede someterse a un proceso de electrólisis de membrana monopolar.
- Por ejemplo, la composición acuosa que comprende el compuesto de litio se puede someter a un proceso de electrólisis de membrana monopolar de tres compartimientos.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar en una celda electrolítica en la que un compartimiento catódico está separado del compartimiento central o anódico por una membrana catódica.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar mediante la introducción de la composición acuosa que comprende el compuesto de litio (por ejemplo, LiCl, LiF, Li₂SO₄, LiHCO₃, Li₂CO₃, LiNO₃, LiC₂H₃O₂ (acetato de litio), estearato de litio o citrato de litio) en un compartimiento central, una composición acuosa que comprende hidróxido de litio en un compartimiento catódico y una composición acuosa que comprende un ácido (por ejemplo, HCl, H₂SO₄, HNO₃ o ácido acético) en un compartimiento anódico. El experto en la técnica entenderá que, por ejemplo, cuando se introduce LiCl en el compartimiento central, se genera HCl en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando se introduce LiF en el compartimiento central, se genera HF en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando Li₂SO₄ se introduce en el compartimiento central, H₂SO₄ se genera en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando LiHCO₃ se introduce en el compartimiento central, H₂CO₃ se genera en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando LiNO₃ se introduce en el compartimiento central, HNO₃ se genera en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando LiC₂H₃O₂ se introduce en el compartimiento central, se genera ácido acético en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando se introduce estearato de litio en el compartimiento central, se genera ácido esteárico en el compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando se introduce citrato de litio en el compartimiento central, se genera ácido cítrico en el compartimiento anódico.
- Por ejemplo, la electrólisis se puede llevar a cabo mediante la introducción del sulfato de litio en un compartimiento central, una composición acuosa que comprende hidróxido de litio en un compartimiento catódico y una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico en un compartimiento anódico.
- Por ejemplo, puede usarse un anolito durante el proceso que puede comprender amoníaco. Por ejemplo, puede usarse un anolito que comprende amoníaco durante el proceso, de esta manera generando una sal de amonio.
- Por ejemplo, el proceso puede comprender además la adición de amoníaco gaseoso o líquido, es decir, NH₃ o NH₄OH en un ánodo o adyacente al mismo, en donde el ánodo se usa para el proceso.
- Por ejemplo, el proceso puede comprender además la adición de amoníaco en un ánodo o adyacente al mismo, de esta manera generando una sal de amonio, en donde el ánodo se usa para el proceso.
- Por ejemplo, el proceso puede comprender además la adición de amoníaco en un anolito usado para el proceso.
- Por ejemplo, el proceso puede comprender además la adición de amoníaco en un anolito usado para el proceso, de esta manera generando una sal de amonio.

Por ejemplo, la sal de amonio puede ser $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Por ejemplo, la electrólisis se puede realizar mediante la introducción de la composición acuosa que comprende el compuesto de litio (por ejemplo, LiCl , LiF , Li_2SO_4 , LiHCO_3 , Li_2CO_3 , LiNO_3 , $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (acetato de litio), estearato de litio o citrato de litio) en un compartimiento central, una composición acuosa que comprende hidróxido de litio en un compartimiento catódico y una composición acuosa que comprende NH_3 en un compartimiento anódico. Por ejemplo, cuando una composición acuosa que comprende NH_3 se introduce en el compartimiento anódico, es posible que no se requieran membranas de bloqueo de protones y puede usarse membranas que sean capaces, por ejemplo, de funcionar a una temperatura de aproximadamente 80°C y que, por ejemplo, tengan una resistencia menor. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende el compuesto de litio puede comprender además Na^+ .

Por ejemplo, durante la electrólisis, la composición acuosa que comprende hidróxido de litio puede mantenerse al menos sustancialmente a una concentración de hidróxido de litio de aproximadamente 1,5 M a aproximadamente 4,5 M, aproximadamente 2 M a aproximadamente 4 M, aproximadamente 2,5 M a aproximadamente 3,5 M, de aproximadamente 3,1 M a aproximadamente 3,3 M, de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 g/L o de aproximadamente 45 a aproximadamente 65 g/L.

Por ejemplo, durante la electrólisis, la composición acuosa que comprende ácido sulfúrico puede mantenerse al menos sustancialmente a una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 0,5 M a aproximadamente 1,4 M, aproximadamente 0,6 M a aproximadamente 1,3 M, aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,85 M, aproximadamente 0,7 M a aproximadamente 1,2 M, aproximadamente 0,8 M a aproximadamente 1,1 M, aproximadamente 0,9 M a aproximadamente 1,05 M o aproximadamente 0,9 M a aproximadamente 1,0 M, aproximadamente 20 a aproximadamente 50 g/L, aproximadamente 20 a aproximadamente 40 g/L, aproximadamente 35 a aproximadamente 70 g/L o aproximadamente 25 a aproximadamente 35 g/L.

Por ejemplo, durante la electrólisis, la composición acuosa que comprende sulfato de litio se puede mantener al menos sustancialmente a una concentración de sulfato de litio de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 g/L, aproximadamente 5 a aproximadamente 25 g/L, aproximadamente 10 a aproximadamente 20 g/L, o alrededor de 13 a alrededor de 17 g/L.

Por ejemplo, durante la electrólisis, la temperatura de la composición acuosa que comprende sulfato de litio puede ser de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C , aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C , aproximadamente 30°C a aproximadamente 40°C , aproximadamente 35°C a aproximadamente 65°C , de aproximadamente 40°C a aproximadamente 60°C , de aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C , de aproximadamente 55°C a aproximadamente 65°C , de aproximadamente 50°C a aproximadamente 60°C o de aproximadamente 46°C a aproximadamente 54°C .

Por ejemplo, durante la electrólisis, la temperatura de la composición acuosa que comprende sulfato de litio puede mantenerse al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C , aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C , aproximadamente 30°C a aproximadamente 40°C , aproximadamente 35°C a aproximadamente 65°C , aproximadamente 40°C a aproximadamente 60°C , aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C , aproximadamente 55°C a aproximadamente 65°C , aproximadamente 50°C a aproximadamente 60°C o aproximadamente 46°C a aproximadamente 54°C . Por ejemplo, cuando se usa un Asahi AAV o una membrana de intercambio aniónico similar durante la electrólisis, la temperatura de la composición acuosa que comprende sulfato de litio se puede mantener al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 40°C . Por ejemplo, cuando se usa un Fumatech FAB o una membrana de intercambio aniónico similar durante la electrólisis, la temperatura de la composición acuosa que comprende sulfato de litio se puede mantener al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 60°C .

Por ejemplo, puede usarse Nafion 324 o una membrana o resina de intercambio catiónico similar durante la electrólisis. Pueden usarse otras membranas como Nafion 902, Fumatech FKB o Neosepta CMB para la concentración de hidróxido.

Por ejemplo, cuando una composición acuosa que comprende NH_3 se introduce en el compartimiento anódico durante la electrólisis, la temperatura de la composición acuosa que comprende sulfato de litio se puede mantener al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C , aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C , aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C , aproximadamente 30°C a aproximadamente 40°C , aproximadamente 35°C a aproximadamente 65°C , aproximadamente 40°C a aproximadamente 60°C , aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C , aproximadamente 55°C a aproximadamente 65°C , aproximadamente 50°C a aproximadamente 60°C o de aproximadamente 46°C a aproximadamente 54°C .

Por ejemplo, durante la electrólisis, la corriente eléctrica se puede mantener al menos sustancialmente a una densidad de aproximadamente 50 A/m^2 , alrededor de 60 A/m^2 a alrededor de 140 A/m^2 , alrededor de 70 A/m^2 a alrededor de 130 A/m^2 , alrededor de 80 A/m^2 a alrededor de 120 A/m^2 , o alrededor de 90 A/m^2 a alrededor de 110 A/m^2 .

ES 2 859 556 T3

- 5 Por ejemplo, durante la electrólisis, la corriente eléctrica se puede mantener al menos sustancialmente a una densidad de aproximadamente 400 a aproximadamente 3000 A/m², alrededor de 400 a alrededor de 2000 A/m², aproximadamente 400 a aproximadamente 1500 A/m², aproximadamente 400 a aproximadamente 1200 A/m², alrededor de 400 a alrededor de 1000 A/m², alrededor de 400 a alrededor de 600 A/m², alrededor de 425 a alrededor de 575 A/m², aproximadamente 450 a aproximadamente 550 A/m² o alrededor de 475 a alrededor de 525 A/m².
- Por ejemplo, durante la electrólisis, la corriente eléctrica se puede mantener al menos sustancialmente a una densidad de aproximadamente 700 a aproximadamente 1200 A/m².
- 10 Por ejemplo, durante la electrólisis, la tensión de la celda se puede mantener al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 V, aproximadamente 3,0 V a aproximadamente 8,5 V, aproximadamente 6,5 V a aproximadamente 8 V, aproximadamente 5,5 V a aproximadamente 6,5 V o alrededor de 6 V.
- 15 Por ejemplo, durante la electrólisis, el voltaje se puede mantener al menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 4,5 V a aproximadamente 8,5 V, aproximadamente 6,5 V a aproximadamente 8 V, aproximadamente 5,5 V a aproximadamente 6,5 V o aproximadamente 6 V.
- 20 Por ejemplo, durante la electrólisis, la corriente eléctrica se puede mantener al menos sustancialmente a un valor constante.
- Por ejemplo, durante la electrólisis, la tensión se puede mantener al menos sustancialmente a un valor constante.
- 25 Por ejemplo, durante la electrólisis, la eficiencia de corriente total de LiOH puede ser de aproximadamente 50 % a aproximadamente 90 %, aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 %, aproximadamente 60 % a aproximadamente 70 %, aproximadamente 60 % a aproximadamente 80 %, aproximadamente 65 % a aproximadamente 85 %, aproximadamente 65 % a aproximadamente 80 %, aproximadamente 65 % a aproximadamente 75 %, aproximadamente 70 % a aproximadamente 85 % o aproximadamente 70 % a aproximadamente 80 %.
- 30 Por ejemplo, durante la electrólisis, el H total₂SO₄ la eficiencia de corriente puede ser de aproximadamente el 55 % a aproximadamente el 90 %, de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 85 %, de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 80 % o de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 80 %.
- 35 Por ejemplo, la composición acuosa que comprende Li⁺ y se puede hacer reaccionar al menos un ion metálico con la base para obtener un pH de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,2, de aproximadamente 5,2 a aproximadamente 6,0, de aproximadamente 5,4 a aproximadamente 5,8 o aproximadamente 5,6.
- 40 Por ejemplo, la composición acuosa que comprende Li⁺ y al menos un ion metálico puede hacerse reaccionar con cal.
- Por ejemplo, al menos un ion metálico comprendido en la composición acuosa que se hace reaccionar con la base para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 se puede elegir entre Fe²⁺, Fe³⁺ y Al³⁺.
- 45 Por ejemplo, el al menos un ion metálico comprendido en la composición acuosa que se hace reaccionar con la base para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 puede comprender Fe³⁺.
- Por ejemplo, al menos un ion metálico comprendido en la composición acuosa que se hace reaccionar con la base para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 puede comprender Al³⁺.
- 50 Por ejemplo, al menos un ion metálico comprendido en la composición acuosa que se hace reaccionar con la base para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 puede comprender Fe³⁺ y Al³⁺.
- Por ejemplo, al menos un hidróxido comprendido en el precipitado se puede elegir entre Al(OH)₃ y Fe(OH)₃.
- 55 Por ejemplo, el precipitado puede comprender al menos dos hidróxidos que son Al(OH)₃ y Fe(OH)₃.
- Por ejemplo, la base usada para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 puede ser cal.
- 60 Por ejemplo, la cal se puede proporcionar como una composición acuosa que tiene una concentración de aproximadamente un 15 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso.
- Por ejemplo, los procesos pueden comprender además mantener la composición acuosa que comprende Li⁺ y al menos un ion metálico que se hace reaccionar con una base para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 a un potencial oxidativo de al menos aproximadamente 350 mV.
- 65

Por ejemplo, la composición acuosa se puede mantener al menos sustancialmente a un potencial oxidativo de al menos aproximadamente 350 mV burbujeando en ella un gas que comprende O₂. Por ejemplo, el gas puede ser aire. Alternativamente, el gas puede ser O₂.

5 Por ejemplo, los procesos pueden comprender hacer reaccionar la composición acuosa que comprende Li⁺ y tener el contenido reducido de al menos un ion metálico con la otra base para obtener un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,5, de aproximadamente 10 a aproximadamente 11, de aproximadamente 10 a aproximadamente 10,5, de aproximadamente 9,8 a aproximadamente 10,2 o aproximadamente 10.

10 Por ejemplo, la base usada para obtener un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,5 puede ser NaOH o KOH.

Por ejemplo, la base usada para obtener un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,5 puede ser NaOH.

15 La base y el carbonato metálico pueden ser una mezcla de NaOH acuoso, NaHCO₃, LiOH y LiHCO₃.

Por ejemplo, al menos un carbonato metálico se puede elegir entre Na₂CO₃, NaHCO₃ y (NH₄)₂CO₃.

Por ejemplo, al menos un carbonato metálico puede ser Na₂CO₃.

20 Por ejemplo, la composición acuosa que comprende Li⁺ y que tiene el contenido reducido de al menos un ion metálico se puede hacer reaccionar con la otra base durante un período de tiempo suficiente para reducir el contenido de al menos un ion metálico en la composición acuosa por debajo de un valor predeterminado. Por ejemplo, al menos un ion metálico se puede elegir entre Mg²⁺, Ca²⁺ y Mn²⁺. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo durante un período de tiempo suficiente para reducir el contenido de Ca²⁺ por debajo de aproximadamente 250 mg/L, aproximadamente 200 mg/L, aproximadamente 150 mg/L o aproximadamente 100 mg/L. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo durante un período de tiempo suficiente para reducir el contenido de Mg²⁺ por debajo de aproximadamente 100 mg/L, aproximadamente 50 mg/L, aproximadamente 25 mg/L, aproximadamente 20 mg/L, aproximadamente 15 mg/L o aproximadamente 10 mg/L.

30 Por ejemplo, la resina de intercambio iónico puede ser una resina catiónica.

Por ejemplo, la resina de intercambio iónico puede ser una resina catiónica que sea sustancialmente selectiva para iones metálicos divalentes y/o trivalentes.

35 Por ejemplo, el contacto con la resina de intercambio iónico puede permitir reducir el contenido de Ca²⁺ de la composición por debajo de aproximadamente 10 mg/L, aproximadamente 5 mg/L, aproximadamente 1 mg/L o aproximadamente 0,5 mg/L.

40 Por ejemplo, el contacto con la resina de intercambio iónico puede permitir reducir el contenido total de iones bivalentes como Ca²⁺, Mg²⁺ o Mn²⁺, de la composición por debajo de aproximadamente 10 mg/L, aproximadamente 5 mg/L, aproximadamente 1 mg/L o aproximadamente 0,5 mg/L.

45 Por ejemplo, el material que contiene litio calcinado con ácido se puede lixiviar con agua para obtener la composición acuosa que comprende Li⁺ y al menos tres iones metálicos elegidos entre los siguientes metales hierro, aluminio, manganeso y magnesio.

50 Por ejemplo, el material que contiene litio calcinado con ácido se puede lixiviar con agua para obtener la composición acuosa que comprende Li⁺ y al menos tres iones metálicos elegidos de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺ y Mn²⁺.

55 Por ejemplo, el material que contiene litio calcinado con ácido se puede lixiviar con agua para obtener la composición acuosa que comprende Li⁺ y al menos cuatro iones metálicos elegidos de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺ y Mn²⁺.

Por ejemplo, el material que contiene litio calcinado con ácido puede ser β-espodumena que ha reaccionado previamente con H₂SO₄.

60 Por ejemplo, el material que contiene litio calcinado con ácido puede ser α-espodumena, β-espodumena, lepidolita, pegmatita, petalita, ambligonita, hectorita, esmectita, arcillas o mezclas de las mismas, que se ha hecho reaccionar previamente con H₂SO₄.

Por ejemplo, el material que contiene litio calcinado con ácido se puede obtener mediante el uso de un proceso como se describe en el documento CA 504,477.

65

Por ejemplo, el material que contiene litio horneado con base puede ser β -espodumena que ha reaccionado previamente con Na_2CO_3 y con CO_2 , y finalmente se calentó.

5 En los procesos de la presente descripción, el pH se puede controlar por tanto añadiendo algo de base, algo de ácido o diluyéndolo. El ORP se puede controlar como se indicó anteriormente rociando aire.

10 Por ejemplo, cuando se hace reaccionar la composición acuosa que comprende Li^+ y el al menos un ion metálico con una base para obtener un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5 y de esta manera precipitar al menos parcialmente al menos un ion metálico en forma de al menos un hidróxido para obtener un precipitado, el metal de al menos un ion metálico puede ser Fe, Al, Cr, Zn o mezclas de los mismos.

15 Por ejemplo, cuando se hace reaccionar la composición acuosa que comprende Li^+ y teniendo el contenido reducido de al menos un ion metálico con otra base para obtener un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,5, y con opcionalmente al menos un carbonato metálico, para precipitar de esta manera al menos parcialmente al menos un ion metálico, el metal de al menos un ion metálico puede ser Mn, Mg, Ca o mezclas de los mismos.

20 Por ejemplo, cuando se pone en contacto la composición acuosa que comprende Li^+ y teniendo un contenido reducido de al menos un ion metálico con una resina de intercambio iónico para eliminar al menos parcialmente al menos un ion metálico, al menos un ion metálico puede ser Mg^{2+} , Ca^{2+} o una mezcla de los mismos.

Ejemplo 1 (que no entra en el alcance de la invención)

25 Como se muestra en la Figura 1, el hidróxido de litio se puede obtener, por ejemplo, mediante el uso de tal proceso y mediante el uso de un material que contiene litio pre-lixiviado como material de partida. Por ejemplo, puede usarse varios minerales lixiviados tales como β -espodumena calcinada con ácido. El proceso que se muestra en la Figura 1 también puede usado para producir carbonato de litio. De acuerdo con otra modalidad, el material de partida puede ser un compuesto de litio tal como sulfato de litio, cloruro de litio o fluoruro de litio. En tal caso, el proceso sería más corto y comenzaría en el recuadro titulado "electrólisis de membrana".

30 β -espodumena calcinada con ácido (AR β -espodumena)

35 Se probaron dos mezclas diferentes del AR β -espodumena. Las muestras se componían de diferentes proporciones de los concentrados de flotación y separación de medios densos (DMS). Las muestras se identificaron como 75/25 y 50/50. La primera muestra contenía aproximadamente el 75 % en peso del concentrado de flotación y aproximadamente el 25 % en peso del concentrado de DMS. La última muestra contenía porciones sustancialmente iguales en masa de los dos concentrados. Los datos del ensayo de las muestras de alimento se resumen en la Tabla 1. Las dos muestras tenían perfiles analíticos muy similares. La muestra 75/25 tuvo mayores niveles de Fe, Mn, Mg, Ca y K que la muestra 50/50. Ambas muestras tenían composiciones típicas para AR β -espodumena.

Tabla 1. Datos del ensayo de las muestras de AR β -espodumena

Muestra	Li	Si	Al	Fe	Na	S
	%					
75/25 Comp	2,24	25,0	10,5	1,04	0,39	6,09
50/50 Comp	2,29	24,4	10,4	0,96	0,36	6,06
Muestra	Cr	Zn	Mn	Mg	Ca	K
	g/t					
75/25 Comp	167	134	1962	1186	3431	3653
50/50 Comp	163	103	1755	905	2311	3376

Lixiviación Concentrada (CL) y Eliminación de Impureza Primaria (PIR)

60 Los objetivos de la Lixiviación Concentrada (CL) y la Eliminación de Impureza Primaria (PIR) fueron 1) disolver el sulfato de litio contenido en el AR β -espodumena y 2) eliminar las principales impurezas de la solución de proceso que se colivia con litio de los sólidos de alimentación.

65 Fue usada una cascada de cuatro tanques para el circuito de proceso combinado CL y PIR (ver Fig. 2). El AR β -espodumena se agregó mediante el uso de una tolva de alimentación que estaba equipada con un alimentador vibratorio. Cada uno de los reactores estaba equipado con lo siguiente: un motor mezclador aéreo (0,5 hp) con un impulsor de paso de 4 palas acoplado, sondas de pH y ORP (Potencial de Reducción de Oxidación). Los reactores

PIR también tenían rociadores de aire ubicados directamente más abajo del impulsor. La lechada del proceso fluyó por gravedad de un reactor al siguiente a través de los puertos de desbordamiento. El puerto de desbordamiento del reactor CL se configuró de manera que el volumen activo del tanque fuera de aproximadamente 32 L. Cada uno de los reactores PIR tenía un volumen activo de aproximadamente 14 L. El desbordamiento del Tanque PIR 3 (el último reactor del tren de tanques) fue bombeado a la estación de filtración.

Aproximadamente 1200 kg de las muestras 75/25 y aproximadamente 1400 kg de las muestras de β -espodumena AR 50/50 se lixiviaron en aproximadamente 85 horas de funcionamiento. El cambio de un pienso a otro se produjo en el 37^{ma} hora de funcionamiento. El tiempo cero de la operación fue cuando la pulpa comenzó a desbordar del reactor CL.

En la etapa CL, el agua y los sólidos se combinaron en un tanque agitado en una proporción en peso de 50:50 y se mezclaron durante aproximadamente 30 a aproximadamente 45 minutos en condiciones ambientales. El litio se extraía junto con metales de ganga indeseables como, por ejemplo, hierro, aluminio, silicio, manganeso y magnesio. La suspensión obtenida (suspensión de CL) comprendía así una composición sólida y una composición acuosa (líquida) que contiene Li solubilizado⁺ (iones de litio) así como también iones solubilizados de los metales antes mencionados. El pH y el ORP de la suspensión de CL se monitorearon, pero no se controlaron. Alternativamente, el pH se puede controlar eventualmente añadiendo algo de base, algo de ácido o diluyéndolo. El ORP también se puede controlar como se indicó anteriormente rociando aire. La lechada CL fluyó por gravedad al Tanque PIR 1. Alternativamente, la composición acuosa puede separarse de la composición sólida antes de introducirse en el Depósito PIR 1 (o antes de realizar PIR. En tal caso, la composición acuosa (en lugar de toda la suspensión de CL como es el caso del presente ejemplo) se insertaría en el Tanque 1.

Después de 9 horas de funcionamiento, había suficiente volumen de la fracción de Lavado 1 (la primera fracción de lavado de desplazamiento generada al lavar el residuo de sólidos combinados de CL y PIR) para reciclar de nuevo al CL. La velocidad de reciclado inicial del Lavado 1 se fijó a aproximadamente el 50 % del requisito de adición de agua del CL. Después de 37 horas de operación, esta cantidad se incrementó para completar el 60 % de la adición de agua al proceso. Esta corriente de lavado contenía en promedio alrededor de 12 g/L de Li (alrededor de 95 g/L de Li_2SO_4).

Se llevó a cabo la Eliminación de Impureza Primaria (PIR), por ejemplo, para eliminar sustancialmente Fe, Al y Si de la composición acuosa sin precipitar sustancialmente litio. En este proceso, el pH de la lechada de lixiviación concentrada (que comprende la composición acuosa y la composición sólida) se elevó a aproximadamente 5,6 mediante la adición de lechada de cal a los tres tanques PIR. La cal se añadió como una suspensión con una concentración de aproximadamente 20 % en peso. La suspensión de CL se convirtió así en un precipitado y una composición acuosa. Las impurezas tales como Fe, Al y Si se precipitaron al menos sustancialmente como hidróxidos metálicos insolubles y se encontraron en el precipitado mientras que los iones de litio se encontraron sustancialmente en la composición acuosa. El tiempo de retención del circuito PIR fue de aproximadamente 45 a aproximadamente 60 minutos. Se roció aire en los tanques PIR con el fin de mantener el potencial oxidativo de la suspensión del proceso en o por encima de aproximadamente 350 mV. En este nivel, el hierro presente en los ferrosos (Fe^{2+}) forma probablemente se oxidaría a hierro férrico (Fe^{3+}), una forma adecuada para la precipitación a dicho pH. Así, se obtuvo un precipitado que comprende, por ejemplo, hidróxidos metálicos de Fe, Al y Si y finalmente se separó de la composición acuosa que comprende iones de litio. En el PIR, por lo tanto, el pH se puede controlar añadiendo algo de base, algo de ácido o diluyéndolo. El ORP se puede controlar como se indicó anteriormente rociando aire.

La suspensión resultante (que comprende la composición acuosa y la composición sólida (que comprende el precipitado) se filtró en filtros de bandeja. El filtrado (composición acuosa que comprende iones de litio y que tiene un contenido reducido de los metales mencionados anteriormente (tales como Fe, Al y Si) procedió a la Eliminación de Impureza Secundarias (SIR). La torta de filtro PIR se sometió a tres lavados de desplazamiento con agua del sitio. La primera fracción de lavado se recogió por separado de los dos segundos lavados. La primera corriente de lavado se recicló al proceso CL como una porción de la corriente de alimentación de agua para recuperar el litio contenido. Las fracciones de lavado 2 y 3 se combinaron y almacenaron como una solución. Esta solución puede usarse para la preparación de lechada de cal para recuperar las unidades de litio.

Los contenidos de litio en CL y PIR se presentan en la Figura 3. En la hora 9, la primera fracción de lavado de PIR se recicló de nuevo al tanque CL para completar la mitad de la adición de agua a la lixiviación. Los contenidos de litio aumentaron a lo largo del circuito a aproximadamente 18 g/L (aproximadamente 142,6 g/L de Li_2SO_4) como resultado. En la hora 37,5, la velocidad de reciclaje se incrementó para completar el 60 % del agua a la lixiviación y los contenidos de litio aumentaron a aproximadamente 25 g/L (aproximadamente 198 g/L de Li_2SO_4). Los contenidos de litio del primer lavado PIR variaron de aproximadamente 12 a aproximadamente 15 g/L (aproximadamente 95 g/L a aproximadamente 118,8 g/L de Li_2SO_4).

El pH fue sustancialmente constante durante toda la operación una vez que se redujo el rendimiento. El ORP de la lechada en el tanque PIR 3 fue sustancialmente estable y por encima de aproximadamente 350 mV durante la operación. Los contenidos de hierro para CL y PIR se presentan en la Figura 4. En las horas 10 y 54, el pH de PIR3 estaba cerca de un valor de aproximadamente 5,6 y, sin embargo, aumentó el contenido de hierro en el licor de PIR3.

Eliminación de Impureza Secundaria

La Eliminación de Impureza Secundaria (SIR) se realizó en el filtrado PIR (composición acuosa que comprende iones de litio y que tiene un contenido reducido de los metales mencionados anteriormente (como Fe, Al y Si) para precipitar sustancialmente y eliminar las impurezas de Ca, Mg y Mn del mismo. La adición de alimento al circuito SIR comenzó a las 6 horas de funcionamiento (seis horas después del desbordamiento del tanque CL). Hay cuatro tanques de proceso dispuestos en cascada (ver Figura 2). Los volúmenes del tanque se pueden ajustar durante la ejecución de aproximadamente 11,8 a aproximadamente 17,5 L cambiando los puertos de desbordamiento del tanque. Todos los tanques están desconcertados y agitados por mezcladores aéreos. Se monitorearon el pH, el ORP y la temperatura en todos los tanques.

En los dos primeros tanques agitados, el pH se aumentó a aproximadamente 10 mediante el uso hidróxido de sodio (NaOH) aproximadamente 2 M (otra base). Después de este ajuste de pH, un exceso de carbonato de sodio (Na₂CO₃) basado en los niveles de impurezas objetivo en la alimentación se añadió al tercer tanque para convertir las impurezas divalentes restantes en carbonatos insolubles. La lechada del tercer tanque se bombeó a un clarificador. Los sólidos del flujo inferior se eliminaron y recuperaron por filtración, mientras que la solución del desbordamiento se recogió en un recipiente de aproximadamente 1000 litros.

Los contenidos de impureza promedio de las soluciones desde la etapa de lixiviación concentrada hasta el tanque final de Eliminación de Impureza Secundaria se muestran en la Tabla 4 y la Figura 6.

Tabla 4. Perfil de Impurezas Seleccionadas

Corriente	Li mg/L	Al mg/L	Fe mg/L	Cr mg/L	Zn mg/L	Mn mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L
CL	23880	1737	985	5,9	9,1	178	109	468
PIR1	21290	34	9	0,0	4,3	174	153	435
PIR2	21240	28	8	0,0	4,0	173	175	433
PIR3	21140	30	8	0,0	4,2	174	179	434
SIR1	20093	1	0	0,0	0,0	2	43	426
SIR2	22500	0	0	0,0	0,0	1	19	352
SIR3	19050	1	0	0,0	0,0	1	16	322
SIR4	22400	0	0	0,0	0,0	1	14	241

Las impurezas introducidas en la etapa de lixiviación incluyeron hierro, aluminio, cromo, zinc, magnesio, manganeso y calcio. Sustancialmente todo el cromo y más de aproximadamente el 98 % del hierro y el aluminio precipitaron sustancialmente en el primer tanque PIR (PIR1). Se produjo una precipitación mínima en los dos tanques siguientes de PIR (PIR2 y PIR3). En el primer tanque de SIR (SIR1), las únicas impurezas que quedaban sustancialmente en solución eran magnesio y calcio. Todos los demás elementos fueron menos de aproximadamente 1 mg/L. Aunque la mayor parte de la precipitación se produjo en SIR1, el tiempo de retención adicional de SIR2 redujo el contenido de magnesio de aproximadamente 40 a aproximadamente 20 mg/L. Desde SIR2 hasta SIR4, los contenidos de magnesio y calcio mostraron una disminución constante con más tiempo de retención. Los niveles de impureza para SIR4 promediaron a aproximadamente 1 mg/L Mn, aproximadamente 14 mg/L Mg y aproximadamente 241 mg/L Ca durante el funcionamiento de la planta piloto. Sin embargo, se alcanzaron niveles tan bajos como aproximadamente 200 mg/L Ca y aproximadamente 2 mg/L Mg mediante la optimización de los parámetros clave.

El pH y el ORP se monitorearon durante toda la operación. El pH solo se controló en los dos primeros tanques. Inicialmente, el pH seleccionado para SIR2 era de aproximadamente 10. A las 30 horas de funcionamiento, el pH en SIR2 se aumentó a aproximadamente 10,5. Con la excepción de un período de 2 horas a la hora 50, en el que el pH en SIR2 descendió a aproximadamente 10, el pH permaneció en aproximadamente 10,5 durante el resto del ciclo. Los valores promedios de pH alcanzados durante los dos períodos fueron de aproximadamente 10,1 y aproximadamente 10,5 y los consumos de hidróxido de sodio resultantes fueron de aproximadamente 0,022 y aproximadamente 0,024 kg de hidróxido de sodio por hora, respectivamente. El consumo total de hidróxido de sodio fue de aproximadamente 10 kilogramos de solución de hidróxido de sodio por aproximadamente 1000 kg de equivalente de carbonato de litio (LCE).

Los contenidos de impurezas de las soluciones de SIR2 se representan a lo largo del tiempo en la Figura 7. Se ha ajustado el pH de estas soluciones mediante hidróxido de sodio por encima de 10, pero aún no se han dosificado con carbonato de sodio. Los contenidos de magnesio son más bajos después del ajuste, pero los niveles muestran una tendencia descendente gradual que parece comenzar antes del cambio del punto de ajuste. Se debe señalar que más adelante en la planta piloto, se aumentó el tiempo de retención para todos los tanques SIR, lo que también puede haber contribuido a mejorar el rendimiento de las precipitaciones.

Los contenidos de calcio y magnesio en soluciones que salen de SIR4 se representan en las Figuras 8 y 9. Estas cifras relacionan el contenido de impureza (solo Mg y Ca) con la dosis de carbonato de sodio usada en el momento en que se tomó la muestra. Adicionalmente, los datos se grafican en función de los tiempos de retención de todo el circuito SIR en el momento de cada muestra. Dentro del intervalo probado, a medida que aumentaba el carbonato de sodio, disminuían los contenidos de los metales. Se debe señalar que los contenidos más bajo de impureza también se corresponden con un mayor tiempo de retención del circuito. La dosis de carbonato de sodio se expresa como exceso molar de impurezas de calcio presentes antes de la adición de carbonato de sodio (mediante el uso de ensayos de SIR2). Los datos indicaron que el contenido de la solución de Ca puede disminuir por debajo de aproximadamente 200 mg/L.

El producto del circuito SIR se analizó cada aproximadamente 4 horas a medida que salía del tanque final (SIR4) (ver Figura 2). El producto SIR4 se bombeó a un clarificador de aproximadamente 100 L y el desbordamiento del clarificador se filtró a través de un filtro de cartucho enrollado en espiral de aproximadamente 0,5 µm y luego se recogió en contenedores de plástico de aproximadamente 1000 L. Estos contenedores se analizaron nuevamente para confirmar los contenidos de la alimentación de calcio a granel para el Intercambio Iónico (IX). Cuando se tomaron muestras de los contenedores, se observaron sólidos de color marrón claro en la parte inferior de cada contenedor. Los ensayos revelaron una caída significativa en el contenido de calcio de las soluciones que salían del tanque final del circuito (SIR4) a la solución que se encontraba sin mezclar en los contenedores. En la Tabla 5, más abajo, se presenta una comparación de los ensayos promedio para ambas corrientes.

Tabla 5. Efecto del Envejecimiento en el Producto SIR

Corriente	Mg mg/L	Ca mg/L
Producto SIR4	17	286
IX Contenedor de Alimentación	15	140

En la Tabla 6 se muestra un balance de masa para el circuito SIR. El balance de masa muestra que, en general, aproximadamente el 92 % del magnesio y todo el manganeso se reporta a los sólidos. La distribución de litio a los sólidos es de aproximadamente 0,9 % para una recuperación total de litio SIR de aproximadamente 99,1 %.

Tabla 6: Balance de Masa del circuito SIR

Corrientes del Proceso	Cantidad kg	Contenido de Metal, mg/L o %		
		Mn	Mg	Ca
<i>ENTRADAS</i> Op Hr		g/t o mg/L		
Alimentación de SIR				
13,5	600	72	69	438
25,5	642	109	111	463
37,5	470	146	209	459
49,5	515	199	216	451
61,5	582	227	181	415
73,5	484	203	154	441
80,0	290	195	150	443
<i>SALIDAS</i>		Mn	Mg	Ca
SIR Sólidos				
Cubo de Sólidos 1	3,17	64 700	63 600	86 300
Cubo de Sólidos 2	4,03	68 000	54 700	85 200
SIR4 Solución				
13,5	176	0,7	18	309
25,5	383	1,2	21	358
37,5	426	1,6	48	370
49,5	395	0,1	20	325
61,5	208	0,2	7,6	191
73,5	214	0,2	1,4	220
80,0	206	0,4	1,5	225

Corrientes del Proceso	Densidad Kg/L	Unidades de Metal, g		
		Mn	Mg	Ca
<i>ENTRADAS</i> Op Hr				
Alimentación de SIR				
13,5	1,08	40	38	242
25,5	1,03	68	69	288
37,5	1,12	62	88	193
49,5	1,14	90	97	203
61,5	1,10	121	96	220
73,5	1,20	81	62	177
80,0	1,17	48	37	109
<i>SALIDAS</i>		Mn	Mg	Ca
SIR Sólidos				
Cubo de Sólidos 1		205	201	273
Cubo de Sólidos 2		274	221	343
SIR4 Solución				
13,5	1,05	0	3	52
25,5	1,09	0	7	126
37,5	1,11	1	18	143
49,5	1,15	0	7	112
61,5	1,15	0	1	35
73,5	1,20	0	0	39
80,0	1,21	0	0	38
Precipitación = (1 - SIR4 Solución/SIR Alimentación)*100				
13,5		100	92	79
25,5		99	89	56
37,5		99	79	26
49,5		100	93	45
61,5		100	99	84
73,5		100	100	78
80,0		100	99	65
TOTAL		100	92	62
Contabilidad, SALIDA/ENTRADA %		94	94	81
Distribución de Sólidos		100	92	53

SIR Litio Recuperado	
SIR Sólidos, kg Li	0,3
SIR total de salida, kg Li	36,3
Litio Recuperado, %	99,1

Intercambio iónico

El producto SIR se procesa a través de un circuito de intercambio iónico (IX) para reducir aún más los contenidos de Ca y Mg antes de la producción del producto de litio. El circuito IX comprende tres columnas empaquetadas con Purolite™ S950, una resina catiónica que puede usarse en forma de sodio que es selectiva hacia iones metálicos divalentes y trivalentes. Purolite™ S950 comprende una resina aminofosfónica soportada sobre un polímero reticulado macroporoso. Puede usarse para la eliminación de cationes de metales pesados. A pH alto, puede ser activo en la eliminación de cationes metálicos del Grupo 2 (Mg, Ca y Ba) y Cd, Ni y Co. A pH alto, los cationes metálicos divalentes se absorben preferentemente sobre los cationes metálicos monovalentes (por ejemplo, Li, Na, K). Cualquier resina de intercambio iónico que sea adecuada para retirar de forma sustancialmente selectiva cationes metálicos divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} y/o cationes metálicos trivalentes podrían usarse alternativamente en la presente descripción. Alternativamente, puede usarse más de un tipo de resina para eliminar selectivamente los diversos cationes metálicos. Por tanto, pueden usarse diferentes resinas de intercambio iónico para diferentes cationes metálicos.

La filosofía de funcionamiento usada para el circuito IX fue un proceso de Regeneración de Adelanto-Retraso (ver Figuras 2 y 10). Dos de las columnas del circuito IX están involucradas con la remoción de Ca y Mg, mientras que el ciclo de regeneración de resina se realiza en la tercera columna. En la Figura 10 se proporciona un esquema que ilustra el flujo de solución a través del circuito IX y la operación de regeneración de adelanto-retraso. La carga de Ca y Mg se llevará a cabo en dos columnas indicadas con adelanto y retraso y producirá un efluente con contenidos de solución de Ca y Mg por debajo de aproximadamente 10 mg/L. La columna cargada se somete a etapas de extracción y regeneración antes de ser reintroducida como columna de retraso para el siguiente ciclo de carga. Las columnas se construyeron con tubería de PVC transparente. Cada columna tenía un diámetro de aproximadamente 15 cm y una altura de aproximadamente 76 cm. El volumen del lecho de cada columna fue de aproximadamente 10 L.

Los parámetros para la operación IX se resumen en la Tabla 7. Estos parámetros se basaron en los resultados de las pruebas de laboratorio y la configuración de la columna Adelanto-Retraso se diseñó para procesar 75 volúmenes de lecho (BV) de solución de alimentación antes de que los contenidos de Ca y Mg en el efluente Retraso superaran el límite superior establecido que era de aproximadamente 10 mg/L que se estableció para cada catión. Después de procesar 75 BV's de solución de alimentación, la capacidad de absorción combinada de la resina en las columnas Adelanto y Retroceso no sería suficiente para producir un efluente final con los contenidos de Ca y Mg cada uno por debajo de aproximadamente 10 mg/L. En este punto, el ciclo de carga está completo. La columna Adelanto se promueve a la etapa de Regeneración. La columna Retroceso toma la posición de líder. La columna Regenerada se convierte en la columna Retroceso.

La etapa de regeneración implicó el lavado de la columna Retroceso con agua de ósmosis inversa (RO) para eliminar la solución rica en Li dentro de la columna. Esta solución se pasa a la columna Retroceso. La etapa de Lavado de Alimentación es seguida por la Zona Ácida mediante el uso de aproximadamente HCl 2 M. Esto elimina el Ca, Mg, Li absorbido y otros cationes metálicos de la resina. La resina está ahora en forma ácida. Sigue una etapa de Lavado Ácido para enjuagar el HCl (ac) restante de la columna. Luego, la resina se convierte en la forma de Na pasando aproximadamente NaOH 2 M a través de la columna (Etapa de Regeneración). La etapa final consiste en lavar el exceso de NaOH de la columna mediante el uso de agua de ósmosis inversa (RO). La resina ahora está regenerada y lista para ser promovida a la posición de retraso para el próximo ciclo de carga. El efluente del ciclo de la Zona Ácida se recogió por separado. Los efluentes de los ciclos de Lavado Ácido, Regeneración y Lavado de Regeneración se capturaron todos en el mismo tambor.

La etapa Zona Ácida produce una solución que contiene Li, Ca y Mg. Los datos indicaron que Li eluye de la columna primero seguido por Ca y Mg. Puede ser posible capturar por separado la fracción de Li y como resultado producir una solución de cloruro de litio.

Tabla 7. IX Parámetros de Operación Piloto

IX Etapa	Solución	Volumen del Lecho (BV)	Velocidad, BV/h
Carga	IX Alimentación	75	5
Lavado de Alimentación	Agua RO	1,5	5
Zona Ácida	HCl 2 M	3	5
Lavado Ácido	Agua RO	5	5
Regeneración	NaOH 2 M	3	5
Lavado de Regeneración	Agua RO	3	5
1 BV = 10 L			

Se procesó un total de aproximadamente 2154 L de solución de Producto SIR a través del circuito IX en cuatro ciclos. Los contenidos promedio de Li, Ca y Mg de las soluciones de alimentación para cada ciclo se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. IX - Solución promedio de alimentación Contenidos de Li, Ca y Mg

Ciclo IX	Contenido Promedio de Solución de Alimentación, mg/L		
	Li	Ca	Mg
C1	16480	176	28,2
C2	17600	140	12,9
C3 y C4	21940	78,7	3,6

5
10
15 Inicialmente se diseñó un ciclo para operar la etapa de Carga para 75 BV's. El régimen de flujo promedio de carga fue de aproximadamente 832 mL/min (aproximadamente 49,9 L/h). El ciclo 1 fue el único ciclo en el que se pasaron 75 BVs de solución de alimentación a través de las columnas Adelanto-Retraso.

20 La curva de carga de Ca para el Ciclo 1, donde el Ca contenido de los efluentes de las columnas Adelanto y Retroceso se traza contra el volumen acumulado del lecho procesado, se presenta en la Figura 11. También se grafica en esta gráfica el contenido de Ca promedio en la solución de alimentación y el límite seleccionado para el contenido de Ca en el efluente Retraso (aproximadamente 10 mg/L) para el presente ejemplo. El punto de ruptura para el Ca de la columna Adelanto se produjo en 7,5 BV. El contenido de Ca del efluente Adelanto fue de aproximadamente 82,3 mg/L después de 75 BV's, lo que indica que no se alcanzó la capacidad de carga de la columna de plomo para el Ca. El punto de ruptura para el Ca de la columna Retroceso se produjo en aproximadamente 35 BV. El contenido de Ca en el efluente Retraso aumentó por encima de aproximadamente 10 mg/L entre los 60 y 65 BV. Se decidió continuar la etapa de Carga del Ciclo 1 hasta el 75 punto BV a pesar de que el efluente Retraso estaba por encima de aproximadamente 10 mg/L de Ca. El efluente del 65 hasta 75 el punto BV se desvió a un tambor de aproximadamente 200 L y se mantuvo separado de la solución de producto principal del Ciclo 1. La solución desviada se combinó posteriormente con el producto principal del Ciclo 1 cuando se determinó que el contenido Ca en la solución combinada resultante no excedería aproximadamente 10 mg/L.

35 En la Figura 12 se presenta un perfil de carga similar para Mg para el Ciclo 1. El contenido promedio de Mg en la solución de alimentación y, por ejemplo, un límite superior de contenido de Mg en el efluente Retraso (aproximadamente 10 mg/L) también se incluyen en este gráfico. El punto de ruptura para el Mg de la columna de plomo se produjo en 7,5 BV's. Después de 75 BV's, el contenido de Mg del efluente Adelanto fue de aproximadamente 9,5 mg/L. El punto de ruptura para el Mg de la columna Retraso se produjo en 52,5 BV's. Después de 75 BV's, el contenido de Mg del efluente Retraso fue de aproximadamente 0,8 mg/L, muy por debajo del nivel límite seleccionado para Mg en la solución de producto IX, de acuerdo con este ejemplo.

40 Los ciclos 2 y 3 tuvieron que detenerse antes de que se pudieran procesar 75 BV's de solución de alimentación a través de las columnas. Los contenidos Ca del efluente Retraso para cada ciclo IX se representan frente a BV acumulados en la Figura 13. En el caso del Ciclo 2, los puntos de ruptura de Ca para las columnas de Adelanto y Retroceso ocurrieron en <aproximadamente 7,5 y aproximadamente 23 BV, respectivamente. El Ciclo 2 se detuvo después de aproximadamente 68 BV. El Ca en el efluente Retraso había alcanzado aproximadamente 13 mg/L después de aproximadamente 60 BV's. El avance de Ca para la columna Lag del Ciclo 3 se produjo dentro de los primeros 5 BV's. El Ciclo 3 se detuvo después de aproximadamente 30 BV's. El contenido del Ca en el efluente Retraso en el punto de 30 BV fue de aproximadamente 7,7 mg/L.

50 El resto de la solución de alimentación del Ciclo 3 se procesó en aproximadamente 36,4 BV's en el Ciclo 4. Los puntos de ruptura de Ca para las columnas de Adelanto y Retroceso para el Ciclo 4 se produjeron en <aproximadamente 7,5 y aproximadamente 7,5 BV, respectivamente. La extrapolación de los datos de contenido de Ca del efluente Retraso del ciclo 4 indicó que la solución del producto tendría un contenido de Ca > aproximadamente 10 mg/L después de 60 BV's.

55 Los contenidos de Mg del efluente Retraso para cada ciclo IX se representan frente a BV acumulada en la Figura 14. Está claro que el contenido de Mg en el efluente Retraso nunca se acercó a un nivel cercano al nivel de aproximadamente 10 mg/L.

60 Los contenidos promedio de Li del efluente Adelanto para cada ciclo IX se grafican contra el BV acumulado en la Figura 15. También se incluyen en este gráfico los contenidos promedio de Li de las soluciones de alimentación. Los datos indicaron que sustancialmente no se cargó Li sobre la resina.

65 Los contenidos de Li, Ca y Mg en los efluentes de la Zona Ácida del ciclo 1 y 2 se representan frente a la BV acumulada en la Figura 16. Los datos indican que el Li se extrae primero de la resina y alcanza, por ejemplo, un contenido límite superior en el intervalo de aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,5 BV's. El Ca y el Mg eluyeron de la resina

comenzando alrededor de 1 BV y ambos alcanzan, por ejemplo, un contenido límite superior en aproximadamente 2 BV. Los tres metales se eluyen de la resina después de 3 BV's. Los perfiles de Ca y Mg para los Ciclos 3 y 4 fueron similares.

5 Los consumos de reactivos se informan con relación al LCE producido en un kg por aproximadamente 1000 kg. La corriente de sulfato de litio producida a partir del Intercambio Iónico contenía aproximadamente 39,1 kg de Li (esto incluye el 100 % de las unidades de litio en una muestra PIR PLS que no se sometió a SIR y IX). La masa equivalente de carbonato de litio que podría producirse sin pérdidas en los procesos aguas abajo equivaldría a unos 187,7 kg.

10 El circuito IX produjo alrededor de 2006 L de solución de producto. Los datos del ensayo de las soluciones del Producto IX se resumen en la Tabla 9. El contenido de Li osciló entre aproximadamente 15,7 y aproximadamente 21,9 g/L. Los intervalos de contenidos de Ca y Mg fueron de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 5,7 mg/L y de <aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,2 mg/L, respectivamente. Otros constituyentes notables fueron Na y K en aproximadamente 3,5 g/L y aproximadamente 0,1 g/L en promedio, respectivamente. Los elementos que se analizaron por debajo de los límites de detección de la técnica analítica también se enumeran en la Tabla 9.

Tabla 9. IX Ensayos de Solución de Producto

IX Producto	Solución Contenido, mg/L								
	Li	SO4	Cl	Na	K	Ca	Sr	Mg	Ba
Garrafón 1	15700	120000	5	3980	107	3,8	0,61	0,2	0,03
Garrafón 2	16700	120000	4	1990	105	5,7	0,9	0,18	0,043
Garrafón 3	21900	160000	5	4470	117	2,4	0,74	< 0,07	0,05
Análisis de Elementos por debajo de la Detección (Límites de Detección proporcionados en mg/L)									
Ag	Al	As	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
< 0,5	< 0,8	< 3	< 0,002	< 1	< 0,3	< 0,3	< 0,2	< 0,1	< 0,2
Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl
< 0,04	< 0,6	< 1	< 5	<2	< 1	<3	< 2	< 0,1	<3
U	V	W	Y	Zn					
< 1	< 0,07	< 2	< 0,02	< 0,7					

40 El balance de masa para el circuito IX se proporciona en la Tabla 10. Se obtuvo una buena rendición de cuentas para Li. Aproximadamente el 2,7 % del Li se perdió en la solución del proceso de Tira/Regeneración. El proceso eliminó aproximadamente el 97,6 % del Ca y aproximadamente el 99,0 % del Mg contenido en las soluciones de alimentación.

45 El circuito IX cumplió con los objetivos del proceso al reducir los contenidos de Ca y Mg en la solución del producto por debajo de aproximadamente 10 mg/L para cada catión metálico. Además, se produjo una solución de sulfato de litio de alta calidad.

Tabla 10. IX Balance de masa

<i>Corriente del proceso</i>	kg o L	Ensayos, mg/L o %		
		Li	Ca	Mg
SIR Alimentación C1	750	16480	176	28,2
SIR Alimentación C2	682	17600	140	12,9
SIR Alimentación C3	359	21940	78,7	3,6
SIR Alimentación C4	364	21940	78,7	3,6
IX Garrafón del Producto 1	914	15700	3,8	0,2
IX Garrafón del Producto 2	478	16700	5,7	0,18
IX Garrafón del Producto 3	614	21900	2,4	< 0,07
IX Tambor de Rechazo de Regeneración 1	202	16,9	35,5	2,47
IX Tambor de Rechazo de Regeneración 2	208	12,2	16,7	< 0,07
IX Zona - Sólidos	0,8	0,002	26,5	0,0004

(continuación)

		Ensayos, mg/L o %			
5	Corriente del proceso	kg o L	Li	Ca	Mg
	IX Zona - Solución	111	8760	718	229
Entrada de Masas Elementales, kg					
10	Corriente del Proceso		Li	Ca	Mg
	SIR Alimentación C1		12,36	0,13	0,02
	SIR Alimentación C2		11,99	0,10	0,01
	SIR Alimentación C3		7,87	0,03	0,00
15	SIR Alimentación C4		7,99	0,03	0,00
	Entrada Total, kg		40,2	0,28	0,03
Salida de Masas Elementales, kg					
20	Corriente del proceso		Li	Ca	Mg
	IX Garrafón del Producto 1		14,35	0,00	0,00
	IX Garrafón del Producto 2		7,99	0,00	0,00
25	IX Garrafón del Producto 3		13,45	0,00	0
	IX Tambor de Rechazo de Regeneración 1		0,00	0,01	0,00
	IX Tambor de Rechazo de Regeneración 2		0,00	0,00	0
	IX Zona - Sólidos		0,00	0,22	0,00
30	IX Zona - Solución		0,97	0,08	0,03
	Total SALIDA, kg		36,8	0,32	0,03
Distribución, %					
35	Producto		97,3	2,4	1,0
	Cruz		2,7	97,6	99,0
	Distribución Total		100,0	100,0	100,0
40	SALIDA/ENTRADA, %		91,4	112,4	80,3
	Pérdida de Li, %		2,7		99,0
	M Eliminado, %			97,6	

45 El examen de los datos de difracción de rayos X semicuantitativos (SQ-XRD) de muestras compuestas de los residuos CL/PIR mostró que cada muestra contiene tanto α - como β -espodumena. Los datos SQ-XRD para los residuos CL/PIR generados de cada una de las dos muestras de alimento (75/25 y 50/50) se resumen en la Tabla 11. La presencia de α -espodumena indica que la etapa de transición de fase que fue realizado por un proveedor externo (calcinado ácido de α -espodumena) no fue 100 % eficiente. Por tanto, cualquier Li presente en esta forma no estaría disponible químicamente para el proceso hidrometalúrgico. Se debe señalar que la eficiencia de la etapa de transición de fase (conversión de α -espodumena a β -espodumena) no es del 100% y, por lo tanto, un porcentaje del Li contenido en la alimentación del proceso hidrometalúrgico es como α -espodumena.

55 **Tabla 11. Datos SQ-XRD de los dos Tipos de Residuos CL/PIR**

Composición Química	Tambor de Residuos de 75/25 CL/PIR 1-5, % en peso	Tambor de Residuos 50/50 CL/PIR 7-14, % en peso
H (AlSi ₂) O ₆	60,6	67,3
Esposdumena beta	12,0	9,4
SiO ₂	11,6	7,5
NaAlSi ₃ O ₈	3,6	3,8

(continuación)

Composición Química	Tambor de Residuos de 75/25 CL/PIR 1-5, % en peso	Tambor de Residuos 50/50 CL/PIR 7-14, % en peso
CaSO ₄ ·(H ₂ O)	2,7	4,4
KAlSi ₃ O ₈	1,6	3,6
LiAlSi₂O₆	2,2	2,5
Ca (SO ₄) (H ₂ O) _{0,5}	2,5	-
αFeO·OH	1,9	-
Fe ₃ O ₄	-	1,6
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,1	-
gamma-Mn ₃ O ₄	0,3	-
	100,1	100,1
Mineral del Transporte de Li	Distribución Relativa de Li, %	
<i>Espodumena beta</i>	94,9	92,7
LiAlSi₂O₆	5,1	7,3

Las unidades de Li que se encuentran en los residuos CL/PIR como β-espodumena nunca estuvieron disponibles para el proceso y, como resultado, proporcionan un valor falso bajo de recuperación de Li.

Se calculó una recuperación de Li ajustada que no consideró las unidades de Li ligadas como β-espodumena en el residuo CL/PIR. Los datos para este cálculo se resumen en la Tabla 12. El Li total en todos los procesos de corrientes de salida fue de aproximadamente 63,2 kg. Esto incluyó aproximadamente 11,7 kg de Li en el residuo CL/PIR que estaba presente como β-espodumena. El valor de salida total ajustado de Li se convierte así en aproximadamente 51,6 kg. El total de Li recuperado por el proceso general fue de aproximadamente 46,9 kg. A continuación, se calcula que la recuperación total de Li ajustada es aproximadamente del 95,8 %.

Tabla 12. Recuperación Ajustada de Li Total

	Masa de Li, g
Li Total de Salida basado en Ensayos	60615
Li Total Recuperado	46884
Li Total en Residuo CL/PIR como β-Espodumena	11655
Li Total de Salida menos Li como β-Espodumena	48960
Recuperación Ajustada de Li Total, %	95,8

Se produjo así una solución de sulfato de litio de alta calidad. De acuerdo con la Figura 1, esta solución puede usarse, por ejemplo, como fuente de litio en la producción de una solución de hidróxido de litio de alta calidad y/o carbonato de litio de alta calidad. Esta solución de sulfato de litio de alta calidad también se puede usar como alimento en la producción de otros productos de litio de alta calidad.

Ejemplo 2

Electrólisis: conversión de Li₂SO₄ en LiOH

I. Introducción

Se usó la membrana de intercambio catiónico Nafion™ 324. Esta membrana es una membrana bicapa perfluorada reforzada diseñada con grupos de intercambio de ácido sulfónico, por ejemplo, para reducir la retromigración de los grupos hidróxido (lo que da como resultado una mayor eficiencia de corriente). Esto se puede lograr colocando la capa de polímero de mayor peso equivalente frente al cátodo. También puede ser usada a temperaturas elevadas. Algunas alternativas, por ejemplo, membranas de intercambio catiónico menos costosas, también pueden ser adecuadas para los procesos de la presente descripción, tales como Nafion 902, Fumatech FKB y Neosepta CMB.

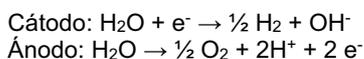
En la presente descripción, se ensayaron dos membranas de intercambio aniónico diferentes. La membrana de intercambio aniónico Asahi™ AAV es una membrana bloqueadora de protones débilmente básica que se usa, por ejemplo, en aplicaciones de concentración de ácido. Esta membrana se probó a aproximadamente 40 °C. En la presente descripción, la membrana Fumatech FAB fue la segunda membrana de intercambio aniónico probada. Esta membrana es una membrana de bloqueo de protones estable a los ácidos con una excelente estabilidad mecánica y puede soportar temperaturas más altas. Se probó a aproximadamente 60 °C. Las temperaturas de funcionamiento más altas pueden, por ejemplo, requerir menos enfriamiento de la solución de alimentación del proceso antes de que entre en el proceso de electrólisis, así como también reducir el consumo total de energía aumentando las conductividades de la solución y la membrana. También puede, por ejemplo, disminuir la cantidad de calentamiento requerida para la corriente de hidróxido de litio en el lazo de cristalización y para que la alimentación regrese a la etapa de disolución.

II. *Experimental*

Los presentes experimentos se llevaron a cabo en una celda Electrocell MP equipada con un DSA-O₂ ánodo, cátodo de acero inoxidable y un par de membranas de intercambio aniónico/catiónico. El lazo de alimentación consistía en un yacimiento de vidrio aislado de aproximadamente 5 litros con un calentador de cinta de 600 vatios de envoltura alrededor. La solución se hizo circular con una bomba de circulación centrífuga Iwaki™ WMD-30LFX. El pH de la solución, el régimen de flujo, la temperatura y la presión de entrada (a la celda) se monitorizaron y controlaron. También se controló la conductividad de la solución. Cuando fue necesario, se añadió ácido (o base) a la solución de alimentación para el control del pH mediante el uso de una bomba peristáltica y un cilindro graduado como yacimiento.

El lazo de anolito constaba de un yacimiento de vidrio aislado de aproximadamente 2 litros con una cinta calefactora de 300 vatios de envoltura alrededor. La solución se hizo circular con una bomba similar a la descrita anteriormente. También se monitorearon y controlaron el régimen de flujo de la solución, la temperatura y las presiones de entrada. Se añadió agua de dilución (para el control de la concentración) directamente al yacimiento mediante el uso de una bomba peristáltica de régimen de flujo ajustable. Se dejó que este yacimiento se desbordara en un yacimiento de recogida de polipropileno más grande desde el que se hizo circular la solución de vuelta al yacimiento de vidrio mediante una bomba peristáltica. El lazo de catolito era sustancialmente similar al lazo de anolito.

Las reacciones de los electrodos son las siguientes:



En la Figura 17 se muestra un diagrama de la configuración de la celda.

Toda la instalación de electrólisis estaba contenida dentro de una campana de humos para facilitar la ventilación adecuada del hidrógeno y el oxígeno producidos en los electrodos.

Se tomaron muestras durante los experimentos y se analizaron para determinar la acidez y alcalinidad mediante el uso de una valoración simple de ácido/base. Las muestras seleccionadas también se analizaron en busca de aniones (sulfato) y cationes (litio y sodio) mediante Cromatografía Iónica.

III. *Resultados y Discusión*

Experimentos con membranas Nafion 324/Asahi AAV a aproximadamente 40 °C.

Se realizaron dos experimentos (856-04 y 856-11) en esta configuración. La Tabla 13 resume los parámetros usados en este experimento. Se aplicó una constante de aproximadamente 6,8 voltios para ambos experimentos. Esta tensión se eligió inicialmente en base a la experiencia previa con respecto a las condiciones de funcionamiento de estas membranas.

Tabla 13: Resumen de Resultados con AAV. *Corregido por Na agregado por KOH usado para neutralizar la muestra antes del análisis de IC.

Experimento#	856-04	856-11
Membranas	NAF324 / AAV	NAF324 / AAV
Temperatura (°C)	40	40
Modo	Constante 6,8 V	Constante 6,8 V
Carga Aprobada (moles e / % teórico Li)	5.73 / 58.3	5.01 / 100.7
Tiempo (h)	14.25	12.78

(continuación)

Experimento#	856-04	856-11	
5	Promedio CD (mA/cm ²)	107,7	105
	Inicial [H ₂ SO ₄] (molar)	0,24	0,49
	Final [H ₂ SO ₄] (molar)	0,97	0,53
10	Ácido CE	62,4	65,1
	Transporte de agua ácida (mol/mol SO ₄)	1,6	-2,7
	[Li] y [Na] en ácido inicial (mMolar)	0 / 0*	0 / 2,4*
	[Li] y [Na] * en ácido final (mMolar)	0 / 0*	0 / 2,1*
15	Base Inicial [Li] / [Na] / [OH] (molar)	0,49 / 0 / 0,46	3,1 / 0,18/2,85
	Base Final [Li] / [Na] / [OH] (molar)	2,97 / 0,18 / 3,13	3,55/0,23/3,63
	Base CE	82,4	73,3
20	Transporte de agua base (mol/mol Li+Na)	7,4	7,0
	[SO ₄] en base inicial/final (mMolar)	0,4/1,9	1,9/1,8
	Alimentación Inicial [Li] / [Na] / [SO ₄] (molar)	3,27/0,18/1,68	3,18/0,18/1,65
25	Alimentación Final [Li] / [Na] / [SO ₄] (molar)	2,39/0,08/1,25	1,95/0,05/0,90
	% De Eliminación de Li	33,4	62,3
	LiOH para control de pH a 4,0 (% de carga)	18,2	5,7
30	Balance de masa de Li %	103	99
	Balance de masa de SO ₄ %	101,5	97

En el primer experimento (#856-04), las dos concentraciones de ácido y base comenzaron en aprox. 0,5 N (aproximadamente 0,25 M de ácido sulfúrico) y se dejó que aumentaran a través de la electrólisis. Se dejó que la resistencia del ácido alcanzara aproximadamente 1 M antes de mantenerse constante mediante la adición de agua de dilución, mientras que se dejó que la concentración de la base continuara aumentando. En la Figura 18 se muestra un gráfico de las concentraciones y las eficiencias de corriente resultantes.

Se logró una concentración de base final de aproximadamente 3,13 M con una eficiencia de corriente total de aproximadamente 82 %. La eficiencia de corriente ácida total fue de aproximadamente el 62 % con una resistencia de ácido final de aproximadamente 0,97 M.

El pH de la alimentación se redujo inicialmente durante el experimento hasta aproximadamente 4 mediante la adición de ácido y luego se mantuvo allí. Esto requirió la dosificación de hidróxido de litio bajo control de pH, lo que también indica que la membrana de intercambio catiónico funcionaba de manera más eficiente que la membrana de intercambio aniónico. La cantidad de hidróxido de litio requerida para mantener este pH representa aproximadamente el 18 % de la carga y, como se esperaba, está cerca de la diferencia entre las eficiencias de corriente básica y ácida. La densidad de corriente total fue de aproximadamente 108 mA/cm² para aproximadamente un 33 % de la eliminación de litio teórica.

El transporte de agua, que es una medida de la cantidad de agua transportada con los iones a través de las membranas, se midió en aproximadamente 7,4 moles/mol de Li+Na a través de la membrana Nafion 324 hacia el compartimiento de la base y aproximadamente 1,6 moles/mol de sulfato a través de la membrana Asahi AAV en el compartimiento ácido.

En el segundo experimento (# 856-11) con esta configuración de membrana, la resistencia del ácido se mantuvo constante a una concentración reducida de aproximadamente 0,5 M, y se usó inicialmente una concentración de base más alta (aproximadamente 2,85 M) y se dejó aumentar hasta aproximadamente 3,63 M. Además, se usó menos alimento inicial para poder lograr un mayor agotamiento. En estas condiciones, se necesitaba menos hidróxido de litio (correspondiente a aproximadamente el 6 % de la corriente) para mantener el pH de la alimentación en aproximadamente 4,0, lo que indica que, si bien la eficiencia de ambas membranas estaba más cerca, la eficiencia de la membrana Nafion 324 permaneció más alta que la de la membrana AAV. En la Figura 19 se muestra un gráfico de las concentraciones y las eficiencias de corriente resultantes.

La eficiencia de corriente base total fue aproximadamente del 73 % y la eficiencia de la corriente ácida fue aproximadamente del 65 %. La diferencia en las eficiencias nuevamente se corresponde bien con la cantidad de

hidróxido de litio requerida para mantener el pH de la alimentación (alrededor del 6 %). La densidad de corriente total para este experimento fue muy similar a la ejecución anterior a aproximadamente 105 mA/cm² para aproximadamente el 62 % de la eliminación de litio teórica. La velocidad de transporte de agua a través del Nafion 324 fue similar a aproximadamente 7,0 moles/mol de Li+Na. El transporte de agua a través del AAV de Asahi se midió en aproximadamente -2,7 moles/mol de sulfato. (es decir, el transporte de agua fue del ácido al alimento debido a la menor concentración de ácido usada).

Experimentos con membranas Nafion324/Fumatech FAB a aproximadamente 60 °C.

Pruebas Iniciales de Referencia

Se realizaron un total de seis experimentos (# 856-22 a # 856-63) en esta configuración. La Tabla 14 resume los resultados de los primeros tres experimentos, que se usaron para determinar varios efectos cuando se manipularon las variables del proceso.

Tabla 14: Resumen de Resultados con FAB. *Corregido por Na agregado por KOH usado para neutralizar la muestra antes del análisis de IC.

Experimento#	856-22	856-31	856-40
Membranas	NAF324/FAB	NAF324/FAB	NAF324/FAB
Temperatura °C	60	60	60
Modo	Constante 6,8 V	Constante 6,8 V	Constante 6,8 V
Carga Aprobada (moles e / % teórico Li)	6,08 / 95,9	11,11 / 136,9	14,11 / 124,7
Tiempo (h)	15,95	44,38	45,53
Promedio CD (mA/cm ²)	102,2	67,1	83,1
Inicial [H ₂ SO ₄] (molar)	0,46	0,48	0,70
Final [H ₂ SO ₄] (molar)	0,99	0,79	0,915
Ácido CE	64,9	76,8	76,7
Transporte de agua ácida (mol/mol SO ₄)	3,0	0,14	1,17
[Li] y [Na] en ácido inicial (mMolar)	0 / 1,6*	0 / 3,7*	0 / 0*
[Li] y [Na] * en ácido final (mMolar)	0 / 4,6*	0 / 10*	0 / 0*
Base Inicial [Li] / [Na] / [OH] (molar)	3,08/0,20/3,08	1,97/0,11/1,90	2,43/0,12/2,61
Base Final [Li] / [Na] / [OH] (molar)	3,44/0,24/3,52	2,69/0,14/2,61	2,81/0,12/2,70
Base CE	70	72,7	74,5
Transporte de agua base (mol/mol Li+Na)	7,3	8,3	7,1
[SO ₄] en base inicial/final (mMolar)	1,6/1,8	0,9/1,9	1,8/1,9
Alimentación Inicial [Li] / [Na] / [SO ₄] (molar)	3,10/0,17/1,62	3,16/0,15/1,59	3,23/0,16/1,68
Alimentación Final [Li] / [Na] / [SO ₄] (molar)	1,93/0,06/1,00	0,03/0,003/0,018	0,67/0,007/0,42
% De Eliminación de Li	55,8	99,7	91
pH de la Alimentación	Controlado a 4,0	Sin control de pH 3 a 1,6 a 3,3	Sin control de pH 3 a 1,8
Balance de masa de Li %	100	102	104
Balance de masa de SO ₄ %	101	104	94,3

En el primer experimento (#856-22), la resistencia del ácido fue inicialmente de aproximadamente 0,46 M y se dejó aumentar hasta aprox. 1 M antes de mantenerse constante mediante la adición de agua de dilución. La resistencia inicial del hidróxido de litio fue de aproximadamente 3,08 M y se dejó aumentar hasta aprox. 3,5 M antes de mantenerse constante; también mediante la adición de agua de dilución. En la Figura 20 se muestra un gráfico de las concentraciones y las eficiencias de corriente resultantes.

El pH de la alimentación se ajustó previamente a aproximadamente 4,0 y luego se mantuvo allí. Inicialmente, esto requirió la adición de ácido (la membrana FAB era más eficiente que la Nafion 324) pero luego requirió la adición de hidróxido de litio (Nafion 324 se volvió más eficiente) a medida que la resistencia del ácido aumentaba aproximadamente al doble y la retromigración del protón al compartimiento de alimentación aumentaba. La celda se hizo funcionar bajo la misma tensión constante (aproximadamente 6,8 V en la celda) que los experimentos con la membrana Asahi AAV. La eficiencia de corriente ácida total se midió en aproximadamente el 65 % y la eficiencia de la corriente base en aproximadamente el 70 %.

La densidad de corriente promedio alcanzada fue de aproximadamente 102 mA/cm². En la Figura 21 se muestra un gráfico de los perfiles de densidad de corriente, pH y conductividad.

Un aumento repentino en la densidad de corriente a aproximadamente 123 mA/cm² se observó durante la primera porción del experimento, seguida de una disminución gradual durante el resto del experimento. Si bien no se desea estar limitado por la teoría, se cree que este aumento está relacionado con el aumento de la fuerza del ácido sulfúrico durante este tiempo, lo que ayuda a disminuir la resistencia de la membrana FAB. La conductividad de la membrana FAB puede depender de su pH (por ejemplo, la membrana FAB puede tener una resistencia de aproximadamente 50 Ω cm² en una solución de sulfato de sodio aproximadamente neutra, pero puede disminuir a aproximadamente 16 Ω cm² en una solución de ácido sulfúrico de aproximadamente 0,5 M (ambas medidas a aproximadamente 25 ° C) que es una función de las dos soluciones que divide, es decir, es una función tanto del pH de la alimentación como de la concentración del ácido. El pico de densidad y conductividad de corriente que se produjo a mitad del experimento se debió a que las temperaturas de la solución excedieron el punto de ajuste de aproximadamente 60 °C al comienzo del segundo día del experimento de dos días antes de estabilizarse.

La cantidad de litio eliminada en esta corrida fue baja, alrededor del 56 %, lo cual se debió al tiempo requerido para tratar un volumen mínimo de alimento. El aparato se modificó para que pudiera funcionar continuamente durante la noche, lo que permitiría tratar hasta su terminación volúmenes más grandes. El siguiente experimento se llevó a cabo de esta manera y se realizaron otras modificaciones, por ejemplo, para intentar aumentar la densidad y la eficiencia de la corriente. Las concentraciones de ácido y base se iniciaron en concentraciones más bajas con el objetivo de funcionar durante la mayor parte del tiempo a una concentración más baja con mayor eficiencia y luego, al detener la adición de agua, permitir que la concentración de ambos aumente a los valores deseados. El otro cambio realizado fue ejecutar la alimentación a un pH bajo (pH alrededor de 3 o más bajo) para tratar de disminuir la resistencia de la membrana FAB.

Se observó un perfil de densidad de corriente significativamente diferente y menor, como se muestra en la Figura 22. Las concentraciones más bajas de ácido y base tendrían una conductividad más baja y contribuirían a la densidad de corriente más baja, pero no son lo suficientemente grandes para explicar toda la disminución observada. Si bien no se desea estar limitado por la teoría, las observaciones sobre el desmontaje de las células después de las últimas ejecuciones sugieren que la principal contribución puede ser el ensuciamiento en la superficie de la membrana Nafion N324. Este ensuciamiento parece ser la formación de carbonato en la superficie de la membrana (en el lado de la alimentación) y probablemente se forma durante períodos de tiempo cuando el sistema no está funcionando. Las membranas que se retiraron posteriormente en el trabajo tenían una pequeña cantidad de precipitado blanco que se eliminó fácilmente con ácido (se formó gas). No está claro si esto se formó cuando se hizo funcionar la alimentación a un pH más alto o cuando se drenó la celda y se permitió que el dióxido de carbono del aire reaccionara en la superficie de la membrana (con un pH alto). En cualquier caso, la baja densidad de corriente no se consideró un problema cuando el sistema se hizo funcionar a un pH más bajo.

La densidad de corriente mejoró considerablemente una vez que el pH de la alimentación alcanzó aproximadamente 2 (el ajuste en el medidor de pH no permitió registrar el pH por debajo de aproximadamente 2). El experimento estaba configurado para apagarse durante la noche con una cantidad estimada de carga. Sin embargo, dado que la eficiencia del proceso fue ligeramente mejor de lo estimado, la celda continuó funcionando y la alimentación se agotó casi por completo (aproximadamente 99,7 % de eliminación de Li). Aunque era posible un agotamiento total, la densidad de corriente se desplomó. El agotamiento total también puede ser perjudicial para la membrana, ya que las impurezas del sistema se ven obligadas a transportarse a través de la membrana. El pH al final del experimento también aumentó drásticamente, ya que la concentración de litio/sodio se volvió comparable al transporte de protones. En este punto, la concentración de sulfato era de aproximadamente 18 mM y estaba mayoritariamente presente como bisulfato.

Las concentraciones finales de ácido y base fueron más bajas que las de la serie anterior a aproximadamente 0,8 M y aproximadamente 2,6 M respectivamente. Las concentraciones más bajas produjeron eficiencias de corriente totales más altas en alrededor del 77 % para la producción de ácido y alrededor del 73 % para la producción de base. Las concentraciones y la eficiencia de corriente calculadas durante el transcurso de la ejecución se muestran en la Figura 23.

La eficiencia de corriente para la producción de hidróxido de litio depende principalmente de su concentración y también del pH de la solución de alimentación. Las concentraciones más altas de hidróxido de litio dan como resultado una mayor retromigración de especies de hidroxilo a través de la membrana catiónica y, por lo tanto, menores eficiencias de corriente. Igualmente, cuanto más bajo es el pH de la solución de alimentación, más protones están

disponibles para competir con el ion de litio para el transporte al compartimento del catolito, lo que también da como resultado una menor eficiencia de corriente. La concentración de hidróxido de litio también se vio afectada al hacer que la alimentación se terminara. Durante el período de baja corriente, se habría producido una menor eficiencia de corriente, junto con una gran cantidad de cambio de agua osmótica desde la alimentación de baja concentración a la base. Este efecto se refleja en la velocidad relativamente alta de transporte de agua medida de aproximadamente 8,3 moles de agua por mol de litio/sodio transportado.

Además, el pH del compartimento de alimentación también depende en gran medida de la concentración de ácido que se produce. Cuanto mayor es la concentración de producto ácido, más protones migran a través de la membrana aniónica hacia el compartimento de alimentación, lo que da como resultado una menor eficiencia de corriente ácida, así como también un menor pH de la alimentación (que afecta la eficiencia de la corriente cáustica como se discutió anteriormente).

La celda se reconstruyó con membranas nuevas y se realizó una repetición del experimento anterior, excepto que se usaron concentraciones de ácido y base de inicio más altas. La Figura 24 muestra que la concentración de ácido se mantuvo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0 M durante todo el experimento. La base comenzó a aproximadamente 2,4 M y se permitió que aumentara hasta casi aproximadamente 3 M durante todo el ciclo. Las corrientes eficientes para la producción de ácido y base fueron de aproximadamente el 77 % y aproximadamente el 75 %, respectivamente.

La Figura 25 muestra que la densidad de corriente para esta ejecución todavía era relativamente baja en comparación con la primera ejecución (856-22). Fue más similar a la segunda corrida (856-34), pero dado que esta corrida se detuvo antes que 856-34 (con aproximadamente un 91 % de la eliminación de litio en lugar de aproximadamente un 99,7 %), la densidad de corriente promedio fue considerablemente más alta en aproximadamente 83 mA/cm².

El pH final de la solución fue de aproximadamente 1,8 debido a la cantidad de retromigración de protones. A este pH, aproximadamente el 60 % del sulfato está en solución como bisulfato con solo aproximadamente 0,015 M de protones en solución.

N324/Corridas de FAB con pH de Alimentación Más Bajo (Corridas de Producción)

El conjunto final de tres experimentos se usó para generar un producto para usar en estudios de cristalización. El resumen de las pruebas se muestra en la Tabla 15. Se usaron volúmenes más grandes y se intentó aumentar la densidad de corriente de las ejecuciones anteriores haciendo funcionar el sistema a una concentración constante de ácido y un pH de alimentación más bajo. Al ejecutar la alimentación a un pH más bajo, no hubo ningún problema con el ensuciamiento de la membrana entre las ejecuciones, como se vio cuando la alimentación se realizó a un pH más alto (> aproximadamente 3). Sin embargo, las corrientes eficientes tanto ácida como básica sufrieron. La otra diferencia en estas corridas fue que se aplicó tensión adicional a la celda: aproximadamente 7,8 V en lugar de aproximadamente 6,8 V. Este cambio se realizó temprano durante 856-49, lo que resultó en un aumento en la densidad de corriente de aproximadamente 55 mA/cm² a aproximadamente 95 mA/cm². Los números de tensión más altos se usaron para determinar los detalles del consumo de energía.

Tabla 15: Resumen de Corridas de Producción con FAB. *Corregido por Na agregado por KOH usado para neutralizar la muestra antes del análisis de IC.

Experimento#	856-49	856-56	856-63
Membranas	NAF324 / FAB	NAF324 / FAB	NAF324 / FAB
Temperatura °C	60	60	60
Modo	Constante 7,8 V	Constante 7,8 V	Constante 7,8 V
Carga Aprobada (moles e / % teórico Li)	24,8 / 125,9	24,8 / 124,6	14,0 / 146,4
Tiempo (h)	55,2	51,56	28,5
Promedio CD (mA/cm ²)	120,5	129	131,7
Inicial [H ₂ SO ₄] (molar)	0,879	0,848	0,855
Final [H ₂ SO ₄] (molar)	0,910	0,895	0,888
Ácido CE	58,9	58,9	58,4
Transporte de agua ácida (mol/mol SO ₄)	0,65	-0,59	0,2
[Li] y [Na] en ácido inicial (mMolar)	0 / 1*	0/0*	0/0*

(continuación)

Experimento#	856-49	856-56	856-63
[Li] y [Na] * en ácido final (mMolar)	0 / 2*	0/0*	0/0*
Base Inicial [Li] / [Na] / [OH] (molar)	2,57/0,14/2,57	2,55/0,13/2,45	3,04/0,14/3,08
Base Final [Li] / [Na] / [OH] (molar)	2,93/0,16/2,84	2,82/0,15/2,68	3,09/0,15/3,14
Base CE	68,6	65,5	63,7
Transporte de agua base (mol/mol Li+Na)	7,7	8,0	8,2
[SO ₄] en base inicial/final (mMolar)	1,9/2,0	1,5/2,0	1,5/2,3
Alimentación Inicial [Li] / [Na] / [SO ₄] (molar)	3,24/0,17/1,71	3,27/0,17/1,78	3,11/0,13/1,87
Alimentación Final [Li] / [Na] / [SO ₄] (molar)	1,03/0,03/1,07	1,20/0,04/1,32	1,01/0,02/1,18
% De Eliminación de Li	85,4	81,6	84,4
pH de la Alimentación	Sin control de pH 3 hasta 0,8	Se añadió ácido inicialmente para mantener 1,5, luego el pH bajó a 0,73	Se añadió ácido inicialmente para mantener 1,5, luego el pH bajó a 0,79
Balance de masa de Li %	104	104	105
Balance de masa de SO ₄ %	103	102	104

Los gráficos que muestran las concentraciones y las corrientes eficientes se muestran en las Figuras de la 26 a la 31. Iniciar el sistema a un pH más bajo y permitir que el pH de la alimentación disminuya fue perjudicial para la eficiencia de corriente del proceso. El pH de la alimentación se puede controlar mejor en una situación de planta comercial que en estos experimentos de laboratorio. A más largo plazo, se añadió ácido sulfúrico a la alimentación para reducir su pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 3 antes del comienzo del experimento. Esto se hizo para el volumen completo de alimento y luego el pH del alimento continuó disminuyendo durante la operación. Sin embargo, en una planta, se podría acidificar una pequeña cantidad de solución de alimento y se podría agregar más alimento a un pH de aproximadamente 10 a medida que continúa el experimento. Se obtienen beneficios similares si el proceso se ejecuta continuamente en lugar de en modo por lotes. Se estima a partir de estos experimentos que más de la mitad del ácido en la alimentación al final del experimento se debió al pretratamiento con ácido. Añadiendo la alimentación continuamente, la concentración de protones se puede reducir de aproximadamente 0,15 M a aproximadamente 0,075 M, lo que aumentaría las corrientes eficientes medidas.

Aunque se realizaron pequeños cambios en las últimas tres ejecuciones para aumentar la densidad de corriente alcanzable, los resultados obtenidos fueron muy consistentes y reproducibles. Los cambios leves en la eficiencia de corriente base y el transporte de agua se deben a cambios en el pH de la alimentación. Durante la prueba, se produjeron aproximadamente 25 L de hidróxido de litio y aproximadamente 45 L de ácido sulfúrico.

III. Conclusiones

Se ha demostrado que el hidróxido de litio se puede recuperar con éxito con altas eficiencias de una corriente de proceso de sulfato de litio a temperaturas de aproximadamente 40 °C o aproximadamente 60 °C, mediante el uso de electrólisis con membrana de intercambio catiónico Nafion 324 e intercambio aniónico Asahi AAV o Fumatech FAB membranas. Ambas membranas de aniones fueron eficientes en la producción de ácido, pero la membrana FAB permitió concentraciones de ácido más altas con eficiencias de corriente similares. La membrana FAB también se puede hacer funcionar a temperaturas más altas (aproximadamente 60 °C) que, por lo tanto, por ejemplo, pueden disminuir la cantidad de enfriamiento requerido. Sobre la base de estas consideraciones, se definió el siguiente proceso mediante el uso de una combinación de N324 y FAB.

Proceso mediante el uso de membranas N324/FAB

Según las pruebas realizadas, se esperaría que el proceso tuviera las siguientes características:

- El ácido sulfúrico producido a una concentración de aproximadamente 0,75 M
- El hidróxido de litio producido a una concentración de aproximadamente 3,2 M
- Densidad de corriente promedio de aproximadamente 100 mA/cm²
- Eficiencia de corriente de aproximadamente el 75 %
- Tensión de la celda de aproximadamente 6 V (consulte los cálculos más abajo)

- Transporte de agua desde la alimentación hasta la base de aproximadamente 8 mol de agua por mol de catión
- Transporte de agua desde la alimentación hasta el ácido de <aproximadamente 1 mol de agua por mol de catión.

5 La tensión de la celda para el proceso en la celda MP fue de aproximadamente 7,8 V. Sin embargo, la celda de laboratorio tiene espacios de flujo muy grandes entre el electrodo y las membranas (aproximadamente 10 mm) que se reducirían sustancialmente en la celda de la planta más grande. El espacio se puede reducir típicamente a aproximadamente 2 mm, lo que eliminará aproximadamente 1,8 V de la tensión total de la celda (basado en conductividades de ácido, base y alimentación de aproximadamente 275 mS/cm, aproximadamente 400 mS/cm y aproximadamente 70 mS/cm, respectivamente.). Mediante el uso de esta tensión de celda reducida y la eficiencia de corriente prevista, el proceso requeriría un consumo de energía de aproximadamente 8,9 kWh/kg de LiOH. (en una solución de aproximadamente 3,2 M). Para una planta que produzca alrededor de 3 toneladas/hora de LiOH, la planta contendría alrededor de 4500 m² de área de celda, que sería una gran planta electroquímica comparable a una planta de cloro-álcali de tamaño moderado. Aparte de cuando se ejecutó a un pH más alto, no se encontraron problemas de estabilidad para las membranas o los electrodos.

Resumen

20 Se ha demostrado en los estudios de la presente descripción que el hidróxido de litio se puede recuperar con éxito con altas eficiencias de una corriente de proceso de sulfato de litio a temperaturas de aproximadamente 40 ° C o aproximadamente 60 ° C, mediante el uso de electrólisis con una membrana de intercambio catiónico Nafion 324 y una membrana de intercambio aniónico Asahi AAV o Fumatech FAB. En ambos casos, se produjo ácido sulfúrico como coproducto.

25 La membrana Nafion 324 se usó en ambas configuraciones de electrólisis probadas. La membrana catiónica tenía muy buena eficiencia para la producción de litio, produciendo a aproximadamente 3,6 M de hidróxido con una eficiencia de corriente de más de aproximadamente el 70 %. Se demostró que era posible una mayor eficiencia a una concentración más baja, pero la ineficacia de las membranas aniónicas limita esta necesidad. Si bien no se desea estar limitado por la teoría, una menor eficiencia ácida disminuye efectivamente el pH de la solución de alimentación, lo que resulta en el uso de algo del hidróxido de litio producido para mantener el pH o en la competencia del protón con el litio/sodio a través de la membrana catiónica. Esto efectivamente hace que la eficiencia del proceso sea igual a la eficiencia más baja de las dos membranas.

35 La alimentación de sulfato de litio contiene una gran concentración de iones de sodio. La membrana catiónica no es selectiva y, por lo tanto, la base producida contiene iones de sodio en aproximadamente la misma relación que la que se encuentra en la alimentación. La base también contenía aproximadamente 2 mM (aproximadamente 200 ppm) de sulfato.

40 Fue posible obtener densidades de corriente similares de aproximadamente 100 mA/cm² incorporando tanto Asahi AAV (a aproximadamente 40 °C) como membrana Fumatech FAB (a aproximadamente 60 °C). Sin embargo, la membrana AAV proporcionó eficiencias de corrientes de menos de aproximadamente 65 % cuando la concentración de ácido estaba por encima de aproximadamente 0,5 M. La eficiencia de ácido FAB dependía más de la concentración de ácido, dando aproximadamente 75 % de eficiencia de corriente a una concentración de ácido de aproximadamente 45 0,9 M. La eficiencia del ácido cayó considerablemente por encima de este valor.

50 Las densidades de corriente logradas mediante el uso de la membrana FAB fueron muy dependientes del pH de la solución de alimentación (debido a su mayor resistencia a un pH más alto). Era necesario mantener un pH de alimentación más bajo para lograr densidades de corriente similares a las de las membranas AAV. Esto se hizo aumentando la resistencia del ácido producido y, por lo tanto, también la migración inversa de protones a través de la membrana aniónica al compartimiento de alimentación, o haciendo funcionar a un pH de alimentación más bajo. Se encontró que ambas condiciones daban como resultado una menor eficiencia de corriente para la producción de ácido, así como también para la producción de hidróxido de litio al aumentar la relación protón/Li en la alimentación y, por lo tanto, también la competencia de protones en el compartimiento catódico.

55 Con base en las pruebas realizadas en los estudios de la presente descripción, se esperaría que el proceso tuviera las siguientes características:

- El ácido sulfúrico producido a una concentración de aproximadamente 0,75 M
- El hidróxido de litio producido a una concentración de aproximadamente 3,2 M
- Densidad de corriente promedio de aproximadamente 100 mA/cm²
- Eficiencia de corriente de aproximadamente el 75 %
- Tensión de celda de aproximadamente 6 V (en una celda diseñada para el proceso)
- Transporte de agua desde la alimentación hasta la base de aproximadamente 8 mol de agua por mol de catión

- Transporte de agua desde la alimentación hasta el ácido de <aproximadamente 1 mol de agua por mol de catión.

5 Aunque el proceso descrito anteriormente parece prometedor, también se puede emplear un proceso alternativo en el que se produce sulfato de amonio en lugar de ácido sulfúrico y los detalles de ese proceso junto con al menos algunos de sus beneficios se dan más abajo en el Ejemplo 3.

Ejemplo 3 (que no entra en el alcance de la invención)

10 Proceso alternativo mediante el uso de amoníaco para neutralizar el ácido.

15 El trabajo actual ha tenido éxito en la producción de bases y ácidos de mayor resistencia con una mayor eficiencia de corriente que la electrodiálisis de membrana bipolar (ED) y otros trabajos de desarrollo realizados anteriormente. Sin embargo, la membrana de aniones que se usó para este proceso es una membrana de bloqueo de protones que tiene una alta resistencia especialmente para el transporte de sulfato y ha limitado la densidad de corriente alcanzada. Estas membranas se pueden limitar a aproximadamente 60 °C.

20 Para resolver al menos algunas de las dificultades mencionadas anteriormente, se puede producir una alta concentración de sulfato de amonio (> aproximadamente 2 M) en una celda de electrólisis similar, y debido a la capacidad amortiguadora del bisulfato y la capacidad de disolver el amoníaco en solución, es posible hacer que la solución de anolito no sea ácida como se muestra en la Figura 32. De esta forma, pueden no ser necesarias, por ejemplo, membranas bloqueadoras de protones y pueden usarse membranas alternativas, por ejemplo, Neosepta AHA, que son capaces de funcionar a aproximadamente 80 °C y que deberían tener una resistencia menor.

25 Esto permitirá, por ejemplo, el funcionamiento a una temperatura más alta que requiere menos enfriamiento de las soluciones. Las soluciones y las membranas también son menos resistentes a estas temperaturas más altas, lo que reduce el consumo de energía. También puede, por ejemplo, eliminar la membrana FAB de mayor resistencia, posiblemente permitiendo el funcionamiento a mayor densidad de corriente (reduciendo de esta manera el área de la membrana), tensión más baja (reduciendo de esta manera el consumo de energía) o una combinación de los dos. También puede, por ejemplo, generar un material comercial alternativo. El sulfato de amonio se puede vender como ingrediente para fertilizantes y debe tener un valor más alto que el ácido sulfúrico. También se espera, por ejemplo, eliminar más agua durante la electrólisis de la alimentación, de esta manera permite un funcionamiento más eficiente en un intervalo más amplio de conversión de alimentación.

35 Ejemplo 4 (que no entra en el alcance de la invención)

Producción de hidróxido de litio a partir de sulfato de litio mediante el uso de la Electrodiálisis de Membrana Bipolar de tres compartimentos

40 Una solución base a una concentración de 2 N que contiene 78 % de Li^+ se puede producir a partir de un Li_2SO_4 sal que contiene 83 % de Li^+ , mediante el uso de una pila de Electrodiálisis de Membrana Bipolar (EDBM) de tres compartimentos. Prácticamente, la concentración máxima correspondiente del ácido sulfúrico producido es de 1,5 N.

45 I. Introducción

Los presentes estudios investigaron la división del sulfato de litio para producir hidróxido de litio y ácido sulfúrico mediante el uso de una pila de Electrodiálisis de Membrana Bipolar de tres compartimentos.

50 La tecnología usada para lograr la conversión de sulfato de litio en su ácido y base es la pila de EDBM de tres compartimentos que se muestra en la Figura 33. El sistema tiene 3 compartimiento: uno para la corriente de sal (Li_2SO_4); uno para la recuperación de la base (LiOH); y uno para la recuperación de ácido (H_2SO_4)

55 Cuando se aplica un campo eléctrico al sistema, los cationes (aquí Li^+ , Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) puede migrar desde la sal, a través de la membrana catiónica (C), al lazo de base. Los aniones (SO_4^{2-}) puede migrar a través de la membrana aniónica (A) al lazo ácido. La membrana bipolar (BP) puede actuar como un H^+ y OH^- generador al dividir las moléculas de agua durante el proceso. La reacción de la H^+ y OH^- con los iones moviéndose de la sal a sus respectivos compartimentos permite la formación de las soluciones ácidas y básicas.

60 II. Materiales y Métodos

El sulfato de litio usado en los presentes estudios tenía las siguientes características detalladas en la Tabla 16:

65

Tabla 16: Características químicas a temperatura ambiente de Li_2SO_4

pH	10,83
Conductividad (mS/cm)	86,2
Li^+ (g/L)	23,4
Na^+ (g/L)	4,46
K^+ (g/L)	0,13
Ca^{2+} (g/L)	0,003

El litio representó el 83 % del contenido total de cationes del alimento. Todos los demás iones presentes en la solución migraron de acuerdo con sus proporciones iniciales en la corriente de sal.

La pila EUR2 usada para los experimentos estaba compuesta por siete celdas de tres compartimientos. La solución salina estaba a temperatura ambiente y se usó un régimen de flujo de 190 L/h (0,8 GPM) para las pruebas. La alimentación se acidificó a pH 1-2 con ácido sulfúrico, que es un pH útil para la membrana aniónica.

Se realizaron ocho ensayos de acuerdo con los parámetros que se muestran en la Tabla 17 más abajo. El 4to ensayo se ha dividido en 3 ensayos más pequeñas (sistema detenido, volumen medido y muestras tomadas) para evaluar el efecto de las concentraciones de ácido y base en la eficiencia de corriente. A los efectos de este trabajo, se compararon los resultados obtenidos para los Ensayos 4, 5, 6 y 8. Los ensayos 5, 6 y 8 son triplicados que se han realizado con las mismas condiciones iniciales para investigar la repetibilidad de los resultados.

Tabla 17: Parámetros de Ensayos

Ensayo No,	Ácido		Base		Sal
	Volumen (L)	Concentración (N)	Volumen (L)	Concentración (N)	Volumen (L)
1	4	0,263	4	0,148	4
2	3	0,91	3	0,93	5
3	3	0,56	3	0,65	3,4
4,1	2	0,225	2	0,23	5
4,2	2	1,073	2	1,16	4,5
4,3	1,9	2,055	2,2	2,03	4
5	2	0,1	2	0,875	3,9
6	2,5	0,76	2,1	1,08	3,9
7	2,5	0,705	2	1,08	4,1
8	2	0,67	2	0,805	4,1

Durante los ocho ensayos, no se observó ningún aumento significativo de tensión o la resistencia del sistema. Si bien no se desea estar limitado por la teoría, esto indica que el producto está útilmente limpio y no parece haber afectado significativamente las membranas en las condiciones y durante la cantidad de tiempo usada para completar las pruebas para este estudio.

La Figura 34 muestra la evolución de la corriente a lo largo del tiempo para los Ensayos 4, 5, 6 y 8. La Figura 35 muestra el aumento de la conductividad base en función del tiempo. El aumento de la velocidad es similar para todos los ensayos. La figura 36 muestra el aumento de la conductividad del ácido en función del tiempo.

Durante los Ensayos 6 y 8, se añadió agua al tanque de ácido para mantener una concentración por debajo de aproximadamente 1,5 N. A concentraciones más altas, la concentración de ácido influye negativamente en la eficiencia de corriente total porque la eficiencia de corriente ácida se vuelve mucho más baja que la eficiencia de la base. Si bien no desea estar limitado por la teoría, esto se debe a que la membrana aniónica permite que los iones H^+ para transportar cuando su concentración sea demasiado alta (ver Figura 37).

El impacto de producir una base o un ácido altamente concentrado se estudió durante el Ensayo 4. Este ensayo se dividió en tres sub-ensayos para los cuales se recolectaron muestras iniciales y finales. Se usaron las mismas soluciones de ácido, base y sal para aumentar su concentración tanto como fuera posible. La Figura 38 muestra la

disminución de la eficiencia de corriente observada para la función del Ensayo 4 de la concentración del ácido y la base.

La Tabla 18 muestra los diferentes parámetros obtenidos para cada ensayo, así como también la eficiencia de corriente. La eficiencia de corriente disminuyó en más de un 20 % durante los Ensayos 4; de aproximadamente 60 % a 36 % a medida que la concentración aumentaba de 1,1 N a 2,6 N para el ácido y de 1,2 a 2,4 N para la base. Los Ensayos 5, 6 y 8 son similares: estos ensayos muestran que, al mantener la concentración de ácido por debajo de aproximadamente 1,5 N y la concentración de base en un máximo de aproximadamente 2 N mediante la adición de agua durante el lote, la eficiencia de corriente promedio es del 58 %. La eficiencia de corriente total del proceso está determinada por la eficiencia de corriente más baja entre el ácido y la base.

Tabla 18: Parámetros del ensayo y resultados de la valoración.

Ensayo No,	4	4-1	4-2	4-3	5	6	8
Tiempo (min)	155	65	55	35	105	85	75
Temperatura (°C)	36,8	30,93	39,34	40,52	39,03	37,22	36,37
Intensidad (A)	14,39	10,00	14,00	20,00	16,48	14,24	14,40
Densidad de corriente (mA/cm ²)	71,95	50,00	70,00	100,00	82,38	71,18	72,00
Voltio/celda	2,44				2,8	2,7	2,8
mol agua/ mol Li ⁺ transferido	2,31				5,37	5,42	3,98
Concentración de ácido inicial (N)	0,225	0,225	1,075	2,059	0,100	0,760	0,670
Concentración de ácido final (N)	2,610	1,075	2,059	2,610	1,890	1,390	1,430
Concentración de base inicial (N)	0,230	0,230	1,160	2,030	0,875	1,085	0,805
Concentración de base final (N)	2,400	1,160	2,030	2,400	2,180	2,230	2,000
Q th	9,71	2,83	3,36	3,05	7,53	5,27	4,70
Qa (%)	49,14	60,09	58,72	36,17	59,43	56,30	56,67
Qb (%)	49,65	65,75	51,92	40,04	54,91	58,36	59,36

La Tabla 19 muestra la relación de conversión de sal y la eficiencia de corriente para la base de acuerdo con los resultados del análisis de cationes obtenidos. La velocidad de conversión más alta obtenida fue del 31 %, pero podría haber sido mayor si se continuaba convirtiendo la misma solución durante más de un ensayo (cuando el ácido y la base alcanzaron las concentraciones máximas). A los efectos de este estudio, se cambió la sal en cada ensayo para mantener las mismas condiciones iniciales. Por lo tanto, aunque no se desea estar limitado por la teoría, la velocidad de conversión relativamente baja se debe a la elección de las condiciones de prueba.

Tabla 19: Conversión de sal y eficiencia de corriente basada en el total de Li⁺, Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ contenido de cada fracción.

Ensayo No,	4	4-1	4-2	4-3	5	6	8
Entrada de Sal (eq/L)	3,34	3,34	3,10	2,59	2,80	3,50	3,55
Salida de Sal (eq/L)	2,41	3,10	2,59	2,41	1,92	2,64	2,85
Conversión (%)	28,05	7,37	16,28	7,22	31,15	24,73	19,72
Entrada de Base (eq/L)	0,34	0,34	1,12	1,93	0,89	1,12	0,82
Salida de Base (eq/L)	2,41	1,12	1,93	2,41	2,17	2,26	1,99
Base de eficiencia de corriente (%)	47,49	55,32	48,17	46,94	54,21	58,20	58,15

Las eficiencias de corrientes obtenidas por el análisis base confirman las obtenidas por valoración para los Ensayos 5, 6 y 8 y la disminución de la eficiencia observada como una función del aumento de concentración para el Ensayo 4. El análisis químico de la base mostró que la base final contenía 78 % de litio (ver Tabla 20 para todos los resultados químicos).

Tabla 20: Resultados de análisis químicos.

ID de la muestra	Li (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Total (eq/L)
Entrada de Producto T1-T5	23400	4460	127	3,2	3,51
Entrada de Producto T6-T8	23200	4360	129	3,2	3,47
4,1 Entrada de Sal	22300	4360	121	3,2	3,34
4,2 Sal - 65min	21500	---	---	---	3,10
4,3 Sal - 120min	18000	---	---	---	2,59
4,4 Sal - F	16300	1940	28	2,7	2,41
5,1 Entrada de Sal	18600	3830	115	2,9	2,80
5,2 Sal - F	13000	1740	23	2,1	1,92
6,1 Entrada de Sal	23300	4820	128	3,2	3,50
6,2 Sal - F	17700	2870	54	3,3	2,64
8,1 Entrada de Sal	23600	4900	139	3,3	3,55
8,2 Sal - F	19100	3220	66	3	2,85
4,5 Entrada de Ácido	461	---	---	---	0,07
4,6 Ácido - 65min	577	---	---	---	0,08
4,7 Ácido - 120min	639	---	---	---	0,09
4,8 Ácido - F	646	---	---	---	0,09
5,3 Entrada de Ácido	102	---	---	---	0,01
5,4 Ácido - F	236	---	---	---	0,03
6,3 Entrada de Ácido	75	---	---	---	0,01
6,4 Ácido - F	125	---	---	---	0,02
8,3 Entrada de Ácido	79,8	---	---	---	0,01
8,4 Ácido - F	129	---	---	---	0,02
4,9 Entrada de Base	2270	469	11	1,5	0,34
4,10 Base - 65min	7800	---	---	---	1,12
4,11 Base - 120min	13400	---	---	---	1,93
4,12 Base - F	15900	3800	126	3,9	2,41
5,5 Entrada de Base	5890	1360	43	1,6	0,89
5,6 Base - F	14300	3770	124	3,3	2,17
6,5 Entrada de Base	7340	2040	45	2,3	1,12
6,6 Base - F	14800	4110	134	3,7	2,26
8,5 Entrada de Base	5320	1760	45	1,4	0,82
8,6 Base - F	13100	3270	133	2,6	1,99

55 II. Conclusiones

Este ejemplo muestra que la conversión de sulfato de litio en hidróxido de litio y ácido sulfúrico es útil hasta concentraciones de aproximadamente 2 N para la base y aproximadamente 1,5 N para el ácido. La conversión de la sal se puede incrementar si se continúa convirtiendo la misma solución salina cuando el ácido y la base alcanzan estas concentraciones. Según los resultados obtenidos, la tecnología de electrodiálisis de membrana bipolar parece ser útil.

Aunque se hizo una descripción con referencia particular a las modalidades específicas, se debe entender que a los expertos en la técnica les aparecerán numerosas modificaciones. En consecuencia, la descripción anterior y los dibujos adjuntos deben tomarse como ejemplos específicos y no en un sentido limitativo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar hidróxido de litio, dicho proceso comprende:
someter una composición acuosa que comprende sulfato de litio a una electrólisis en donde las reacciones de
cátodo y ánodo son la preparación de hidrógeno y oxígeno, respectivamente, en condiciones adecuadas para
convertir al menos una porción de dicho sulfato de litio en hidróxido de litio, en donde durante dicha electrólisis,
dicha composición acuosa que comprende sulfato de litio se mantiene al menos a un pH que tiene un valor de 1 a
4.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde durante dicha electrólisis, dicho pH se mantiene al menos
en un valor de 2 a 4.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde dicho proceso se lleva a cabo mediante la introducción
de dicho sulfato de litio en un compartimiento central, una composición acuosa que comprende hidróxido de litio
en un compartimiento catódico y una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico en un compartimiento
anódico.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde durante dicho proceso dicha composición
acuosa que comprende hidróxido de litio se mantiene al menos a una concentración de hidróxido de litio de 35 a
70 g/L.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde durante dicho proceso dicha composición
acuosa que comprende ácido sulfúrico se mantiene al menos a una concentración de ácido sulfúrico de 20 a
50 g/L.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde durante dicho proceso dicha composición
acuosa que comprende sulfato de litio se mantiene al menos a una concentración de sulfato de litio de 10 a 20 g/L.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde durante dicho proceso, la temperatura de
dicha composición acuosa que comprende sulfato de litio se mantiene al menos en un valor de 20 a 80 °C.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde durante dicho proceso, la temperatura de
dicha composición acuosa que comprende sulfato de litio se mantiene al menos en un valor de 50 a 60 °C.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde durante dicho proceso la corriente eléctrica
se mantiene al menos a una densidad de 400 a 3000 A/m.².
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde durante dicho proceso la corriente eléctrica
se mantiene al menos a un valor constante y/o durante dicho proceso la tensión se mantiene al menos a un valor
constante.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde un anolito usado durante dicho proceso
comprende amoniaco, para generar de esta manera una sal de amonio.
12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
en donde dicha composición acuosa que comprende sulfato de litio se prepara mediante un proceso que
comprende:
lixiviar un material que contiene litio calcinado con ácido con agua para obtener una composición acuosa que
comprende Li⁺ y al menos un ion metálico, en donde dicho material que contiene litio es un material que ha
reaccionado previamente con H₂SO₄;
hacer reaccionar dicha composición acuosa que comprende Li⁺ y dicho al menos un ion metálico con una base
para obtener un pH de 4,5 a 6,5 y de esta manera precipitar al menos parcialmente dicho al menos un ion
metálico en forma de al menos un hidróxido para obtener un precipitado que comprende dicho al menos un
hidróxido y una composición acuosa que comprende Li⁺ y que tiene un contenido reducido de dicho al menos
un ion metálico, y separar dicha composición acuosa de dicho precipitado que comprende dicho al menos un
hidróxido; y
poner en contacto dicha composición acuosa que comprende Li⁺ y que tiene dicho contenido reducido de dicho
al menos un ion metálico con una resina de intercambio iónico para eliminar al menos parcialmente al menos
un ion metálico de dicha composición, para obtener de esta manera dicha composición acuosa que comprende
sulfato de litio.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además:
hacer reaccionar dicha composición acuosa que comprende Li⁺ y que tiene dicho contenido reducido de dicho
al menos un ion metálico con otra base para obtener un pH de 9,5 a 11,5, para precipitar de esta manera al

menos parcialmente al menos un ion metálico para obtener un precipitado y una composición acuosa que comprende Li^+ y que tiene un contenido reducido de dicho al menos un ion metálico; y separar dicha composición acuosa de dicho precipitado.

5 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además:

10 hacer reaccionar dicha composición acuosa que comprende Li^+ y que tiene dicho contenido reducido de dicho al menos un ion metálico con dicha otra base y con al menos un carbonato metálico, para precipitar de esta manera al menos parcialmente al menos un ion metálico en forma de al menos un carbonato para obtener un precipitado que comprende dicho al menos un carbonato y una composición acuosa que comprende Li^+ y que tiene un contenido reducido de dicho al menos un ion metálico; y separar dicha composición acuosa de dicho precipitado que comprende dicho al menos un carbonato

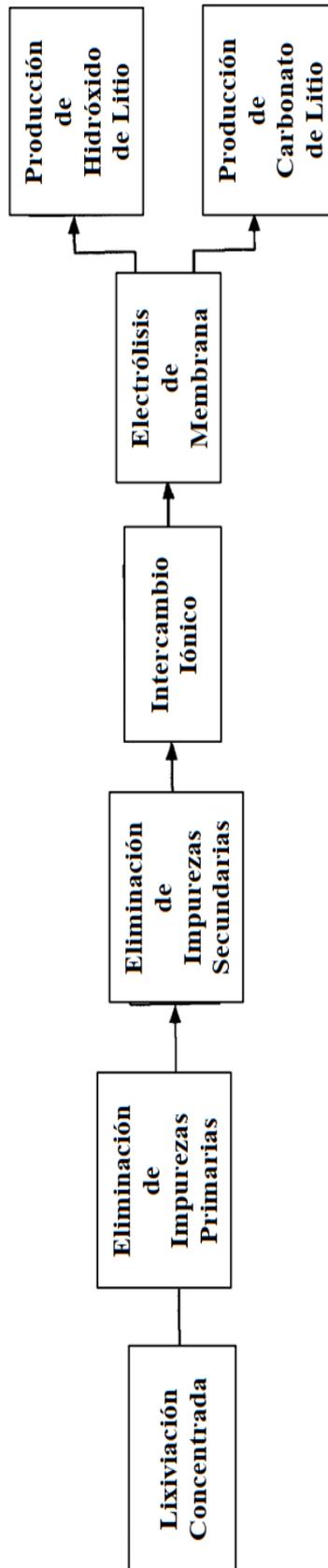


Figura 1

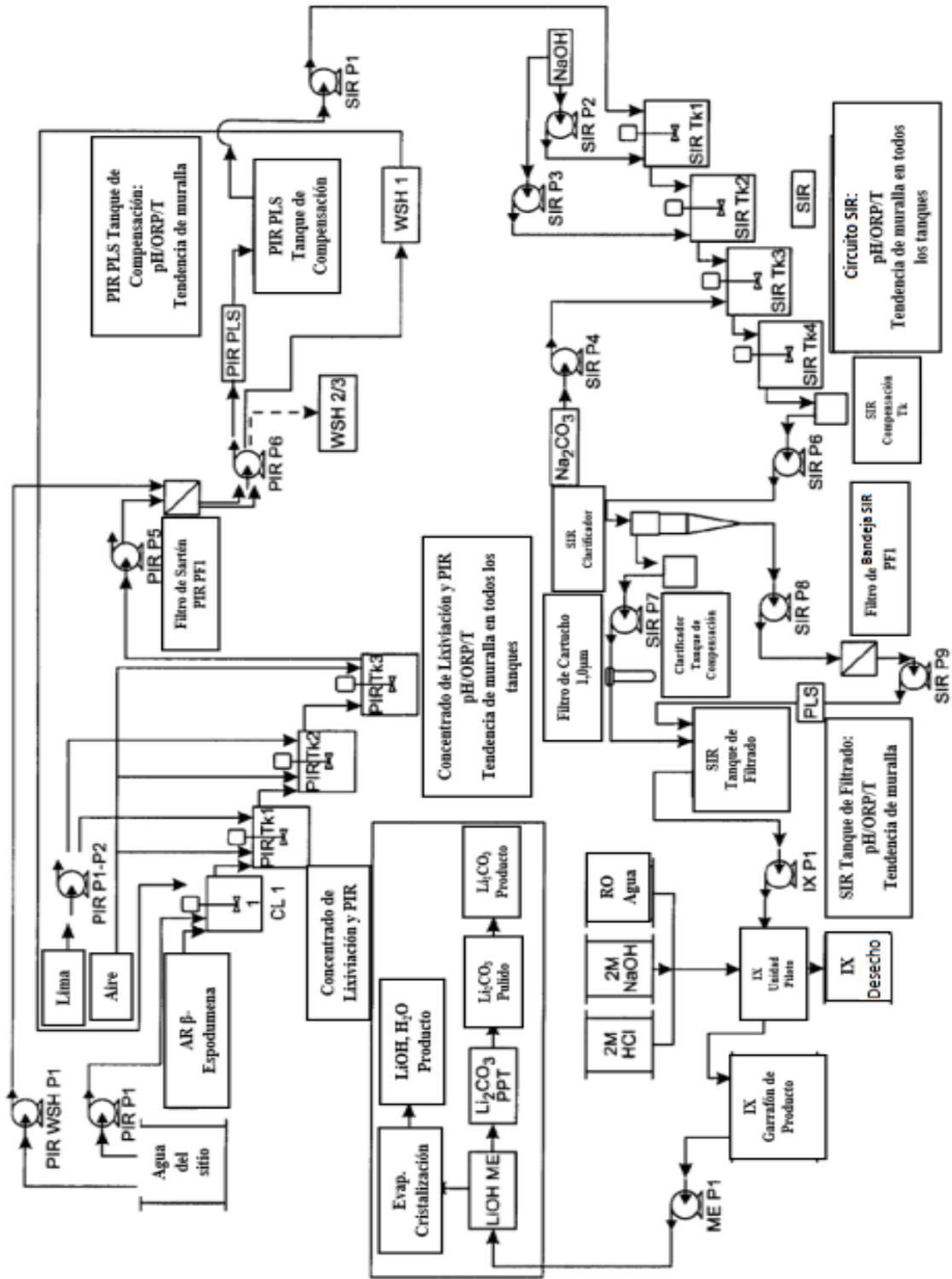


Figura 2

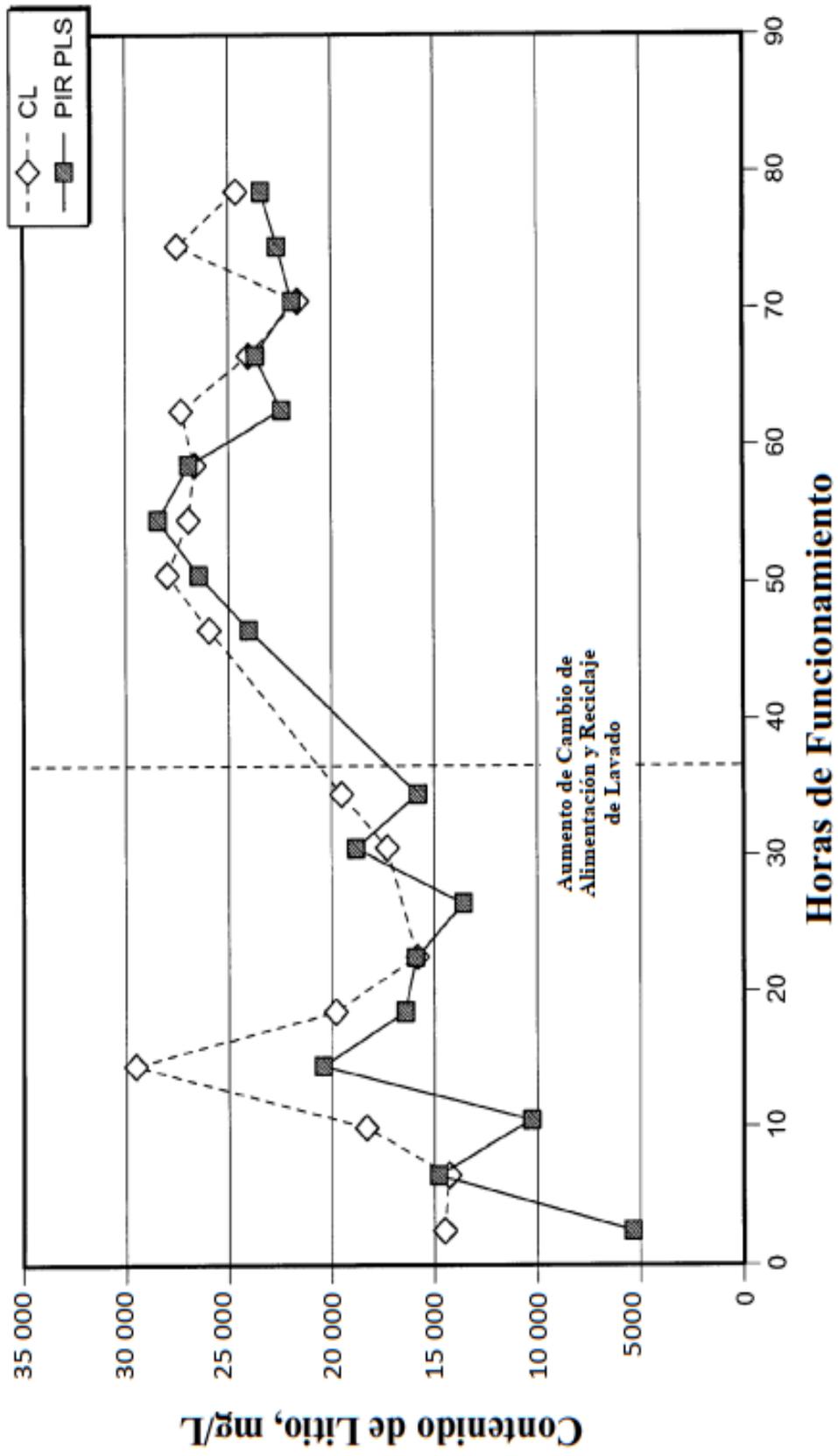


Figura 3

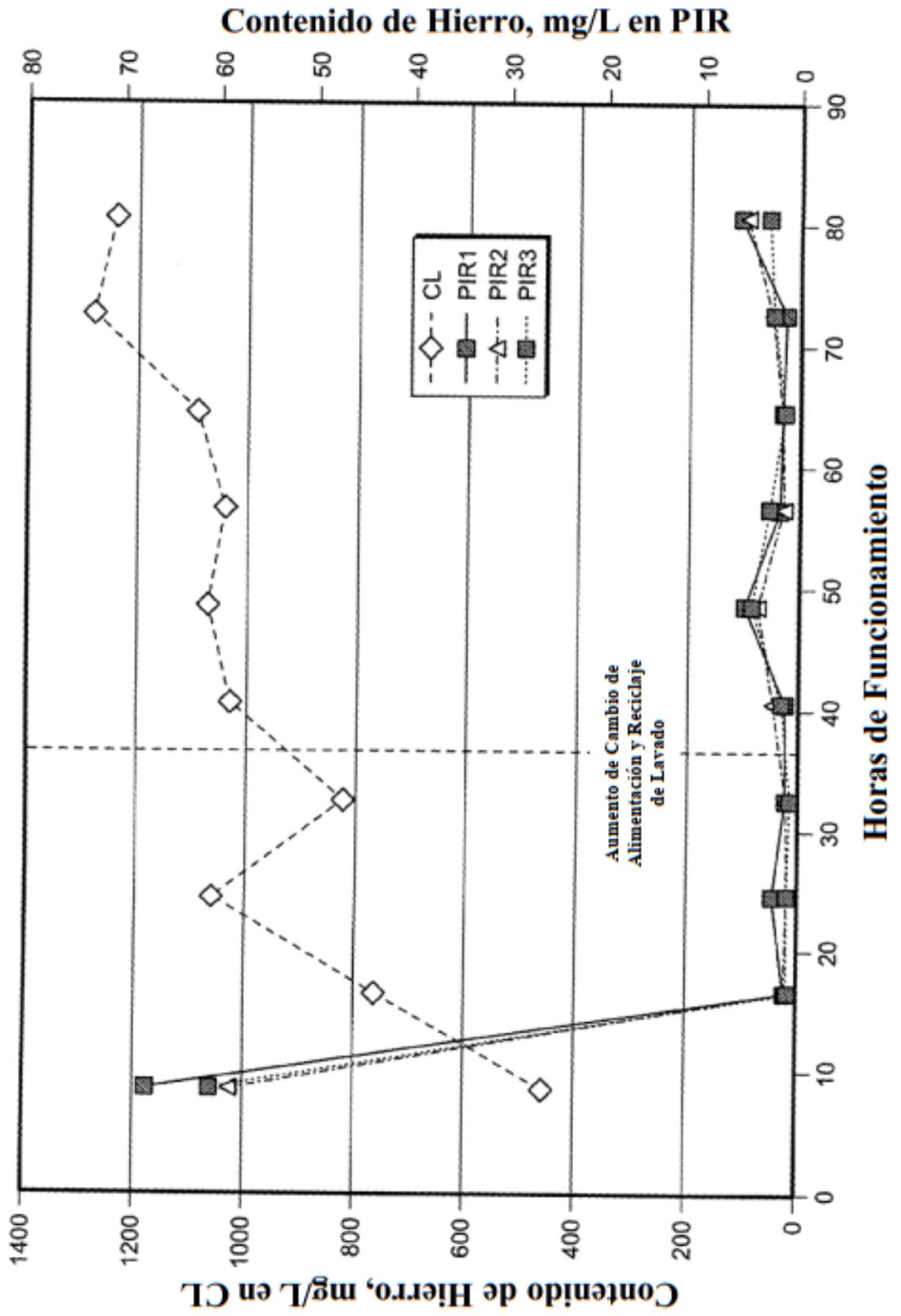


Figura 4

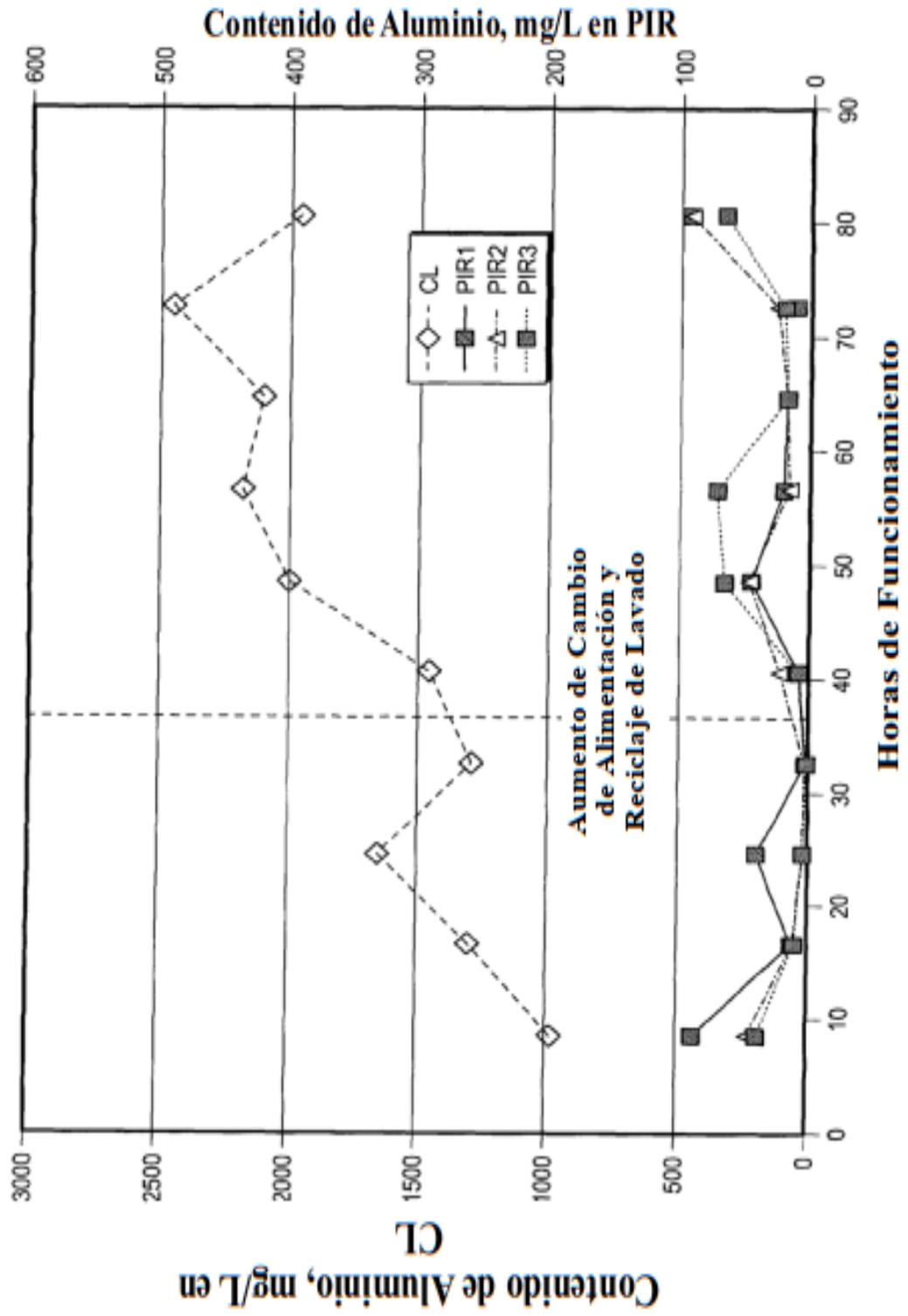
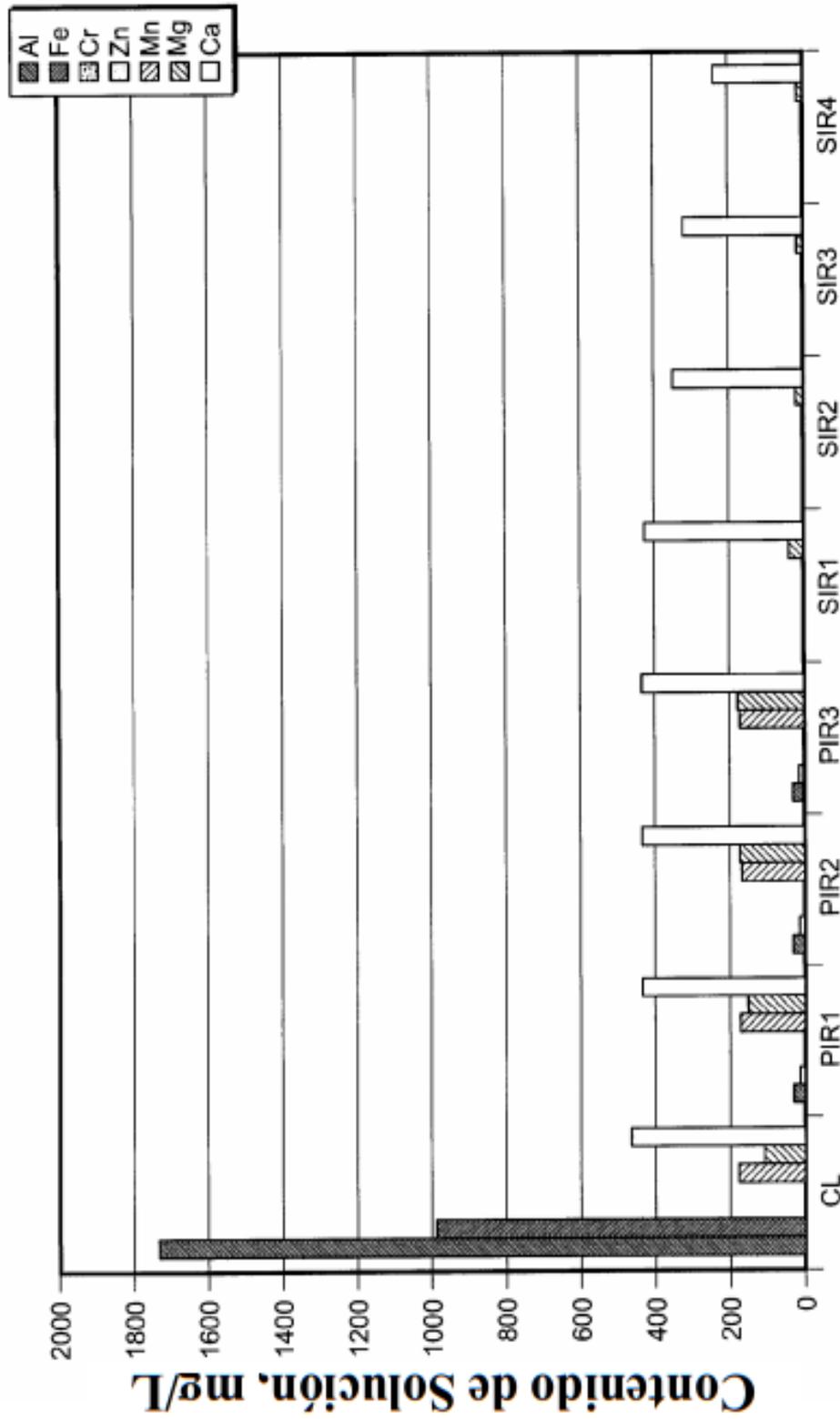
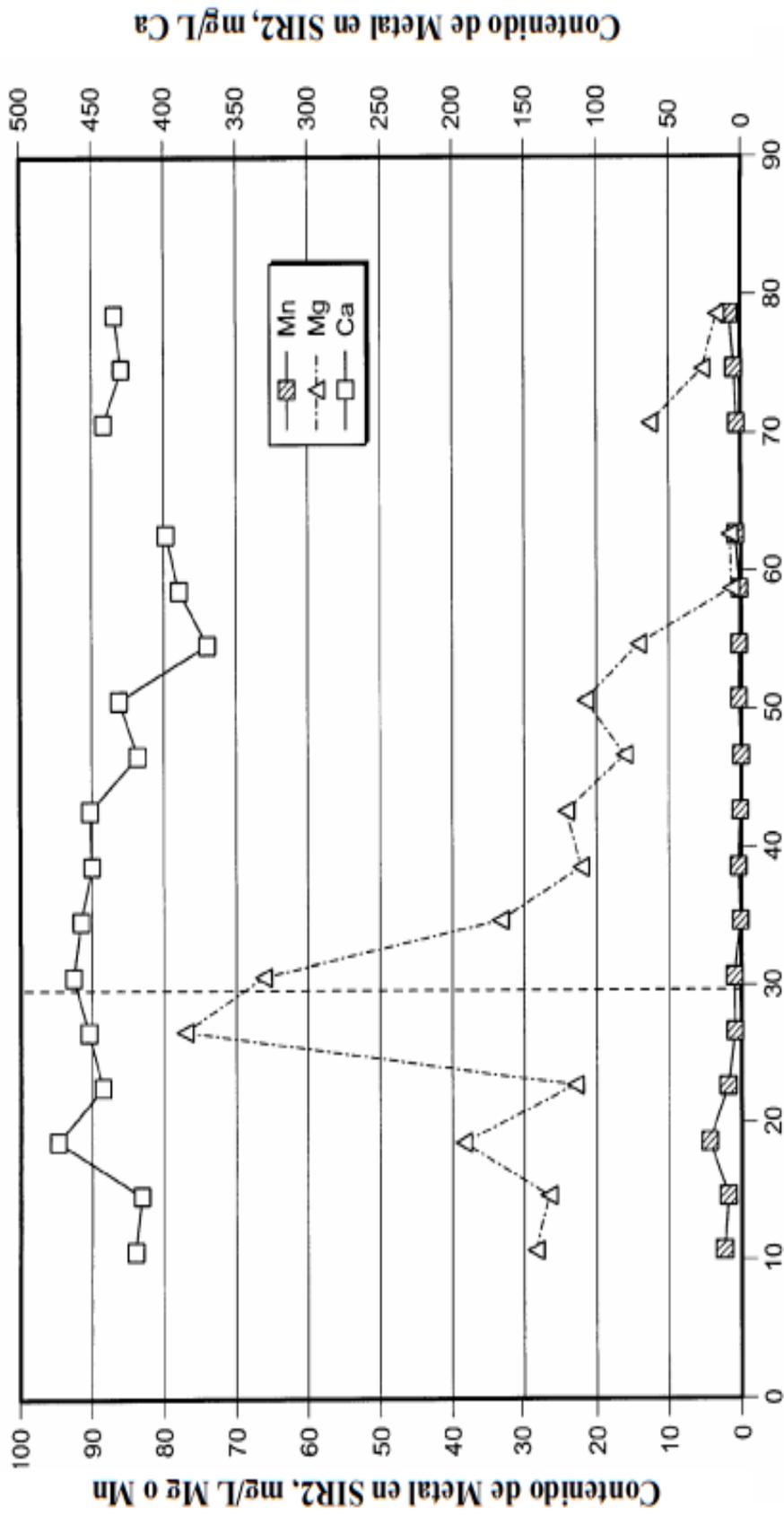


Figura 5



Corriente

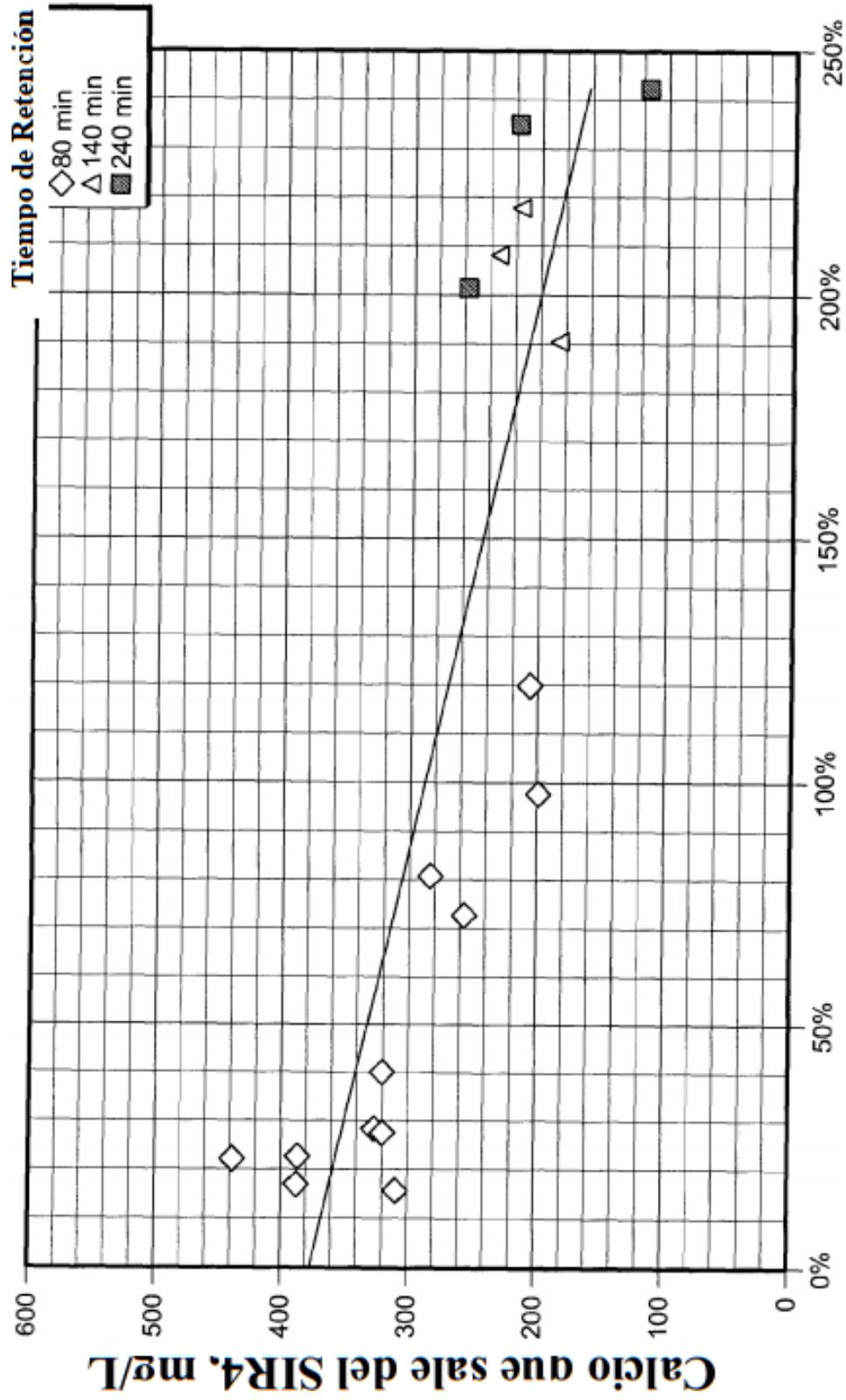
Figura 6



----- En la hora de funcionamiento 30, el punto de ajuste de pH en SIR2 se incrementó de 10,0 a 10,5

Horas de Funcionamiento

Figura 7



Exceso molar de Carbonato de Sodio a Impurezas (Ca y Mg) en SIR2, %

Figura 8

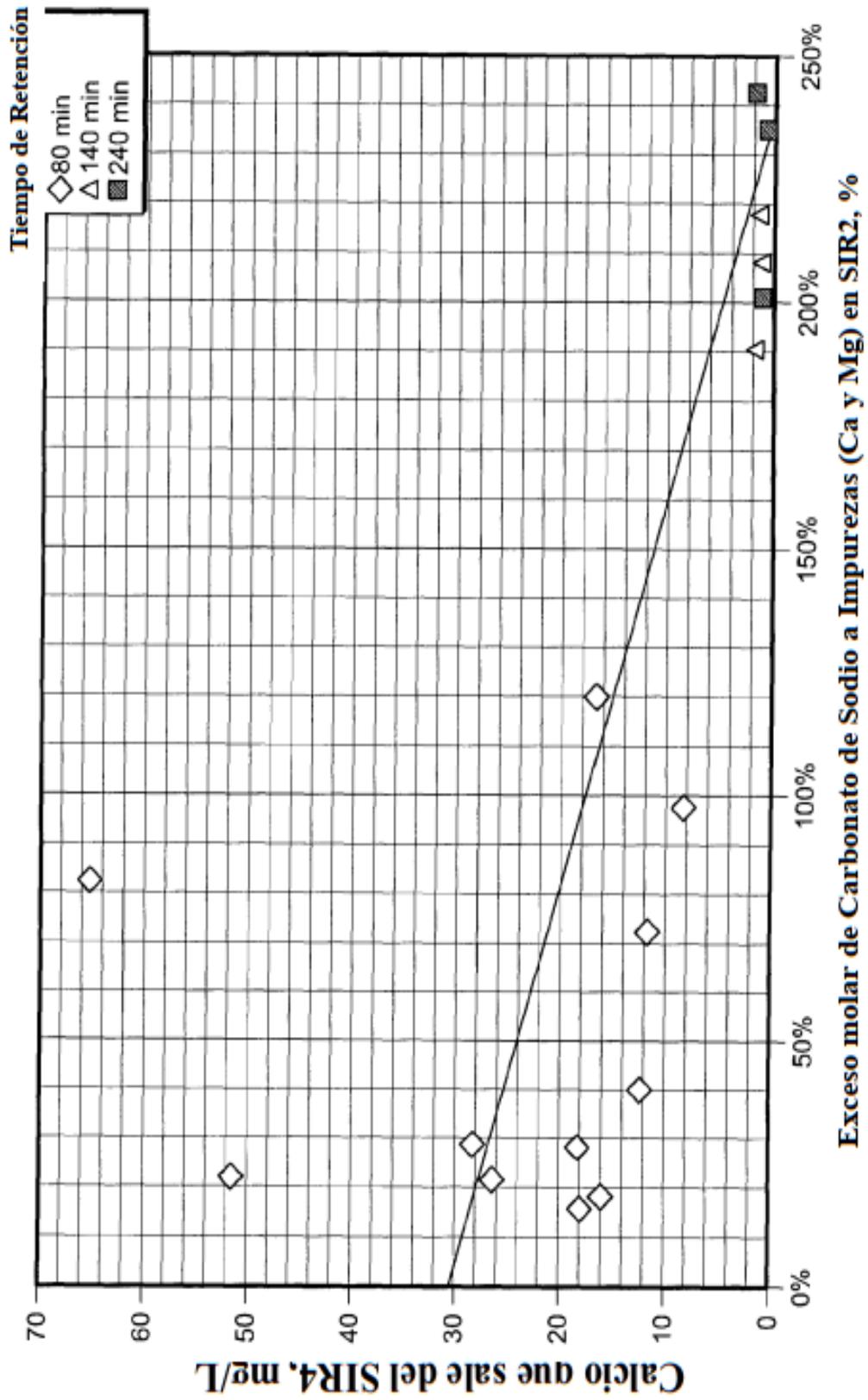


Figura 9

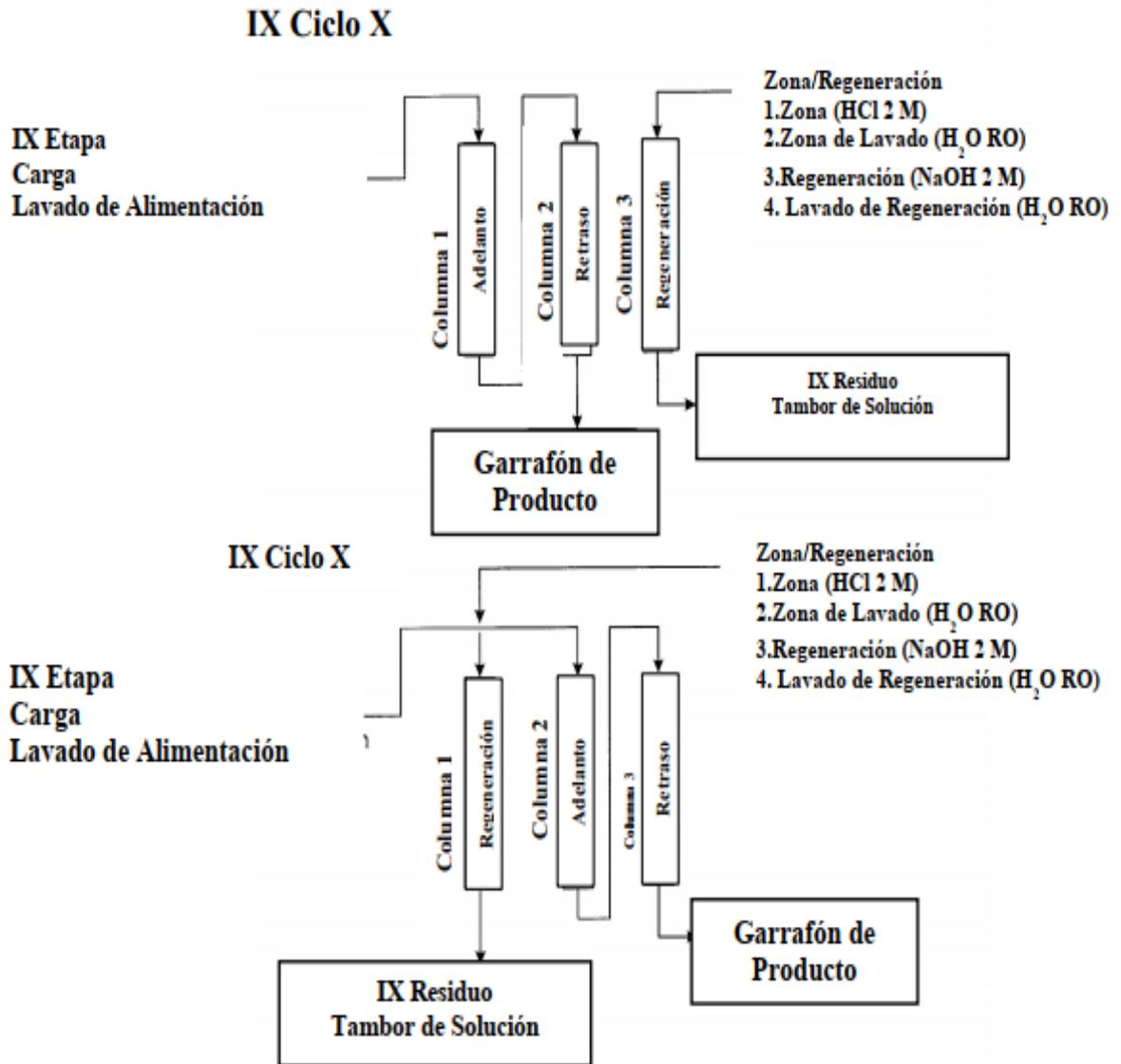


Figura 10

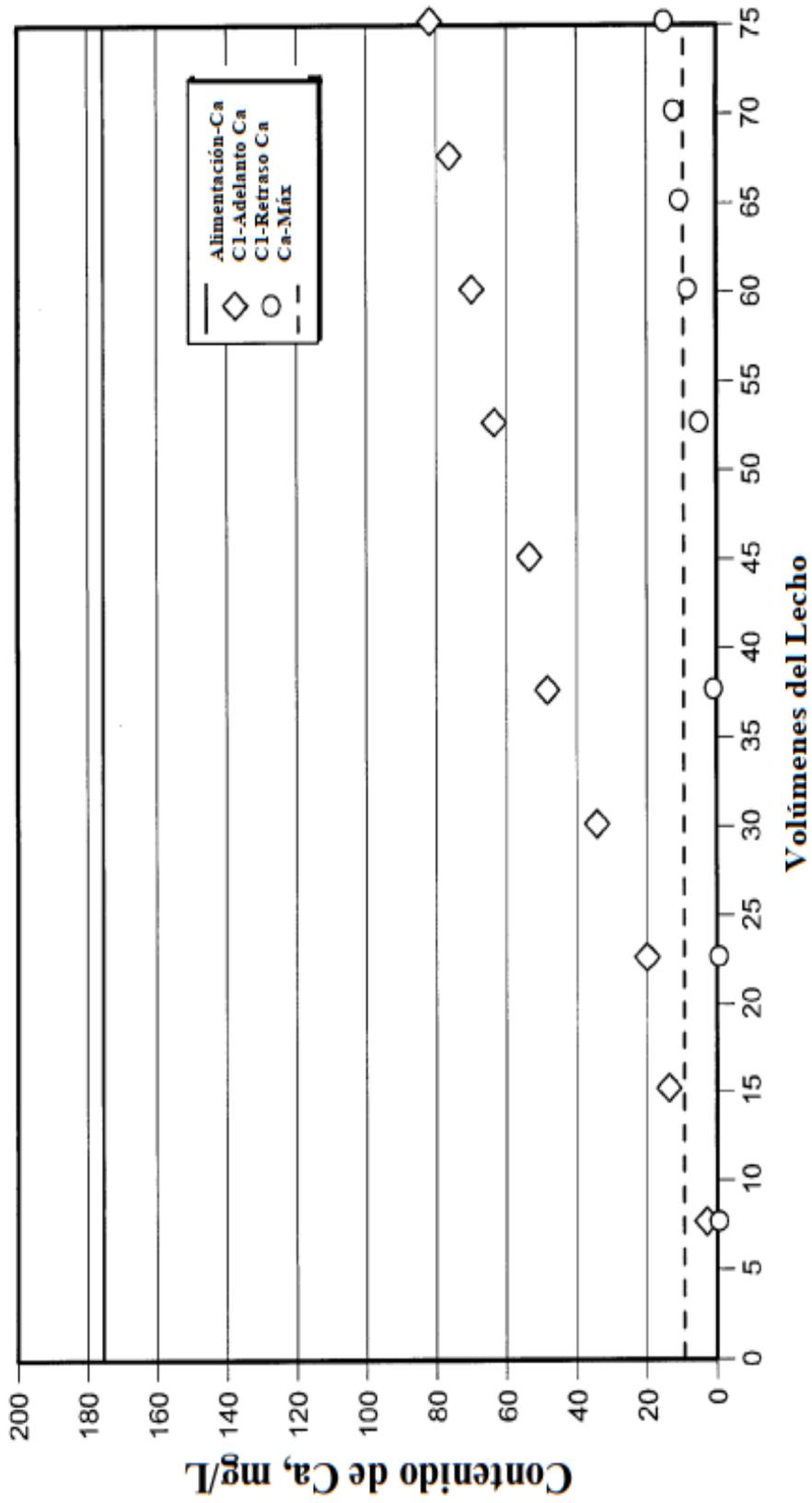


Figura 11

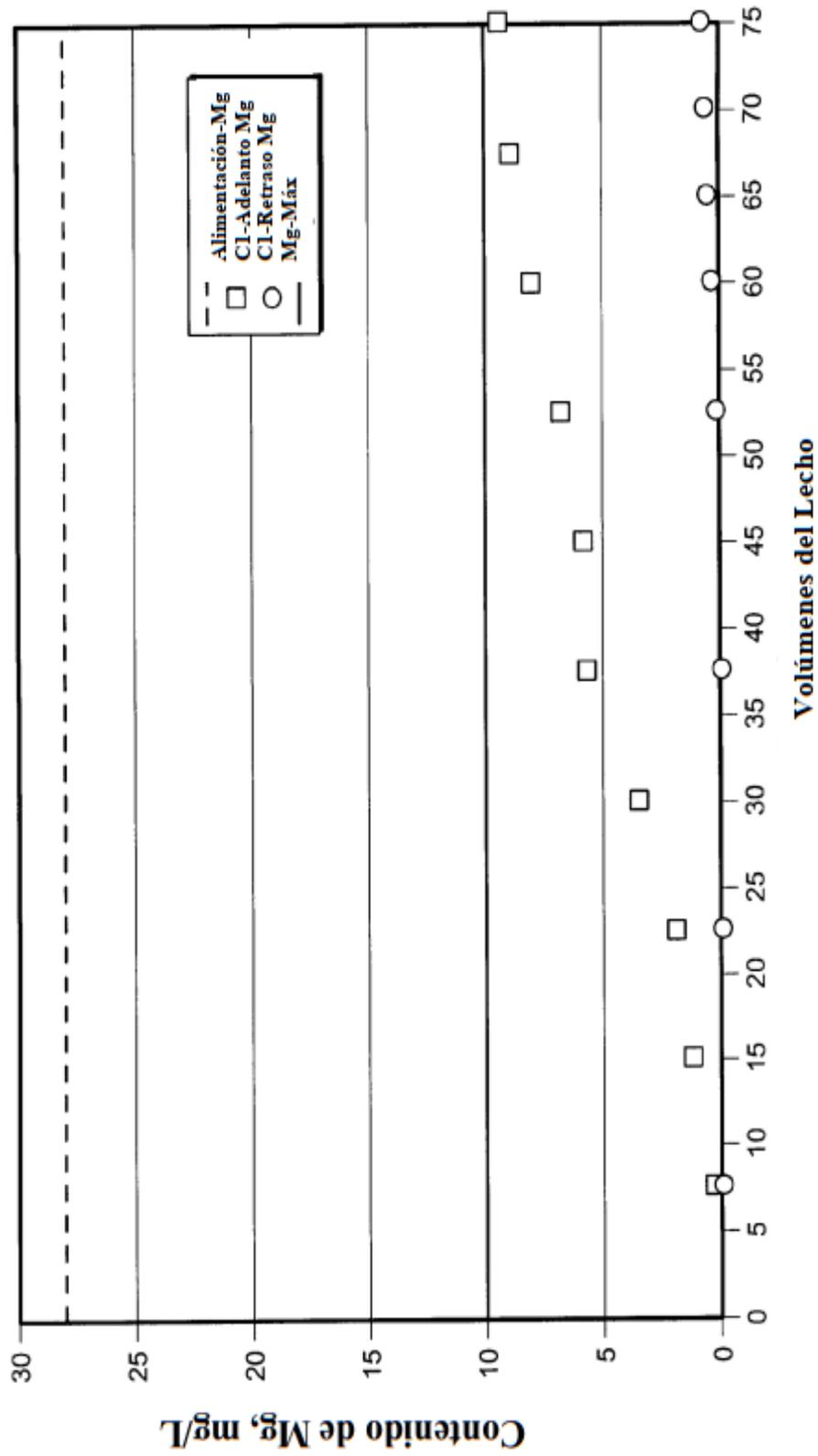


Figura 12

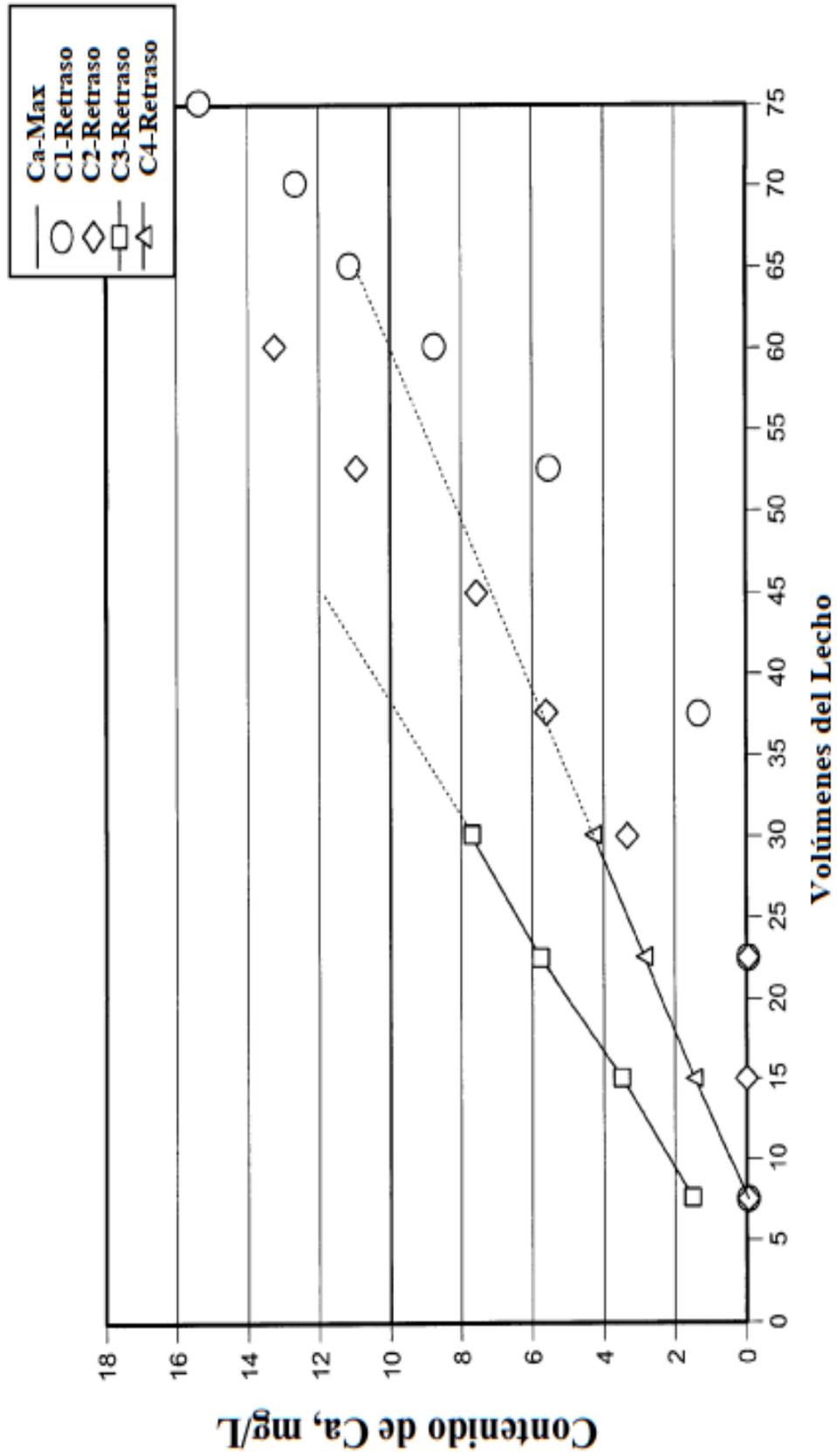


Figura 13

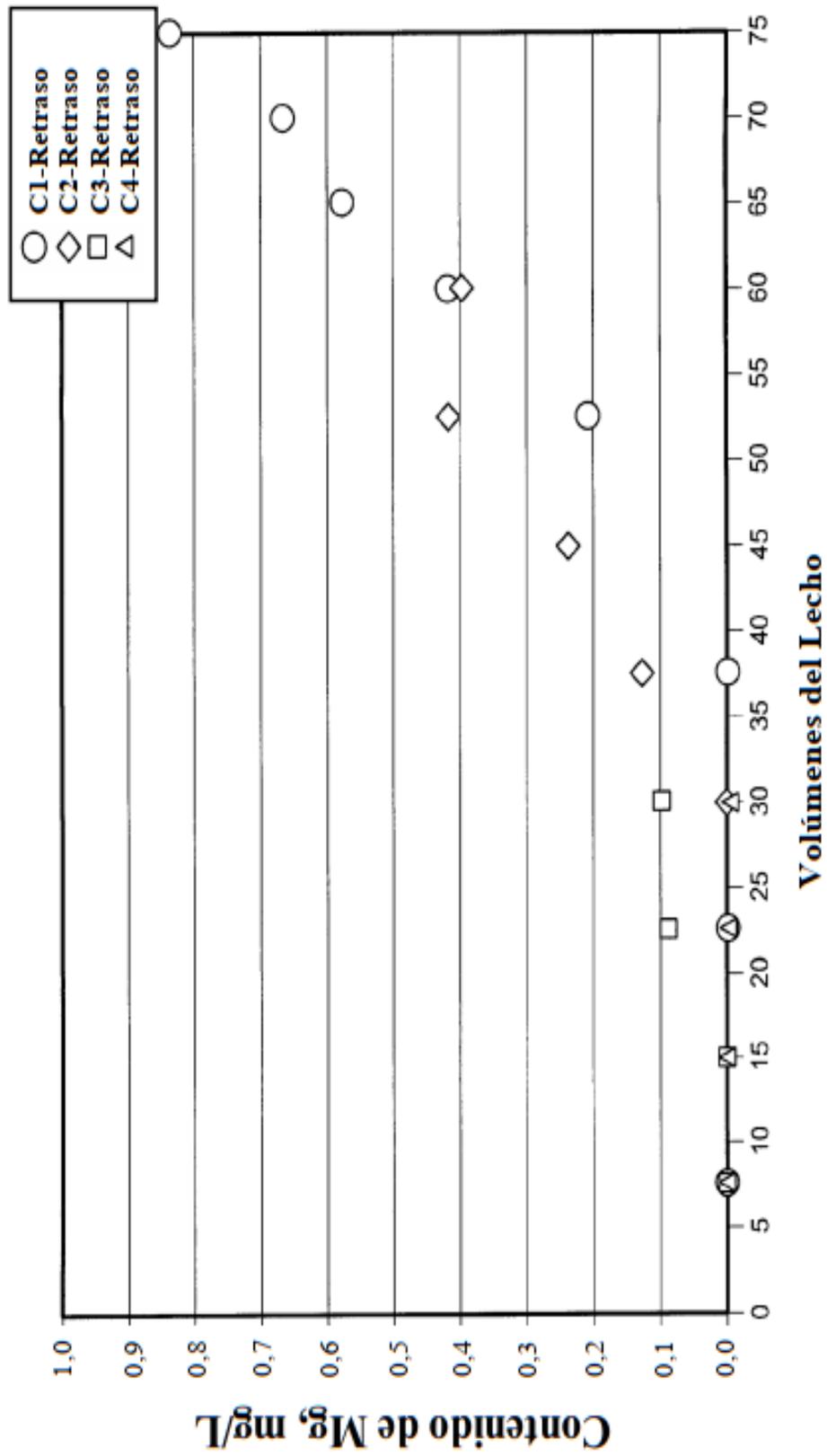


Figura 14

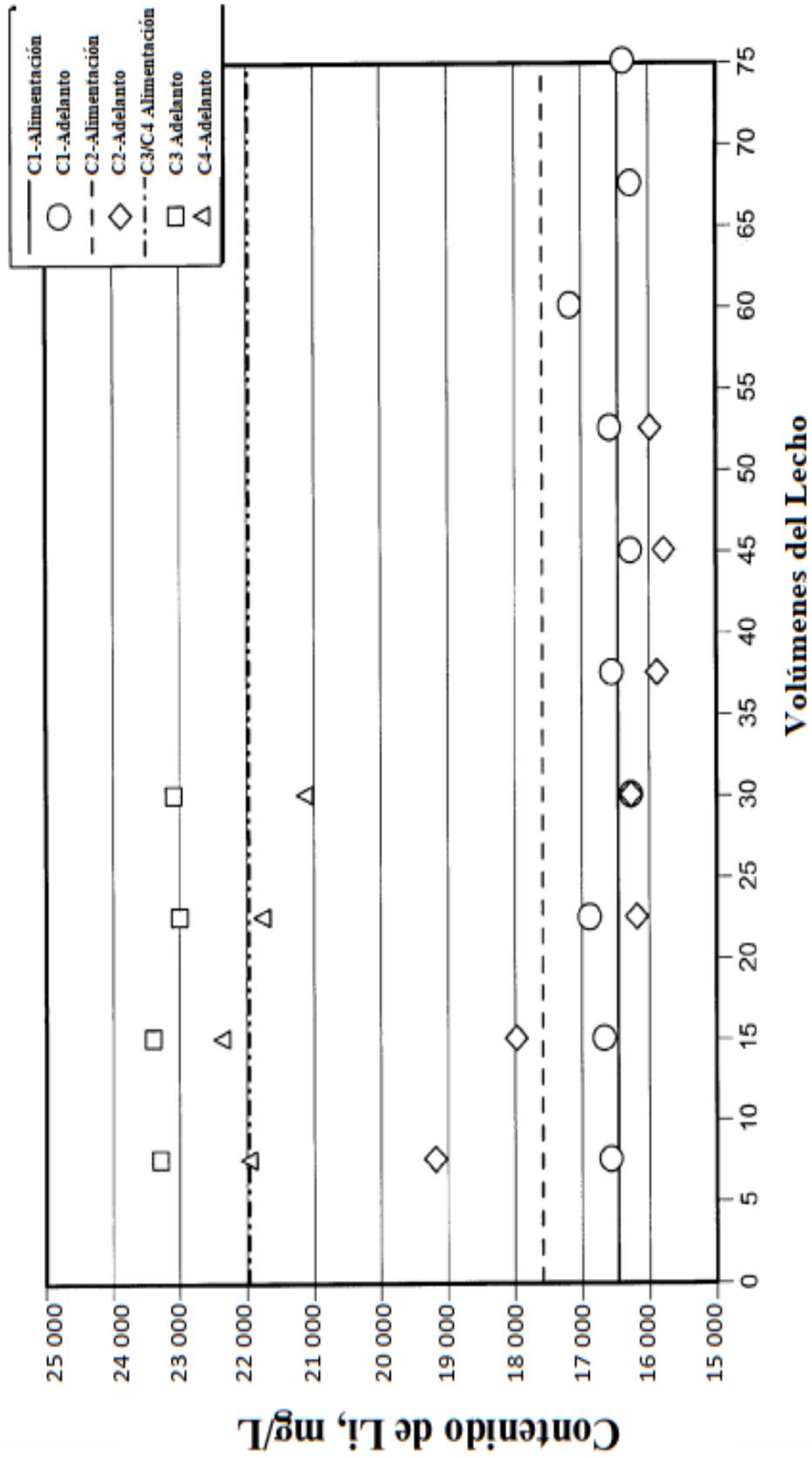


Figura 15

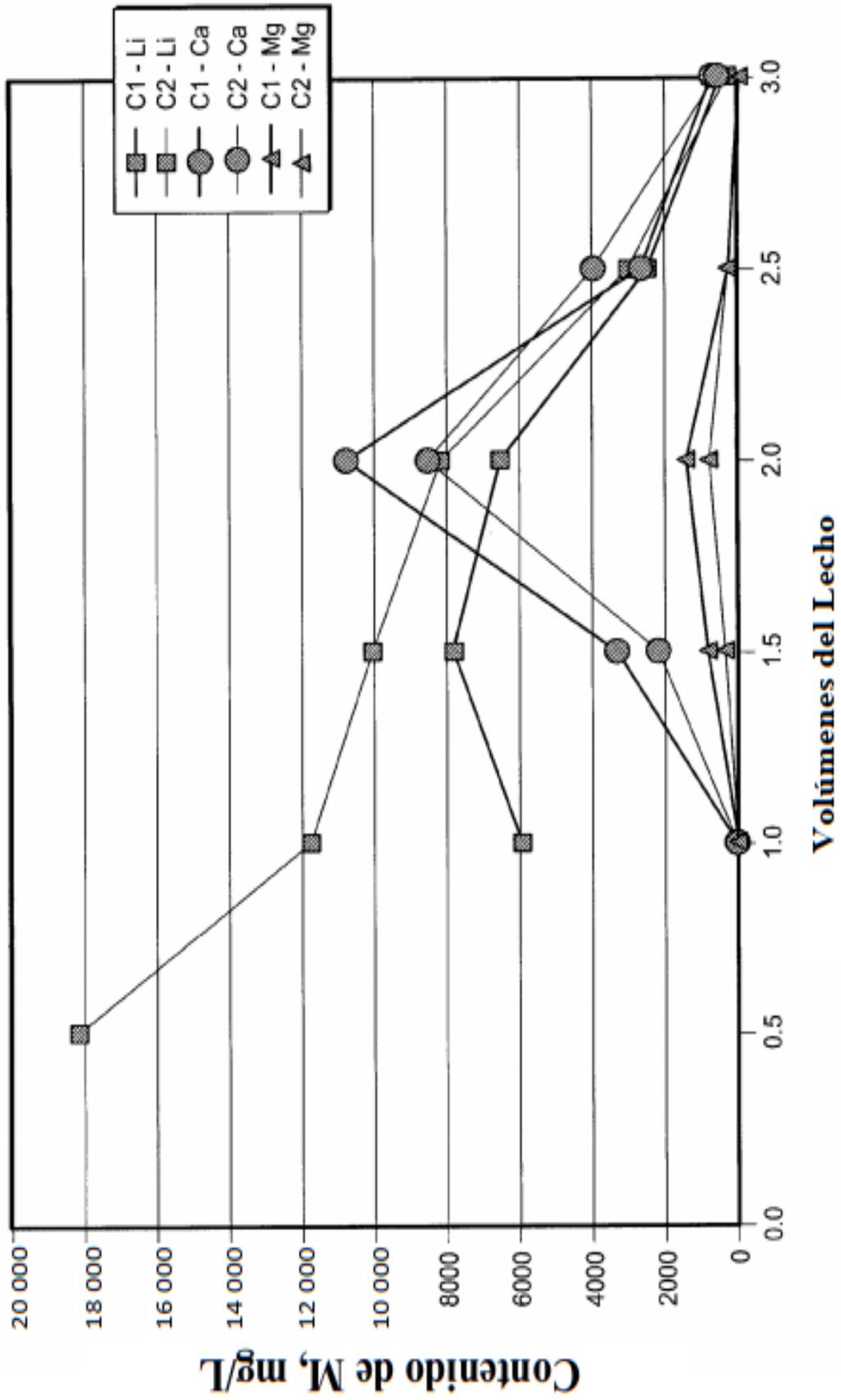


Figura 16

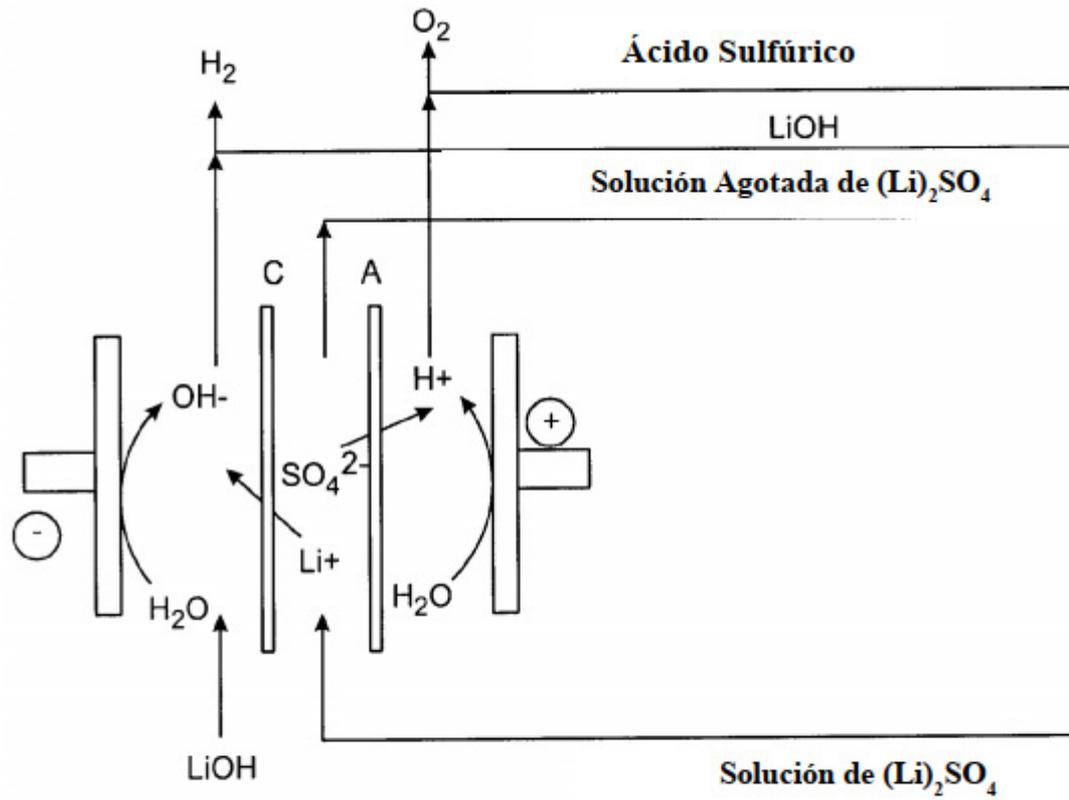
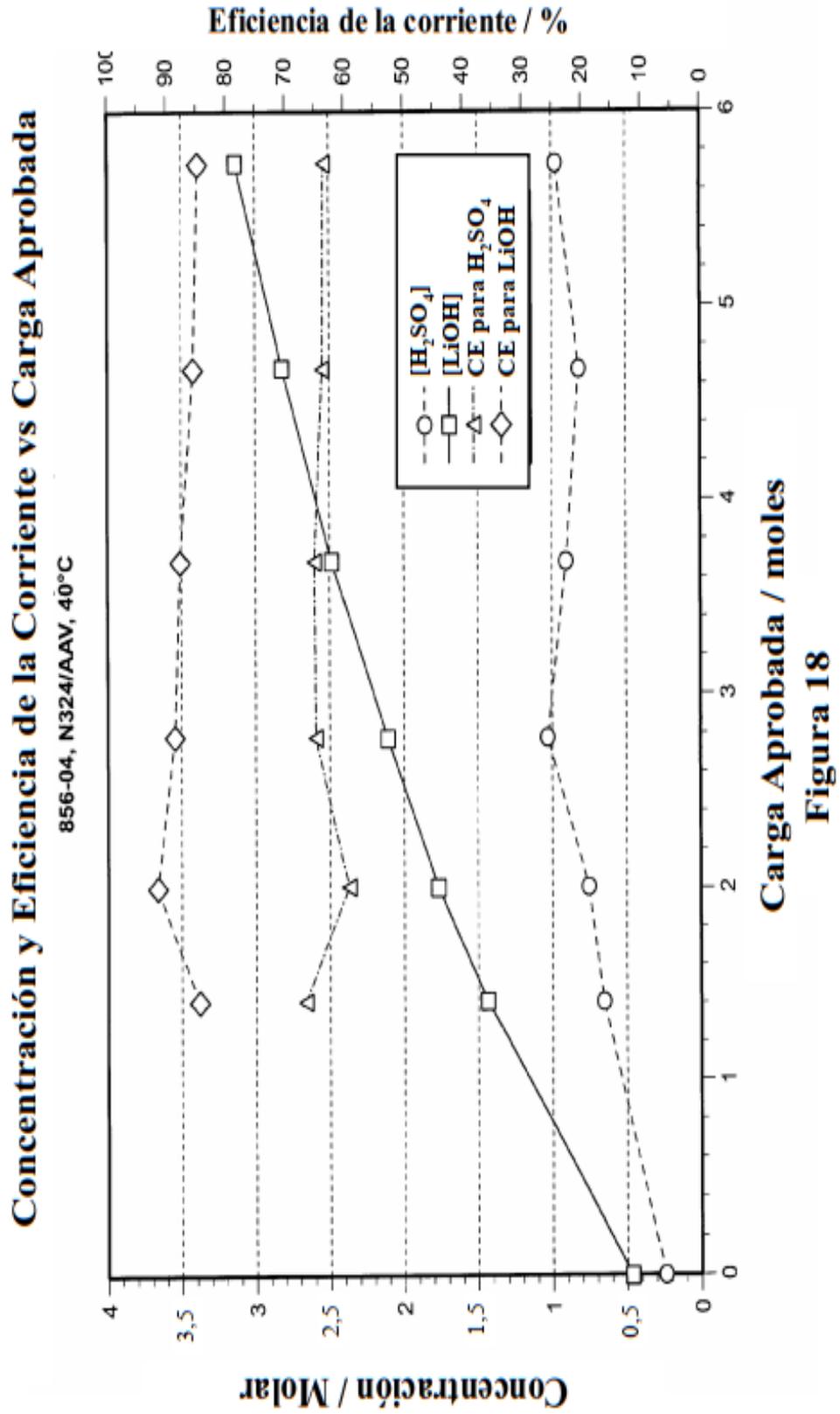


Figura 17



Carga Aprobada / moles
Figura 18

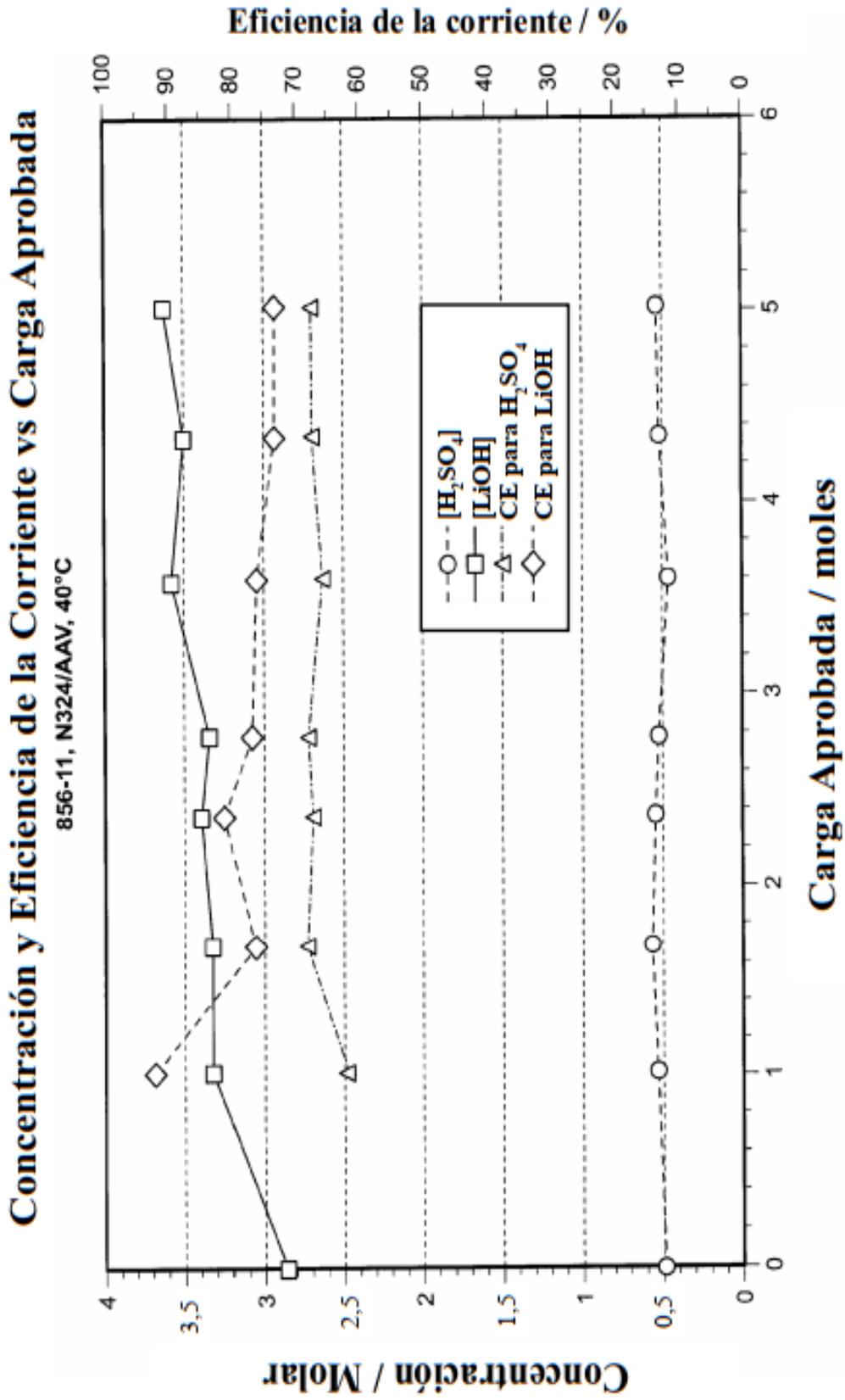
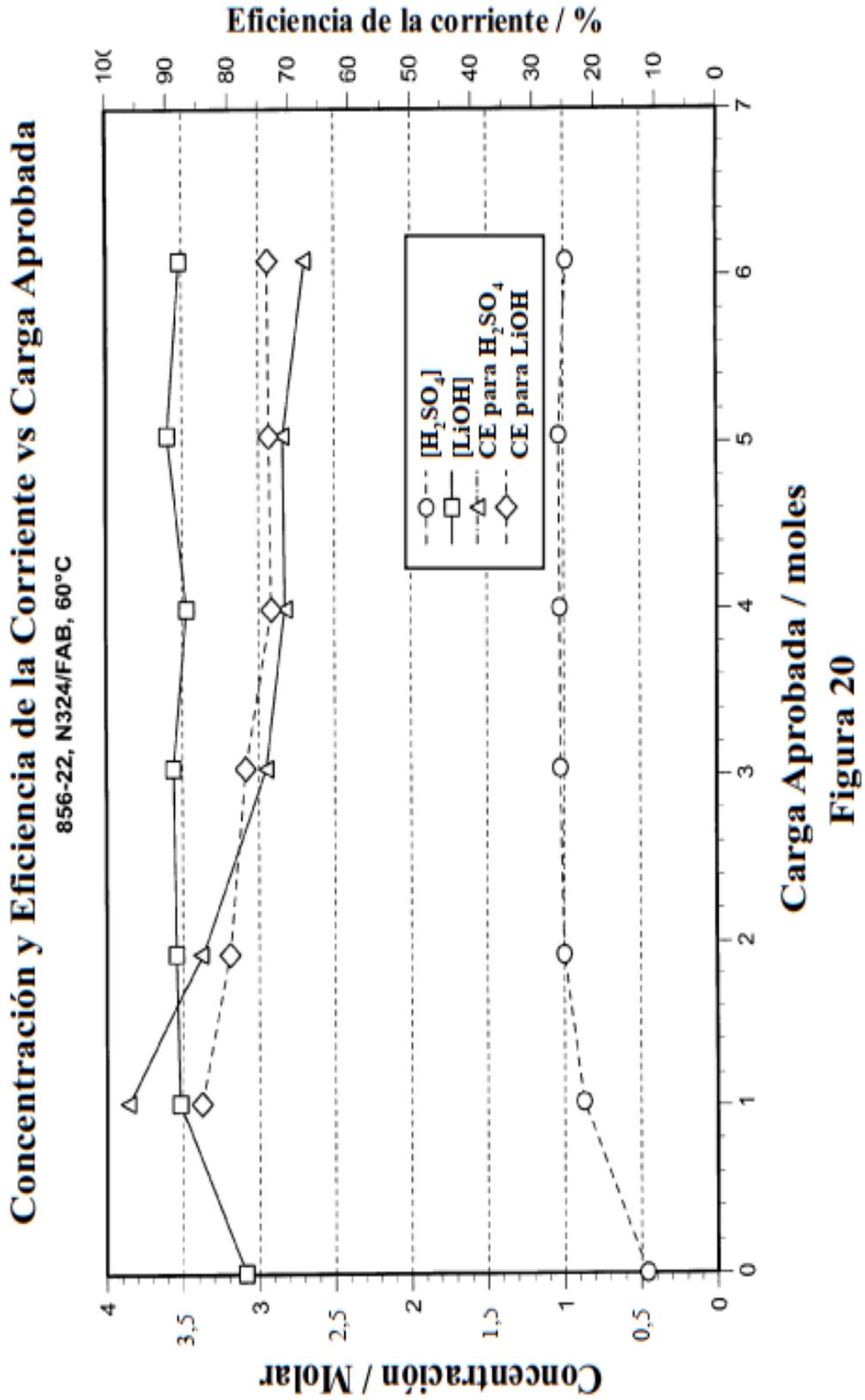
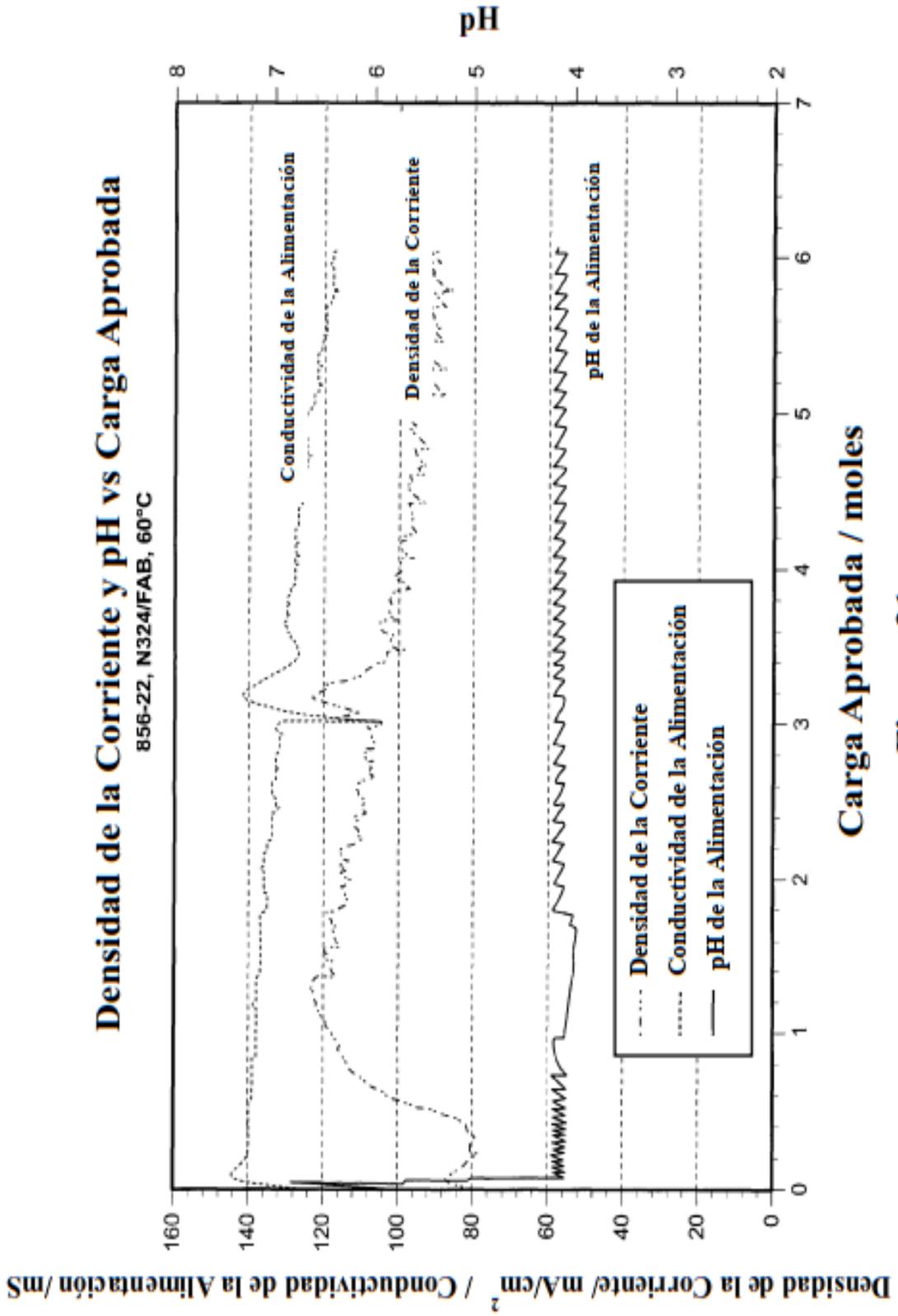


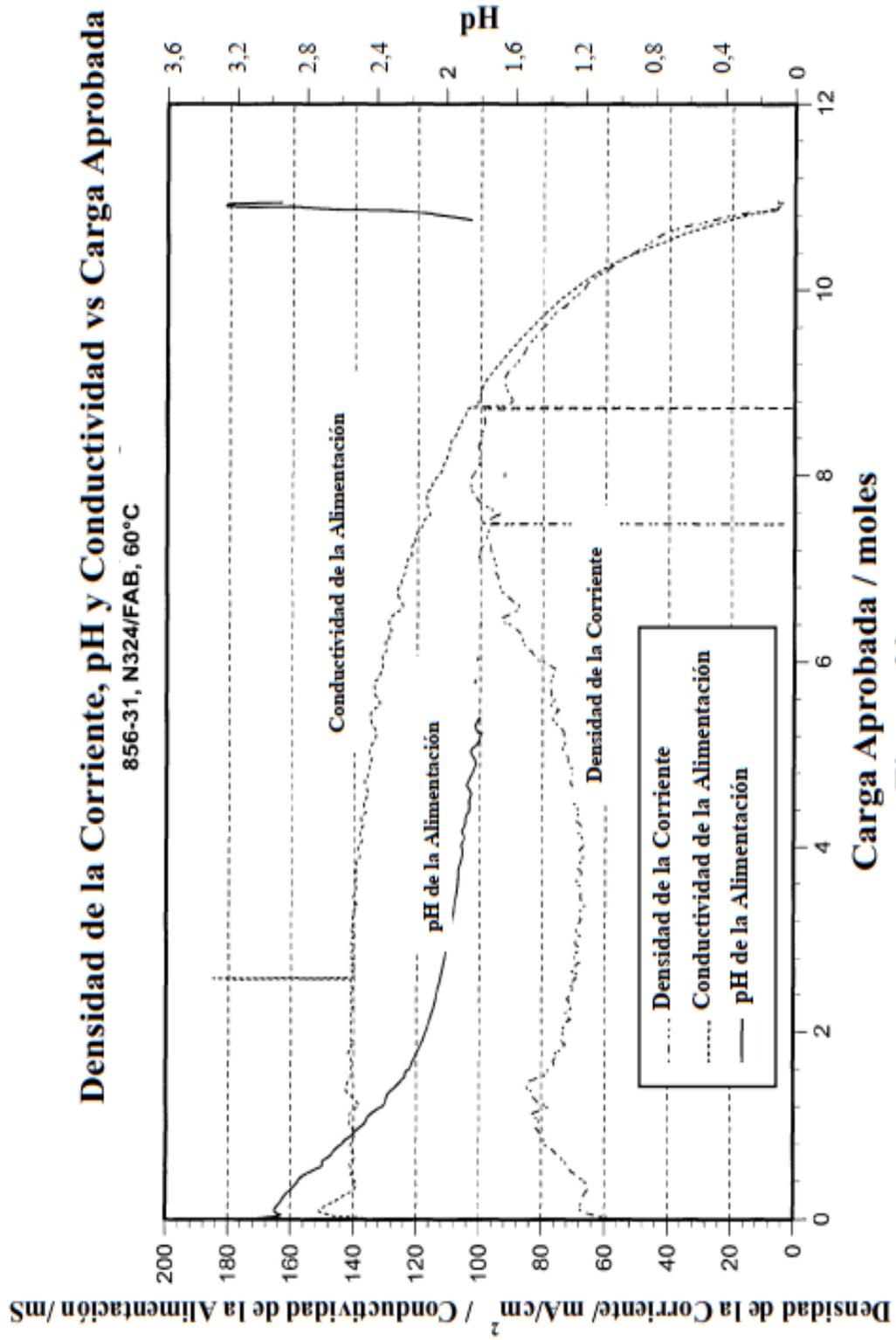
Figura 19





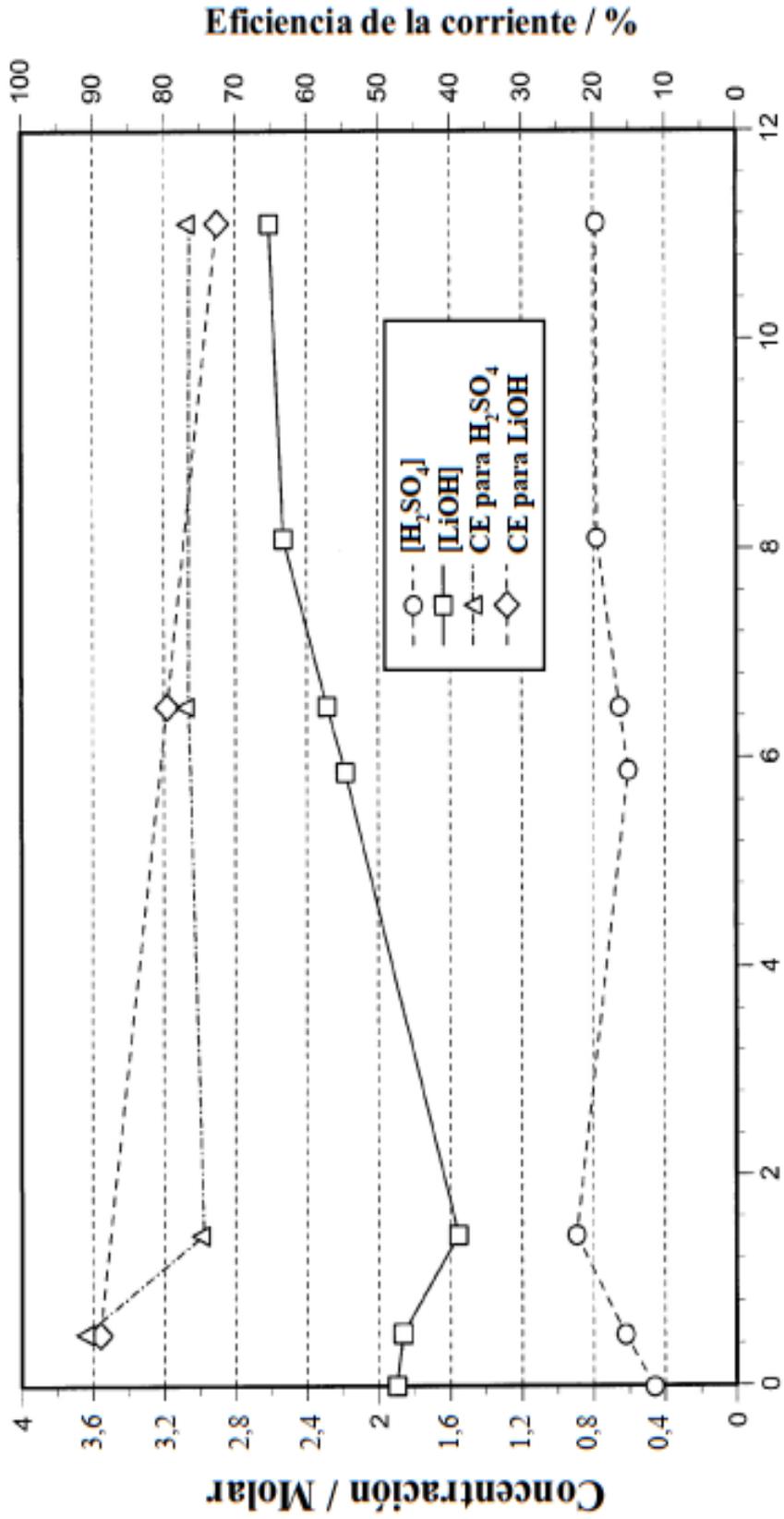
Carga Aprobada / moles

Figura 21



Concentración y Eficiencia de la Corriente vs Carga Aprobada

856-31, N324/FAB, 60°C



Carga Aprobada / moles

Figura 23

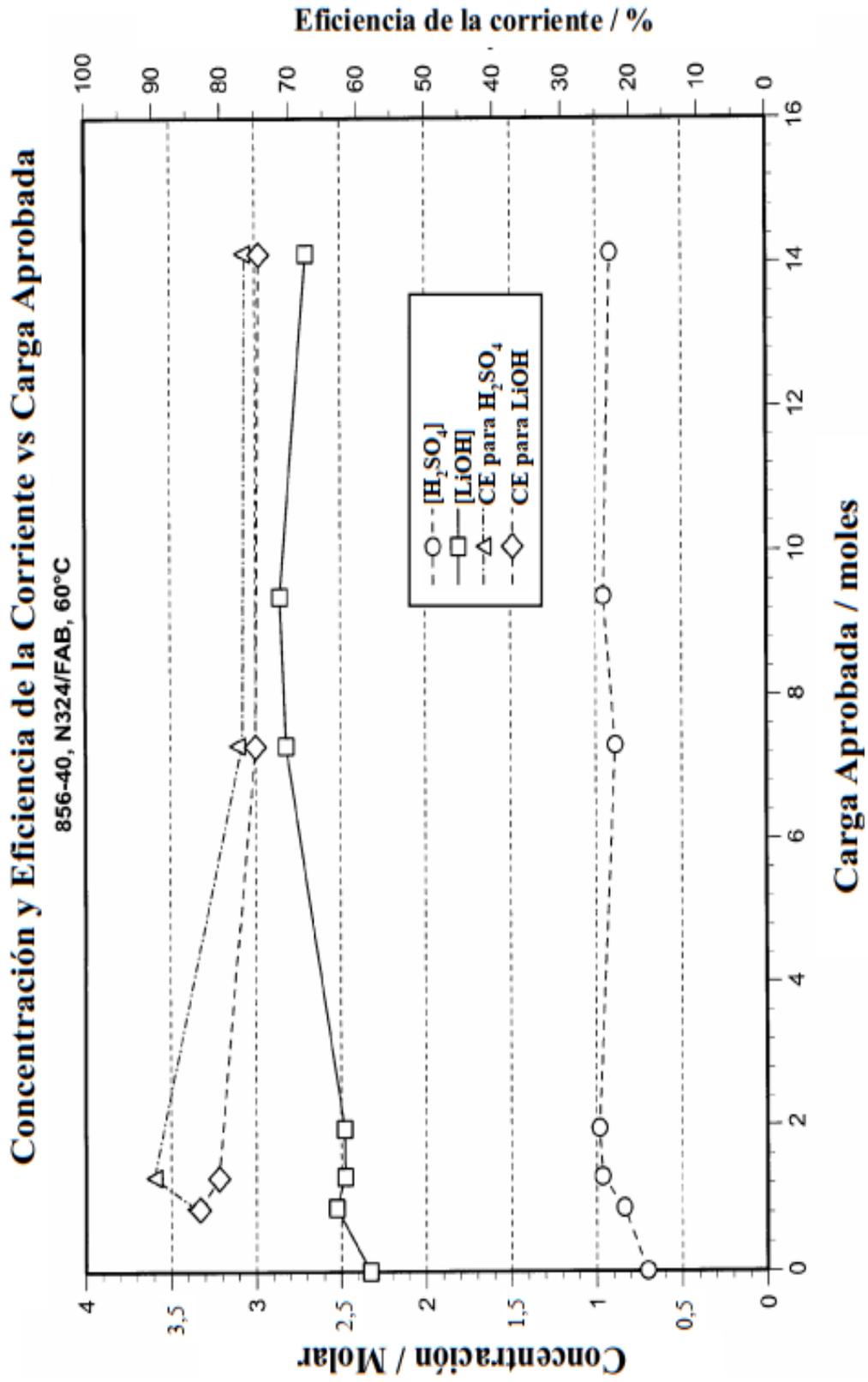


Figura 24

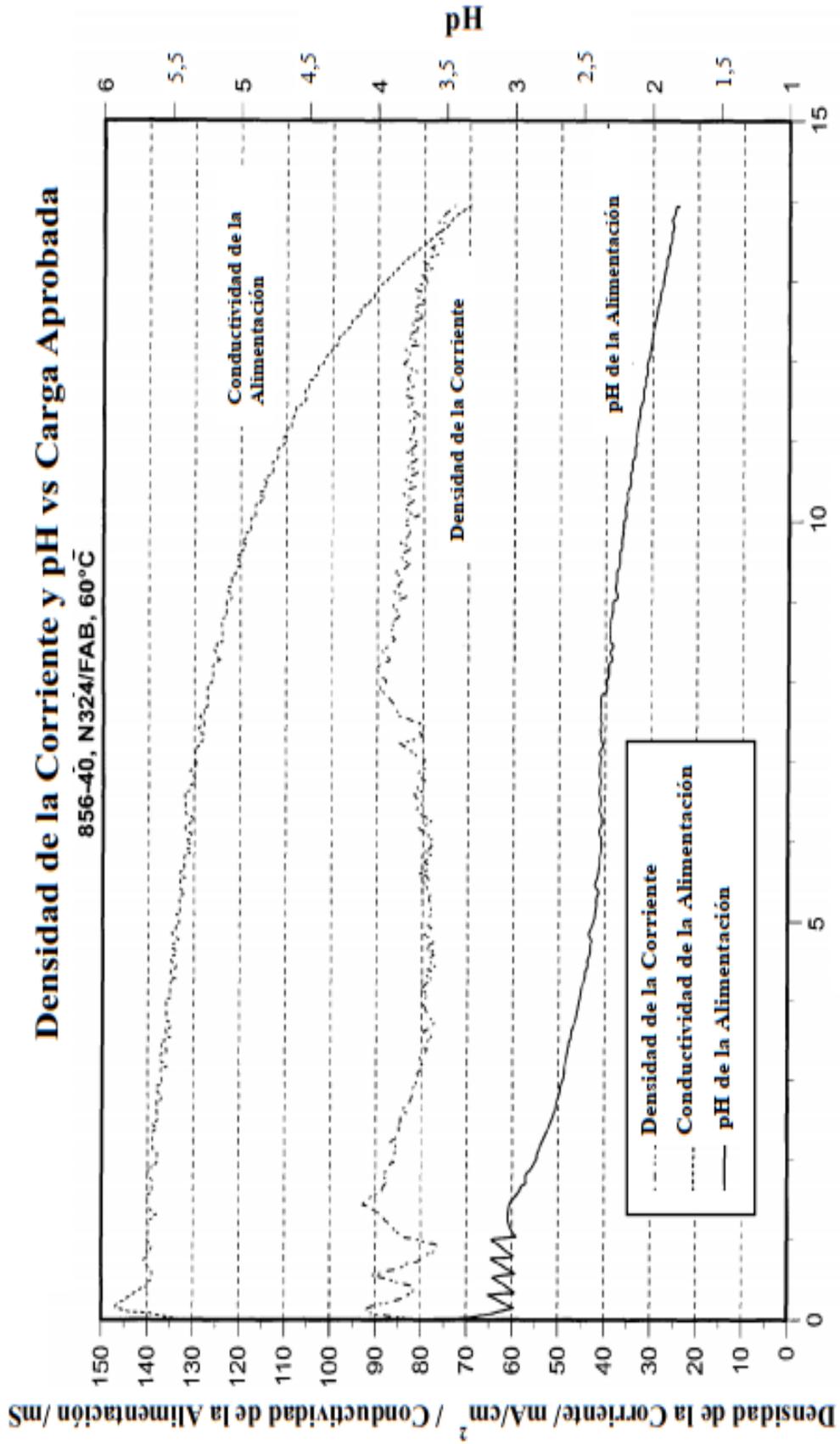


Figura 25

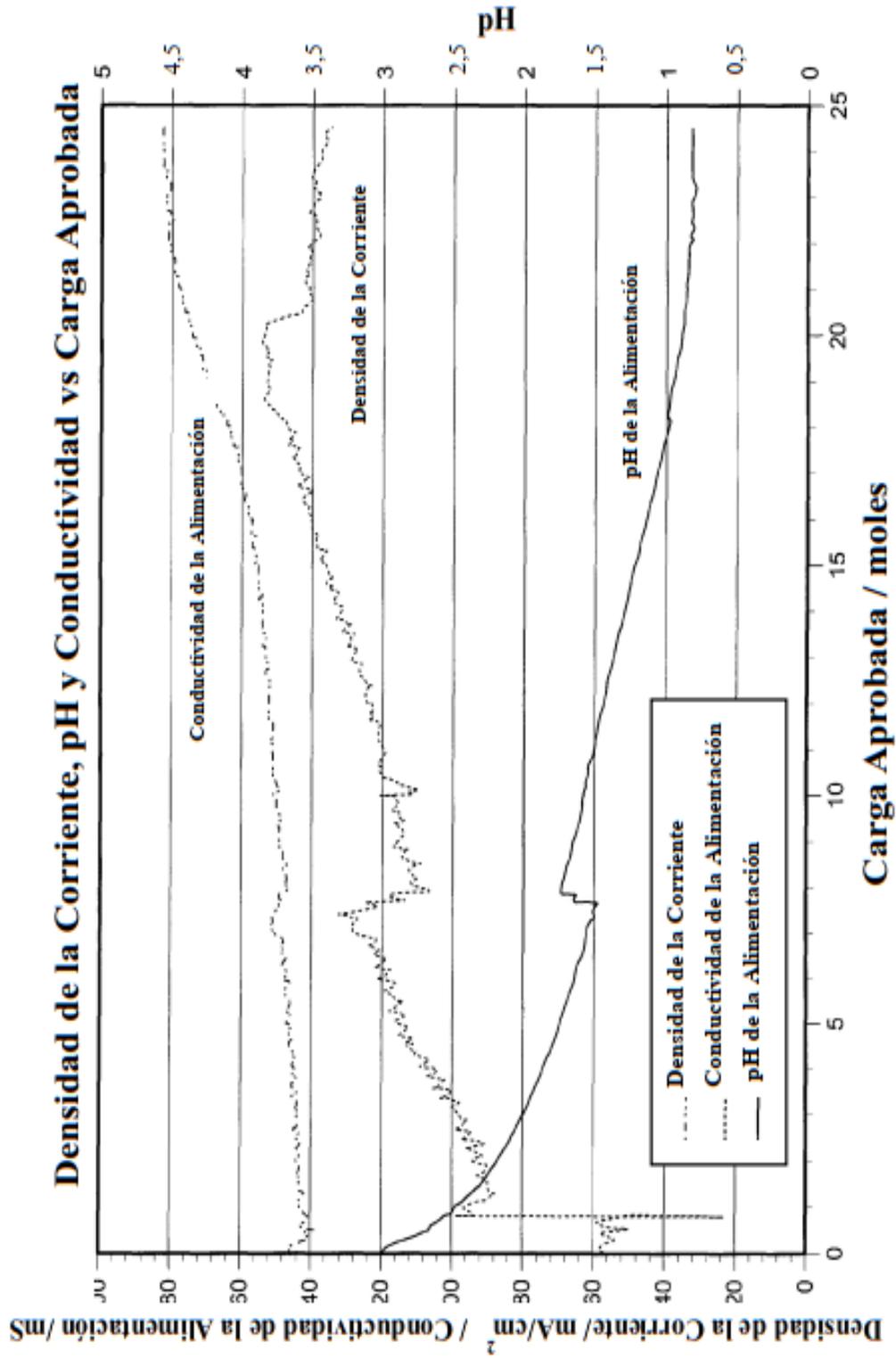


Figura 26

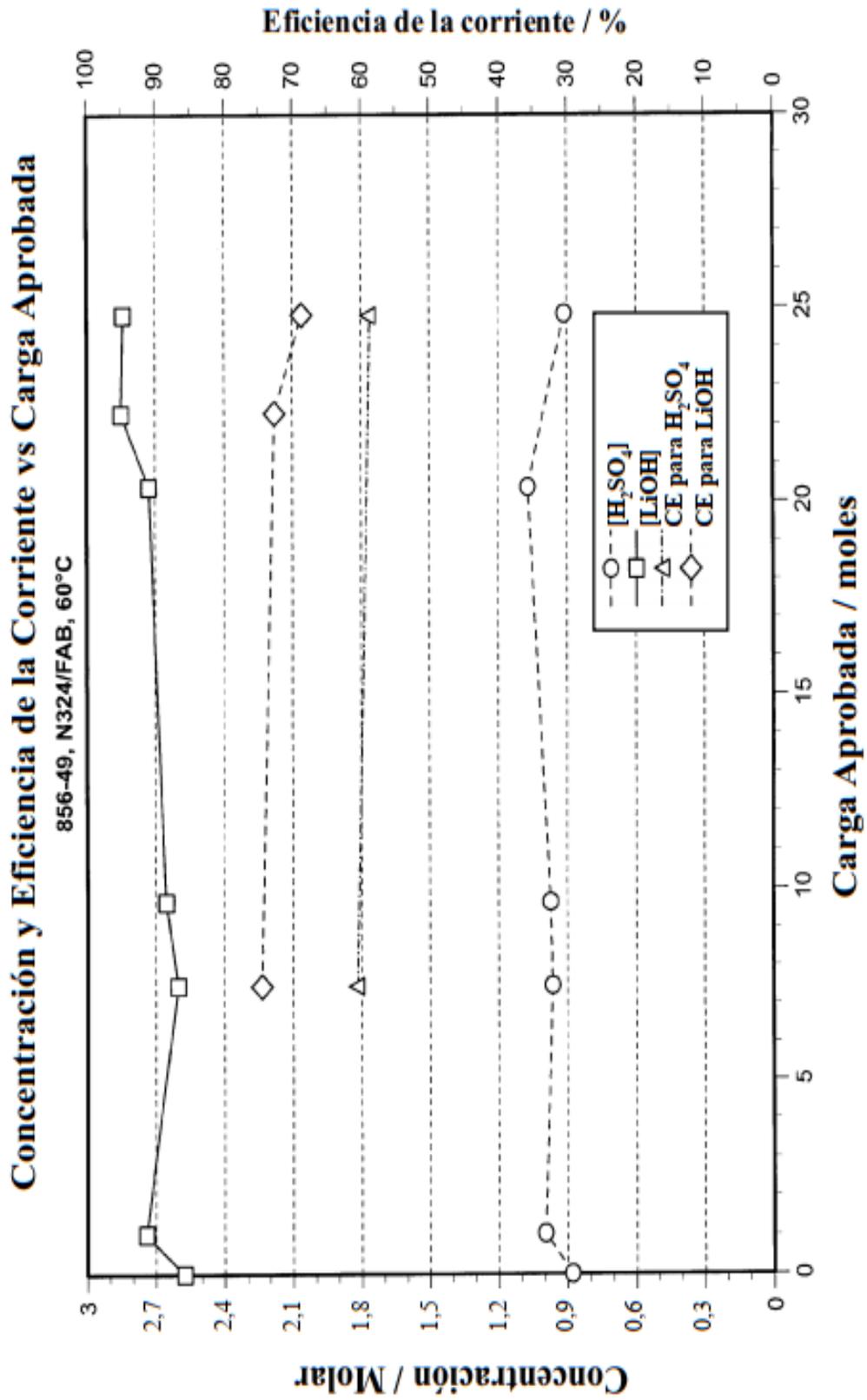


Figura 27

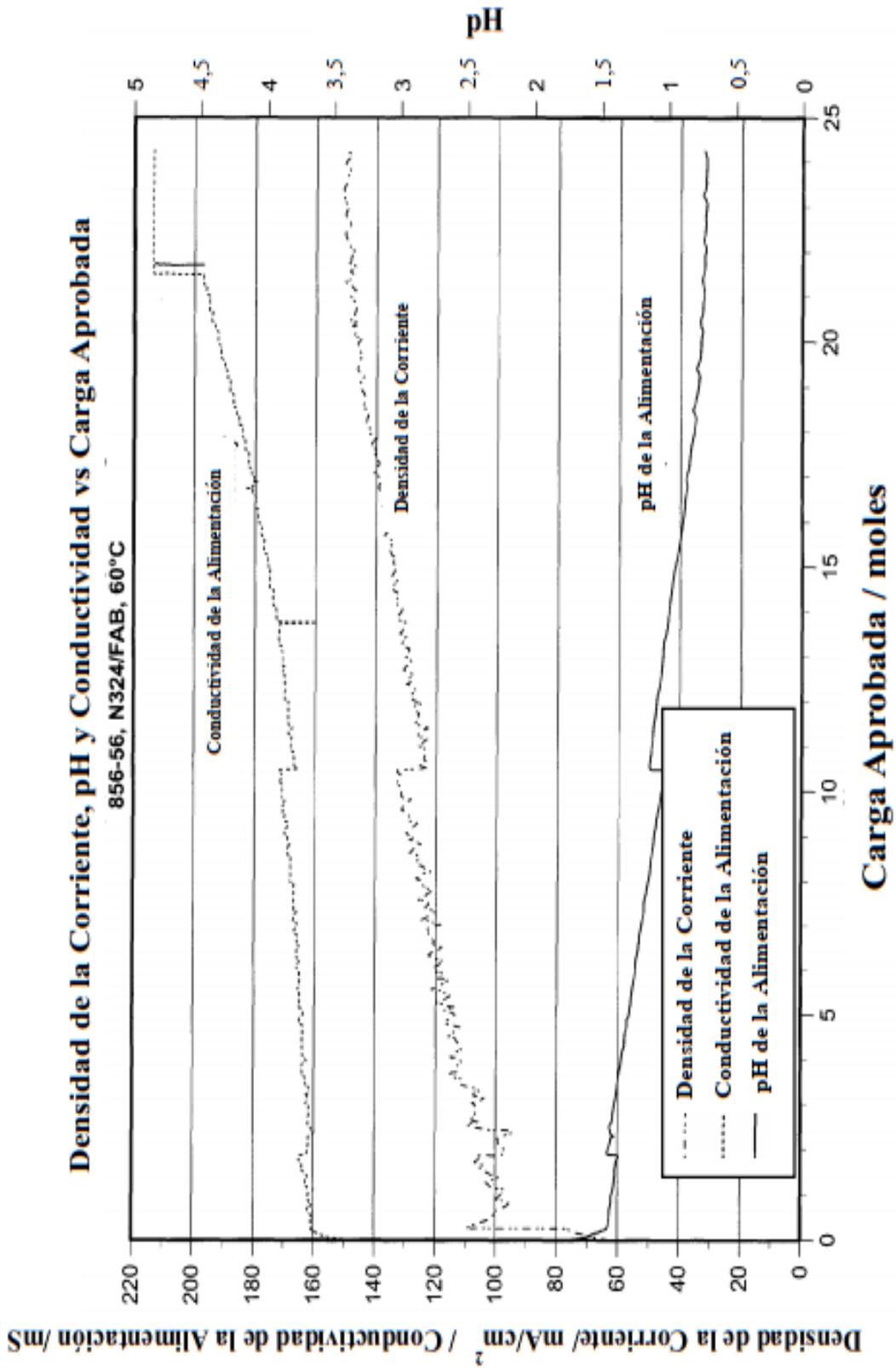
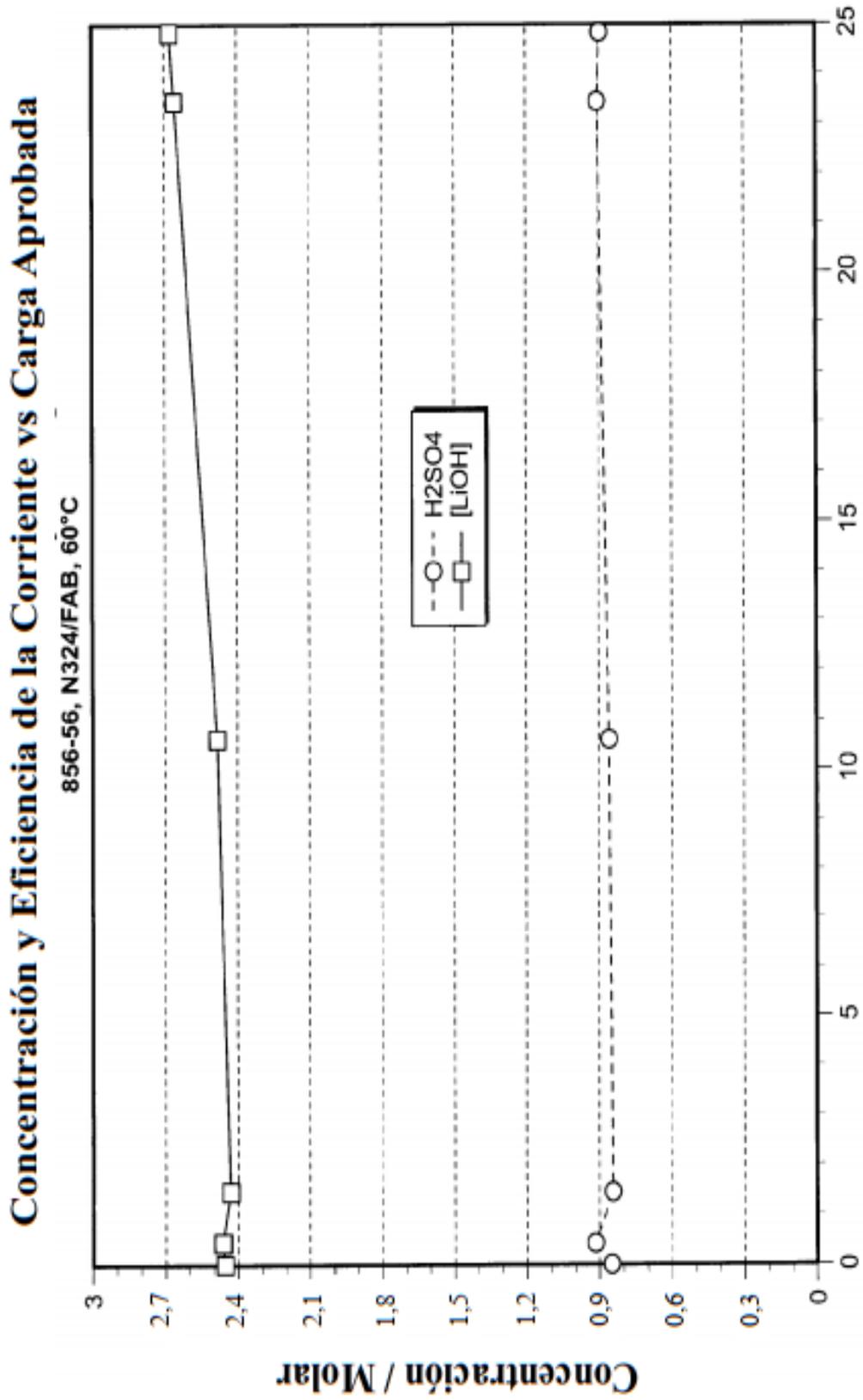


Figura 28



Carga Aprobada / moles

Figura 29

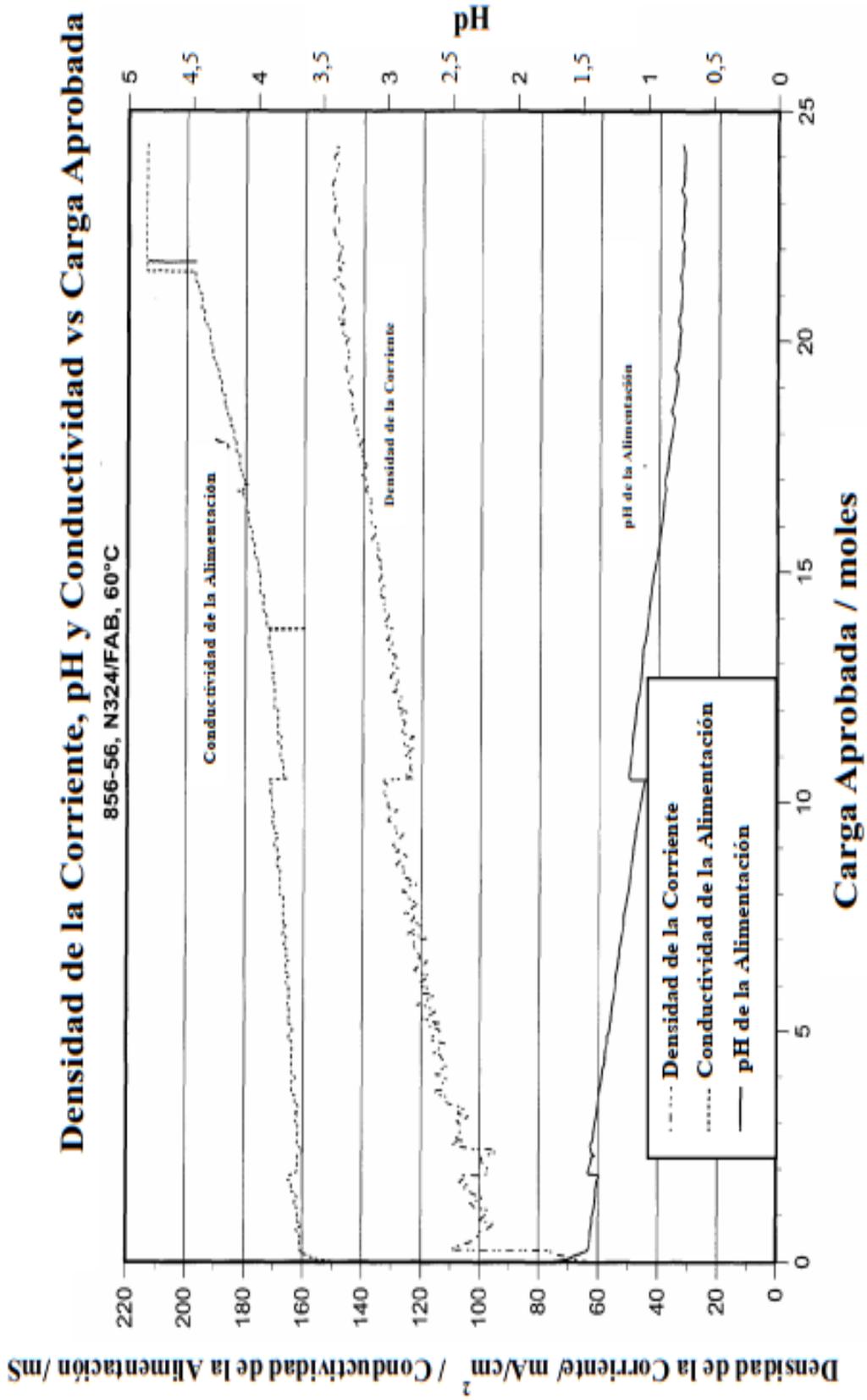


Figura 30

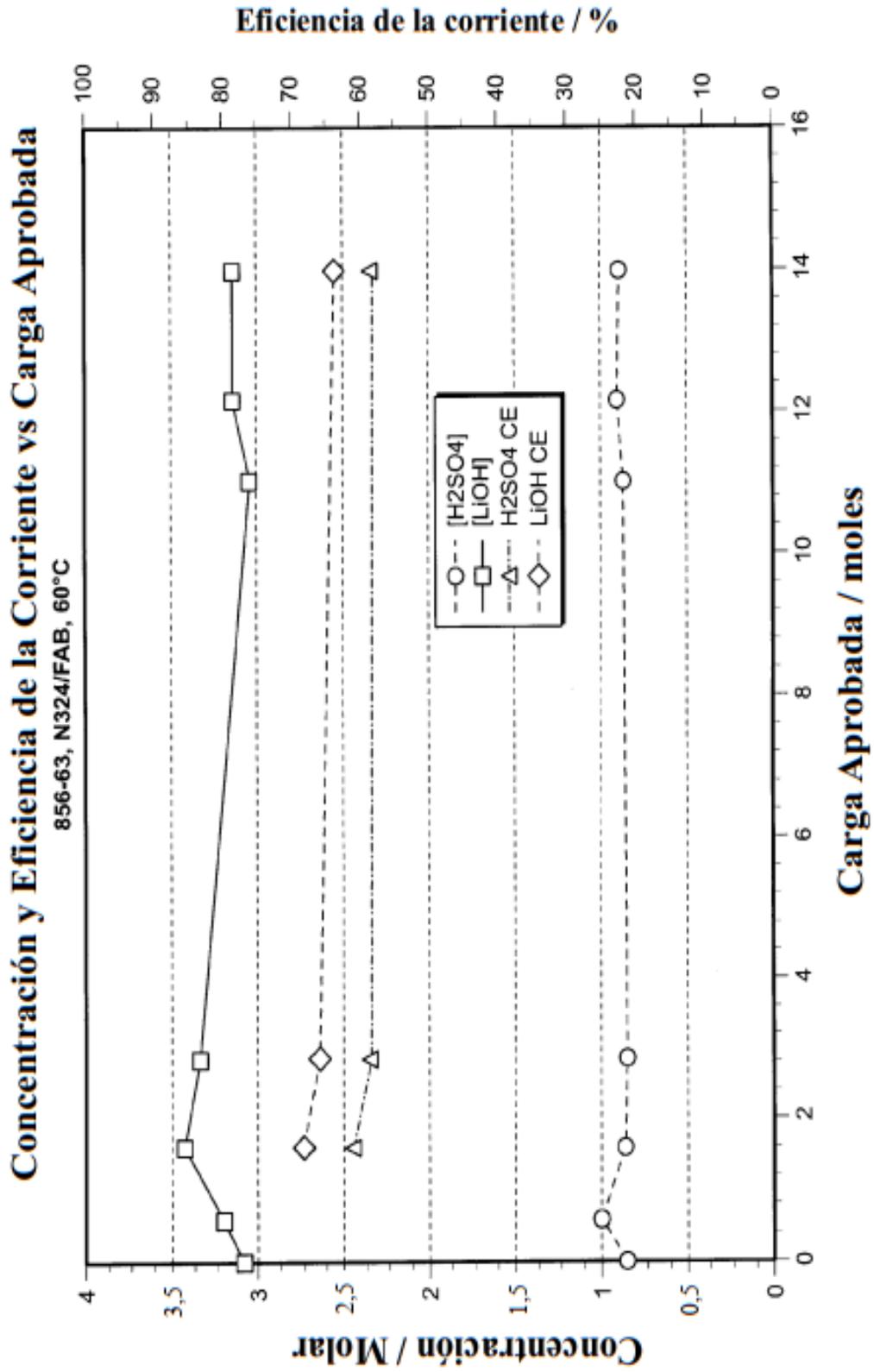


Figura 31

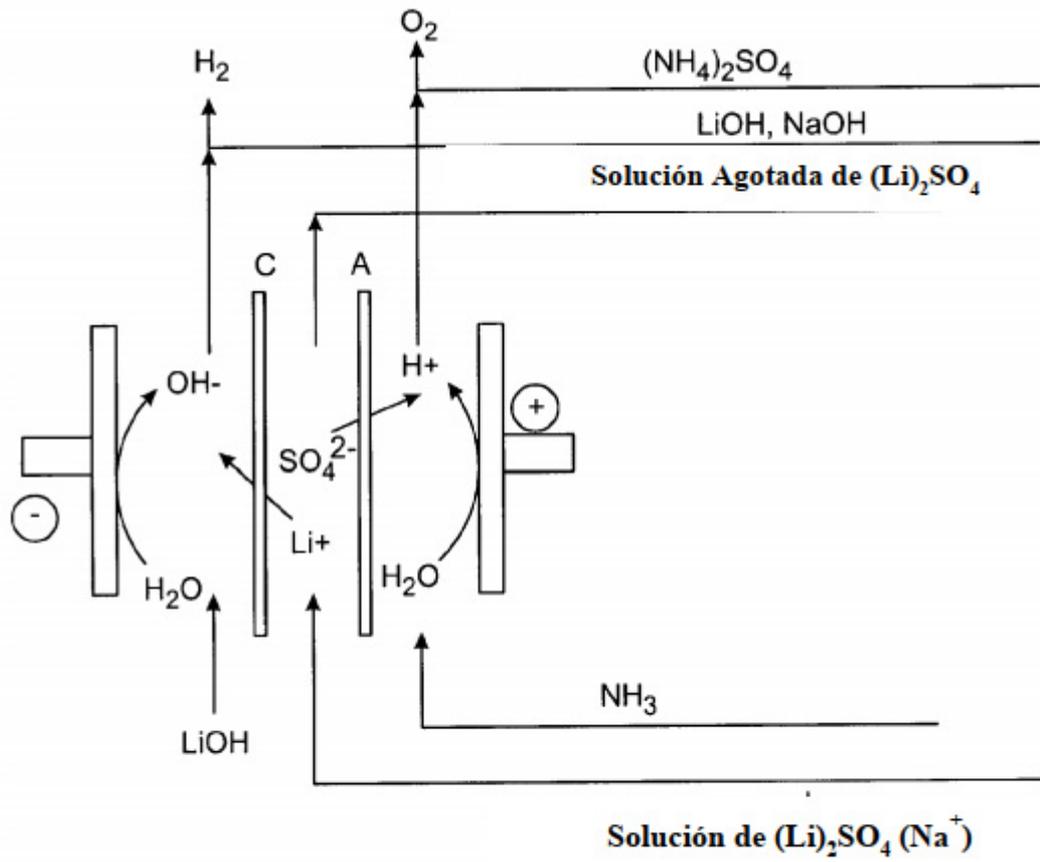


Figura 32

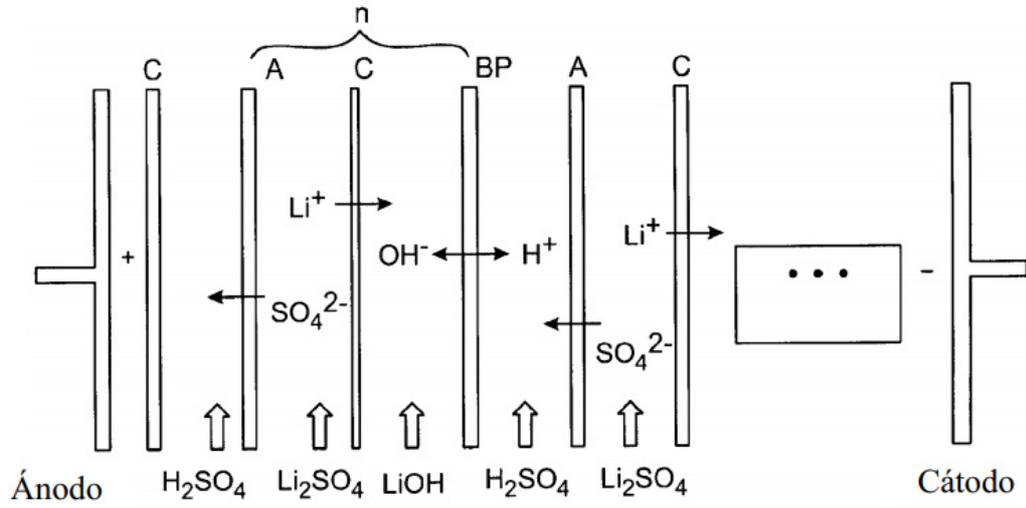


Figura 33

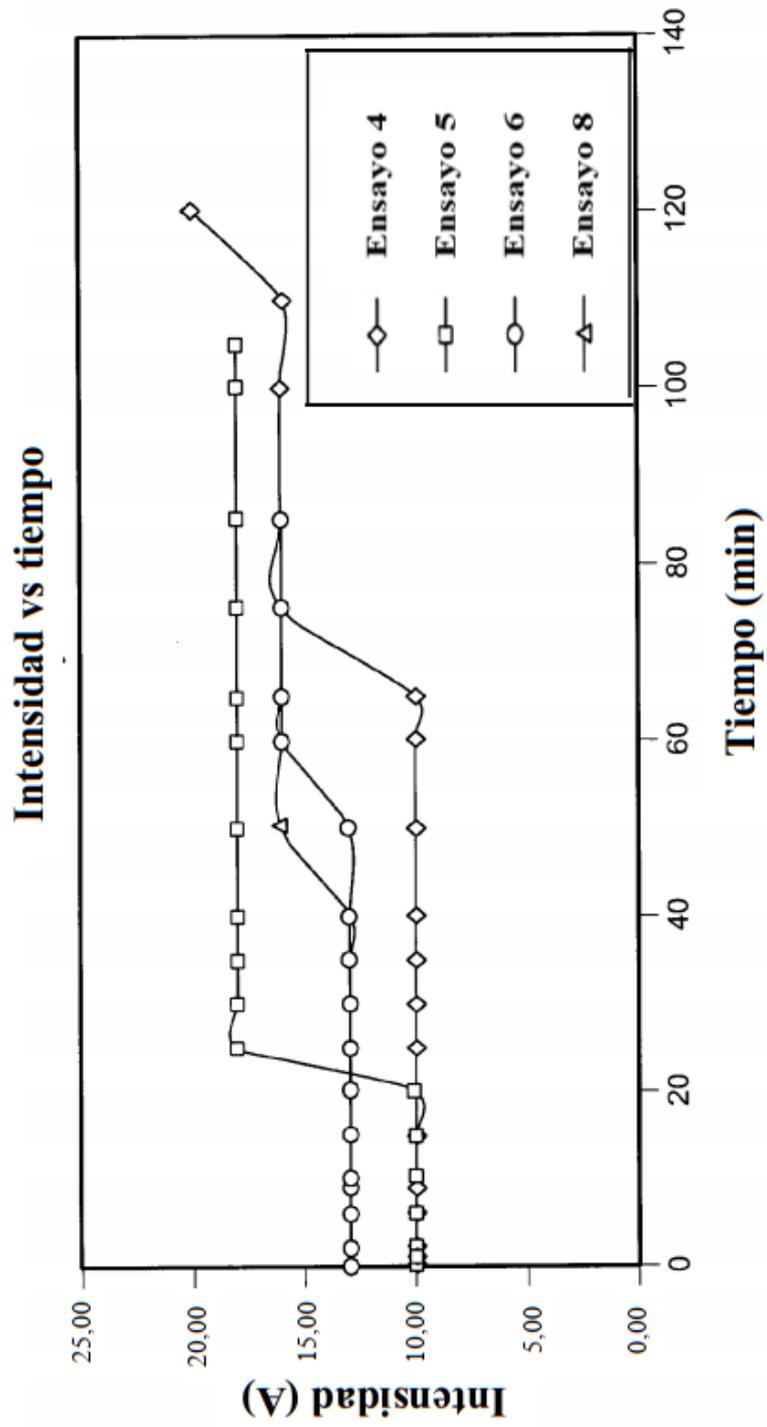


Figura 34

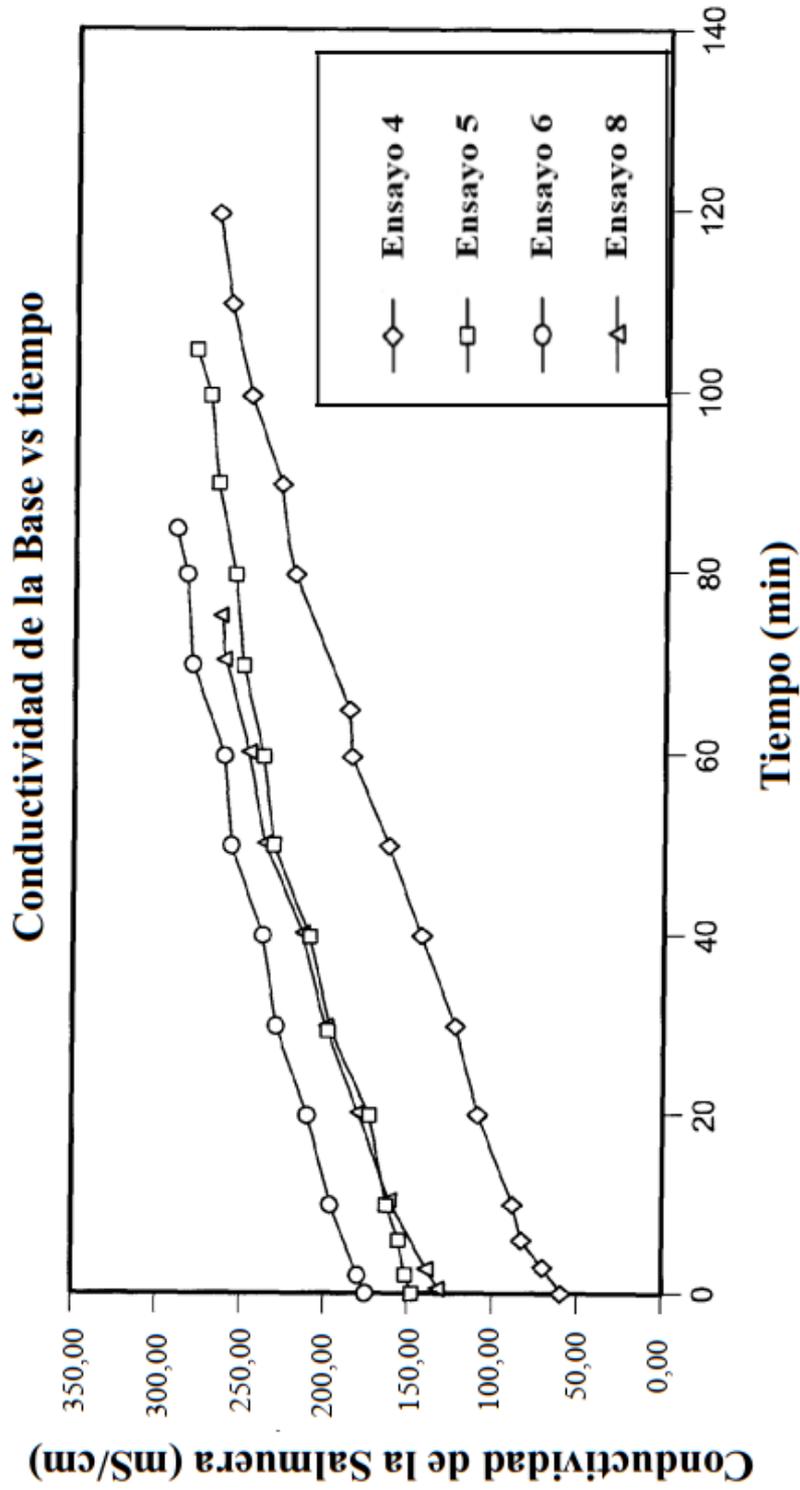


Figura 35

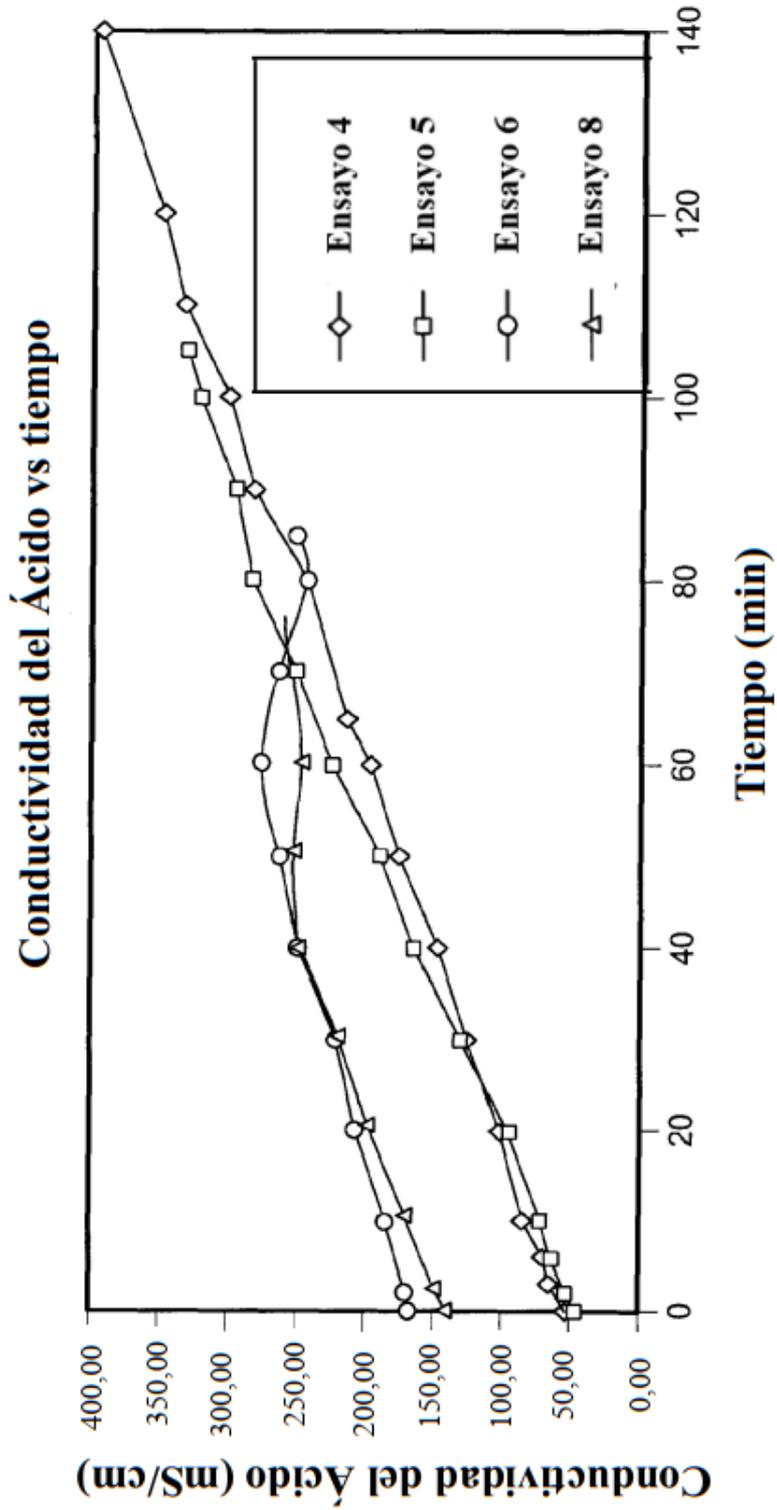


Figura 36

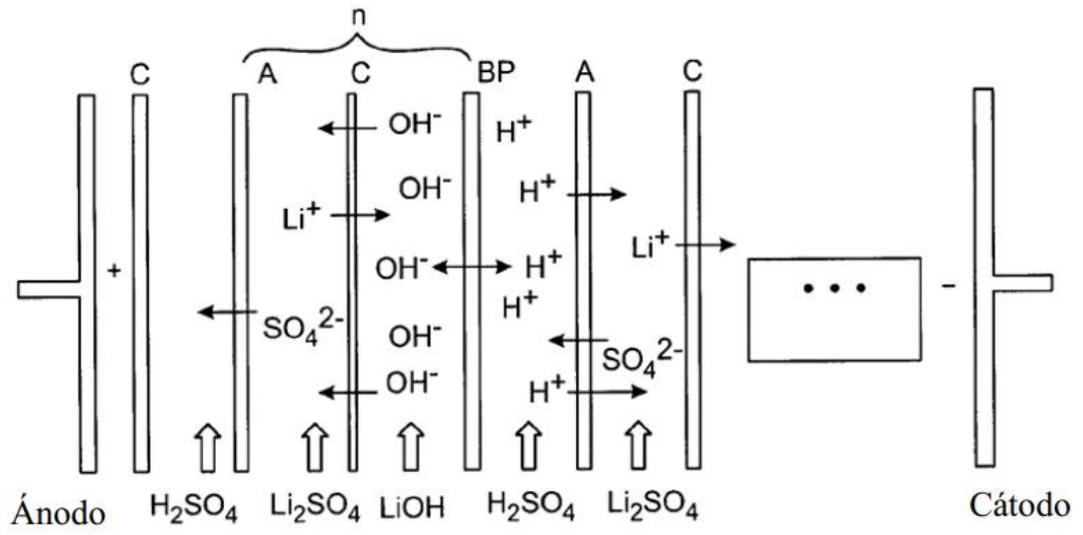


Figura 37

Eficiencia de la Corriente del Ácido y la Base como función de la concentración vs tiempo

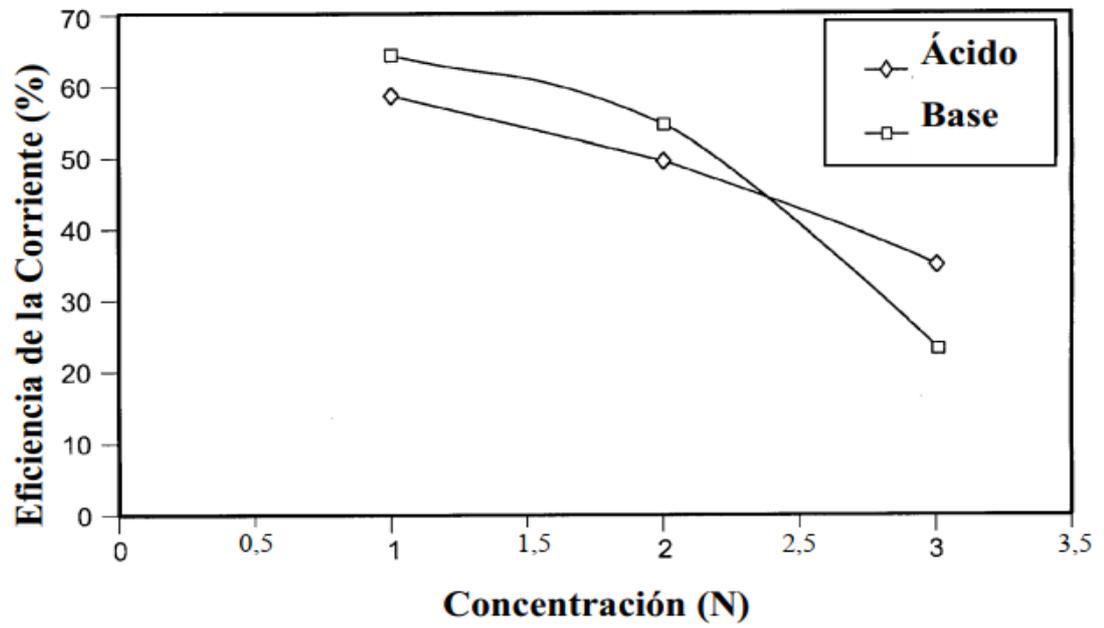


Figura 38