

Síntesis de LiF por fluoración de β -espodumeno con NaF

LiF synthesis by β -spodumene fluorination with NaF

Resentera A.¹
Rosales G. D.^{1/2}
Wuilloud R.²
González J.³
Esquivel M.⁴
Rodríguez M. H¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), FCEN UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

²Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), FCEN UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

³Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL, Chacabuco y Pedernera, San Luis, Argentina.

⁴Centro Atómico Bariloche (CNEA), Avenida Bustillo km 9.5, C.P 8400, Bariloche, Argentina.

Contacto: r_alex_07@hotmail.com



RESUMEN

El aumento continuo en la producción y demanda de litio a nivel mundial reflejan su gran importancia económica. Este metal, debido a sus amplias aplicaciones en tecnologías de última generación, se ha ubicado entre los elementos estratégicos para el almacenamiento y distribución de energía. Por ello, resulta necesario desarrollar nuevos procesos que permitan su extracción desde diversas fuentes y minimicen el impacto ambiental.

Este trabajo presenta el desarrollo de un nuevo proceso para la producción de LiF, a partir de β -espodumeno mediante intercambio iónico por calcinación con NaF. Las variables operativas estudiadas fueron: temperatura de calcinación, tiempo de reacción y relación molar β -espodumeno:NaF. Los reactivos y productos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrofotometría de absorción atómica (EAA). El comportamiento térmico de la mezcla (β -espodumeno/NaF) se estudió mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial simultáneo (TG-DTA).

Los resultados obtenidos muestran que las condiciones óptimas de conversión, del 90%, fueron: 700°C, 60 min de calcinación y relación molar β -espodumeno:NaF de 1:2, respectivamente. Además, en este proceso se obtienen los subproductos NaAlSiO_4 y $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ con aplicación industrial.

Palabras Clave: espodumeno, litio, LiF, fluoración, procesamiento de minerales.

ABSTRACT

The sustained increase in the production and demand of lithium at global scale reflect its great economic importance. This metal, due to its wide applications in cutting-edge technologies, has been placed among the strategic elements for the storage and transmission of energy. Therefore, it is essential to develop new processes that allow extraction from different sources and minimize the environmental impact.

This work presents the development of a new process for the production of LiF, from spodumene by ion exchange by roasting with

NaF. The studied variables were: calcination temperature, reaction time and molar ratio β -spodumene:NaF. The reagents and products were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic absorption spectrophotometry (AAS). The thermal behavior of the mixture (β -spodumene/NaF) was studied by thermogravimetry and simultaneous differential thermal analysis (TG-DTA).

The results showed that the optimal conversion conditions, 90%, were 700°C, 60 minutes of calcination and molar ratio β -spodumene:NaF of 1:2. Furthermore, in this process NaAlSiO_4 and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ are obtained as subproducts with industrial application.

Keywords: spodumene, lithium, LiF, fluorination, mineral processing.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el litio es considerado a nivel mundial como un metal estratégico. Entre sus principales aplicaciones se encuentran: la fabricación de vidrios, cerámicas, fármacos para tratamientos psiquiátricos, grasas lubricantes, en la producción de polímeros y como componente de polvos fundentes y aleaciones especiales. Además, es el elemento principal para la producción de dispositivos de almacenamiento de energía [1-3].

El espodumeno, es el mineral de litio más abundante en la naturaleza con un contenido teórico de Li_2O del 8,03% (p/p), acompañado de cuarzo, feldespato y mica como ganga [1,3]. En la República Argentina, las principales reservas de este mineral se encuentran en las provincias de Salta, San Luis, Catamarca y Córdoba [1,5,6].

Los procesos de extracción de litio más utilizados incluyen la calcinación de este mineral a 1.050°C para transformarlo a su fase β (decrepitación), seguida por una etapa de digestión ácida o alcalina, empleando H_2SO_4 concentrado o CaCO_3 , respectivamente [1,3]. Otras vías recientemente estudiadas son las de cloración de β -espodumeno con $\text{Cl}_{2(g)}$ o $\text{CaCl}_{2(s)}$ a temperaturas superiores a los 900°C y las de fluoración por lixiviación con HF a 75°C [3-6]. En general, todos los procesos extractivos poseen un gran número de etapas de separación para obtener los compuestos deseados, lo que conlleva un importante gasto energético y un alto impacto ambiental.

Entre las sales de litio de mayor importancia se encuentra el LiF, utilizado como material óptico en dosímetros termoluminiscentes, láseres especiales, ventanas ópticas en equipos de análisis ultravioleta e infrarrojo y como componente de electrodos de alta capacidad para baterías ion litio [7].

Este trabajo plantea el desarrollo de una nueva vía pirometalúrgica para la producción de LiF a partir de β -espodumeno mediante fluoración por vía seca con NaF.

EXPERIMENTAL

Materiales

El mineral empleado fue espodumeno, proveniente de la mina “Las Cuevas” situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina, con un contenido de 6,49% de Li_2O . La fase α se calcinó a 1.050°C durante una hora para obtener la fase β del mineral. Las mezclas (β -espodumeno/NaF) se realizaron utilizando NaF marca Alkeminit de pureza 99,1% (p/p).

Los reactivos y residuos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X en un equipo Rigaku D-Max-IIIC, Cu-K α a 35 kV y 30 mA, mientras que el análisis del Li y Na en los lixiviados fue realizado por fotometría de llama en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Ionometer Alfanumérico. Además, se realizó el análisis morfológico de los sólidos con un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro de rayos X dispersivo en energía, EDAX, Genesis 2000. El comportamiento térmico de la mezcla se estudió mediante TG/DTA simultaneo, utilizando un equipo Shimadzu DTG-60 analyzer.

Equipo experimental y procedimiento

Para los ensayos experimentales se mezclaron en un mortero manual 5 g de β -espodumeno con diferentes cantidades de NaF durante 5 minutos. Luego, cada mezcla fue colocada en un crisol de platino y calcinada en una mufla con control de temperatura. A continuación, el calcinado fue pulverizado en un mortero manual durante 5 minutos y después, lixiviado una hora con 72 mL agua destilada a 25°C en un reactor de PVC con agitación continua: Finalmente la mezcla fue filtrada para la determinación de Na, en el líquido.

La reacción de extracción fue cuantificada mediante el cálculo de la cantidad de NaF que reacciona con el mineral a partir de siguiente

ecuación:

$$NaF_{(C)} - NaF_{(L)} = NaF_{(R)} \quad (1)$$

Donde: $NaF_{(C)}$ es la cantidad de NaF en el calcinado, $NaF_{(L)}$ es la cantidad de NaF en el lixiviado (determinado por fotometría de llama) y $NaF_{(R)}$ es cantidad de NaF que reaccionó con el mineral.

Empleando $NaF_{(R)}$, según la Ecuación (3), es posible calcular la cantidad de Li extraído del mineral (Li_E) por estequiometría. De esta forma, conociendo la cantidad de litio que contiene el mineral en la mezcla (Li_m) y Li_E , puede calcularse la conversión del mineral según la Ecuación 2.

$$X\% = \frac{Li_E}{Li_m} \cdot 100\% \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio termodinámico

El estudio termodinámico del sistema β -espodumeno/NaF se realizó con el programa HSC Chemistry 5.11. Los resultados del efecto de la temperatura y el agregado de NaF se muestran en las Figuras 1 a) y b), respectivamente.

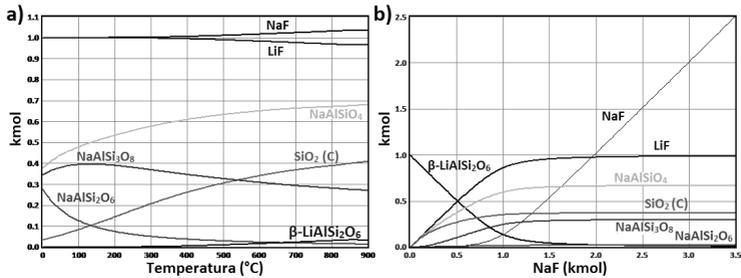


Figura 1. Composiciones en el equilibrio de la mezcla β -espodumeno:NaF. a) Variación de la temperatura para relación molar 1:2, respectivamente. b) Variación de la cantidad de NaF en la mezcla para 1 kmol de β -espodumeno a 700°C.

A partir de la Figura 1 puede inferirse que la reacción está favorecida termodinámicamente en todo el rango de temperaturas propuesto (25-900°C) con condiciones de máxima extracción en el rango de 600

a 800°C, con un exceso de NaF respecto del valor estequiométrico (1:1). La reacción evoluciona con el aumento de la temperatura a partir de un intercambio iónico entre el Li⁺ del espodumeno y el Na⁺ del NaF para generar NaAlSi₂O₆, este último compuesto se descompone produciendo NaAlSi₃O₈ y NaAlSiO₄. Se proponen las siguientes reacciones para el sistema:



Efecto de la temperatura

En la Figura 2 se presentan los resultados del análisis térmico, en la curva indicada como DTA el pico exotérmico observado a los 620°C, aproximadamente, correspondiente al comienzo de la reacción de intercambio iónico del mineral con NaF, como se propone en la Ecuación (3). Además, se observan dos picos exotérmicos a aproximadamente 770 y 830°C, coincidentes con los puntos de fusión del LiF en la curva liquidus para el sistema LiF-NaF [7]. En tanto que la curva TGA, presenta una pequeña pérdida de masa de la muestra entre 400 y 900°C (5%), esto puede asociarse al error experimental de flotación de la muestra sobre el portamuestra debido a la temperatura y una pequeña evaporación del LiF debido a la formación del eutéctico.

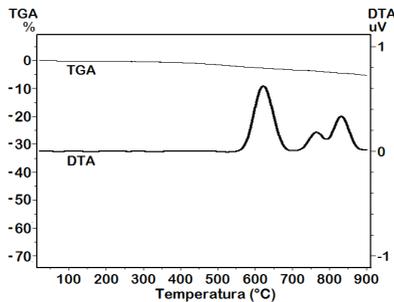


Figura 2. Curva DTA-TGA de la mezcla β -espodumeno:NaF en relación molar 1:1,5, respectivamente.

Efecto de la relación molar β -espodumeno:NaF

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos del efecto que

ejerce el agregado de NaF en la conversión del mineral. Las mezclas β -espodumeno:NaF de relaciones molares 1:1, 1:1,5, 1:2 y 1:2,5 fueron calcinadas a 700°C durante dos horas.

La curva muestra mayores conversiones con cantidades de NaF superiores a la relación estequiométrica propuesta en la Ecuación 1, coincidente con lo observado en el estudio termodinámico (Figura 1. b)), obteniendo extracciones del 90% con relaciones molares β -espodumeno:NaF, 1:2, respectivamente.

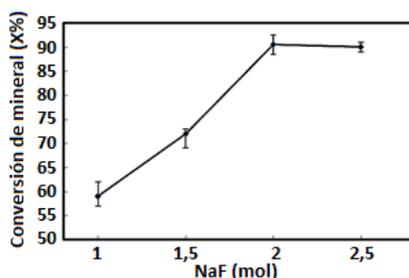


Figura 3. Efecto de relación molar β -espodumeno:NaF 1:X, 2 horas de calcinación a 700°C.

Efecto del tiempo de calcinación

Las mezclas β -espodumeno:NaF de relación molar 1:2, respectivamente, fueron calcinadas a 700°C durante 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4, donde se observa que al aumentar el tiempo de calcinación se produce un incremento en la conversión del mineral, esto puede ser explicado teniendo en cuenta que al aumentar en el tiempo de contacto entre los sólidos se favorece la reacción de intercambio iónico entre el Na^+ del NaF y el Li^+ contenido en el mineral. Una vez alcanzados los 60 min se obtiene una conversión del 90%. Trabajando a mayores tiempos la conversión permanece prácticamente constante.

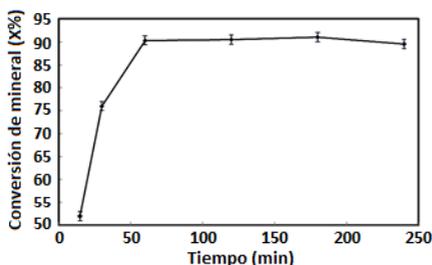


Figura 4. Efecto del tiempo de calcinación a 700°C en mezclas β -espodumeno:NaF de relación molar 1:2, respectivamente.

Caracterización de productos

Con el fin de determinar los fenómenos que tienen lugar durante los tratamientos térmicos de las mezclas β -espodumeno:NaF, se caracterizaron los productos obtenidos mediante DRX, MEB y EPMA.

En la Figura 6 a) y b) se presentan los resultados comparativos del análisis por DRX de la mezcla sin calcinar y la mezcla β -espodumeno:NaF calcinada a 700°C, durante 120 min con relación molar 1:2, respectivamente. En la figura 6 b) puede observarse la desaparición total de la fase de β -espodumeno y la formación de LiF, albita y nefelina. Estos datos son coincidentes con las reacciones propuestas a partir del estudio termodinámico, Ecuaciones (3)-(5).

En las Figuras 6 c) se presenta la micrografía correspondiente al análisis de los productos de reacción de la mezcla anteriormente descrita. Pueden observarse estructuras cúbicas, que podrían ser coincidentes con el NaF o LiF, sobre una estructura de forma irregular no laminar. Además, en esta micrografía se señalan los puntos sobre los que se realizó el análisis EPMA, cuyos resultados se exponen en la Tabla 1, donde la composición elemental indica que las partículas cúbicas poseen un alto contenido de flúor y una baja cantidad de sodio, lo que indicaría que estas partículas corresponden al LiF. Mientras que las partículas irregulares no laminares presentan altos contenidos de silicio, oxígeno, aluminio y sodio, correspondientes a los productos sólidos formados nefelina y albita. Estos datos coinciden con los observados mediante DRX.

Tabla 1. Análisis EPMA sobre las partículas señaladas en la Figura 6.c (% atómicos)

Partícula	O	Na	Al	Si	F	Fe
L1	-	8	-	-	92	-
L2	-	5,2	-	-	94,8	-
L3	-	2	-	-	98	-
A1	45,01	4,8	12,82	32,6	3,07	1,63
A2	46,05	8,86	5,3	34,32	5,56	-
A3	28,93	11,87	15,01	38,95	3,18	2,06

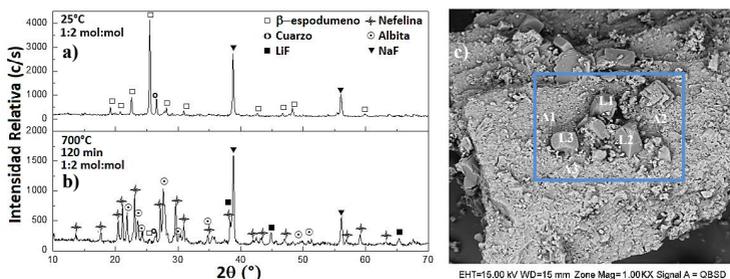


Figura 6. a) DRX de la mezcla β -espodumeno:NaF sin calcinar. b) DRX de la mezcla calcinada a 700°C durante 120 min. c) Micrografías de los productos de la reacción de fluoración (1000x).

CONCLUSIONES

La extracción de litio a partir de β -espodumeno mediante fluoración por vía seca e intercambio iónico con NaF se ve favorecida con el aumento de la temperatura de reacción, el exceso de fluoruro de sodio (respecto del estequiométrico) y el aumento del tiempo de calcinación. Las condiciones óptimas de extracción se producen a los 700°C, usando una relación molar β -espodumeno:NaF 1:2, respectivamente, durante 60 min. Se obtienen como subproductos de la reacción de fluoración, albita y nefelina.

De esta manera, este proceso podría usarse como una forma alternativa para la síntesis de LiF a partir del mineral β -espodumeno.

REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of extractive metallurgy", Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.

2. B.W. Jaskula. "Lithium [Advance Release] USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
3. P. K. Choubey, K. M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee, J. Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
4. L. I. Barbosa, J. A. González, M. Ruiz. "Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride". Thermochemica Acta 605, 63–67. 2015.
5. G. D. Rosales, M. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of β -spodumene leaching". Hydrometallurgy 139, 73–78. 2013.
6. G. D. Rosales, M. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147–148, 1–6. 2014.
7. C. Wall, A. Pohl, M. Knapp, H. Hahn, M. Fichtner. "Production of nanocrystalline lithium fluoride by planetary ball-milling". Powder Technology 264, 409–417. 2014.
8. J. L. Holm. "Phase Relation in the Systems NaF-LiF, NaF-KF and NaF-RbF". ActaChemica Scandinavica 19, 638-644. 1965.