

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 337**

51 Int. Cl.:

B01D 9/00 (2006.01)

C01D 15/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2017 PCT/CA2017/051007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018 WO18035618**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2017 E 17842498 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021 EP 3504360**

54 Título: **Procesos para tratar composiciones acuosas que comprenden sulfato de litio y ácido sulfúrico**

30 Prioridad:

26.08.2016 US 201662380056 P

26.08.2016 CA 2940509

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

01.12.2021

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;
LAROCHE, NICOLAS;
OUELLET, BERTIN;
BRERETON, CLIVE;
BUCHI, STEVEN y
NAKA, TSUKI**

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 882 337 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 tratar composiciones acuosas que comprenden sulfato de litio y ácido sulfúrico

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica la prioridad sobre el documento US 62/380,056 presentado el 26 de agosto de 2016.

Campo

10 La presente descripción se refiere a procesos para tratar soluciones acuosas que comprenden sulfato de litio y ácido sulfúrico.

Antecedentes

15 Existen algunos informes del comportamiento de fase del sistema binario de sulfato de litio/agua y del sistema ternario de sulfato de litio/ácido sulfúrico/agua en fuentes clásicas como las Tablas Críticas Internacionales y otras compilaciones más antiguas. Por ejemplo, Watts, "A Dictionary of Chemistry and the Allied Branches of Other Sciences, 1879, enseña que el sulfato de litio ácido, LiHSO_4 , cristaliza en prismas a partir de una solución de la sal normal en ácido sulfúrico de gravedad especif. 1,6 a 1,7; a partir de un ácido más diluido, la sal normal se vuelve a separar; y la sal ácida se funde a 160° . Por ejemplo, las Tablas críticas contienen datos sobre el sistema binario sulfato de litio/agua. (Volumen 4, p 42., 1928). El banco de datos de Dortmund también tiene algunos datos relacionados con el bisulfato. La patente núm. US 4,723,962 describe un proceso para recuperar litio de salmueras concentradas mediante evaporación. Para una revisión general con respecto a los equipos y operaciones del cristizador, consulte Ulrich, en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.8, 2002, páginas 95-147). La solicitud PCT núm. WO 2015/123762 titulada "Methods for treating lithium-containing materials" describe además la obtención de sulfato de litio mediante cristalización.

25 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de proporcionar una alternativa a los procesos existentes para tratar soluciones que comprenden sulfato de litio y ácido sulfúrico.

Resumen

35 De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, se proporciona un proceso para tratar una composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico, dicho proceso comprende:

tratar la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico en condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución reducida en sulfato de litio; y

40 separar opcionalmente los cristales del sulfato de litio monohidrato de la solución reducida en sulfato de litio.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un proceso para tratar una composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico, dicho proceso comprende:

45 cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico en condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución reducida en sulfato de litio; y

separar opcionalmente los cristales del sulfato de litio monohidrato de la solución reducida en sulfato de litio.

50 De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un proceso para tratar una composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico, dicho proceso comprende:

cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico en condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución reducida en sulfato de litio; y

55 separar los cristales del sulfato de litio monohidrato de la solución reducida en sulfato de litio.

El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas, cualquier modalidad que quede fuera de dichas reivindicaciones es sólo para información.

60 Breve descripción de los dibujos

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

65 La figura 1 es un diagrama esquemático de un proceso de acuerdo con un ejemplo de la presente descripción;

La figura 2 es un diagrama esquemático de un proceso de acuerdo con otro ejemplo de la presente descripción;

La figura 3 muestra un esquema del diagrama de fase ternario para un ejemplo del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ a 30 °C;

La figura 4 es un gráfico de las temperaturas de descomposición indicadas del cristal de sulfato de litio monohidrato en función de la presión en el punto de ebullición;

La figura 5 es un gráfico que muestra las temperaturas de ebullición de soluciones de ácido sulfúrico, sulfatos de litio y sodio en función de la concentración [% en peso] de acuerdo con un ejemplo de la presente descripción;

La figura 6 es un diagrama esquemático de un proceso de acuerdo con otro ejemplo de la presente descripción;

La figura 7 es un diagrama de fase ternario de un proceso de acuerdo con otro ejemplo de la presente descripción;

La figura 8 es un gráfico que muestra el punto de ebullición (°C) en función del ácido y sal totales en el concentrado (% en peso) a presión ambiental de acuerdo con los ejemplos comparativos de BPR-1 (gráfico inferior) y BPR-2 (gráfico superior) de la presente descripción;

La figura 9 es un gráfico que muestra el punto de ebullición (°C) en función del ácido y las sales totales en el concentrado (% en peso) a una presión de 17 kPa de acuerdo con el ejemplo comparativo de BPR-3 de la presente descripción;

La figura 10 es un gráfico que muestra el punto de ebullición (°C) en función del ácido y las sales totales en el concentrado (% en peso) a una presión de 3 kPa de acuerdo con el ejemplo comparativo de BPR-4 de la presente descripción;

La figura 11 es un gráfico que muestra el punto de ebullición (°C) en función del ácido y las sales totales en el concentrado (% en peso) a presión ambiental (BPR-1; gráfico superior) y a una presión de 17 kPa (BPR-3; gráfico inferior) en el intervalo de 30 % en peso a 84 % en peso de ácido y sales totales de acuerdo con los ejemplos comparativos de la presente descripción;

La figura 12A muestra una fotografía de un concentrado caliente de 40,6 % en peso de ácido y sales totales; La figura 12B muestra una fotografía del concentrado de 40,6 % en peso de ácido y sales totales a temperatura ambiente; La figura 12C muestra una fotografía del concentrado de 49 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 12D muestra una fotografía del concentrado de 57 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 12E muestra una fotografía del concentrado de 69 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 12F muestra una fotografía del concentrado de 75 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 12G muestra una fotografía del concentrado de 84 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; y la figura 12G muestra una fotografía del concentrado de 84 % en peso de ácido y sales totales a temperatura ambiente de acuerdo con el ejemplo comparativo de BPR-1 de la presente descripción;

La figura 13A muestra una fotografía de la solución 2 mientras se calienta; La figura 13B muestra una fotografía del concentrado de 76 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 13C muestra una fotografía del concentrado de 76 % en peso de ácido y sales totales a temperatura ambiente; La figura 13D muestra una fotografía del concentrado de 93 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; y la figura 13E muestra una fotografía del concentrado de 96 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura de acuerdo con el ejemplo comparativo de BPR-2 de la presente descripción;

La figura 14A muestra una fotografía del concentrado de 66 % en peso de ácido y sales totales a temperatura; La figura 14B muestra una fotografía del concentrado de 66 % en peso de ácido y sales totales a temperatura ambiente; La figura 14C muestra una fotografía del concentrado de 83 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; y la figura 14D muestra una fotografía del concentrado de 83 % en peso de ácido y sales totales a temperatura ambiente de acuerdo con el ejemplo comparativo de BPR-3 de la presente descripción;

La figura 15A muestra una fotografía de la solución 2 al vacío, que se desgasifica; La figura 15B muestra una fotografía de la solución 2 que se calienta al vacío; La figura 15C muestra una fotografía del concentrado de 69 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 15D muestra una fotografía del concentrado de 88 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura; La figura 15E muestra una fotografía del concentrado de 88 % en peso de ácido y sales totales a temperatura ambiente; y la figura 15F muestra una fotografía del concentrado de 96 % en peso de ácido y sales totales a una temperatura de acuerdo con el ejemplo comparativo de BPR-4 de la presente descripción;

La figura 16A muestra una fotografía de los concentrados finales de BPR-1; Las Figuras 16B y 16C muestran fotografías de los concentrados finales de BPR-2; La figura 16D muestra una fotografía de los concentrados finales de BPR-3; La figura 16E muestra una fotografía de los concentrados finales de BPR-4; y la figura 16F muestra una fotografía de los concentrados finales de BPR-2 (derecha) y BPR-4 (izquierda) de acuerdo con ejemplos comparativos de la presente descripción;

La figura 17A muestra una fotografía del concentrado final de la etapa 1 a una temperatura; La figura 17B muestra una fotografía del concentrado final de la etapa 1 enfriado a 30 °C; La figura 17C muestra una fotografía del concentrado final de la etapa 2 a una temperatura; y la figura 17D muestra una fotografía del concentrado final de la etapa 2 a 30 °C de acuerdo con un ejemplo de un proceso de la presente descripción; y

La figura 18A muestra una fotografía del concentrado caliente al 70 % de la etapa 1; La figura 18B muestra una fotografía del concentrado inicial de la etapa 2; Las Figuras 18C y D muestran fotografías de cristales grandes en el concentrado de la etapa 2 después de cristalizar a 30 °C durante la noche; La figura 18E muestra una fotografía del concentrado de la etapa 2 después de un día adicional a 30 °C; y la figura 18F muestra una fotografía del concentrado de la etapa 2 recalentado a 99 °C de acuerdo con un ejemplo de un proceso de la presente descripción.

Descripción detallada

I. Definiciones

A menos que se indique lo contrario, se pretende que las definiciones y ejemplos descritos en el presente documento sean aplicables a todas las modalidades y aspectos de la presente descripción descritos en el presente documento para los que son adecuados como lo entendería un experto en la técnica.

Para comprender el alcance de la presente descripción, el término "que comprende" y sus derivados, como se usa en el presente documento, pretenden ser términos abiertos que especifiquen la presencia de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas indicados, pero no excluya la presencia de otras características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas no indicados. Lo anterior también se aplica a palabras que tienen significados similares, tales como los términos "que incluye", "que tiene" y sus derivados. El término "que consiste en" y sus derivados, como se usan en el presente documento, pretenden ser términos cerrados que especifiquen la presencia de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas indicados, pero excluyen la presencia de otras características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas no indicados. El término "que consiste esencialmente en", como se usa en el presente documento, pretende especificar la presencia de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas indicados, así como aquellos que no afectan materialmente las particularidad(es) básica(s) y novedosa(s) de las características, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas.

Como se usa en esta descripción, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias en plural a menos que el contenido indique claramente lo contrario. En los ejemplos que comprenden un componente "adicional" o "segundo", el segundo componente como se usa en el presente documento es diferente de los otros componentes o del primer componente. Un "tercer" componente es diferente de los otros, primero y segundo componentes, y de manera similar los componentes enumerados adicionalmente o "adicionales" son diferentes.

Los términos de grado tales como "alrededor de" y "aproximadamente" como se usan en el presente documento significan una cantidad razonable de desviación del término modificado de manera que el resultado final no cambia significativamente. Estos términos de grado deben interpretarse como que incluyen una desviación de al menos ± 5 % o al menos ± 10 % del término modificado si esta desviación no invalida el significado de la palabra que modifica.

El término "proceso de electromembrana" como se usa en el presente documento se refiere, por ejemplo, a un proceso que usa membrana(s) de intercambio iónico y una diferencia de potencial eléctrico como la fuerza impulsora para las especies iónicas. El proceso de electromembrana puede ser, por ejemplo, electrodiálisis (de membrana) o electrolisis (de membrana). Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede ser una electrolisis de membrana.

II. Procesos

Los ejemplos presentados a continuación no son limitativos y se utilizan para ejemplificar mejor los procesos de la presente descripción.

En los procesos para tratar una composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico de la presente descripción, la composición acuosa puede tener cualquier concentración adecuada de sulfato de litio y ácido sulfúrico. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 35 % en peso, aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 35 % en peso, aproximadamente 10 % en peso a

aproximadamente 25 % en peso, aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 35 % en peso, aproximadamente 18 % en peso a aproximadamente 22 % en peso o aproximadamente 20 % en peso de sulfato de litio, basado en el peso total de la composición acuosa. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, aproximadamente 7 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, o aproximadamente 12 % en peso de ácido sulfúrico, basado en el peso total de la composición acuosa

De acuerdo con una modalidad de la invención, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico comprende de 1 % en peso a 40 % en peso, 1 % en peso a 35 % en peso, 10 % en peso a 30 % en peso, 10 % en peso a 35 % en peso, 10 % en peso a 25 % en peso, 15 % en peso a 25 % en peso, 15 % en peso a 30 % en peso, 15 % en peso a 35 % en peso, 18 % en peso a 22 % en peso o 20 % en peso de sulfato de litio, basado en el peso total de la composición acuosa. De acuerdo con la invención, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender de 1 % en peso a 25 % en peso, 1 % en peso a 20 % en peso, 5 % en peso a 20 % en peso, 10 % en peso a 25 % en peso, 1 % en peso a 15 % en peso, 7 % en peso a 15 % en peso, 10 % en peso a 20 % en peso, o 12 % en peso de ácido sulfúrico, basado en el peso total de la composición acuosa.

La composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender opcionalmente además otros sulfatos adecuados tales como otros sulfatos de metales alcalinos, por ejemplo, sulfato de sodio y/o sulfato de potasio. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender además sulfato de sodio en una cantidad de hasta aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 0,25 % en peso a aproximadamente 2,5 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso, o aproximadamente 1,3 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender además sulfato de potasio en una cantidad de hasta aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 0,25 % en peso a aproximadamente 2,5 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso, o aproximadamente 1,3 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede comprender además sulfato de sodio y/o sulfato de potasio en una cantidad de hasta aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 0,25 % en peso a aproximadamente 2,5 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso, o aproximadamente 1,3 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico comprende además sulfato de sodio y/o sulfato de potasio en una cantidad de hasta 10 % en peso, por ejemplo de 0,1 % en peso a 5 % en peso, 1 % en peso a 5 % en peso, 2 % en peso a 8 % en peso, 2 % en peso a 5 % en peso, 0,25 % en peso a 2,5 % en peso, 0,5 % en peso a 2 % en peso, 0,5 % en peso a 1,5 % en peso, o 1,3 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa

Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico puede ser de un proceso de electromembrana para preparar hidróxido de litio. En las Figuras 1 y 2 se muestran diagramas de flujo ilustrativos para dos ejemplos de tales procesos de electromembrana.

Con referencia a la figura 1, el proceso 10 ejemplificado en esta figura es para preparar hidróxido de litio. En el proceso allí ejemplificado, un material que contiene litio 12, tal como un mineral que contiene litio, tal como β -espodumeno, se somete a las etapas de calcinación ácida y lixiviación 14 en condiciones adecuadas para obtener una composición acuosa que comprende sulfato de litio. La composición acuosa que comprende sulfato de litio 16 después se puede purificar 18, por ejemplo, para eliminar al menos una porción de una impureza metálica o una impureza no metálica (por ejemplo, Si y sus derivados) que se ha lixiviado en la composición acuosa que comprende sulfato de litio 16. Por ejemplo, la purificación 18 se puede llevar a cabo como se describe en la solicitud PCT WO 2013/159194 titulada "Processes for preparing lithium hydroxide". Después la composición acuosa que comprende sulfato de litio se puede someter a un proceso de electromembrana 20 (tal como un proceso de electrolisis de membrana monopolar o bipolar de dos compartimentos, un proceso de electrolisis de membrana monopolar o

bipolar de tres compartimentos, o una combinación de un proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de dos compartimentos y un proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimentos) en condiciones adecuadas para la conversión al menos parcial del sulfato de litio en hidróxido de litio 22 y para obtener una solución ácida de sulfato de litio 24. Por ejemplo, la solución ácida de sulfato de litio 24 del proceso 10 de la figura 1 puede ser la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico que se trata en los procesos de la presente descripción.

Con referencia a la figura 2, el proceso 110 allí ejemplificado es para preparar hidróxido de litio y es similar al proceso 10 ejemplificado en la figura 1. Varias etapas del método de la figura 2 (112, 114, 116, 118, 120, 122 y 124) son similares a las que se encuentran en el proceso de la figura 1 (12, 14, 16, 18, 20, 22 y 24). Con respecto a la etapa de separación 126, se encontró que dicha etapa era una alternativa en lugar de simplemente reutilizar la solución ácida de sulfato de litio 124 en la etapa de calcinación ácida 114 (ver la línea de puntos entre las etapas 124 y 114). En la etapa de separación 126, se elimina el agua para obtener una composición ácida más concentrada 130. Se encontró que una composición ácida más concentrada que comprende ácido sulfúrico era eficaz para llevar a cabo la etapa de calcinación ácida en 114. Por ejemplo, la solución ácida de sulfato de litio 124 del proceso 110 de la figura 2 puede ser la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico que se trata en los procesos de la presente descripción. Por consiguiente, la etapa de separación 126 puede comprender un proceso de la presente descripción mediante el cual se puede obtener una composición ácida más concentrada 130 que puede reciclarse de nuevo en la etapa de calcinación ácida 114 así como los cristales de sulfato de litio monohidrato 128 recuperados. El sulfato de litio monohidrato recuperado se puede reutilizar opcionalmente en el proceso de electromembrana 120.

Las condiciones para la conversión al menos parcial del sulfato de litio en hidróxido de litio pueden variar, y un experto en la técnica puede seleccionar las condiciones adecuadas a la luz de su conocimiento general común y con referencia a la presente descripción. Por ejemplo, los procesos para preparar hidróxido de litio que comprenden someter una composición que comprende un compuesto de litio a un proceso de electromembrana se describen en la solicitud PCT WO 2014/138933 titulada "Processes for preparing lithium hydroxide"; solicitud PCT núm. WO/2015/058288 titulada "Processes and systems for preparing lithium hydroxide"; y solicitud PCT WO 2013/159194 titulada "Processes for preparing lithium hydroxide"

En los estudios de la presente descripción, se observó que el uso de temperaturas más bajas como resultado del uso de vacío en los procesos ayudó a prevenir la descomposición del sulfato de litio monohidrato y, por lo tanto, puede ser beneficioso para la recuperación. Por consiguiente, los procesos de la presente descripción se pueden llevar a cabo en condiciones en las que se puede inhibir la descomposición del sulfato de litio monohidrato, por ejemplo, se puede prevenir al menos sustancialmente la descomposición del sulfato de litio monohidrato.

Las condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato y la solución reducida en sulfato de litio descritos en el presente documento comprenden cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico a una temperatura de menos de 140 °C, 130 °C o 100 °C. Por ejemplo, la cristalización por evaporación descrita en el presente documento se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 40 °C a 140 °C, aproximadamente 40 °C a 130 °C, aproximadamente 45 °C a 125 °C, aproximadamente 50 °C a 120 °C, aproximadamente 50 °C a 110 °C, aproximadamente 50 °C a 100 °C, aproximadamente 40 °C a aproximadamente 95 °C, aproximadamente 45 °C a aproximadamente 85 °C, aproximadamente 50 °C a aproximadamente 85 °C, aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C, aproximadamente 60 °C a aproximadamente 95 °C, aproximadamente 75 °C a aproximadamente 85 °C o aproximadamente 82 °C.

De acuerdo con la invención, la cristalización por evaporación se lleva a cabo a una temperatura de 40 °C a 95 °C, por ejemplo de 45 °C a 85 °C, 50 °C a 85 °C, 60 °C a 90 °C, 60 °C a 95 °C, 75 °C a 85 °C o de 82 °C.

Las condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato y la solución reducida en sulfato de litio descritos en el presente documento pueden comprender además cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico a una presión inferior a la presión atmosférica. Por ejemplo, la cristalización por evaporación descrita en el presente documento se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 100 kPa, 1 kPa a aproximadamente 90 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 75 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 50 kPa, 5 kPa a aproximadamente 75 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 25 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 5 kPa a aproximadamente 15 kPa, aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 25 kPa, aproximadamente 15 kPa a aproximadamente 20 kPa o aproximadamente 16 kPa. Por ejemplo, la cristalización por evaporación también se puede realizar a presión atmosférica. Por ejemplo, la cristalización por evaporación se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 95 a 105 kPa, aproximadamente 98 a 105 kPa o aproximadamente 98 a 104 kPa.

De acuerdo con la invención, la cristalización por evaporación se lleva a cabo a una presión de 1 kPa a 75 kPa, por ejemplo 1 kPa a 50 kPa, 5 kPa a 75 kPa, 1 kPa a 25 kPa, 1 kPa a 20 kPa, 5 kPa a 15 kPa, 10 kPa a 25 kPa, 15 kPa a 20 kPa o de 16 kPa.

Los resultados de los estudios de la presente descripción sugieren, sin desear estar limitado por la teoría, que no sería práctico concentrar una solución tal como una solución de anolito directamente a una alta concentración de ácido y sales debido a que es muy probable que la naturaleza viscosa similar a un gel de la mezcla sea propensa a congelarse/taponar el equipo y las tuberías y sea difícil de manipular. Por consiguiente, en los procesos de la presente descripción, los cristales de sulfato de litio monohidrato se eliminan a una concentración intermedia adecuada.

Por ejemplo, las condiciones para obtener cristales del sulfato de litio monohidrato y la solución reducida en sulfato de litio comprenden además cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico durante un tiempo en el que la solución reducida en sulfato de litio contiene una concentración de ácido sulfúrico que es menos de aproximadamente 65 % en peso, basado en el peso total de la solución reducida en sulfato de litio. Por ejemplo, la cristalización por evaporación se puede llevar a cabo hasta que la solución reducida en sulfato de litio tenga una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 65 % en peso, aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 65 % en peso, aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, aproximadamente 45 % en peso a aproximadamente 65 % en peso, aproximadamente 45 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 65 % en peso, aproximadamente 45 % en peso a aproximadamente 55 % en peso, aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, o aproximadamente 48 % en peso, basado en el peso total de la solución reducida en sulfato de litio.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la cristalización por evaporación se lleva a cabo hasta que la solución reducida en sulfato de litio tenga una concentración de ácido sulfúrico de menos del 65 % en peso, por ejemplo, del 30 % en peso al 65 % en peso, del 30 % en peso al 50 % en peso, del 40 % en peso al 65 % en peso, del 40 % en peso al 50 % en peso, del 45 % en peso al 65 % en peso, del 45 % en peso al 60 % en peso, del 50 % en peso al 65 % en peso, del 45 % en peso al 55 % en peso, del 40 % en peso al 60 % en peso, o 48 % en peso, basado en el peso total de la solución reducida en sulfato de litio.

El cristizador de evaporación puede ser cualquier cristizador de evaporación adecuado, cuya selección puede ser realizada por un experto en la técnica. Por ejemplo, la cristalización por evaporación se puede llevar a cabo mediante el uso de un cristizador de evaporación de efecto único. Por ejemplo, la cristalización por evaporación se puede llevar a cabo alternativamente mediante el uso de un cristizador de evaporación de efecto múltiple. Por ejemplo, la cristalización por evaporación se puede llevar a cabo mediante el uso de un evaporador de recompresión de vapor, por ejemplo, en el que el vapor de un efecto se puede usar para evaporar más vapor en un efecto diferente, o en el mismo efecto ya sea al operar un efecto adicional a una presión diferente, o al comprimir el vapor y recondensarlo en una cámara de vapor en el mismo efecto.

Por ejemplo, el proceso puede comprender:

enfriar la solución reducida en sulfato de litio en condiciones para obtener una porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución aún más reducida en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico; y

separar los cristales de sulfato de litio monohidrato de la solución aún más reducida en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico.

Por ejemplo, el proceso puede comprender:

enfriar los cristales de sulfato de litio monohidrato y la solución reducida en sulfato de litio en condiciones para obtener una porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución aún más reducida en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico; y

separar los cristales de sulfato de litio monohidrato de la solución aún más reducida en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico.

Por ejemplo, el enfriamiento de la solución reducida en sulfato de litio y opcionalmente los cristales de sulfato de litio monohidrato se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 80 °C, aproximadamente 20 °C a aproximadamente 60 °C, aproximadamente 25 °C a aproximadamente 40 °C, aproximadamente 25 °C a aproximadamente 35 °C o aproximadamente 30 °C. Por ejemplo, el enfriamiento se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 100 kPa, 10 kPa a aproximadamente 100 kPa, 1 kPa a aproximadamente 50 kPa, 1 kPa a aproximadamente 30 kPa, 1 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 25 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 10 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 5 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 5 kPa o aproximadamente 2 kPa. Por ejemplo, el enfriamiento también se puede llevar a cabo a presión atmosférica. Por ejemplo, el enfriamiento se

puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 95 a 105 kPa, aproximadamente 98 a 105 kPa o aproximadamente 98 a 104 kPa.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el enfriamiento de la solución reducida en sulfato de litio se lleva a cabo a una temperatura de 15 °C a 80 °C, 20 °C a 60 °C, 25 °C a 40 °C, 25 °C a 35 °C o 30 °C. Por ejemplo, el enfriamiento se lleva a cabo a una presión de 1 kPa a 100 kPa, 10 kPa a 100 kPa, 1 kPa a 50 kPa, 1 kPa a 30 kPa, 1 kPa a 20 kPa, 0,5 kPa a 25 kPa, 0,5 kPa a 20 kPa, 1 kPa a 10 kPa, 1 kPa a 5 kPa, 0,5 kPa a 5 kPa o 2 kPa.

En ejemplos de los procesos de la presente descripción en los que los cristales del sulfato de litio monohidrato se separan de la solución reducida en sulfato de litio, la separación se puede llevar a cabo por cualquier medio adecuado para la separación líquido/sólido, cuya selección se puede realizar por un experto en la materia. Por ejemplo, la separación puede comprender espesamiento por gravedad, hidrociclones, filtración, centrifugación o combinaciones de estos. Por ejemplo, la separación puede comprender filtrar una mezcla de los cristales de sulfato de litio monohidrato y la solución reducida en sulfato de litio.

Por ejemplo, el proceso puede comprender además separar mecánicamente el sulfato de litio monohidrato de la solución reducida en sulfato de litio arrastrada. Por ejemplo, el proceso puede comprender además lavar los cristales del sulfato de litio monohidrato. Un experto en la técnica puede seleccionar los medios y las condiciones adecuados para la separación mecánica y el lavado.

Los resultados de los estudios de la presente descripción también sugieren, sin desear estar limitados por la teoría, que si bien no sería práctico concentrar una solución como una solución de anolito directamente a una concentración alta, dicha concentración se puede llevar a cabo después de la eliminación de los cristales de sulfato de litio monohidrato a la concentración intermedia adecuada.

Por ejemplo, el proceso puede comprender además concentrar la solución reducida en sulfato de litio en condiciones para obtener un condensado ácido y un concentrado que comprende ácido sulfúrico.

Por ejemplo, las condiciones para obtener el condensado ácido y el concentrado que comprende ácido sulfúrico pueden comprender concentrar la solución reducida en sulfato de litio a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 250 °C, aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C, aproximadamente 75 °C a aproximadamente 200 °C, aproximadamente 100 °C a aproximadamente 250 °C, aproximadamente 125 °C a aproximadamente 250 °C, aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C, aproximadamente 125 °C a aproximadamente 225 °C, aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, aproximadamente 170 °C a aproximadamente 225 °C, aproximadamente 170 °C a aproximadamente 200 °C, aproximadamente 170 °C a aproximadamente 190 °C, aproximadamente 175 °C a aproximadamente 195 °C, aproximadamente 170 °C a aproximadamente 180 °C, aproximadamente 180 °C a aproximadamente 190 °C, aproximadamente 170 °C, aproximadamente 180 °C o aproximadamente 190 °C.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la concentración de la solución reducida en sulfato de litio se logra a una temperatura de 50 °C a 250 °C, 50 °C a 200 °C, 75 °C a 200 °C, 100 °C a 250 °C, 125 °C a 250 °C, 100 °C a 200 °C, 125 °C a 225 °C, 150 °C a 250 °C, 170 °C a 225 °C, 170 °C a 200 °C, 170 °C a 190 °C, 175 °C a 195 °C, 170 °C a 180 °C, 180 °C a 190 °C, 170 °C, 180 °C o 190 °C. Por ejemplo, las condiciones para obtener el condensado ácido y el concentrado que comprende ácido sulfúrico pueden comprender además concentrar la solución reducida en sulfato de litio a una presión que sea más baja que la presión atmosférica. Por ejemplo, la concentración se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 100 kPa, 10 kPa a aproximadamente 100 kPa, 1 kPa a aproximadamente 50 kPa, 1 kPa a aproximadamente 30 kPa, 1 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 25 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 10 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 5 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 5 kPa o aproximadamente 2 kPa. Por ejemplo, la concentración también se puede realizar a presión atmosférica. Por ejemplo, la concentración se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 95 a 105 kPa, aproximadamente 98 a 105 kPa o aproximadamente 98 a 104 kPa.

Por ejemplo, las condiciones para obtener el condensado ácido y el concentrado que comprende ácido sulfúrico pueden comprender además concentrar la solución reducida en sulfato de litio hasta que se pueda alcanzar una concentración total de ácido sulfúrico, sulfato de litio y opcionalmente sulfato de sodio de más de aproximadamente 65 % en peso, por ejemplo, aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 99 % en peso, aproximadamente 85 % en peso a aproximadamente 98 % en peso, aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 98 % en peso, aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 98 % en peso, aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 97 % en peso, aproximadamente 91 % en peso a aproximadamente 95 % en peso o aproximadamente 96 % en peso en el concentrado que comprende ácido sulfúrico, basado en el peso total del concentrado.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la solución reducida en sulfato de litio se concentra hasta que se pueda alcanzar una concentración total de ácido sulfúrico, sulfato de litio y opcionalmente sulfato de sodio de más

de 65 % en peso, por ejemplo, 65 % en peso a 99 % en peso, 85 % en peso a 98 % en peso, 75 % en peso a 95 % en peso, 90 % en peso a 98 % en peso, 80 % en peso a 98 % en peso, 90 % en peso a 97 % en peso, 91 % en peso a 95 % en peso o 96 % en peso en el concentrado que comprende ácido sulfúrico, basado en el peso total del concentrado.

Por ejemplo, el concentrado que comprende ácido sulfúrico se puede reciclar a un proceso de electromembrana para preparar hidróxido de litio. Los diagramas de flujo ilustrativos para dos ejemplos de tales procesos de electromembrana se muestran en las Figuras 1 y 2 y se describen anteriormente.

Por ejemplo, el concentrado que comprende ácido sulfúrico puede reciclarse a una etapa del proceso (por ejemplo, Figura 1: 14; Figura 2: 114) que comprende lixiviar un material que contiene litio con el concentrado que comprende ácido sulfúrico. Un experto en la técnica puede realizar la selección de las condiciones adecuadas para dicha etapa del proceso. Por ejemplo, los procesos que comprenden calcinar un material que contiene litio con un ácido se describen en la solicitud PCT núm. WO 2013/159194 titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, el material que contiene litio se lixivia con el concentrado que puede estar a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 170 °C, aproximadamente 100 °C a aproximadamente 160 °C, aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C, menos de aproximadamente 170 °C o menos de aproximadamente 160 °C.

Por ejemplo, el material que contiene litio puede ser un mineral que contiene litio. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente o consistir en α -espodumeno, β -espodumeno, lepidolita, pegmatita, petalita, eucryptita, ambligonita, hectorita, esmectita, jadarita, una arcilla o mezclas de estos. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente o consistir en β -espodumeno, jadarita o mezclas de estos. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente o consistir en β -espodumeno. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede ser β -espodumeno.

Por ejemplo, el concentrado que comprende ácido sulfúrico puede reciclarse al proceso de electromembrana para preparar hidróxido de litio sin cristalización adicional para obtener una porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato. Alternativamente, el proceso puede comprender además:

enfriar el concentrado que comprende ácido sulfúrico en condiciones para obtener una porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y un concentrado reducido en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico; y

separar los cristales de la porción adicional de sulfato de litio monohidrato del concentrado reducido en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico.

Por ejemplo, las condiciones para obtener la porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y el concentrado reducido en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico pueden comprender enfriar el concentrado a una temperatura de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 170 °C, aproximadamente 5 °C a aproximadamente 150 °C, aproximadamente 5 °C a aproximadamente 130 °C, aproximadamente 20 °C a aproximadamente 130 °C, aproximadamente 15 °C a aproximadamente 130 °C, aproximadamente 15 °C a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 25 °C a aproximadamente 75 °C, aproximadamente 25 °C a aproximadamente 35 °C o aproximadamente 30 °C. Por ejemplo, las condiciones para obtener la porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y el concentrado reducido en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico pueden comprender llevar a cabo el enfriamiento a una presión inferior a la presión atmosférica. Por ejemplo, el enfriamiento se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 100 kPa, 10 kPa a aproximadamente 100 kPa, 1 kPa a aproximadamente 50 kPa, 1 kPa a aproximadamente 30 kPa, 1 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 25 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 20 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 10 kPa, aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 5 kPa, aproximadamente 0,5 kPa a aproximadamente 5 kPa o aproximadamente 2 kPa. Por ejemplo, el enfriamiento también se puede llevar a cabo a presión atmosférica. Por ejemplo, el enfriamiento se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 95 a 105 kPa, aproximadamente 98 a 105 kPa o aproximadamente 98 a 104 kPa.

De acuerdo con una modalidad de la invención, el enfriamiento del concentrado se lleva a cabo a una temperatura de 5 °C a 170 °C, 5 °C a 150 °C, 5 °C a 130 °C, 20 °C a 130 °C, 15 °C a 130 °C, 15 °C a 50 °C, 25 °C a 75 °C, 25 °C a 35 °C o 30 °C.

De acuerdo con una modalidad de la invención, el enfriamiento del concentrado se lleva a cabo a una presión de 1 kPa a 100 kPa, 10 kPa a 100 kPa, 1 kPa a 50 kPa, 1 kPa a 30 kPa, 1 kPa a 20 kPa, 0,5 kPa a 25 kPa, 0,5 kPa a 20 kPa, 1 kPa a 10 kPa, 1 kPa a 5 kPa, 0,5 kPa a 5 kPa o 2 kPa. Por ejemplo, el enfriamiento también se puede llevar a cabo a presión atmosférica. Por ejemplo, el enfriamiento se puede llevar a cabo a una presión de 95 a 105 kPa, 98 a 105 kPa o 98 a 104 kPa.

Por ejemplo, el proceso puede comprender además separar mecánicamente la porción adicional de sulfato de litio monohidrato del concentrado reducido en sulfato de litio arrastrado que comprende ácido sulfúrico. Por ejemplo, el proceso puede comprender además lavar los cristales de la porción adicional de sulfato de litio monohidrato con agua. Un experto en la técnica puede seleccionar los medios y las condiciones adecuados para la separación mecánica y el lavado.

Los siguientes ejemplos no limitantes son ilustrativos de la presente descripción:

Ejemplos

Ejemplo 1: Cristalización de cristales de sulfato de litio monohidrato a partir de soluciones de sulfato de litio/ácido sulfúrico

Un objetivo del presente ejemplo fue estudiar en qué puntos de una evaporación se producirían diferentes formas de cristal, con diferentes características de filtración, y estudiar cómo se comportaría el sistema al vacío.

Un proceso existente para producir hidróxido de litio a partir de espodumeno incluye una etapa en la que se hace reaccionar ácido sulfúrico "concentrado" con β -espodumeno. La reacción de "calcinación" se produce en un molino de barro a temperatura moderada (200 - 300 °C) y produce un sólido del que se puede extraer sulfato de litio mediante lixiviación en agua. Se ha demostrado que el grado de conversión de óxido de litio en el espodumeno a sulfato depende en gran medida de la concentración de ácido utilizada en la calcinación, que ventajosamente puede ser superior a aproximadamente el 90 %.

Después de la purificación, para eliminar, por ejemplo, sílice y otros elementos que serían perjudiciales para la recuperación posterior de hidróxido de litio, la solución de sulfato de litio de la lixiviación se procesa electroquímicamente en una celda de separación de sales para producir hidróxido de litio y una solución ácida de sulfato de litio.

Como alternativa a la purga continua de ácido sulfúrico como yeso del proceso electroquímico y la producción continua de cantidades significativas de ácido sulfúrico fresco, una alternativa es reciclar el ácido sulfúrico regenerado en un proceso posterior al proceso electroquímico.

Los ejemplos de la presente descripción estudian el uso de un proceso de cristalización por evaporación para recuperar el sulfato de litio sin reaccionar del proceso electroquímico y reciclarlo, seguido de un proceso de reconcentración de ácido sulfúrico (SARC) para eliminar el agua del ácido sulfúrico antes de reciclarlo.

Los criterios para la reconcentración de ácido se establecen, por ejemplo, por la necesidad de aportar una solución con menos de aproximadamente un 10 % de agua. También es útil comprender la composición del equilibrio de los ácidos reciclados, que contendrán algo de sulfato de litio disuelto.

Por consiguiente, se llevan a cabo pruebas piloto y de laboratorio en apoyo de un diseño conceptual de un sistema de reciclado de ácido sulfúrico en el que una cristalización inicial de sulfato es seguida por una reconcentración de ácido. El trabajo tiene como objetivo, por ejemplo, identificar cuánta agua se puede eliminar en cada fase y las características de las soluciones de cristalización de sulfato de litio y de reconcentración de ácido sulfúrico/sulfato de litio.

La prueba se realizó al vacío y a presión atmosférica, ya que la operación al vacío puede afectar la forma de los cristales producidos. Se sabe que existen tanto el sulfato de litio monohidrato como la forma anhidra, y se cree que la forma, aunque sin desear estar limitados por la teoría, depende de la temperatura y el contenido de agua de la solución. Se cree que el monohidrato, aunque sin desear estar limitados a la teoría, es el que más se puede filtrar de los dos. El trabajo al vacío es ventajoso, por ejemplo, porque la etapa de reconcentración (SARC) funciona ventajosamente en estas condiciones para permitir una metalurgia práctica aceptable.

El objetivo de la prueba, que es la base del Ejemplo, fue realizar algunos experimentos básicos de laboratorio para identificar condiciones ventajosas del proceso para la cristalización de cristales de sulfato de litio monohidrato de relativamente fácil recuperación a partir de soluciones de sulfato de litio/ácido sulfúrico. Además de identificar tales condiciones para la cristalización, la prueba del Ejemplo 1 también estaba destinada, por ejemplo, a estudiar el comportamiento del aumento del punto de ebullición de soluciones de ácido sulfúrico/litio/sulfato de sodio. Esto es ventajoso para el diseño de los procesos tanto de cristalización por evaporación como de SARC.

I. Introducción

(a) Diagrama de fase ternaria de $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$

La figura 3 muestra un diagrama de fase ternario ilustrativo para el sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ a 30 °C (International Critical Tables of Numerical Data - Physics, Chemistry and Technology, Volumen IV (1928) páginas 353 y 391). La Tabla 1 proporciona los datos de concentración de equilibrio a 30 °C para los puntos de la figura 3.

Tabla 1

	Fase sólida	Fase líquida	
		H_2SO_4 % en peso	Li_2SO_4 % en peso
A	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	25,10
B		5,05	22,74
C		16,6	19,10
D		32,7	13,37
E		48,0	10,20
F	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4$	55,00	13,00
G	Li_2SO_4	56,30	13,87
H	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	62,40	18,50
I	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	69,40	13,75
J		78,23	11,64
K		83,43	15,65

El diagrama de la figura 3 muestra las condiciones de saturación a concentraciones de ácido variables a 30 °C. Estos datos se compararon con los resultados de recuperación de pruebas anteriores y se encontró que coincidían con un 5 % de precisión. Sin desear estar limitados por la teoría, el diagrama de fases de la figura 3 muestra que la cantidad máxima de sulfato de litio recuperado a esta temperatura estaría a una concentración de ácido sulfúrico del 48 % en peso (Punto E). Esto da la menor solubilidad del litio (10,2 % en peso), mientras permanece en la zona donde los cristales de monohidrato son la forma estable, que, a partir de estudios previos, ha demostrado proporcionar la mejor separación. Las concentraciones más altas comenzarán a volver a disolver el litio y formar cristales anhidros y posteriormente de bisulfato. Una vez por encima de una concentración de 69,4 % en peso de ácido sulfúrico, se puede recuperar litio adicional. Sin embargo, estará en forma de bisulfato de litio, lo que provocará una pérdida de ácido.

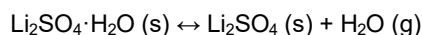
(b) Solubilidad

Se ha descrito la solubilidad del sulfato de litio en función de la temperatura para el agua. Sin embargo, no está bien establecida en concentraciones de ácido sulfúrico, con la excepción de los puntos de 30 °C analizados anteriormente.

Para el agua, la solubilidad del sulfato de litio tiene un comportamiento inverso en el intervalo de temperatura de interés; ver, por ejemplo, Critical Tables, IV, p 233. Antes del presente estudio, no estaba claro si esto también se aplicaba a la solubilidad en soluciones de ácido sulfúrico, lo que influiría directamente en la temperatura operativa de diseño de la unidad de cristalización/separación. Por consiguiente, se realizaron pruebas para estudiar esta relación de solubilidad/temperatura en ácido sulfúrico.

(c) Descomposición de hidrato

La forma monohidrato de sulfato de litio se descompondrá en forma anhidra si se le da suficiente energía:



La Tabla 2 proporciona las condiciones de descomposición del sulfato de litio monohidrato (International Critical Tables of Numerical Data - Physics, Chemistry and Technology, Volumen VII (1930) página 303).

Tabla 2

T [K]	P [atm]
333,1	0,029
353,1	0,080
373,1	0,242
381,1	0,347

Otras fuentes coinciden en dar la temperatura de descomposición del hidrato como 130 °C, a presión atmosférica. Consulte la figura 4 para conocer las temperaturas de descomposición informadas en función de la presión en el punto de ebullición.

Si bien la temperatura de descomposición se relaciona con la descomposición del cristal en solución, estos parámetros están relacionados termodinámicamente y se puede calcular uno a partir del otro. Las posiciones relativas de la curva del punto de ebullición y la curva de descomposición indican si el cristal hidratado, o el anhidro, es probablemente estable en solución en una composición y temperatura determinadas. La forma de cristal estable puede cambiar entonces a medida que la solución se enfría después de la evaporación. Esto no se ha investigado previamente de forma experimental. Por ejemplo, la curva del punto de ebullición es función de la relación entre ácido sulfúrico y sulfato de litio y debe desarrollarse para una mezcla específica.

II. Descripción general de la parte experimental

(a) Prueba de la relación de solubilidad/temperatura

El sulfato de litio se añadió lentamente a -50 % en peso de ácido sulfúrico a 50 °C para determinar la solubilidad en esta condición de concentración/temperatura. Esta concentración se eligió para que se acercara a las condiciones que se pueden esperar de manera realista en la etapa de cristalización. El procedimiento detallado y los resultados de esta prueba se pueden encontrar a continuación en el Ejemplo 1, sección IV.

Se determinó que la composición final de la solución saturada a 50 °C era:

H ₂ SO ₄	43,3 % en peso
H ₂ O	43,4 % en peso
Li ₂ SO ₄	13,3 % en peso

La solubilidad del litio es mayor a 50 °C que la que se muestra en el diagrama de fase ternario a 30 °C de la figura 3 (13,3 % en peso frente a -10,9 % en peso). Esto indica que, a diferencia del agua, a esta concentración de ácido la solubilidad se relaciona positivamente con la temperatura (la solubilidad aumenta a medida que aumenta la temperatura). Después, la solución se calentó a 70 °C y posteriormente se enfrió a 30 °C para verificar este fenómeno.

Los datos muestran que a aproximadamente 43 % en peso de ácido sulfúrico y entre 30 y 50 °C, la solubilidad del litio cae en 0,12 % en peso por °C.

Si bien no se desea estar limitados por la teoría, esto implica que es mejor operar la poción de cristalización de la etapa del cristizador de evaporación lo más fría posible (dentro de los intervalos de funcionamiento normal disponibles con agua de refrigeración) para maximizar la recuperación de sulfato de litio. Sin embargo, la energía utilizada para enfriar la solución y después recalentarla para la concentración posterior puede no justificar temperaturas más frías del cristizador, por ejemplo, desde el punto de vista del coste y/o la eficiencia.

(b) Aumento del punto de ebullición

Se prepararon diferentes concentraciones de soluciones, basadas en las siguientes proporciones de litio/sodio/ácido sulfúrico: 19,5 % en peso de Li₂SO₄, 1,3 % en peso de Na₂SO₄, 12,2 % en peso de H₂SO₄ y 67,0 % en peso de H₂O; implica que la porción no acuosa de la solución es 59,1 % en peso de Li₂SO₄, 3,9 % en peso de Na₂SO₄ y 37,0 % en peso de H₂SO₄. A continuación, estas soluciones se evaporaron lentamente y el condensado se recogió a diferentes presiones. Los resultados de estas pruebas se resumen en esta sección. El procedimiento detallado y los resultados de estas pruebas se pueden encontrar a continuación en el Ejemplo 1, sección V. Véase también la figura 5 para las temperaturas de ebullición para cada una de estas pruebas.

BPR-1 y BPR2: La primera prueba de aumento del punto de ebullición (BPR-1) investigó un intervalo de 30 % en peso a 84 % en peso de ácido sulfúrico y sales y se superpuso con la segunda prueba (BPR-2) que fue de 65 % en peso a 96 % en peso. Se dividió en dos pruebas para garantizar la reproducibilidad y lograr un mayor grado de precisión, especialmente en el intervalo de concentración más alto. Tanto BPR-1 como BPR-2 se realizaron a presión ambiental. La cristalización se observó en primer lugar a 107,8 °C y una composición de 14,9 % en peso de H₂SO₄ y 23,9 % en peso de Li₂SO₄, lo que da otro punto de saturación para este sistema. Cuando alcanzó -70 % en peso (ácido y sales combinados), la mezcla se volvió muy espesa y tenía una gran cantidad de sólidos. Cuando alcanzó la concentración final del 96 % en peso de ácido y sales, la mezcla era muy viscosa y gelatinosa y difícil de manejar.

BPR-3: La tercera prueba de aumento del punto de ebullición (BPR-3) investigó un intervalo de 30 % en peso a 83 % en peso de ácido sulfúrico y sales y se realizó a -25 pulgadas de Hg (16,7 kPa absolutos). Esto estaba destinado a igualar el aumento del punto de ebullición que se vería en una etapa de cristalización por evaporación que opera al vacío. La cristalización se observó en primer lugar a 69,8°C y una composición de 14,2 % en peso de H₂SO₄ y 22,7

% en peso de Li_2SO_4 , otro punto de saturación. Cuando alcanzó una concentración de 51,5 % en peso de ácido y sales, la mezcla era una suspensión muy espesa.

BPR-4: La cuarta prueba de aumento del punto de ebullición (BPR-4) investigó un intervalo de 65 % en peso a 96 % en peso de ácido sulfúrico y sales y se realizó a -29" de Hg (3,1 kPa absolutos). Esto estaba destinado a coincidir con el aumento del punto de ebullición que se vería en una etapa de SARC que se realiza a vacío profundo. El conjunto de datos de esta prueba se corrompió al detenerse durante la noche a mitad de la ejecución. Aunque esto no pareció tener un efecto en las pruebas anteriores, sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las altas concentraciones de ácido en combinación con las bajas temperaturas (es decir, por debajo de las temperaturas de descomposición) pueden haber causado que los cristales cambien sus estructuras (es decir, bisulfato, sulfato o monohidrato) cuando se enfrían a temperatura ambiente y no vuelven a su estructura anterior cuando se recalientan para continuar con la prueba. Esto provocaría un cambio en la composición de la solución y, por tanto, en el punto de ebullición. Sin embargo, es poco probable que durante el funcionamiento la solución de anolito se concentre por completo en una sola etapa sin separar el cristal debido a su naturaleza viscosa que dificulta su manipulación.

(c) Pruebas de cristalización por evaporación / filtración / concentración

A partir de los experimentos de aumento del punto de ebullición descritos anteriormente, se demostró que sería impracticable desde el punto de vista de un proceso industrial concentrar la solución de anolito directamente a un 96 % en peso de ácido y sales sin eliminar primero los cristales a alguna concentración intermedia. Esto se debió a la naturaleza viscosa, similar a un gel, de la mezcla. Por lo tanto, se realizó una segunda serie de pruebas en las que el anolito se sometió primero a una etapa de cristalización por evaporación separada para concentrarse hasta un 71 % en peso de ácido y sales.

Después, la mezcla se enfrió a 30 °C y los cristales se separaron por filtración. A continuación, el filtrado se concentró adicionalmente al vacío hasta una concentración del 96 % en peso de ácido y sales en una etapa de concentración final.

Esta prueba se realizó dos veces; una vez con el cristizador de evaporación funcionando al vacío y una vez a la presión atmosférica. Además, se realizó una prueba de sedimentación para cuantificar las características de sedimentación de los cristales de monohidrato. Por último, se realizó una prueba de caracterización de sólidos para intentar determinar la fracción dividida de la forma cristalina de sulfato de litio frente a la de bisulfato. Los resultados de todas estas pruebas se resumen en esta sección. El procedimiento detallado y los resultados de estas pruebas se pueden encontrar a continuación en el Ejemplo 1, sección VI.

Prueba 1: Para esta prueba, el cristizador de evaporación se hizo funcionar a la misma presión que la prueba BPR-3 (-25" de Hg). Aproximadamente el 81 % de las sales se recuperaron a partir de la alimentación de anolito simulado, después de la concentración inicial hasta el 71 % en peso de ácido y sales (etapa 1). Los cristales tenían forma de aguja y eran translúcidos, aunque sin desear estar limitados por la teoría, que indican principalmente la forma monohidrato. Se recuperó un 2,5 a 5 % adicional de las sales después de la etapa 2. No se confirmó si estos cristales estaban en forma de sulfato o bisulfato. Sin desear estar limitado por la teoría, la expectativa es que la mayoría sea como bisulfato, lo que dará como resultado una menor recuperación de litio y mayores pérdidas de ácido. Cuando la solución se enfrió, no se registró la temperatura de cristalización; sin embargo, se consideró que era de aproximadamente 130 °C.

Prueba 2: Para esta prueba, el cristizador de evaporación se hizo funcionar a presión atmosférica (igual que BPR-1). En dependencia de la forma asumida de los cristales (anhidro vs monohidrato), se recuperaron del 76 al 89 % de las sales de la alimentación de anolito simulado, después de la concentración inicial al 71 % en peso de ácido y sales (etapa 1). Los cristales eran una mezcla de sólidos pulverulentos translúcidos/en forma de aguja y blancos, aunque sin desear estar limitado por la teoría, si la apariencia visual es un indicador preciso de la forma, la recuperación real probablemente se encuentre en algún punto entre estos dos límites. Se recuperó de un 1,3 a un 2,7 % adicional de las sales después de la etapa 2. La incertidumbre en el porcentaje de recuperación se debe a si los cristales están en forma de sulfato o bisulfato. Sin desear estar limitado por la teoría, la expectativa es que la mayoría sea como bisulfato, lo que dará como resultado una menor recuperación de litio y mayores pérdidas de ácido.

Prueba de sedimentación: La prueba de sedimentación se realizó en el concentrado de la prueba 1 después de la primera etapa de concentración, después de haber sido enfriado a 30 °C y antes de la filtración. La prueba se realizó mediante la agitación de la mezcla en un cilindro graduado y registro del nivel de sólidos a lo largo del tiempo. Los cristales sedimentaron relativamente rápido y alcanzaron un nivel de equilibrio después de 10 a 20 minutos. Sin embargo, se encontró que los sólidos no se compactaron muy bien y solo se recuperaron 30 ml de filtrado por separación. Esto era sólo -22 % del filtrado, dando como resultado cristales que contenían -50 % en peso de filtrado. El filtrado puede, por ejemplo, recuperarse mediante algunos medios mecánicos (por ejemplo, filtro, centrífuga, etc.) para evitar grandes pérdidas de ácido. El lavado también puede usarse, por ejemplo, en el proceso. Estas etapas pueden considerarse en el contexto de los balances generales de agua y ácido.

Caracterización de sólidos: Los sólidos recuperados de cada etapa de filtración se caracterizaron mediante inspección y redisolución de los cristales en agua y medición del pH. Aunque la división cuantitativa entre sulfato y bisulfato no se obtuvo mediante este método, se hicieron algunas observaciones útiles. Los cristales de la Prueba 1 Etapa 1 (realizada al vacío) eran visualmente más similares a la forma monohidrato que los de la Prueba 2 Etapa 1 (realizada a presión atmosférica). Para la Prueba 1 Etapa 1, la temperatura de ebullición final fue de 81,9 °C, que está por debajo de la temperatura de descomposición calculada de 92 °C a 17 kPa (a). Por el contrario, para la Prueba 2 Etapa 1, la temperatura de ebullición final fue de 127,2 °C, que se encuentra en la temperatura de descomposición calculada de 127 °C a 101 kPa (a). Esto indica que una ventaja de llevarla a cabo al vacío es que ayuda a mantener la forma de cristal monohidrato cuando se intenta maximizar la recuperación de sulfato de litio. El cristal de la Etapa 2 (equivalente al SARC) de ambas pruebas era un polvo fino y calcáreo. Sin desear estar limitado por la teoría, esto, junto con el pH más bajo cuando se disuelve en agua, indica que un gran porcentaje de los cristales están en forma de bisulfato, en línea con estas altas concentraciones de ácido.

III. Conclusiones y diagrama de flujo conceptual

Los siguientes son hallazgos que pueden, aunque sin desear estar limitados por la teoría, tener un impacto en el diseño final:

Con base en las observaciones de los presentes estudios, no sería práctico concentrar la solución de anolito directamente a un 96 % en peso de ácido y sales, ya que la naturaleza viscosa similar a un gel de la mezcla, aunque sin desear estar limitado por la teoría, probablemente sería propensa, por ejemplo, a la congelación/taponamiento de los equipos y tuberías y sea difícil de manipular. Por tanto, es ventajosa la eliminación de cristales de sulfato de litio a una concentración intermedia.

La solubilidad mínima del sulfato de litio ocurre a -48 % en peso de H_2SO_4 (58 % en peso de ácido + sales), después de lo cual los cristales comienzan a cambiar a la forma anhidra y la solubilidad aumenta hasta que los cristales de bisulfato comienzan a formarse a ~ 62 % en peso de H_2SO_4 (-80 % en peso de ácido y sales). Por lo tanto, para maximizar la recuperación de sulfato de litio el cristalizador de evaporación puede, por ejemplo, concentrar a aproximadamente 48 % en peso de H_2SO_4 en la solución. Con base en la especificación de la alimentación, el proceso puede, por ejemplo, producir una recuperación máxima teórica de sulfato de litio del 87 % (en el laboratorio se midió 81 %).

Dadas las propiedades de los cristales y las viscosidades de la solución, se puede utilizar, por ejemplo, una concentración de -65 % en peso de H_2SO_4 en el cristalizador. Si bien esto no proporciona la recuperación óptima de cristales, si esta concentración es útil en un proceso de extracción inicial de litio a partir de espodumeno, evitaría operaciones unitarias adicionales al eliminar el sistema de SARC.

Las concentraciones superiores al 65 % en peso en el cristalizador no se realizan eficazmente en la evaporación de efecto múltiple debido al aumento del punto de ebullición. Sin desear estar limitado por la teoría, cualquier concentración entre 65 y 96 % en peso requeriría la adición de una SARC después del cristalizador, pero las concentraciones iniciales y finales elegidas pueden tener un gran efecto sobre el tamaño/coste.

Cuando el filtrado del cristalizador (al 48 % en peso de H_2SO_4) se concentra más en la SARC (a 96 % en peso de ácido + sales), la solución resultante puede, por ejemplo, estar en una sola fase y libre de cualquier partícula de cristal sólido. Al enfriarse, los cristales comenzarán a formarse y a precipitar a una temperatura estimada de 130 °C. Si se deja enfriar a 30 °C, se puede recuperar otro 2,5 % de la cantidad inicial de sulfato de litio como bisulfato de litio; sin embargo, esto puede resultar, por ejemplo, en pérdidas de ácido. Sin desear estar limitado por la teoría, desde el punto de vista de la complejidad y el coste es útil enviar el ácido caliente al reactor de espodumeno.

Una ventaja de hacer funcionar el cristalizador al vacío es que parece ayudar a que los cristales permanezcan como monohidratos en lugar de descomponerse en la forma anhidra y permite alcanzar el punto mínimo de solubilidad.

El tiempo de sedimentación fue del orden de minutos. Sin embargo, los cristales no se compactaron muy bien y tenían un arrastre de líquido de -50 % en peso. Por tanto, se puede utilizar una operación unitaria adicional, por ejemplo, para separar mecánicamente el líquido arrastrado. También se puede usar el lavado de los cristales para minimizar la adición de hidróxido de litio para el ajuste del pH debido al arrastre de ácido. El experto en la materia debe tener cuidado para asegurarse de que los cristales no se vuelvan a disolver.

Sobre la base de las pruebas experimentales realizadas, se creó el diagrama de flujo del proceso ilustrativo que se muestra en la figura 6. El proceso 200 ejemplificado en esta figura es para tratar una composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico. Con referencia a la figura 6, en el proceso allí ejemplificado, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico 202 se cristaliza por evaporación 204 en condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato 206 y una solución reducida en sulfato de litio (filtrado 208). Por ejemplo, el cristalizador de evaporación 204 puede ser de efecto simple o múltiple y, por ejemplo, puede funcionar a una presión de aproximadamente 16 kPa y una temperatura (Tf) de aproximadamente 82 °C. Los cristales del sulfato de litio monohidrato 206 se separan opcionalmente de la solución reducida en sulfato de litio

208. La cristalización por evaporación 204 también produce un primer condensado ácido 210. La solución reducida en sulfato de litio 208 se concentra opcionalmente 212 en condiciones para obtener un segundo condensado ácido 216 y un concentrado que comprende ácido sulfúrico 218. Por ejemplo, la concentración se puede llevar a cabo mediante un proceso SARC™ que se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 2 kPa y una temperatura (Tf) de aproximadamente 190 °C.

Por ejemplo, en el proceso 200 que se muestra en la figura 6, la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico 202 puede ser una alimentación de anolito que comprende, sobre una base de 100 kg, aproximadamente 19,5 % en peso de Li_2SO_4 , 1,3 % en peso de Na_2SO_4 , 12,2 % en peso de H_2SO_4 y 67,0 % en peso de H_2O . Por ejemplo, se pueden obtener aproximadamente 19,7 kg de cristales de sulfato de litio monohidrato 206 en dicho ejemplo del proceso 200 (asumiendo, aunque sin estar limitado por la teoría, una recuperación de aproximadamente el 82 % y sin arrastre del filtrado 208), que opcionalmente tiene una composición de aproximadamente 94,6 % en peso de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y aproximadamente 1,3 % en peso de Na_2SO_4 . Por ejemplo, se pueden obtener aproximadamente 26,9 kg de filtrado 208, que opcionalmente tiene una composición de aproximadamente 13,1 % en peso de Li_2SO_4 , 0,9 % en peso de Na_2SO_4 , 45,2 % en peso de H_2SO_4 y 40,8 % en peso de H_2O . Por ejemplo, se pueden obtener aproximadamente 53,4 kg del primer condensado ácido 210 que puede tener, por ejemplo, un pH de aproximadamente 3. Por ejemplo, se pueden obtener aproximadamente 10,3 kg del segundo concentrado ácido 216 que puede tener, por ejemplo, un pH de aproximadamente 1. Por ejemplo, se pueden obtener aproximadamente 16,6 kg del concentrado que comprende ácido sulfúrico 218 que opcionalmente tiene una composición de aproximadamente 21,2 % en peso de Li_2SO_4 , aproximadamente 1,4 % en peso de Na_2SO_4 , aproximadamente 73,4 % en peso de H_2SO_4 y aproximadamente 4,0 % en peso de H_2O .

La figura 7 muestra un diagrama de fase ternario que se desarrolló de acuerdo con los ejemplos de la presente descripción.

IV. Prueba de solubilidad: solubilidad del sulfato de litio en 50 % en peso de ácido sulfúrico

(a) Resumen

Se determinó experimentalmente que la solubilidad del sulfato de litio en 50 % en peso de ácido sulfúrico era 13,29 - 13,32 % en peso a 50 °C. El comportamiento de la solubilidad con respecto a la temperatura se probó mediante calentamiento de la solución saturada de 50 °C a 70 °C, seguido de enfriamiento a 30 °C.

(b) Método

Se llevaron 50 g de H_2SO_4 al 50 % en peso a un matraz de fondo redondo (rbf) de 100 ml equipado con una barra de agitación y condensador y se calentó a 50 °C con un baño de agua con temperatura controlada. Después se añadió Li_2SO_4 en incrementos hasta que se saturó (la solución se volvió turbia); inicialmente se añadieron tres porciones de 1 g, las adiciones posteriores se añadieron después con una espátula y se pesaron por diferencia. La solución turbia se agitó a 50 °C durante ½ hora para confirmar que se había alcanzado el punto de saturación y después se añadió gota a gota H_2SO_4 50 % en peso hasta que la solución se aclaró. Después, la solución se calentó a 70 °C y se mantuvo a temperatura durante ~ 1 h con agitación, seguido de reposo durante ½ h. Finalmente, la solución se enfrió a 30 °C sin agitar y se mantuvo a la temperatura durante más de 1 hora.

(c) Materiales

La solución de ácido sulfúrico se preparó mediante dilución como se muestra en la Tabla 3 (analizada por Anton Parr):

Tabla 3: Preparación de H_2SO_4 a 50 % en peso

Concentración inicial (% en peso)	63,97
Concentración final (% en peso)	49,97
Gravedad específica	1,3973
Densidad (g/cm^3)	1,39475
Temperatura (°C)	20,001

El sulfato de litio, anhidro - $\geq 98,0$ %, se adquirió de Aldrich Chemistry, producto # 62613-1 KG, lote # BCBL6287V.

(d) Resultados/Observaciones

Los resultados y las observaciones se proporcionan en las Tablas 4 y 5:

Tabla 4: Solubilidad de Li_2SO_4 en H_2SO_4 a 50 % en peso a 50 °C

Concentración de H_2SO_4 (% en peso)	49,97
Temperatura (°C)	50,0
H_2SO_4 añadido (g)	51,24 - 51,38
Li_2SO_4 añadido (g)	7,8728
Solubilidad (% en peso)	13,29 – 13,32

Tabla 5: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del Li_2SO_4 en H_2SO_4 a 50 % en peso

Temperatura (°C)	Apariencia	Conclusión
30	Se forman cristales incoloros en el fondo del vaso de precipitados, con un sobrenadante transparente e incoloro	Pasado el punto de saturación
50	Solución turbia/transparente	Solución saturada
70	Solución transparente e incolora	Saturado o por debajo de la saturación

El sulfato de litio anhidro era un polvo blanco fino. El punto de saturación se observó a 50 °C cuando la solución se volvió turbia. La solución permaneció transparente e incolora cuando se calentó a 70 °C. La cristalización se produjo cuando la solución se enfrió a 30 °C.

V. Pruebas de aumento del punto de ebullición

5 (a) Resumen

Se realizaron cuatro experimentos para medir el aumento del punto de ebullición (BPR) de una solución de anolito sintético que contiene sulfato de litio, sulfato de sodio y ácido sulfúrico en el intervalo de 30-96 % en peso de ácido y sales totales a presión atmosférica y al vacío. La Tabla 6 contiene un resumen de estas pruebas.

Tabla 6: Resumen de las pruebas de BPR

Experimento	Presión	Concentración inicial	Concentración final
BPR-1	Atmosférica	30 % en peso de ácido + sales totales 70 % en peso de agua	84 % en peso de ácido + sales totales 16 % en peso de agua
BPR-2	Atmosférica	65 % en peso de ácido + sales totales 35 % en peso de agua	96 % en peso de ácido + sales totales 4 % en peso de agua
BPR-3	17 kPa	30 % en peso de ácido + sales totales 70 % en peso de agua	83 % en peso de ácido + sales totales 17 % en peso de agua
BPR-4	3 kPa	65 % en peso de ácido + sales totales 35 % en peso de agua	96 % en peso de ácido + sales totales 4 % en peso de agua

(b) Materiales

El sulfato de litio, anhidro - $\geq 98,0$ %, se adquirió de Aldrich Chemistry, producto núm. 62613-1 KG, lote # BCBL6287V. El sulfato de sodio, anhidro, granular, de flujo libre, Redi-Dri™, reactivo ACS, ≥ 99 %, se adquirió de Sigma-Aldrich, producto núm. 798592-500g, número de lote MKBV7489V. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada. Las mediciones de la concentración de ácido sulfúrico y la densidad de las soluciones se determinaron mediante el uso de un medidor de densidad y velocidad del sonido Anton Paar DSA 5000 M.

(c) Equipo

Se utilizó un aparato de destilación al vacío para concentrar las soluciones que se componía de un condensador de reflujo con una manecilla fría conectada a un condensador de destilación. La temperatura del espacio de aire se midió con un termómetro antes de que los vapores alcanzaran la manecilla fría. El condensador de reflujo y el condensador de destilación se conectaron con un grifo kontes. La manecilla fría podía girarse para dirigir el condensado hacia el destilado recolectado o de regreso hacia el concentrado. El agua de enfriamiento para la manecilla fría y el condensador de destilación era agua del grifo o provenía de un baño de agua, conectado, de temperatura controlable, en circulación. Las soluciones se concentraron en matraces de fondo redondo equipados con un termómetro o termopar. El condensado se recogió en frascos graduados con cuellos de vidrio esmerilado. Las soluciones se calentaron con mantas calefactoras eléctricas.

(d) Parte experimental

Las soluciones iniciales para los experimentos se prepararon a 2 niveles de concentración con la misma proporción de ácido y sales. Se preparó un lote a granel de la solución 1 al 30 % en peso de ácido y sales y se usó en las pruebas BPR-1 y BPR-3. Se preparó un nuevo lote de solución 2, al 65 % en peso de ácido y sales, directamente en los matraces para cada una de las pruebas BPR-2 y BPR-4 ya que las sales no eran completamente solubles a la concentración inicial a temperatura ambiente. La Tabla 7 contiene datos sobre las composiciones.

Tabla 7: Composiciones de soluciones de anolitos sintéticos¹

Composición	Solución 1	Solución 2 (BPR-2)	Solución 2 (BPR-4)
H ₂ O	70,01	35,11	35,11
H ₂ SO ₄	11,08	23,93	23,93
Li ₂ SO ₄	17,73	38,41	38,41
Na ₂ SO ₄	1,18	2,56	2,56
Concentración de ácido + sal ²	29,99	64,89	64,89
Densidad (g/cm ³)	1,24	-	-

¹ Concentraciones proporcionadas en % en peso.
² Se refiere a la cantidad total de H₂SO₄, Li₂SO₄ y Na₂SO₄ en las soluciones. Esto se calculó sobre la base de la composición inicial de las soluciones de anolito.

(e) Procedimiento básico

La solución se cargó en un matraz de fondo redondo (rbf) y el matraz se equipó con un termómetro o termopar, piedra de ebullición o barra de agitación y manta calefactora eléctrica. El matraz se conectó a un aparato de destilación y se llevó a ebullición, tras lo cual se registró la temperatura, se puso en marcha el temporizador y se inició la recogida del condensado. Para las pruebas BPR-3 y BPR-4, el aparato de destilación se conectó a la bomba de vacío y el sistema se llevó a la presión de vacío objetivo antes del calentamiento. El agua se evaporó lentamente y se registró el tiempo, la temperatura (solución y vapor) y el volumen de condensado acumulado. También se registró el punto en el que comenzaron a formarse los cristales.

Debido a la lenta tasa de evaporación, cada experimento se completó en dos o tres días. Entre los días, los concentrados y el equipo se enfriaron a temperatura ambiente a presión atmosférica. Las soluciones se recalentaron a reflujo a la presión deseada antes de reiniciar la recogida del condensado. La Tabla 8 contiene una descripción general de los detalles y modificaciones de cada prueba.

Tabla 8: Detalles y modificaciones de cada prueba

Prueba	Equipo	Notas del procedimiento
BPR-1	Rbf de 2 cuellos, 1 L, 2 x frascos de 250 ml para el condensado	La prueba se realizó durante 2 días. Solo se agregó una piedra de ebullición para la segunda sección de la prueba.
BPR-2	Rbf de 3 cuellos, 500 ml, frasco de 250 ml para el condensado	La prueba se realizó durante 2 días. Tanto el agitador magnético como la piedra de ebullición se utilizan en solución.
BPR-3	Rbf de 3 cuellos, 1L, 2 x frascos de 250 ml para el condensado	La prueba se realizó durante 2 días. Se añadió una piedra de ebullición al comienzo de la prueba.
BPR-4	Rbf de 3 cuellos, 500 ml, frasco de 250 ml para el condensado	La prueba se realizó durante 3 días. Se utilizó un agitador magnético para la prueba.

(f) Resultados

La Tabla 9 destaca las composiciones y los puntos de ebullición de la solución en sus composiciones inicial y final. Los datos completos recopilados se pueden encontrar en la Tabla 10 (BPR-1), la Tabla 11 (BPR-2), la Tabla 12 (BPR-3) y la Tabla 13 (BPR-4).

Tabla 9: Resumen de los resultados de la prueba de BPR

Prueba	BPR-1		BPR-2		BPR-3		BPR-4	
Presión	atmosférica		atmosférica		17 kPa		3 kPa	
Masa inicial (g)	620,63		500,05		622,05		500,05	
Volumen de condensado (ml)	400		162		396		162	
Masa de condensado (g)	397,23		160,87		393,2		160,71	
Composición (% en peso)	Alimentación	Final	Alimentación	Final	Alimentación	Final	Alimentación	Final
H ₂ O	70,0 %	15,6 %	35,1 %	4,0 %	70,0 %	17,5 %	35,1 %	4,0 %
H ₂ SO ₄	11,1 %	31,2 %	23,9 %	35,4 %	11,1 %	30,5 %	23,9 %	35,4 %
Li ₂ SO ₄	17,7 %	49,9 %	38,4 %	56,8 %	17,7 %	48,8 %	38,4 %	56,8 %
Na ₂ SO ₄	1,2 %	3,3 %	2,6 %	3,8 %	1,2 %	3,3 %	2,6 %	3,8 %
Ácido + sales totales	30,0 %	84,4 %	64,9 %	96,0 %	30,0 %	82,5 %	64,9 %	96,0 %
Punto de ebullición	104 °C	148,5 °C	124,0 °C	239,0 °C	66,6 °C	113,6 °C	53,4 °C	163,0 °C

Tabla 10: Datos de BPR-1

Tiempo	Temperatura (°C)		Condensado	Composición del concentrado (% en peso)				
Minutos	Matraz	Espacio de aire	Vol (ml)	Ácido sales +	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0	103,8	99,0	0	30,0 %	70,0 %	11,1 %	17,7 %	1,2 %
20	104,3	100,0	20	31,0 %	69,0 %	11,5 %	18,3 %	1,2 %
27	104,8	100,0	30	31,5 %	68,5 %	11,6 %	18,6 %	1,2 %
35	104,8	100,0	40	32,1 %	67,9 %	11,8 %	19,0 %	1,3 %
42	105,8	100,0	50	32,6 %	67,4 %	12,1 %	19,3 %	1,3 %
48	105,8	100,0	60	33,2 %	66,8 %	12,3 %	19,6 %	1,3 %
61	105,8	100,0	80	34,4 %	65,6 %	12,7 %	20,4 %	1,4 %
115	106,3	101,0	100	35,8 %	64,2 %	13,2 %	21,1 %	1,4 %
127	106,8	101,0	120	37,2 %	62,8 %	13,7 %	22,0 %	1,5 %
138	107,8	101,0	140	38,7 %	61,3 %	14,3 %	22,9 %	1,5 %
151	107,8	101,0	160	40,4 %	59,6 %	14,9 %	23,9 %	1,6 %
153	107,8	101,0	162	40,6 %	59,4 %	15,0 %	24,0 %	1,6 %
159	107,8	100,0	174	41,7 %	58,3 %	15,4 %	24,6 %	1,6 %
164	107,8	100,0	182	42,4 %	57,6 %	15,7 %	25,1 %	1,7 %
169	108,8	100,5	192	43,4 %	56,6 %	16,0 %	25,7 %	1,7 %
175	108,8	100,5	202	44,5 %	55,5 %	16,4 %	26,3 %	1,8 %
185	109,3	100,0	212	45,6 %	54,4 %	16,8 %	26,9 %	1,8 %
193	109,8	100,0	222	46,7 %	53,3 %	17,3 %	27,6 %	1,8 %
203	109,8	100,0	232	47,9 %	52,1 %	17,7 %	28,3 %	1,9 %
211	110,8	100,0	242	49,2 %	50,8 %	18,2 %	29,1 %	1,9 %
220	111,3	99,5	252	50,5 %	49,5 %	18,7 %	29,8 %	2,0 %
228	111,8	100,0	262	51,9 %	48,1 %	19,2 %	30,7 %	2,0 %
236	112,8	100,0	272	53,4 %	46,6 %	19,7 %	31,6 %	2,1 %
245	113,8	100,0	284	55,3 %	44,7 %	20,4 %	32,7 %	2,2 %
251	114,3	100,0	292	56,6 %	43,4 %	20,9 %	33,5 %	2,2 %
261	115,3	100,0	302	58,4 %	41,6 %	21,6 %	34,5 %	2,3 %
268	116,8	100,0	312	60,3 %	39,7 %	22,3 %	35,7 %	2,4 %
273	117,3	100,0	318	61,5 %	38,5 %	22,7 %	36,4 %	2,4 %

(Continuación)

276	118,3	100,0	322	62,3 %	37,7 %	23,0 %	36,8 %	2,5 %
280	118,8	100,0	327	63,4 %	36,6 %	23,4 %	37,5 %	2,5 %
284	119,8	100,0	332	64,5 %	35,5 %	23,8 %	38,1 %	2,5 %
289	121,8	100,0	337	65,6 %	34,4 %	24,3 %	38,8 %	2,6 %
293	122,8	101,0	342	66,8 %	33,2 %	24,7 %	39,5 %	2,6 %
297	123,8	101,5	347	68,0 %	32,0 %	25,1 %	40,2 %	2,7 %
302	125,3	102,0	352	69,3 %	30,7 %	25,6 %	41,0 %	2,7 %
287	125,3	101,0	357	70,6 %	29,4 %	26,1 %	41,7 %	2,8 %
312	126,3	101,0	362	72,0 %	28,0 %	26,6 %	42,5 %	2,8 %
317	127,8	102,0	367	73,4 %	26,6 %	27,1 %	43,4 %	2,9 %
322	129,8	102,0	372	74,9 %	25,1 %	27,7 %	44,3 %	2,9 %
326	131,3	101,0	374	75,5 %	24,5 %	27,9 %	44,6 %	3,0 %
328	131,8	101,0	376	76,1 %	23,9 %	28,1 %	45,0 %	3,0 %
330	132,8	102,0	378	76,7 %	23,3 %	28,4 %	45,3 %	3,0 %
332	134,3	102,0	380	77,4 %	22,6 %	28,6 %	45,7 %	3,0 %
334	135,3	102,5	382	78,0 %	22,0 %	28,8 %	46,1 %	3,1 %
336	136,8	103,0	384	78,7 %	21,3 %	29,1 %	46,5 %	3,1 %
338	137,8	103,0	386	79,3 %	20,7 %	29,3 %	46,9 %	3,1 %
341	139,3	103,5	388	80,0 %	20,0 %	29,6 %	47,3 %	3,2 %
343	140,8	103,5	390	80,7 %	19,3 %	29,8 %	47,7 %	3,2 %
345	141,8	103,0	392	81,4 %	18,6 %	30,1 %	48,1 %	3,2 %
347	143,3	103,0	394	82,1 %	17,9 %	30,4 %	48,6 %	3,2 %
350	145,3	104,0	396	82,9 %	17,1 %	30,6 %	49,0 %	3,3 %
353	147,8	104,0	398	83,6 %	16,4 %	30,9 %	49,4 %	3,3 %
356	150,3	104,5	400	84,4 %	15,6 %	31,2 %	49,9 %	3,3 %

Tabla 11: Datos de BPR-2

Tiempo Minutos	Temperatura (°C)		Condensado Vol (ml)	Composición del concentrado (% en peso)				
	Matraz	Espacio de aire		Ácido sales +	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0	124,0	100,0	0	64,9 %	35,1 %	23,9 %	38,4 %	2,6 %
29	125,4	100,0	10	66,2 %	33,8 %	24,4 %	39,2 %	2,6 %
40	126,3	101,0	15	66,9 %	33,1 %	24,7 %	39,6 %	2,6 %
52	127,6	101,0	20	67,6 %	32,4 %	24,9 %	40,0 %	2,7 %
60	128,4	101,0	25	68,3 %	31,7 %	25,2 %	40,4 %	2,7 %
71	128,7	102,0	30	69,0 %	31,0 %	25,5 %	40,9 %	2,7 %
81	128,5	102,0	36	69,9 %	30,1 %	25,8 %	41,4 %	2,8 %
88	128,4	102,0	40	70,5 %	29,5 %	26,0 %	41,7 %	2,8 %
95	129,6	102,0	45	71,3 %	28,7 %	26,3 %	42,2 %	2,8 %
105	130,3	102,0	50	72,1 %	27,9 %	26,6 %	42,7 %	2,8 %
120	132,5	101,0	60	73,7 %	26,3 %	27,2 %	43,6 %	2,9 %
146	134,9	101,0	70	75,5 %	24,5 %	27,8 %	44,7 %	3,0 %
146	135,2	100,0	70	75,5 %	24,5 %	27,8 %	44,7 %	3,0 %
179	138,9	101,0	80	77,3 %	22,7 %	28,5 %	45,7 %	3,0 %
221	142,5	101,5	90	79,1 %	20,9 %	29,2 %	46,8 %	3,1 %
237	145,0	102,0	95	80,1 %	19,9 %	29,5 %	47,4 %	3,2 %
254	147,6	102,0	100	81,1 %	18,9 %	29,9 %	48,0 %	3,2 %
290	154,0	102,5	110	83,2 %	16,8 %	30,7 %	49,2 %	3,3 %
300	157,7	102,5	115	84,3 %	15,7 %	31,1 %	49,9 %	3,3 %
317	161,9	102,0	120	85,4 %	14,6 %	31,5 %	50,5 %	3,4 %
330	166,0	102,0	125	86,5 %	13,5 %	31,9 %	51,2 %	3,4 %

ES 2 882 337 T3

345	171,8	102,0	130	87,7 %	12,3 %	32,3 %	51,9 %	3,5 %
360	177,5	102,0	135	88,9 %	11,1 %	32,8 %	52,6 %	3,5 %
378	185,4	102,0	140	90,1 %	9,9 %	33,2 %	53,3 %	3,6 %
389	192,1	102,0	144	91,1 %	8,9 %	33,6 %	53,9 %	3,6 %
398	196,4	101,0	146	91,7 %	8,3 %	33,8 %	54,2 %	3,6 %
404	199,6	101,0	148	92,2 %	7,8 %	34,0 %	54,6 %	3,6 %
411	204,0	101,0	150	92,7 %	7,3 %	34,2 %	54,9 %	3,7 %
422	208,0	100,0	152	93,2 %	6,8 %	34,4 %	55,2 %	3,7 %
429	212,0	100,0	154	93,8 %	6,2 %	34,6 %	55,5 %	3,7 %
439	217,0	100,0	156	94,3 %	5,7 %	34,8 %	55,8 %	3,7 %
449	223,0	98,0	158	94,9 %	5,1 %	35,0 %	56,1 %	3,7 %
461	232,0	96,0	160	95,4 %	4,6 %	35,2 %	56,5 %	3,8 %
474	239,0	96,0	162	96,0 %	4,0 %	35,4 %	56,8 %	3,8 %

Tabla 12: Datos de BPR-3

Tiempo	Temperatura (°C)		Condensado	Composición del concentrado (% en peso)				
Minutos	Matraz	Espacio de aire	Vol (ml)	Ácido sales +	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
3	66,6	61,0	0	30,0 %	70,0 %	11,1 %	17,7 %	1,2 %
31	67,3	62,0	20	31,0 %	69,0 %	11,5 %	18,3 %	1,2 %
47	67,5	62,0	30	31,5 %	68,5 %	11,6 %	18,6 %	1,2 %
63	67,4	62,0	40	32,1 %	67,9 %	11,8 %	18,9 %	1,3 %
79	67,8	62,0	50	32,6 %	67,4 %	12,1 %	19,3 %	1,3 %
97	68,8	62,5	60	33,2 %	66,8 %	12,3 %	19,6 %	1,3 %
112	69,1	62,5	70	33,8 %	66,2 %	12,5 %	20,0 %	1,3 %
127	69,5	62,0	80	34,4 %	65,6 %	12,7 %	20,3 %	1,4 %
142	69,5	62,5	90	35,1 %	64,9 %	13,0 %	20,7 %	1,4 %
158	69,7	62,5	100	35,7 %	64,3 %	13,2 %	21,1 %	1,4 %
171	70,0	62,5	110	36,4 %	63,6 %	13,5 %	21,5 %	1,4 %
190	70,3	62,5	124	37,5 %	62,5 %	13,8 %	22,1 %	1,5 %
205	69,8	60,5	136	38,4 %	61,6 %	14,2 %	22,7 %	1,5 %
212	69,5	62,5	140	38,7 %	61,3 %	14,3 %	22,9 %	1,5 %
225	69,6	63,0	150	39,5 %	60,5 %	14,6 %	23,4 %	1,6 %
235	69,9	63,0	160	40,4 %	59,6 %	14,9 %	23,9 %	1,6 %
245	70,1	63,5	170	41,3 %	58,7 %	15,3 %	24,4 %	1,6 %
256	70,3	64,0	180	42,2 %	57,8 %	15,6 %	24,9 %	1,7 %
266	70,5	64,0	190	43,2 %	56,8 %	16,0 %	25,5 %	1,7 %
271	70,9	64,5	200	44,2 %	55,8 %	16,3 %	26,1 %	1,7 %
548	71,2	64,5	210	45,3 %	54,7 %	16,7 %	26,8 %	1,8 %
271	71,6	66,0	220	46,4 %	53,6 %	17,1 %	27,4 %	1,8 %
271	72,0	66,0	230	47,6 %	52,4 %	17,6 %	28,1 %	1,9 %
572	72,4	66,0	240	48,8 %	51,2 %	18,0 %	28,9 %	1,9 %
271	72,9	66,0	250	50,1 %	49,9 %	18,5 %	29,6 %	2,0 %
588	73,3	65,0	260	51,5 %	48,5 %	19,0 %	30,5 %	2,0 %
596	74,0	65,0	270	53,0 %	47,0 %	19,6 %	31,3 %	2,1 %
605	74,7	65,5	280	54,5 %	45,5 %	20,2 %	32,2 %	2,1 %
613	75,6	65,0	290	56,2 %	43,8 %	20,8 %	33,2 %	2,2 %
272	77,0	66,0	300	57,9 %	42,1 %	21,4 %	34,2 %	2,3 %
630	78,3	67,0	310	59,8 %	40,2 %	22,1 %	35,3 %	2,4 %
272	81,1	69,0	320	61,8 %	38,2 %	22,8 %	36,5 %	2,4 %
272	83,0	69,0	330	63,9 %	36,1 %	23,6 %	37,8 %	2,5 %
273	85,0	69,0	340	66,2 %	33,8 %	24,4 %	39,1 %	2,6 %
266	87,8	66,0	350	68,6 %	31,4 %	25,3 %	40,5 %	2,7 %
286	90,7	66,5	360	71,2 %	28,8 %	26,3 %	42,1 %	2,8 %
296	93,5	68,0	370	74,0 %	26,0 %	27,4 %	43,8 %	2,9 %
267	96,7	70,0	380	77,1 %	22,9 %	28,5 %	45,6 %	3,0 %
312	101,9	71,0	386	79,0 %	21,0 %	29,2 %	46,7 %	3,1 %
316	107,6	73,0	390	80,4 %	19,6 %	29,7 %	47,5 %	3,2 %
321	111,6	74,0	394	81,8 %	18,2 %	30,2 %	48,4 %	3,2 %
323	113,6	74,0	396	82,54 %	17,46 %	30,5 %	48,8 %	3,3 %

Tabla 13: Datos de BPR-4

Tiempo Minutos	Temperatura (°C)		Condensado Vol (ml)	Composición del concentrado (% en peso)				
	Matraz	Espacio de aire		Ácido + sales	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0	53,4	35,0	0	64,9 %	35,1 %	23,9 %	38,4 %	2,6 %
17	54,4	37,5	10	66,2 %	33,8 %	24,4 %	39,2 %	2,6 %
33	55,0	38,5	20	67,6 %	32,4 %	24,9 %	40,0 %	2,7 %
52	57,7	39,0	30	69,0 %	31,0 %	25,5 %	40,9 %	2,7 %
76	63,7	42,0	40	70,5 %	29,5 %	26,0 %	41,7 %	2,8 %
77	56,6	36,0	40	70,5 %	29,5 %	26,0 %	41,7 %	2,8 %
100	59,7	39,5	50	72,1 %	27,9 %	26,6 %	42,7 %	2,8 %
134	68,5	43,0	60	73,7 %	26,3 %	27,2 %	43,6 %	2,9 %
145	70,0	43,5	65	74,6 %	25,4 %	27,5 %	44,1 %	2,9 %
154	79,1	49,0	70	75,5 %	24,5 %	27,8 %	44,7 %	3,0 %
171	79,9	50,5	80	77,3 %	22,7 %	28,5 %	45,7 %	3,0 %
188	84,5	52,5	90	79,1 %	20,9 %	29,2 %	46,8 %	3,1 %
206	93,2	54,0	100	81,1 %	18,9 %	29,9 %	48,0 %	3,2 %
214	97,4	54,0	105	82,1 %	17,9 %	30,3 %	48,6 %	3,2 %
222	101,3	55,0	110	83,2 %	16,8 %	30,7 %	49,2 %	3,3 %
244	113,2	54,5	120	85,4 %	14,6 %	31,5 %	50,5 %	3,4 %
264	129,2	60,0	130	87,7 %	12,3 %	32,3 %	51,9 %	3,5 %
269	132,9	60,0	132	88,2 %	11,8 %	32,5 %	52,2 %	3,5 %
271	94,4	44,0	134	88,6 %	11,4 %	32,7 %	52,5 %	3,5 %
276	97,3	42,0	136	89,1 %	10,9 %	32,9 %	52,8 %	3,5 %
288	106,9	42,0	140	90,1 %	9,9 %	33,2 %	53,3 %	3,6 %
302	115,1	40,0	144	91,1 %	8,9 %	33,6 %	53,9 %	3,6 %
314	122,3	39,5	148	92,2 %	7,8 %	34,0 %	54,6 %	3,6 %
335	136,3	39,5	154	93,8 %	6,2 %	34,6 %	55,5 %	3,7 %
343	143,4	39,0	156	94,3 %	5,7 %	34,8 %	55,8 %	3,7 %
348	146,9	39,0	158	94,9 %	5,1 %	35,0 %	56,1 %	3,7 %
357	155,4	37,5	160	95,4 %	4,6 %	35,2 %	56,5 %	3,8 %
365	163,0	37,0	162	96,0 %	4,0 %	35,4 %	56,8 %	3,8 %

El punto en el que se formaron los cristales solo se indica para la prueba BPR-1 y BPR-3, ya que las otras dos pruebas contenían sólidos no disueltos en su nivel de composición inicial (Tabla 14). Este punto se determinó como el nivel de concentración en el que se observó por primera vez la precipitación en el matraz de concentración. También se puede considerar como un intervalo entre la medición en la que se observaron los sólidos y la medición anterior tomada.

5

Tabla 14: Punto de cristalización para las pruebas BPR-1 y BPR-3

Prueba	BPR-1	BPR-3
Temp de cristalización (°C)	107,8	69,8
H ₂ O	59,6 %	61,6 %
H ₂ SO ₄	14,9 %	14,2 %
Li ₂ SO ₄	23,9 %	22,7 %
Na ₂ SO ₄	1,6 %	1,5 %
Ácido + sales totales	40,4 %	38,4 %

Los gráficos de las Figuras 8-11 muestran los aumentos en los puntos de ebullición para cada prueba (Figura 8: BPR-1 y BPR-2; Figura 9: BPR-3; Figura 10: BPR-4; Figura 11: BPR-1 y BPR-3). El punto de ebullición es la temperatura medida en la solución o suspensión que se indica como la "temperatura del matraz" en las tablas de datos.

10 La Tabla 15 contiene datos relacionados con las mediciones de pH del condensado obtenido de las pruebas BPR-1 a BPR-4.

Tabla 15: Mediciones de pH del condensado

Prueba	fracción	masa (g)	volumen (ml)	densidad (g/ml)	pH medido	Apariencia
BPR-1	1	160,05	162	0,99	4,3	Transparente, incoloro
BPR-1	2	237,18	238	1,00	2,3	Transparente, incoloro
BPR-2	1	160,87	162	0,99	1,68	Transparente, ligeramente amarillo
BPR-3	1	248,68	250	0,99	3,77	Transparente, incoloro
BPR-3	2	144,52	146	0,99	2,42	Transparente, incoloro
BPR-4	1	160,71	162	0,99	1,58	Transparente, ligeramente amarillo

(g) Observaciones

En cada una de las pruebas se observó la apariencia de las soluciones y el punto de formación de cristales. Debido al aislamiento necesario para calentar la solución, no se realizaron observaciones constantes durante todo el experimento.

- 5 BPR-1: La primera parte de la concentración fue de 30-41 % de ácido y sales totales y no se usaron barras de agitación ni piedras de ebullición. La solución era transparente e incolora inicialmente e hirvió suavemente. A los 40,4 % de ácido y sales totales, la mezcla comenzó a agitarse y a hervir más vigorosamente y se observaron cristales en el concentrado. Los cristales eran transparentes, en forma de aguja y se asentaron rápidamente en el fondo del matraz cuando la mezcla no se agitó. El sobrenadante era transparente e incoloro. La primera parte de la
- 10 concentración se detuvo al 40,6 % de ácido y sales totales (Figura 12A) y se enfrió durante la noche. Se formaron cristales adicionales a temperatura ambiente con estructuras cristalinas finas (Figura 12B).

- 15 La segunda parte de la concentración fue del 41 al 84 % de ácido y sales totales. Se añadió una piedra de ebullición al matraz de concentración para la segunda parte de la prueba. Algunos de los sólidos que habían estado presentes a temperatura ambiente se volvieron a disolver cuando la mezcla alcanzó el reflujo. La mezcla continuó hirviendo con bastante fuerza y golpeando incluso con la piedra de ebullición. De 40,6 % a 56,6 %, la apariencia del concentrado fue muy similar excepto por un ligero aumento en la cantidad de sólidos visibles (ver, por ejemplo, la figura 12C que muestra el concentrado al 49 % y la figura 12D que muestra el concentrado al 57 %). Los sólidos eran finos cristales blancos en forma de aguja que se asentaban tan pronto como dejaba de hervir. El sobrenadante
- 20 era transparente e incoloro. Al 69,3 %, se vio una capa de sólidos más grande en el concentrado, como se muestra en la figura 12E. Los sólidos parecían ser blancos y finos y el sobrenadante era ligeramente opaco y amarillento. Algunos sólidos se adhirieron a las paredes del matraz. Al 74,9 %, el concentrado parecía bastante viscoso como se muestra en la figura 12F. El concentrado final contenía 84,4 % de ácido y sales totales y tenía una gran capa de sólidos blancos en el fondo con un sobrenadante que era transparente e incoloro una vez que los sólidos se habían
- 25 asentado en el fondo del matraz, como se muestra en la figura 12G. Cuando se enfrió a temperatura ambiente, más sólidos precipitaron con una capa muy pequeña de sobrenadante restante como se muestra en la figura 12H.

- 30 BPR-2: La mezcla inicial era una suspensión espesa y blanca. La suspensión se preparó mediante el uso de una placa de agitación magnética y se mantuvo la agitación durante la prueba. La primera parte de la concentración fue de 65-76 % de ácido y sales totales. Fueron necesarias varias horas de calentamiento hasta que la mezcla alcanzó el reflujo y se inició la recogida del condensado. Algunos de los sólidos iniciales se disolvieron con calentamiento según la apariencia visual del concentrado. Sin embargo, en ningún momento todos los sólidos se disolvieron (ver, por ejemplo: Figura 13A). Durante la concentración, la mezcla parecía ser una suspensión blanca burbujeante. Al 71,3 %, la mezcla comenzó a hervir y a golpear muy vigorosamente, por lo que el calentamiento se redujo
- 35 ligeramente. Al 75,5 %, el concentrado caliente tenía una capa de sólidos blancos que se asentaron en el fondo del matraz y un sobrenadante transparente y ligeramente amarillo (Figura 13B). La concentración se detuvo en este punto y se enfrió durante la noche. A temperatura ambiente (Figura 13C), toda la mezcla había cristalizado. Parecía haber dos capas de sólidos. La capa inferior tenía sólidos blancos más finos. La capa superior que parecía corresponder a la capa sobrenadante contenía cristales blancos más grandes en forma de aguja.

- 40 La segunda parte de la concentración fue del 76 al 96 % de ácido y sales totales. Cuando el concentrado se calentó a reflujo, algunos de los cristales se volvieron a disolver para formar una suspensión. La suspensión blanca hirvió suavemente mientras se concentraba. La apariencia fue bastante consistente durante la segunda parte de la concentración. Al 92,7 %, se observaban sólidos blancos mayoritariamente en el matraz con una pequeña cantidad de sobrenadante amarillo transparente (Figura 13D). A una concentración del 96,0 %, se detuvo la prueba. El
- 45 concentrado era una suspensión espesa, blanca y burbujeante cuando estaba caliente. Cuando los sólidos se asentaron, pero la mezcla aún estaba caliente, se observó una capa de sobrenadante amarillo pálido y ligeramente opaco (ver, por ejemplo: Figura 13E).

BPR-3: BPR-3 fue la primera prueba realizada al vacío. La manecilla fría y el condensador se enfriaron mediante el uso de un baño de agua de circulación ajustado a 10 °C en lugar de agua del grifo que se usó en las pruebas anteriores. La primera parte de la concentración fue de 30-66 % de ácido y sales totales. La solución era transparente, incolora y se hirvió suavemente hasta el 37,5 %. Al 38,4 % se observaron los primeros sólidos en la solución y se depositaron en el fondo del matraz cuando se detuvo la ebullición y fueron cristales en forma de aguja. Al 42,2 %, el concentrado empezó a hervir más vigorosamente. El matraz receptor se cambió a una concentración del 50,1 % manteniendo el sistema a temperatura y al vacío. La cantidad de sólidos aumentó a medida que avanzaba la concentración. El sobrenadante era transparente e incoloro y la mezcla hirvió bastante vigorosamente. A un 66,2 % de ácido y sales totales, se detuvo la concentración (Figura 14A) y el sistema se llevó a presión atmosférica y se enfrió a temperatura ambiente (Figura 14B) durante la noche.

La segunda parte de la concentración fue de 66,2-82,5 % de ácido y sales totales (ver la figura 14C para el concentrado al 83 % a temperatura). El sistema se llevó al vacío y se calentó a reflujo antes de que comenzara la recogida. El concentrado final tenía una capa de sólidos blancos en el fondo del matraz con una capa sobrenadante que parecía viscosa, ligeramente opaca y de color amarillo pálido (Figura 14D).

BPR-4: La suspensión inicial a un 65 % de ácido y sales totales era muy espesa y pegajosa; la barra de agitación en el matraz no pudo mezclar completamente el sistema. Se usó una varilla de vidrio para ayudar a agitar mientras se preparaba la solución. La suspensión se hinchó significativamente hasta casi llenar todo el matraz cuando se puso al vacío por primera vez. A continuación, la solución se llevó lentamente al vacío objetivo de 3 kPa para permitir que disminuyese el hinchamiento. Sin desear estar limitado por la teoría, el hinchamiento probablemente se debió a la desgasificación de la suspensión (Figura 15A). A continuación, la suspensión se llevó a reflujo al vacío (Figura 15B) y la primera parte de la concentración fue de 64,9-70,5 % de ácido y sales totales (véase, por ejemplo 15C, que muestra un concentrado de 69 % a temperatura). Sin desear estar limitado por la teoría, es probable que no se haya producido agitación durante esta etapa debido al espesor de la suspensión. No hubo cambios visibles en la solución desde la temperatura ambiente hasta el reflujo. El concentrado al 70,5 % se enfrió a temperatura ambiente y se dejó a presión atmosférica durante la noche. A temperatura ambiente, tres capas distintas eran visibles en el concentrado al 70,5 %. La capa inferior era una masa blanca sólida, que abarcaba la barra de agitación, pegada al fondo del matraz. La capa intermedia era la más grande y contenía sólidos en suspensión/suspendidos que parecían ser una mezcla de cristales en forma de aguja y sólidos blancos más finos. En la parte superior se veía una capa muy fina de sobrenadante transparente e incoloro. Las dos capas superiores se agitaron fácilmente. La capa sólida inferior no se agitó fácilmente y no se pudo romper en pedazos más pequeños con una espátula.

La segunda etapa de la concentración fue de 70,5-88,2 % de ácido y sales totales (ver: Figura 15D para el concentrado al 88 % a temperatura y Figura 15E para el concentrado al 88 % a temperatura ambiente). A reflujo, la masa de sólidos no se disolvió ni se rompió inmediatamente. Aproximadamente al 75 %, la ebullición disminuyó y tomó un tiempo para que se reanudara el reflujo. Sin embargo, cuando se reanudó la ebullición y la destilación, la mezcla pareció estar bien mezclada y la barra de agitación pudo mezclar la solución. La destilación se desarrolló fluidamente durante el resto de la concentración.

La tercera etapa de la concentración fue de 88,2-96,0 % de ácido y sales totales. Los sólidos parecieron dispersarse completamente en la suspensión al hervir. El concentrado final fue una suspensión espesa y opaca (Figura 15F).

Comparación de los concentrados finales: El concentrado de BPR-1 contenía cristales blancos translúcidos parecidos a cristales con un sobrenadante transparente e incoloro (Figura 16A). Se formó una suspensión espesa cuando se agitó el frasco. El concentrado de BPR-2 era una suspensión espesa con una capa muy fina de sobrenadante viscoso justo en la superficie (Figura 16B). La capa superior de los sólidos y la suspensión se podía raspar y mezclar con la espátula (Figura 16C), y la mayoría de los sólidos estaban en una masa sólida en el fondo del matraz. El concentrado de BPR-3 se sedimentó en tres capas. La capa superior era un sobrenadante fino, la capa intermedia parecía contener sólidos blancos cristalinos y la capa inferior parecía ser sólidos sedimentados que eran más finos que la capa intermedia. Con agitación, las tres capas se mezclaron en una suspensión espesa (Figura 16D). El concentrado de BPR-4 se enfrió en una masa sólida sin exceso de líquido visible. Los sólidos parecían estar en dos capas (Figura 16E). Los sólidos en la parte superior parecían ser más cristalinos y los sólidos en la parte inferior parecían ser más finos y menos cristalinos que la parte superior más tarde. Consulte también la figura 16F para ver una comparación en paralelo de BPR-2 (rbf a la derecha) y BPR-4 (rbf a la izquierda).

VI. Pruebas de concentración y filtración en dos etapas

(a) Resumen

Se completó una prueba de concentración y filtración en dos etapas de una solución de anolito sintético a presión atmosférica y al vacío. La etapa uno del experimento fue la concentración de una solución de anolito sintético del 33 % al 71 % de ácido y sales totales. Esto se completó al vacío a 17 kPa y a presión atmosférica. La solución al 71 % se enfrió a 30 °C y se filtró. En la segunda etapa, el filtrado resultante se concentró adicionalmente hasta un 96 % de ácido y sales totales al vacío a 3 kPa para ambos experimentos. El concentrado final se enfrió a 30 °C para precipitar los sólidos y se filtró.

(b) Materiales

5 El sulfato de litio, anhidro - $\geq 98,0$ %, se adquirió de Aldrich Chemistry, producto núm. 62613-1KG, lote núm. BCBL6287V. El sulfato de sodio, anhidro, granular, de flujo libre, Redi-Dri™, reactivo ACS, ≥ 99 %, se adquirió de Sigma-Aldrich, producto núm. 798592-500g, número de lote MKBV7489V. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada.

(c) Equipo

10 Las etapas de concentración se realizaron con el uso del mismo equipo que se usó para las pruebas de aumento del punto de ebullición descritas en el Ejemplo 1, sección IV.

(d) Parte experimental

15 Concentración y filtración de la etapa 1

Se preparó una solución inicial de sulfato de litio, sulfato de sodio y ácido sulfúrico en agua desionizada. Se cargó un matraz de fondo redondo con solución y se equipó con un termopar, un aparato de destilación y una manta calefactora eléctrica. Para la prueba 1, la configuración anterior se conectó a una bomba de vacío y el sistema se llevó a 17 kPa. La mezcla en el matraz se llevó a ebullición y el agua se destiló para alcanzar la concentración objetivo. Se registró la masa final de condensado y concentrado, el contenido del matraz concentrador se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 500 ml y el matraz se sumergió en un baño con agua circulante a 30 °C durante la noche. El concentrado a 30 °C se filtró al vacío a través de un filtro de microfibra de vidrio de 1,5 μm y el filtrado se usó para enjuagar cualquier sólido adherido al material de vidrio de las etapas anteriores en la torta de filtración. Finalmente, el filtrado se aisló, la torta del filtro se enjuagó a fondo con etanol y los cristales se secaron.

Concentración y filtración de la etapa 2

30 Se transfirió una cantidad conocida del filtrado de la etapa 1 a un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 250 ml. El matraz se equipó con un termopar, aparato de destilación y manta calefactora eléctrica, se conectó a una bomba de vacío y se llevó a 3 kPa. La mezcla en el matraz se llevó a ebullición y el agua se destiló para alcanzar la concentración objetivo. Después se registró la masa final de condensado y concentrado. Las etapas de enfriamiento y filtración de la etapa 2 en las pruebas 1 y 2 tenían las siguientes diferencias:

35 Prueba 1: El contenido del matraz concentrador se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se sumergió en un baño con agua circulante a 30 °C durante la noche. El concentrado a 30 °C se filtró al vacío a través de un filtro de microfibras de vidrio de 1,5 μm . Se utilizó una porción del filtrado para enjuagar los sólidos adheridos al material de vidrio de las etapas anteriores en un Erlenmeyer, pero no se combinó con la torta de filtración. La torta de filtración se enjuagó a fondo con etanol y los cristales se dejaron secar.

45 Prueba 2: El concentrado final se dejó enfriar a temperatura ambiente con agitación. Se utilizó una cámara equipada con un temporizador para tomar fotografías a intervalos de un minuto para observar la temperatura y la apariencia del concentrado mientras se enfría. Después, el concentrado se dejó a 30 °C durante la noche para cristalizar los sólidos. El concentrado se calentó a 99 °C lentamente en un baño de aceite y se observó que los sólidos se volvían a disolver. Después, el concentrado se enfrió a 30 °C y se filtró al vacío a través de un filtro de microfibras de vidrio de 1,5 μm . La torta de filtración se enjuagó a fondo con etanol y los cristales se dejaron secar.

Prueba de sedimentación de sólidos

50 Esta se realizó en el concentrado de la etapa 1 de la prueba 1 después de enfriar a 30 °C. El concentrado a 30 °C se transfirió a un frasco graduado de 250 ml. Después, el concentrado se agitó para suspender completamente los sólidos. El frasco se colocó en una mesa de trabajo y se puso en marcha un temporizador. El nivel de sólidos se registró a lo largo del tiempo.

55 (e) Resultados

La Tabla 16 contiene un resumen de las condiciones de las pruebas:

Tabla 16: Resumen de las condiciones de las pruebas

Prueba	Presión	BP inicial (°C)	BP final (°C)
1 etapa 1	17 kPa	60,6	81,9
1 etapa 2	3 kPa	41,6	228
2 etapa 1	atmosférica	104,8	127,2
2 etapa 2	3 kPa	40,8	222

Etapa 1 de la prueba 1 (17 kPa): La solución inicial se preparó en masa. La cantidad de concentrado se determinó en masa al final de la etapa de concentración y la composición se calculó, sin desear estar limitado por la teoría, asumiendo que todo el condensado eliminado era agua. Los sólidos recuperados y secos aparecieron como cristales homogéneos, translúcidos, en forma de aguja y se asumió, aunque sin desear estar limitado por la teoría, que eran todos Li_2SO_4 monohidrato. La cantidad y la composición del filtrado se calcularon como la diferencia entre el concentrado y los sólidos recuperados. La filtración se realizó de manera que todos los sólidos se contabilizaron en la torta de filtración al enjuagar todo el material de vidrio en el filtro con el filtrado después de la filtración inicial. El filtrado total se calculó como la diferencia de masa entre el concentrado y los sólidos recuperados. El filtrado recuperado fue menor que el total calculado debido a las pérdidas de transferencia y al filtrado arrastrado en la torta de filtración antes del enjuague con etanol. La Tabla 17 contiene una descripción general de los datos de composición para la etapa 1 de la prueba 1.

Tabla 17: Datos de composición para la concentración y filtración de la etapa 1 de la prueba 1

Componente (g)	Inicial	condensado	concentrado	Sólidos recuperados	Filtrado total	Filtrado recuperado
Total	700,28	373,86	326,42	137,70	188,72	159,89
Li_2SO_4	136,59		136,59	118,31	18,29	15,49
Na_2SO_4	9,11		9,11	0,00	9,11	7,72
H_2SO_4	85,40		85,40		85,40	72,36
H_2O	469,17	373,86	95,31	19,39	75,92	64,32
Ácido + sales	231,11		231,11		112,80	95,57
Li_2SO_4 como monohidrato ¹	158,98		158,98	137,70	21,28	18,03
Composición (% en peso)	Inicial	condensado	concentrado	Sólidos recuperados	Filtrado total	Filtrado recuperado
Total	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %
Li_2SO_4	19,5 %	0,0 %	41,8 %	85,9 %	9,7 %	9,7 %
Na_2SO_4	1,3 %	0,0 %	2,8 %	0,0 %	4,8 %	4,8 %
H_2SO_4	12,2 %	0,0 %	26,2 %	0,0 %	45,3 %	45,3 %
H_2O	67,0 %	100,0 %	29,2 %	14,1 %	40,2 %	40,2 %
Ácido + sales	33,0 %	0,0 %	70,8 %	0,0 %	59,8 %	59,8 %
Li_2SO_4 como monohidrato ¹	22,7 %	0,0 %	48,7 %	100,0 %	11,3 %	11,3 %

¹ calculado sobre la base de la cantidad de Li_2SO_4 presente.

Etapa 2 de la prueba 1 (3 kPa): El filtrado de la etapa 1 se utilizó como solución inicial para la etapa 2. La prueba se realizó con 150 g del filtrado, y el filtrado recuperado restante se reservó. Se midieron las masas finales del condensado y el concentrado final. La pérdida de masa se calculó como la diferencia entre el filtrado inicial y la suma de las muestras del concentrado y condensado. Sin desear estar limitado por la teoría, es probable que la pérdida de masa se deba a la condensación que permaneció en las paredes del aparato de destilación. La etapa de filtración en la etapa 2 fue difícil ya que el concentrado final era muy viscoso. No fue posible usar el filtrado para transferir todos los sólidos pegados al material de vidrio al filtro, por lo que la cantidad de sólidos recuperados solo representa lo que se transfirió inicialmente al filtro después de que los sólidos se cristalizaron a 30 °C. Las pérdidas por transferencia no se contabilizan ni en los sólidos ni en el filtrado de esta etapa. La Tabla 18 contiene una descripción general de los datos de composición para la etapa 2 de la prueba 1.

Tabla 18: Datos de la concentración y filtración de la etapa 2 de la prueba 1

Muestra	Masa (g)
Filtrado inicial	150,01
Condensado	56,65
Concentrado final	89,99
Masa perdida	3,37
Sólidos recuperados	7,16

Etapa 1 de la prueba 2 (presión atmosférica): Las composiciones de la solución inicial y las composiciones finales se determinaron como en la prueba 1. La Tabla 19 contiene una descripción general de los datos de composición para la concentración de la etapa 1 de la prueba 2.

Tabla 19: Datos de composición de la concentración de la etapa 1 de la prueba 2

Componente (g)	Inicial	condensado	concentrado
Total	851,86	454,2	397,66
Li ₂ SO ₄	166,07		166,07
Na ₂ SO ₄	11,08		11,08
H ₂ SO ₄	101,87		101,87
H ₂ O	572,84	454,2	118,64
Ácido + sales	279,02		279,02
Li ₂ SO ₄ como monohidrato ¹	193,29		193,29
Composición (% en peso)	Inicial	condensado	concentrado
Total	100,0 %	100,0 %	100,0 %
Li ₂ SO ₄	19,5 %	0,0 %	41,8 %
Na ₂ SO ₄	1,3 %	0,0 %	2,8 %
H ₂ SO ₄	12,0 %	0,0 %	25,6 %
H ₂ O	67,2 %	100,0 %	29,8 %
Ácido + sales	32,8 %	0,0 %	70,2 %
Li ₂ SO ₄ como monohidrato ¹	22,7 %	0,0 %	48,6 %

¹ calculado sobre la base de la cantidad de Li₂SO₄ presente.

- 5 Los sólidos aislados mediante filtración no fueron homogéneos; en cambio, parecían ser una mezcla de cristales translúcidos similares a la prueba 1 y sólidos amorfos en forma de polvo blanco. No se determinó la composición de los sólidos, por lo que tampoco se conocía la composición exacta del filtrado. Sin desear estar limitado por la teoría, se supuso que la composición estaba en algún punto intermedio si se determinaba que los sólidos eran totalmente Li₂SO₄ anhidro o totalmente Li₂SO₄ monohidrato. Los dos casos se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20: Posibles composiciones de los sólidos de la filtración 1 de la prueba 2

Componente (g)	Todo Li ₂ SO ₄ anhidro		Todo Li ₂ SO ₄ monohidrato	
	Cristales	Filtrado total	Cristales	Filtrado total
Total	157,46	240,2	157,46	240,2
Li ₂ SO ₄	157,46	8,61	135,29	30,78
Na ₂ SO ₄	0,00	11,08	0,00	11,08
H ₂ SO ₄		101,87		101,87
H ₂ O	0,00	118,64	22,17	96,47
Ácido + sales		121,56		143,73
Li ₂ SO ₄ como monohidrato ¹			157,46	35,83
Composición (% en peso)	Cristales	Filtrado total	Cristales	Filtrado total
Total	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %
Li ₂ SO ₄	100,0 %	3,6 %	85,9 %	12,8 %
Na ₂ SO ₄	0,0 %	4,6 %	0,0 %	4,6 %
H ₂ SO ₄	0,0 %	42,4 %	0,0 %	42,4 %
H ₂ O	0,0 %	49,4 %	14,1 %	40,2 %
Ácido + sales	0,0 %	50,6 %	0,0 %	59,8 %
Li ₂ SO ₄ como monohidrato ¹			100,0 %	14,9 %

¹ calculado sobre la base de la cantidad de Li₂SO₄ presente.

- 5 Etapa 2 de la prueba 2 (3 kPa): Como no se conocía la composición exacta del filtrado de la etapa 1, el punto final de la concentración de la etapa 2 se basó en el punto de ebullición medido en la etapa 2 de la prueba 1 ya que las condiciones y la concentración final objetivo fueron los mismos para ambas pruebas. La concentración se detuvo cuando el punto de ebullición alcanzó los 222 °C. El volumen de condensado recogido en ese punto cayó en el intervalo objetivo calculado sobre la base de que el sulfato de litio anhidro o el sulfato de litio monohidrato se eliminaron por filtración en la etapa 1. La Tabla 21 contiene una descripción general de los cálculos de la cantidad de condensado a eliminar y la Tabla 22 contiene una descripción general de los datos de la concentración de la etapa 2 de la prueba 2.

Tabla 21: Cálculos de la cantidad objetivo de condensado a eliminar

Inicial		
Masa de concentrado (g)	183,44	183,44
Especies de Li_2SO_4	anhidro	monohidrato
contenido de ácido + sal	50,6 %	59,8 %
Objetivo final		
contenido de ácido + sal	96 %	96 %
Masa de concentrado (g)	96,70	114,34
masa de condensado (g)	86,74	69,10

Tabla 22: Datos de la concentración de la etapa 2 de la prueba 2

Muestra	Masa (g)
Filtrado inicial	183,44
Condensado	71,6
Concentrado final	108,45
Masa perdida	3,39

La filtración se realizó después de la precipitación y la prueba de solubilidad en el concentrado final. El concentrado se transfirió directamente del matraz utilizado para el experimento al filtro. Solo quedó una pequeña cantidad de concentrado en las paredes del matraz. Esto se transfirió a la torta final con etanol durante el lavado con etanol de la torta del filtro. La Tabla 23 contiene una descripción general de los datos de la filtración de la etapa 2 de la prueba 2.

Tabla 23: Datos de la filtración de la etapa 2 de la prueba 2

Muestra	Masa (g)
Concentrado	108,45
Sólidos recuperados	4,766
Filtrado recuperado	100,24
Masa perdida	3,444

- 10 Cristalización y solubilidad: Se realizaron dos experimentos para probar las propiedades de cristalización y solubilidad del concentrado de la etapa 2 de la prueba 2. Las tablas 24 y 25 contienen una descripción general de los resultados de estos experimentos.

Tabla 24: Observación del concentrado cuando se enfría desde el punto de ebullición final hasta 30 °C

Tiempo	Temperatura	Apariencia
0 min	212 °C	Solución transparente de color amarillo pálido. No cristalizaron sólidos.
91 minutos	30 °C	Sin cambios de apariencia. La agitación se ralentizó, lo que sugiere una mayor viscosidad del concentrado.

Tabla 25: Observación del concentrado cuando se calienta desde la temperatura ambiente hasta 99 °C

Temperatura	Apariencia
Temperatura ambiente	Suspensión espesa, opaca, ligeramente amarilla
66 °C	Suspensión menos viscosa, opaca, ligeramente amarilla
85 °C	Sin cambio de apariencia
99 °C	Sin cambio de apariencia
Nota: El concentrado se mantuvo a cada temperatura durante al menos 30 minutos	

Caracterización de sólidos: Los sólidos recuperados de cada etapa de filtración se caracterizaron mediante inspección y medición del pH de los sólidos en solución. Se preparó una solución de cada sólido en agua desionizada. La Tabla 26 contiene una descripción general de las propiedades de los sólidos filtrados.

Tabla 26: Propiedades de los sólidos filtrados

Prueba	Etapas	Apariencia	Masa (g)	Vol. final (ml)	Conc. (g/L)	pH
1	1	Cristales blancos translúcidos en forma de aguja	2,50	25	100	3,57
1	2	Agrupaciones de sólidos pulverulentos, blancos y calcáreos	1,00	10	100	2,64
2	1	Una mezcla de cristales en forma de aguja y sólidos blancos pulverulentos	2,51	25	100	2,89
2	2	Agrupaciones de sólidos pulverulentos, blancos y calcáreos	0,50	5	100	1,84

5 Condensado: La Tabla 27 contiene una descripción general de los resultados de las mediciones de pH de las muestras de condensado.

Tabla 27: Mediciones del pH de las muestras de condensado

Condensado	pH
Etapas 1 de la prueba 1	2,84
Etapas 2 de la prueba 1	1,05
Etapas 1 de la prueba 2	3,05
Etapas 2 de la prueba 2	1,18

Prueba de ajuste de sólidos: La prueba de sedimentación se realizó en el concentrado de la etapa 1 de la prueba 1, después de que se enfrió a 30 °C y antes de la filtración. La prueba se realizó por triplicado. El concentrado estaba a 30 °C al comienzo de la primera prueba y las tres pruebas se realizaron sucesivamente a temperatura ambiente. La Tabla 28 contiene los datos de la prueba de ajuste para el concentrado de la prueba 1.

Tabla 28: Datos de la prueba de sedimentación del concentrado de la prueba 1 a 30 °C

Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Nivel de líquido = 177 ml		Nivel de líquido = 174 ml		Nivel de líquido = 175 ml	
Tiempo (min)	nivel de sólidos (ml)	Tiempo (min)	nivel de sólidos (ml)	Tiempo (min)	nivel de sólidos (ml)
0,4	170	0,6	165	0,2	170
1,8	160	1,3	160	1,6	160
3,7	150	2,8	150	3,4	150
9,0	146	4,1	145	6,7	146
16,3	145	6,9	140	11,4	144
20,3	142	15,0	138	20,0	143
22,4	140			25,0	142
				30,0	141
				35,0	141
				45,0	141

(f) Observaciones

Etapa 1 de la prueba 1: El concentrado final al 70,8 % en peso de ácido y sales totales contenía cristales blancos y tenía una capa sobrenadante transparente e incolora cuando los sólidos sedimentaron (Figura 17A). Cuando se enfrió a 30 °C, la capa de sólidos era más grande y con una capa delgada de sobrenadante (Figura 17B).

Etapa 2 de la prueba 1: El filtrado utilizado como solución inicial para el experimento de concentración era transparente e incoloro (Figura 17C). El concentrado final era transparente, de color amarillo/marrón y no contenía sólidos en el punto de ebullición final. El concentrado se enfrió en el matraz, después se volvió a calentar a la temperatura de reflujo al vacío para volver a disolver los sólidos de modo que el concentrado pudiera transferirse a un matraz Erlenmeyer para la cristalización. Se formaron sólidos en el concentrado cuando se enfrió a 30 °C. La suspensión resultante era muy espesa con sólidos suspendidos por todas partes (Figura 17D). La filtración fue muy lenta y pareció que precipitaban más sólidos en el filtrado a medida que avanzaba la filtración. El filtrado era viscoso y de color ligeramente amarillo.

Etapa 1 de la prueba 2: El concentrado final al 70 % de ácido y sales era una suspensión con una capa de sólidos blancos que se depositaron en el fondo del matraz con un sobrenadante transparente e incoloro (Figura 18A). El concentrado se transfirió a un matraz Erlenmeyer para enfriar y cristalizar los sólidos. Inicialmente, el concentrado final se dejó enfriar parcialmente, sin embargo, se formaron grandes trozos de sólidos que no pudieron transferirse. El concentrado tuvo que calentarse a > 100 °C para volver a disolver los grandes trozos de sólidos de modo que el concentrado pudiera transferirse por completo. El concentrado se enfrió a ~ 75 °C a temperatura ambiente y después se enfrió a 30 °C en el baño de agua. La solución se mantuvo a 30 °C durante 2 horas y después se filtró.

Etapa 2 de la prueba 2: El filtrado utilizado como solución inicial para este experimento era transparente e incoloro (Figura 18B). Pasó de incoloro a amarillo, pero permaneció transparente durante todo el experimento. No se observó cristalización en el enfriamiento inicial del concentrado desde el punto de ebullición hasta 30 °C. El concentrado se dejó a 30 °C durante la noche y se observaron cristales en el concentrado. Los cristales eran translúcidos, muy grandes y del color del concentrado (Figuras 18C-D). El sobrenadante era espeso y transparente. A continuación, se dejó el concentrado en el baño de agua a 30 °C durante el día. Al final del día, la suspensión parecía cremosa con sólidos blancos más finos en el concentrado además de los cristales grandes iniciales (Figura 18E). Después de calentar a 99 °C (Figura 18F) y luego enfriar de nuevo a 30 °C, el concentrado era espeso y blanco/beige y no aparecían cristales grandes. El concentrado se filtró muy lentamente. El filtrado era transparente e incoloro y la torta era opaca. Se extrajo aire a través de la torta de filtración hasta que pareció una fina capa de sólidos pulverulentos de color blanco/beige parcialmente agrupados. Después de lavar con etanol y secar, la torta de filtración estaba compuesta de sólidos blancos, pulverulentos y grumosos.

Las tablas 29, 30, 31 y 32 contienen otros datos de concentración para la etapa 1 de la prueba 1, etapa 2 de la prueba 1, etapa 1 de la prueba 2 y etapa 2 de la prueba 2, respectivamente.

Tabla 29: Datos de concentración de la etapa 1 de la prueba 1

Tiempo (min)	Punto de ebullición (°C)	Espacio de aire (°C)	Condensado (ml)
0	60,6	55	0
30	62,3	57	55
54	62,6	58	102,5
81	62,9	58	160
105	63,7	58	200
123	64,7	58	225
144	65,7	58	255
160	66,9	58	275
184	69,1	59	305
206	71,9	60	330
223	75,2	61	350
237	79,2	62	365
245	81,9	62,5	374

Tabla 30: Datos de concentración de la etapa 2 de la prueba 1

Tiempo (min)	Punto de ebullición (°C)	Espacio de aire (°C)	Condensado (ml)
0	41,6	24	0
32	50,6	30	10
58	60,1	34	20
81	73,1	42	30
107	96,3	44	40
137	135,4	49	50
151	169,4	50,5	54
165	219	66	56
185	228	208	57

Tabla 31: Datos de concentración de la etapa 1 de la prueba 2

Tiempo (min)	Punto de ebullición (°C)	Espacio de aire (°C)	Condensado (ml)
0	104,8	99	0
29	106,2	100	50
56	107,2	100	105
83	107,6	101	150
115	108,5	101	185
143	109,5	101	220
178	110,1	101	245
207	111,3	101	275
257	113,9	102	325
318	117,7	103	375
353	121	103	405
392	127,2	104	445
394	127,2	104	446
396	127,5	104	450
400	127,2	104	454

Tabla 32: Datos de concentración de la etapa 2 de la prueba 2

Tiempo (min)	Punto de ebullición (°C)	Espacio de aire (°C)	Condensado (ml)
0	40,8	28,5	0
23	51,2	34	10
56	57,2	32	24
79	62,7	30	32
102	70,9	31	40
127	88,8	34	50
155	129,5	39	60
173	158,3	41	66
187	186,5	44	70
192	200	45	72
198	210	49	73
201	215	49	73
204	220	48	73
205	222	47,5	73

Ejemplo 2: Comportamiento de las soluciones de ácido sulfúrico/sulfato de litio

El objetivo de la prueba del Ejemplo 2 es estudiar el comportamiento de las soluciones de ácido sulfúrico/sulfato de litio en una campaña de prueba en un sistema piloto de SARC. Los objetivos clave de la prueba piloto son:

- Determinar el comportamiento de transferencia de calor de las soluciones de ácido sulfúrico/sulfato de litio y, al hacerlo, desarrollar información de base de diseño del proceso que sea relevante para el Ejemplo 1 y las SARC a escala comercial para permitir la ampliación;
- 5 • Demostrar capacidad para volver a concentrar continuamente una solución de ácido sulfúrico/sulfato de litio en unas pocas pruebas de campaña específicas. Cada campaña incluye la evaporación y posterior cristalización de la solución de anolito seguida de la concentración del filtrado derivado de la cristalización; y
- 10 • Confirmar la idoneidad del material a corto plazo en las soluciones concentradas y calientes de ácido sulfúrico y sulfato de litio.

Si bien la presente descripción se ha descrito con referencia a ejemplos, debe entenderse que el alcance de las reivindicaciones no debe estar limitado por las modalidades establecidas en los ejemplos, sino que debe recibir la interpretación más amplia de acuerdo con la descripción en su conjunto.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar una composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico, dicho proceso comprende:
 - 5 cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico en condiciones para obtener cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución reducida en sulfato de litio, e inhibir la descomposición de dichos cristales de sulfato de litio monohidrato a sulfato de litio anhidro,
 - 10 opcionalmente separar los cristales del sulfato de litio monohidrato de la solución reducida en sulfato de litio,
 - caracterizado porque** la cristalización por evaporación se lleva a cabo a una temperatura de 40 °C a 95 °C y a una presión de 1 kPa a 75 kPa.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico comprende de 1 % en peso a 35 % en peso de sulfato de litio, basado en el peso total de la composición acuosa.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico comprende de 7 % en peso a 15 % en peso de ácido sulfúrico, basado en el peso total de la composición acuosa.
- 25 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico comprende además sulfato de sodio y/o sulfato de potasio en una cantidad de hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa.
- 30 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cristalización por evaporación se lleva a cabo a una temperatura de 75 °C a 85 °C.
- 35 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cristalización por evaporación se lleva a cabo a una presión de 15 kPa a 20 kPa.
- 40 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cristalización por evaporación se lleva a cabo a una presión de 5 kPa a 15 kPa.
- 45 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las condiciones para obtener cristales del sulfato de litio monohidrato y la solución reducida en sulfato de litio comprenden además cristalizar por evaporación la composición acuosa que comprende sulfato de litio y ácido sulfúrico durante un tiempo en el que la solución reducida en sulfato de litio contiene una concentración de ácido sulfúrico inferior al 65 % en peso, basado en el peso total de la solución reducida en sulfato de litio.
- 50 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde la cristalización por evaporación se lleva a cabo hasta que la solución reducida en sulfato de litio tiene una concentración de ácido sulfúrico de 40 % en peso a 50 % en peso, basado en el peso total de la solución reducida en sulfato de litio.
- 55 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el proceso comprende:
 - separar los cristales del sulfato de litio monohidrato de la solución reducida en sulfato de litio,
 - enfriar la solución reducida en sulfato de litio en condiciones para obtener una porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y una solución aún más reducida en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico; y
 - separar los cristales de sulfato de litio monohidrato de la solución aún más reducida en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico, en donde el enfriamiento se lleva a cabo a una temperatura de 15 °C a 80 °C, a una presión de 1 kPa a 100 kPa.
- 60 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el proceso comprende además concentrar la solución reducida en sulfato de litio en condiciones para obtener un condensado ácido y un concentrado que comprende ácido sulfúrico, dicho concentrado comprende una concentración total de ácido sulfúrico, sulfato de litio y opcionalmente sulfato de sodio superior al 65 % en peso, basado en el peso total del concentrado.
- 65 12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la concentración se lleva a cabo a una temperatura de 170 °C a 200 °C.
13. El proceso de la reivindicación 11 o 12, en donde el proceso comprende además:

- 5 enfriar el concentrado que comprende ácido sulfúrico en condiciones en donde dichas condiciones comprenden enfriar el concentrado a una temperatura de 5 °C a 170 °C a una presión que es de 1 kPa a 100 kPa o de 95 a 105 kPa, para obtener una porción adicional de cristales de sulfato de litio monohidrato y un concentrado reducido en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico; y separar los cristales de la porción adicional de sulfato de litio monohidrato del concentrado reducido en sulfato de litio que comprende ácido sulfúrico.

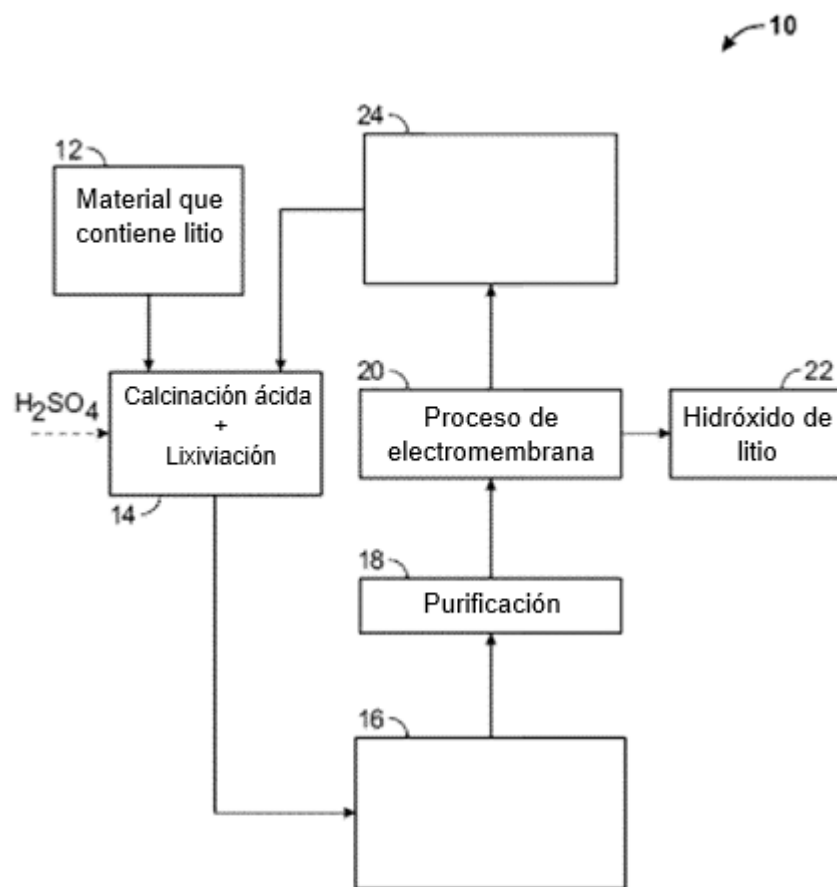


Figura 1

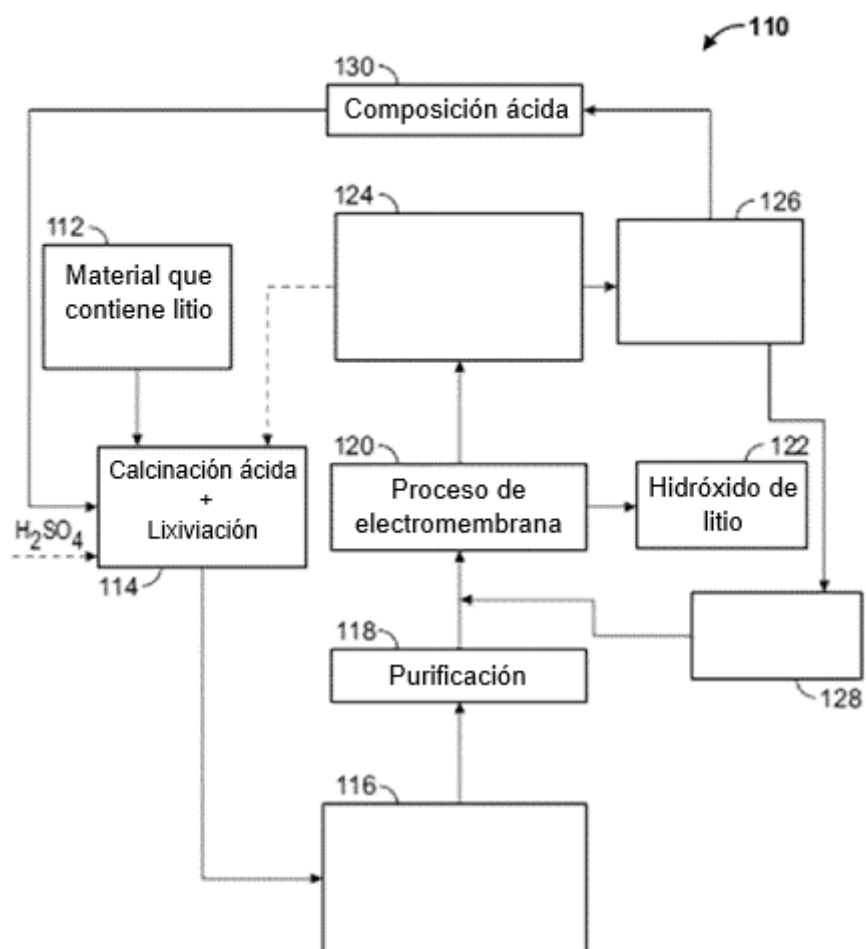


Figura 2

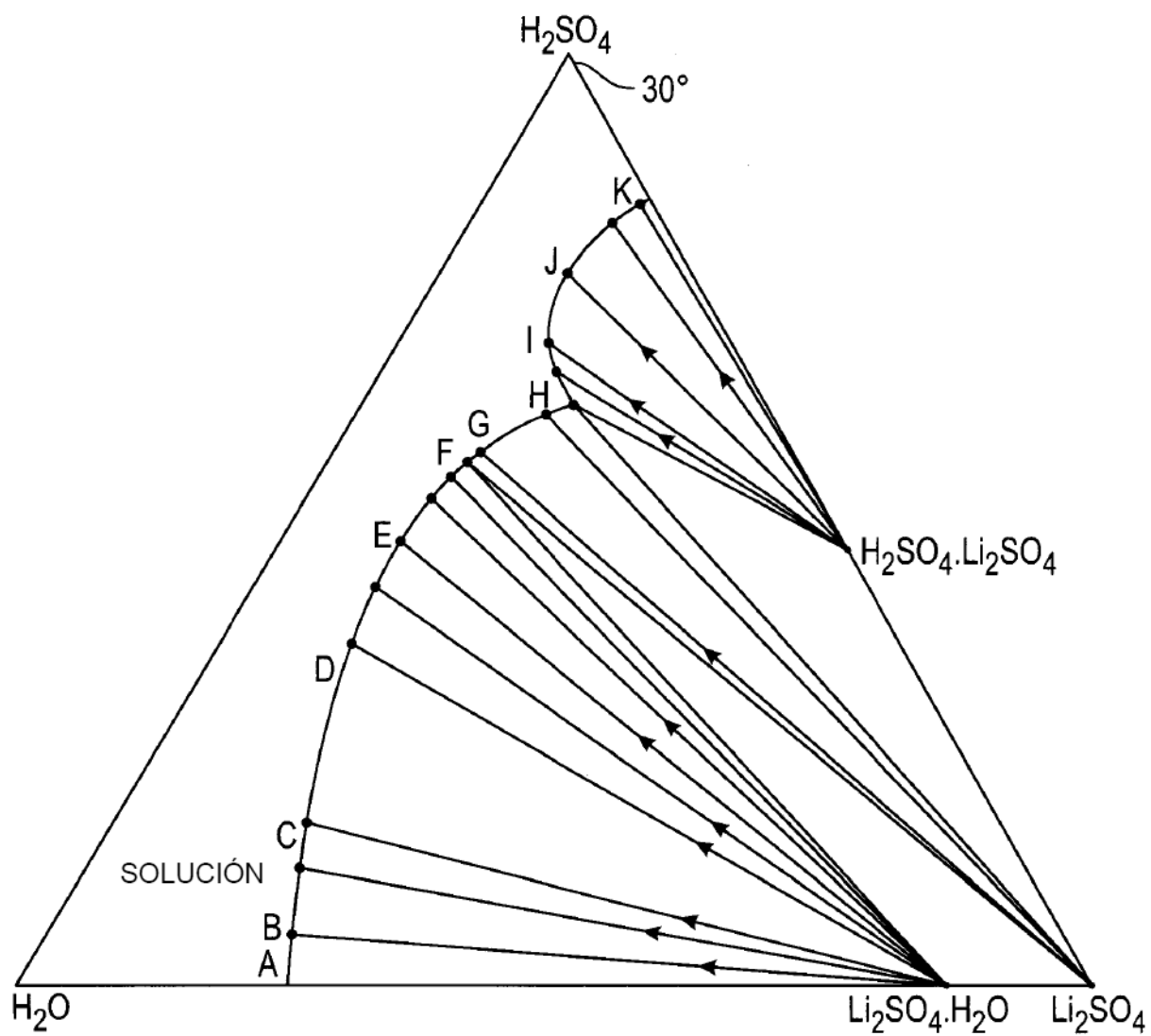


Figura 3
(Estado de la técnica)

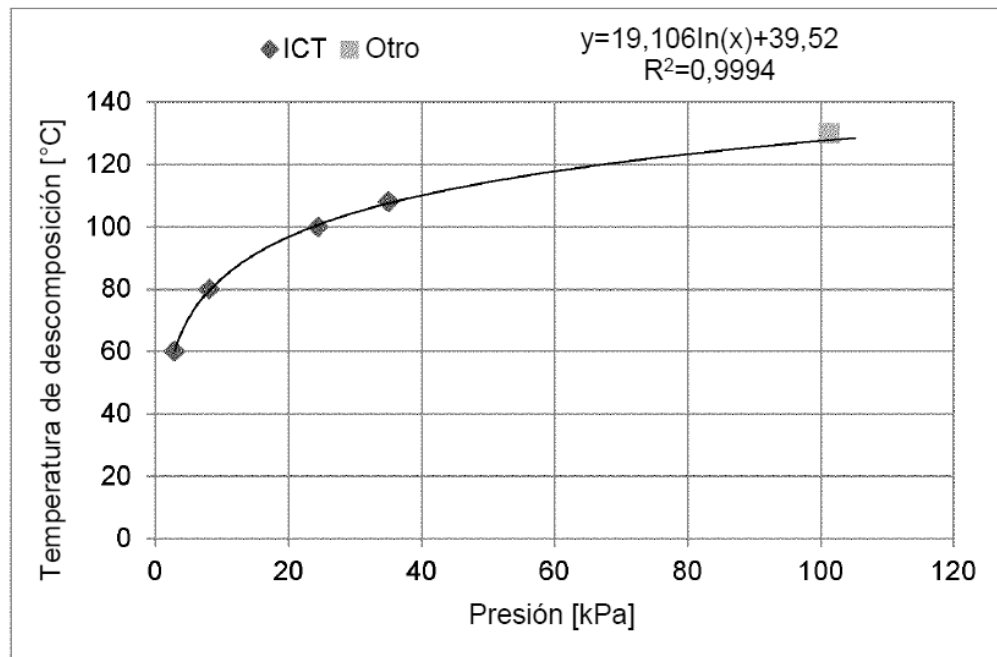


Figura 4

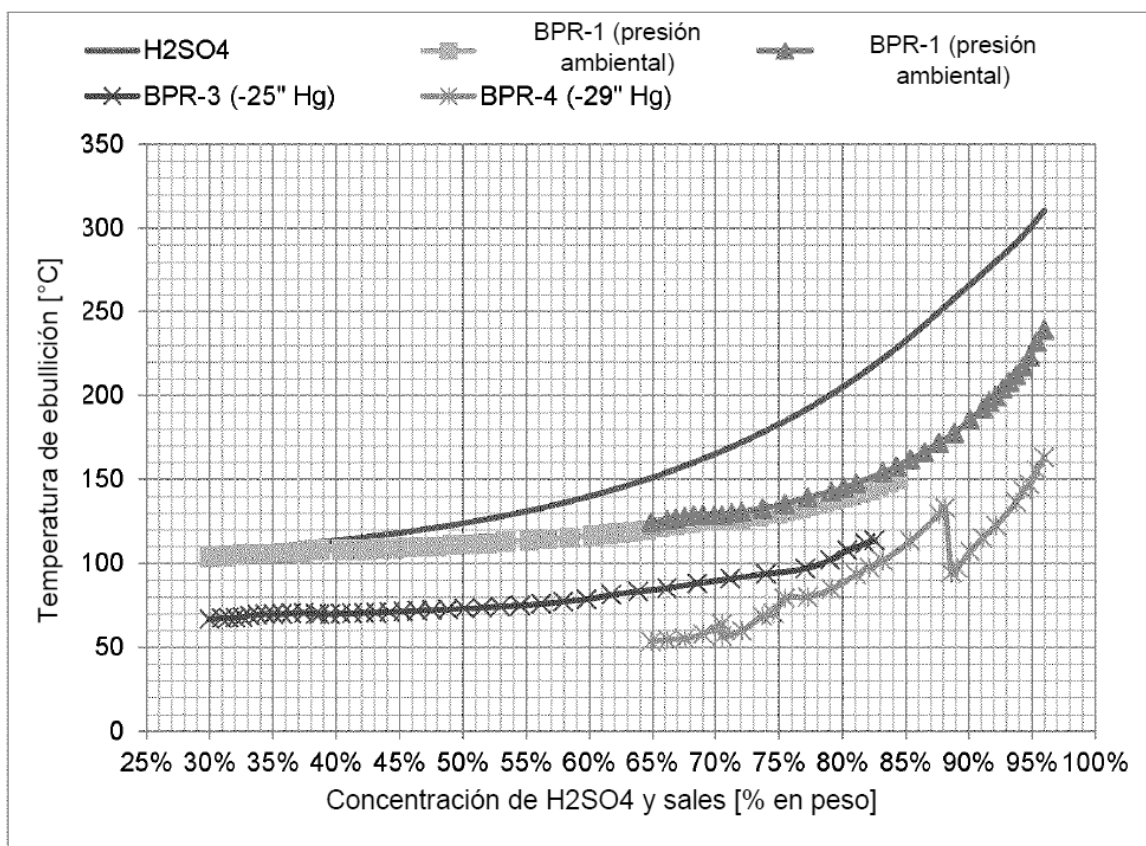


Figura 5

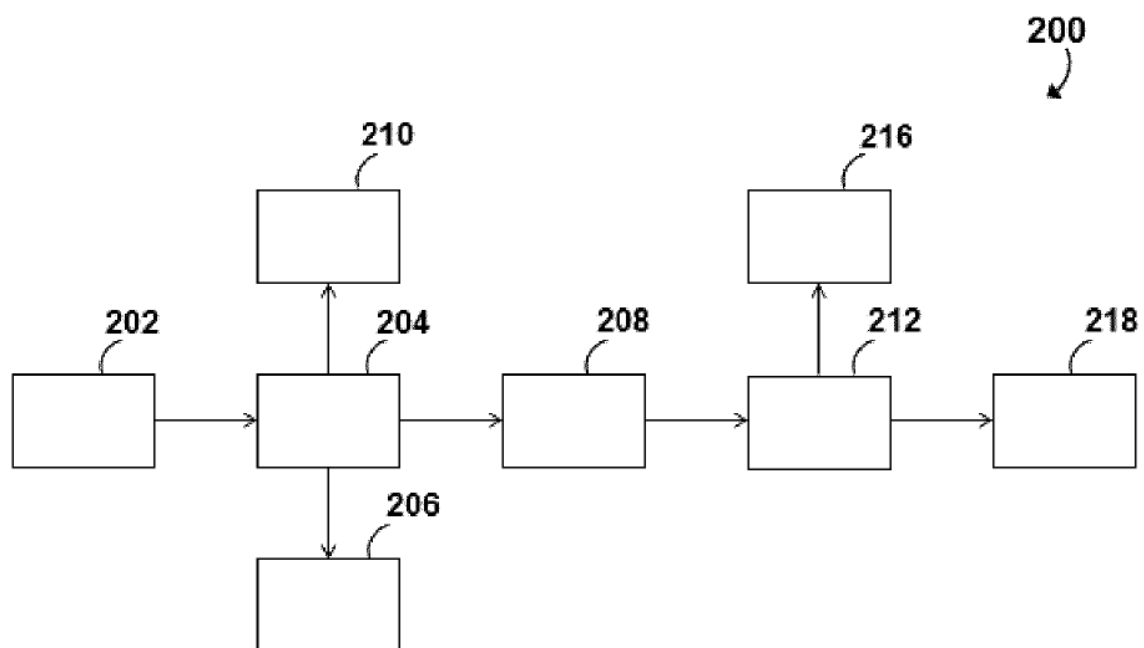


Figura 6

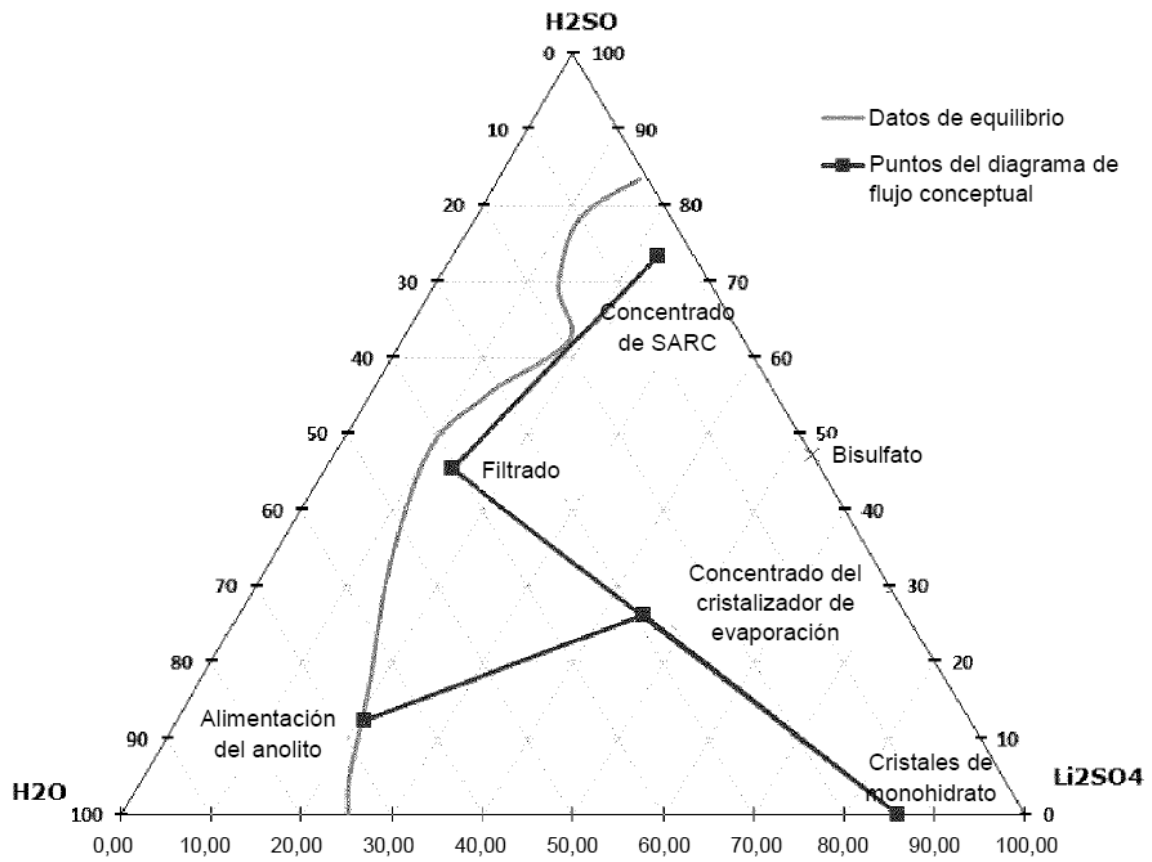


Figura 7

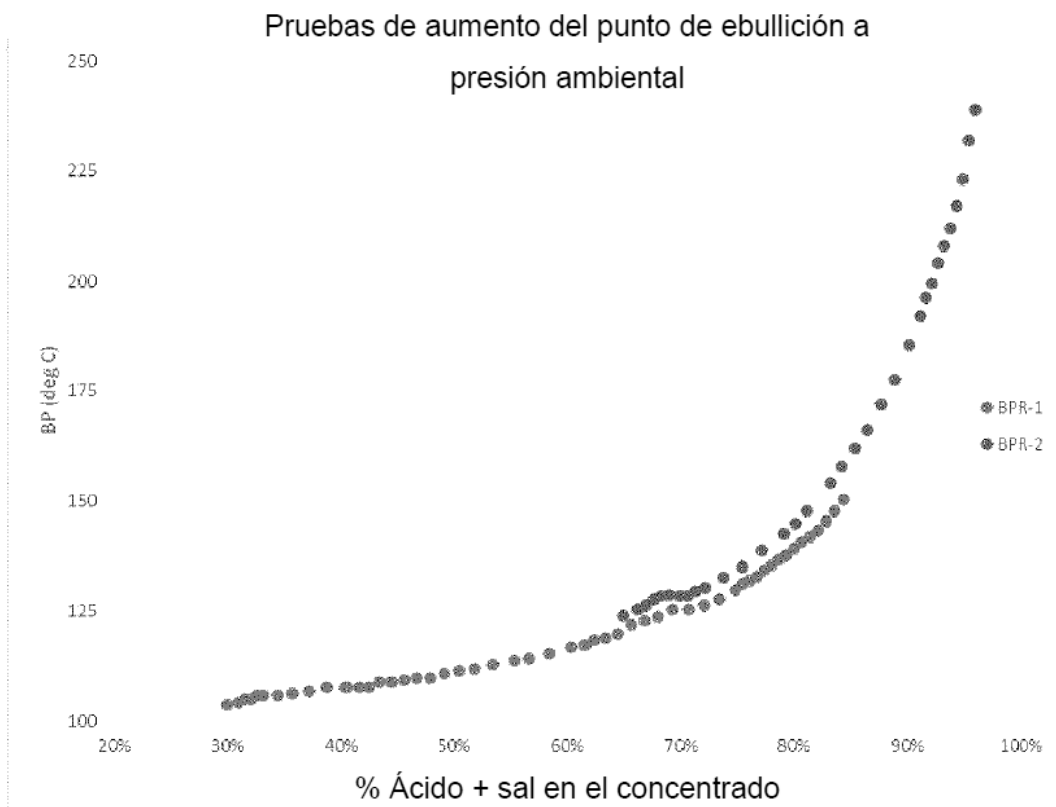


Figura 8

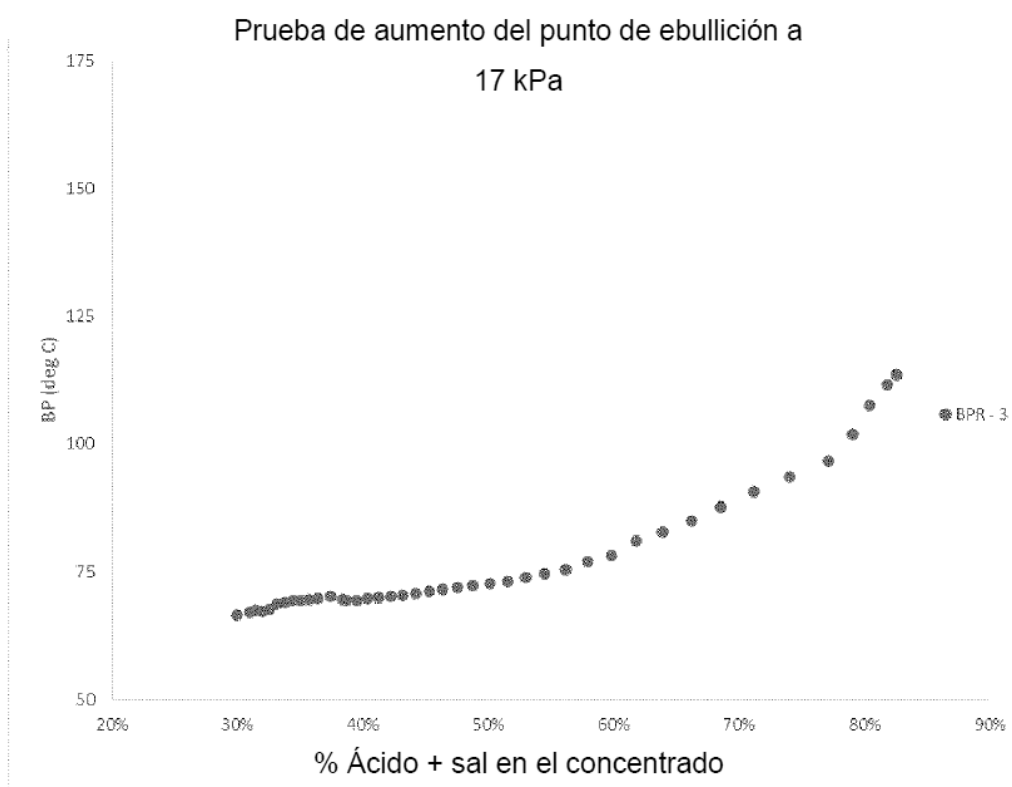


Figura 9

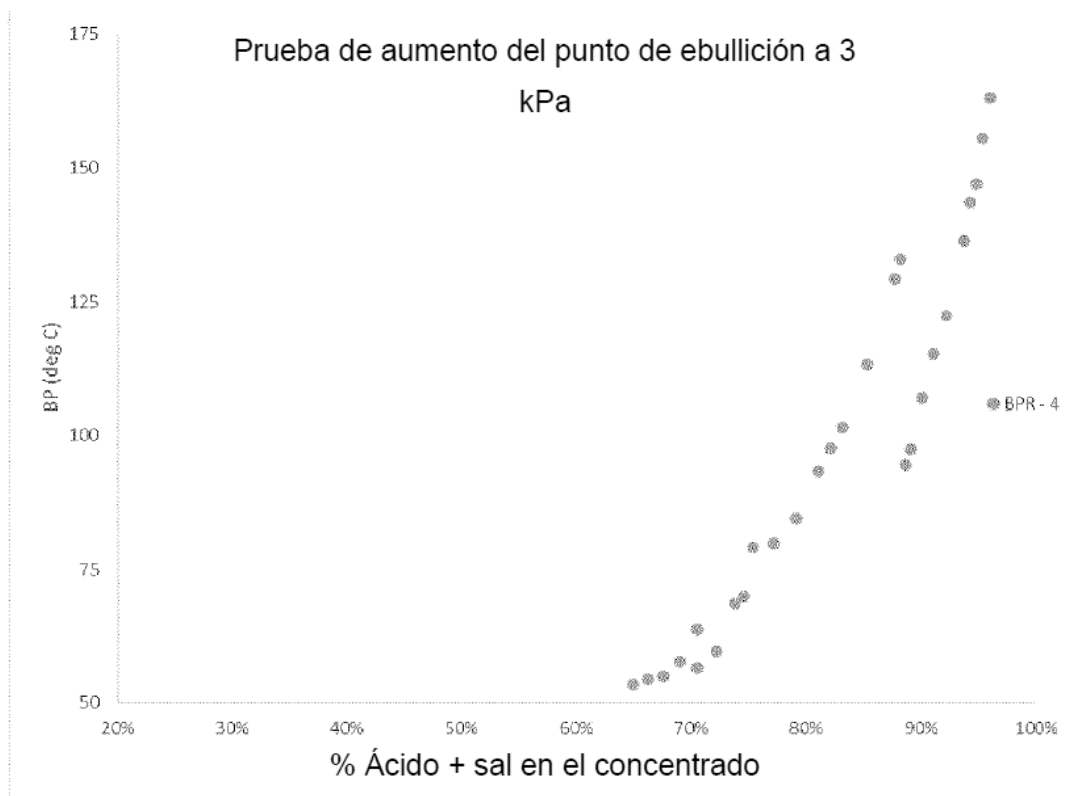


Figura 10

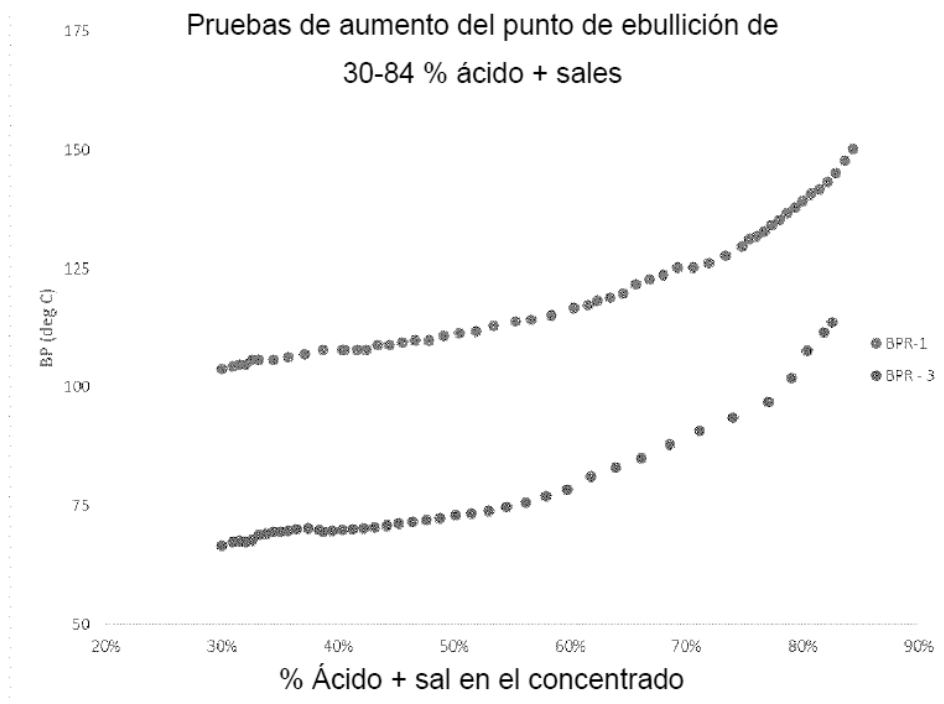
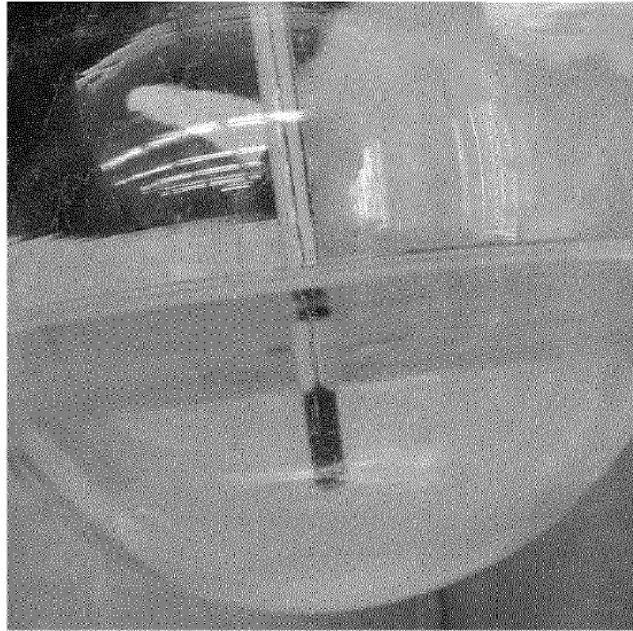


Figura 11

A



B



Figura 12

C



D

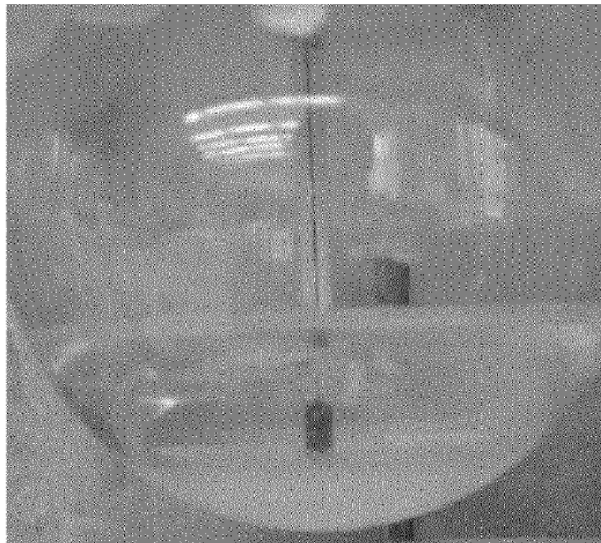
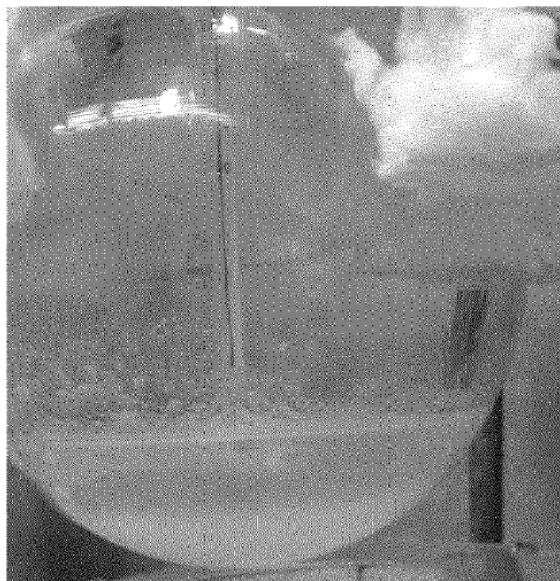


Figura 12 (continuación)

E



F

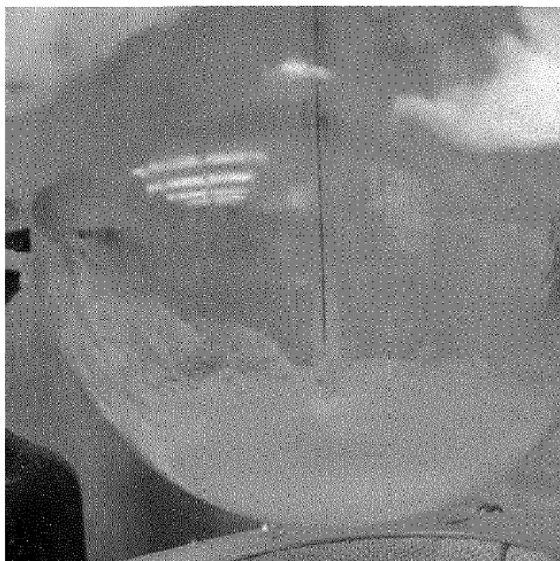
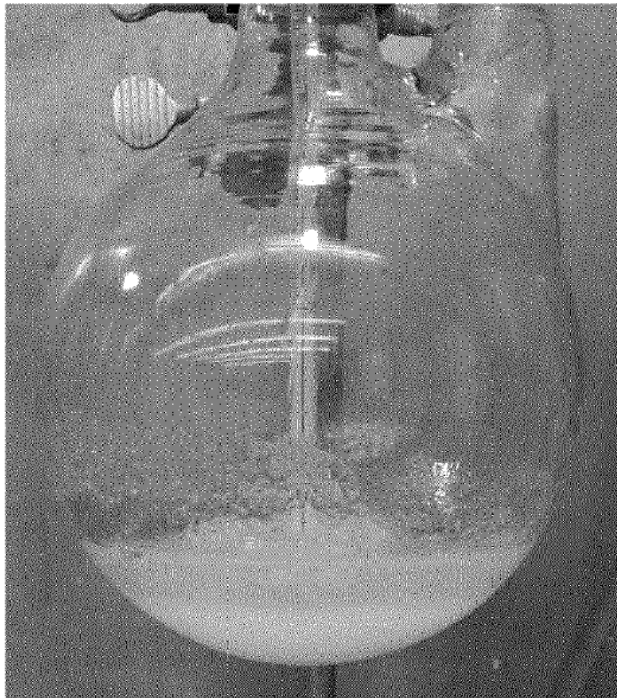


Figura 12 (continuación)

G



H

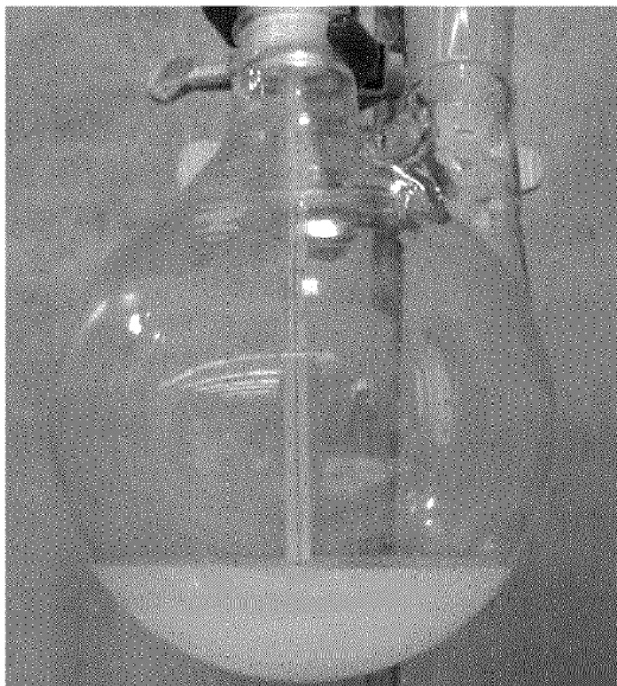
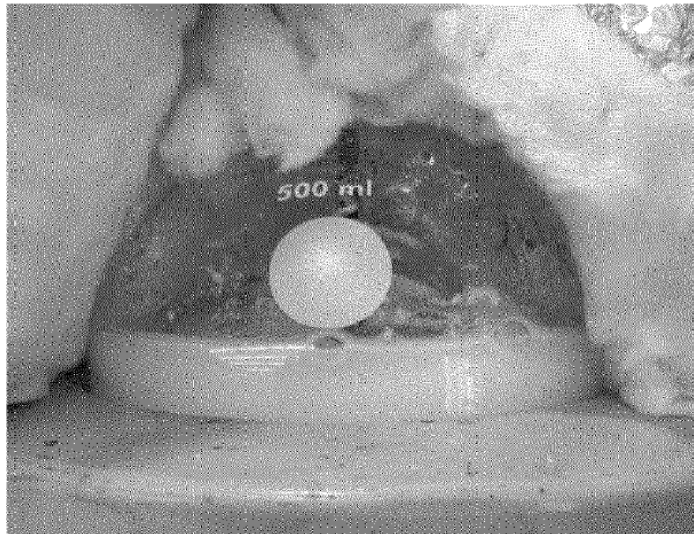


Figura 12 (continuación)

A



B

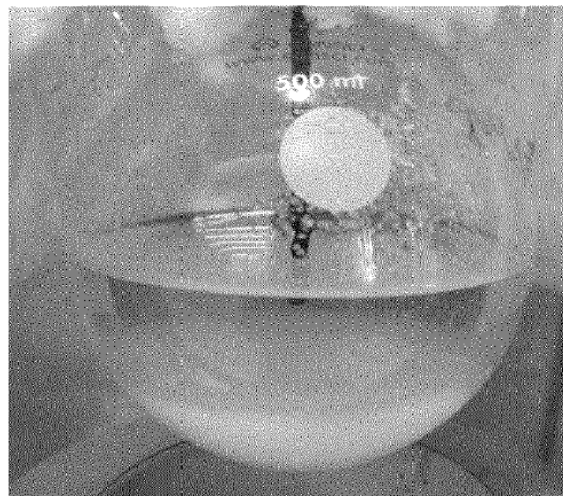


Figura 13

C



D

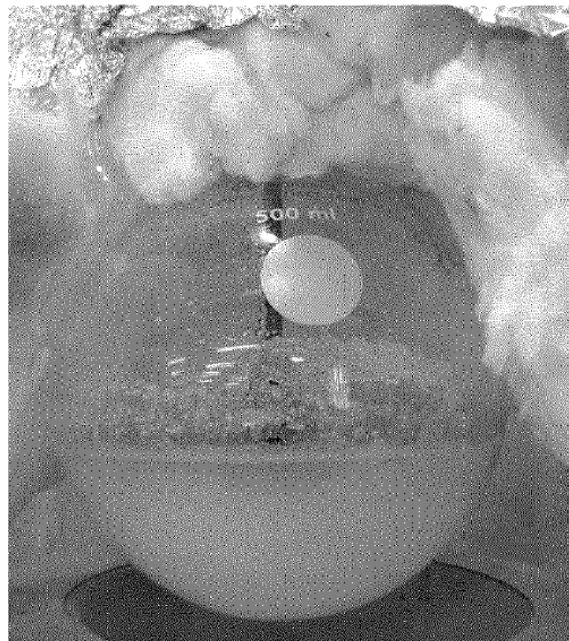


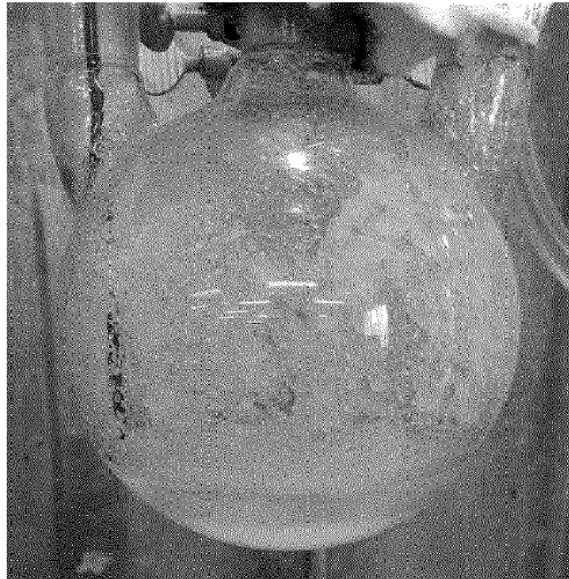
Figura 13 (continuación)

E



Figura 13 (continuación)

A



B



Figura 14

C

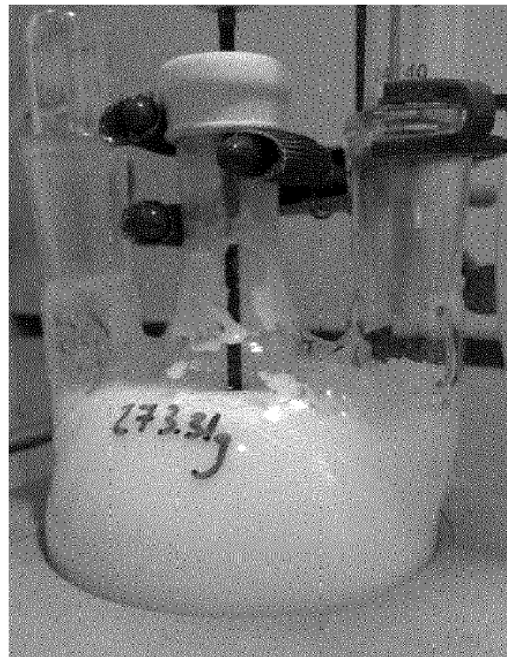


D



Figura 14 (continuación)

A

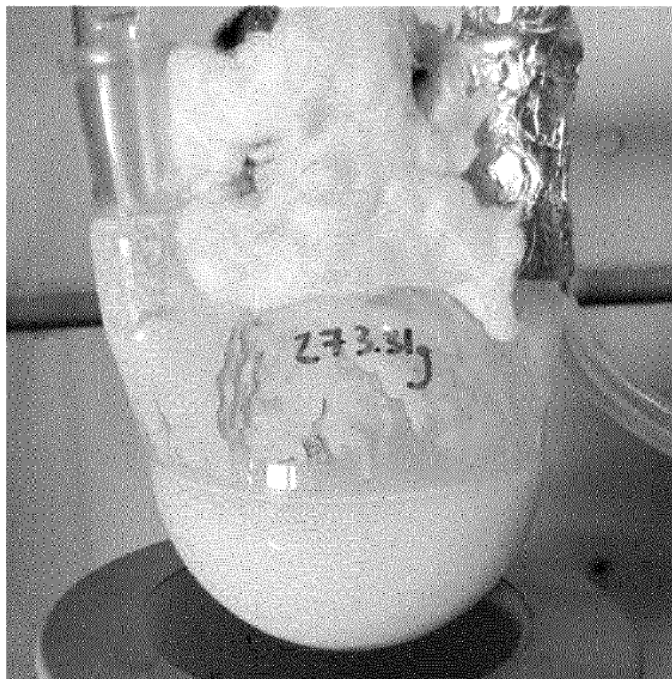


B



Figura 15

C



D

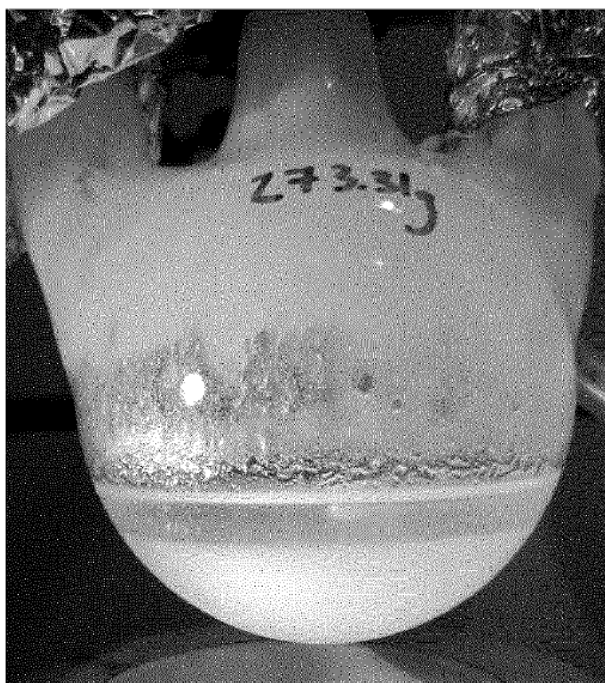


Figura 15 (continuación)

E



F

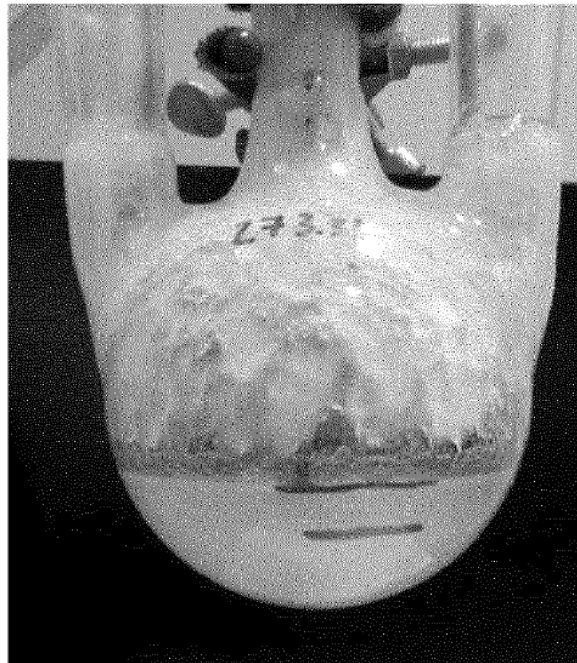
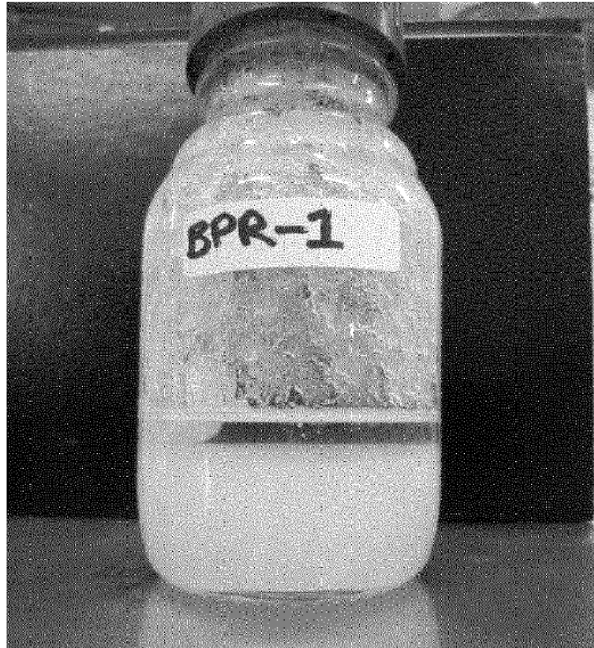


Figura 15 (continuación)

A



B



Figura 16

C



D



Figura 16 (continuación)

E



F

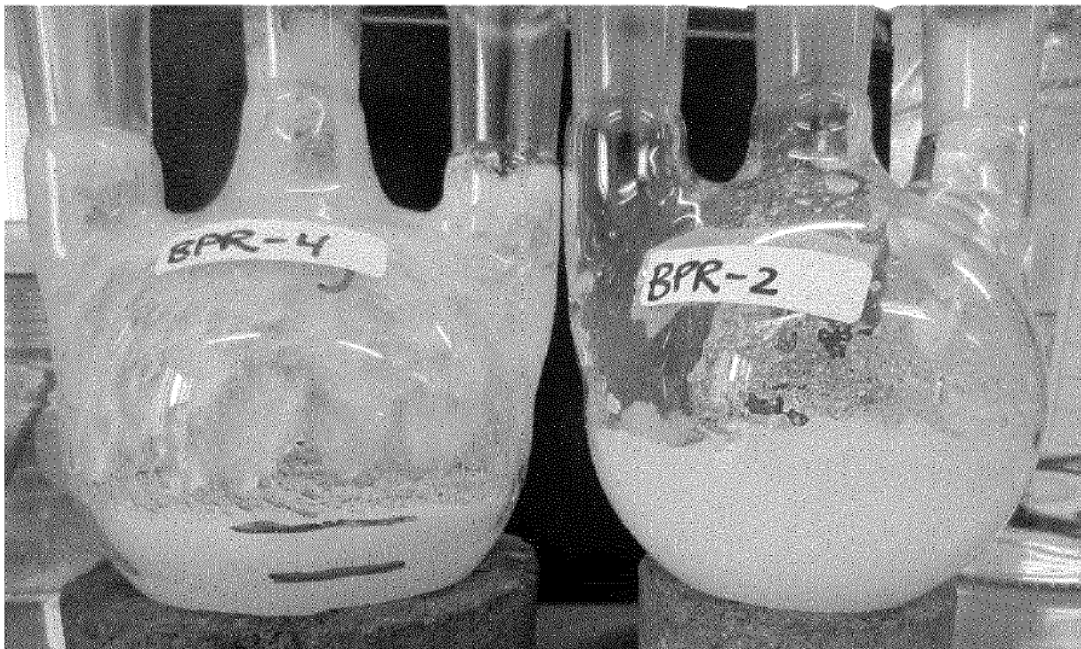
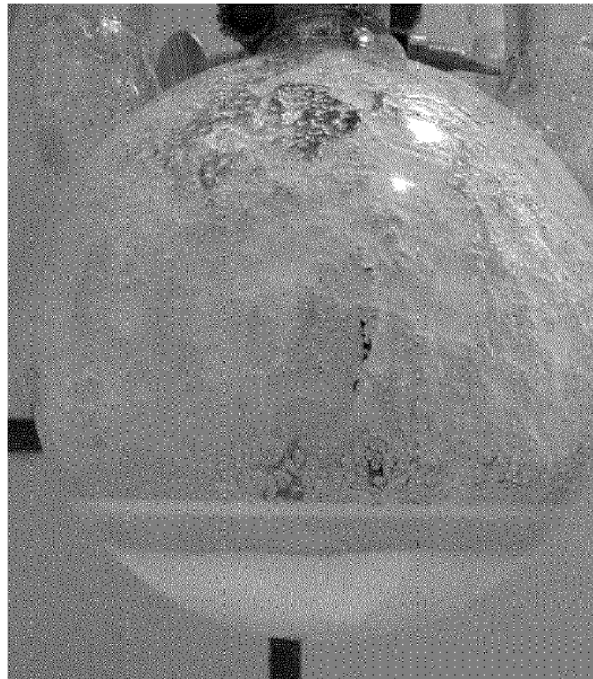


Figura 16 (continuación)

A



B

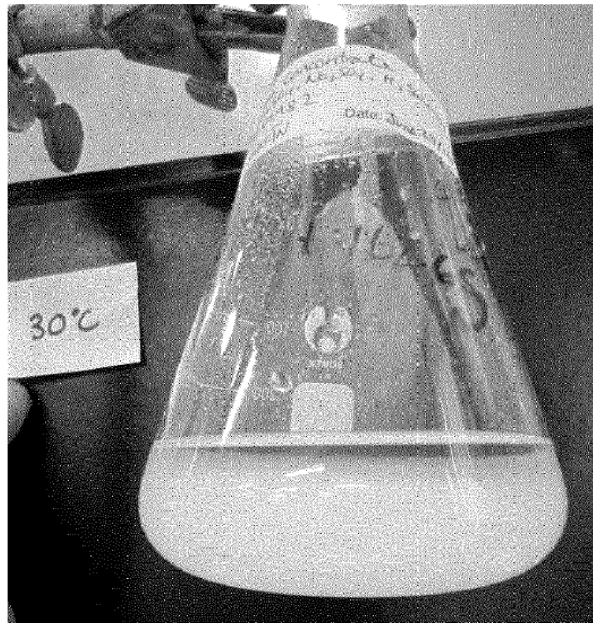
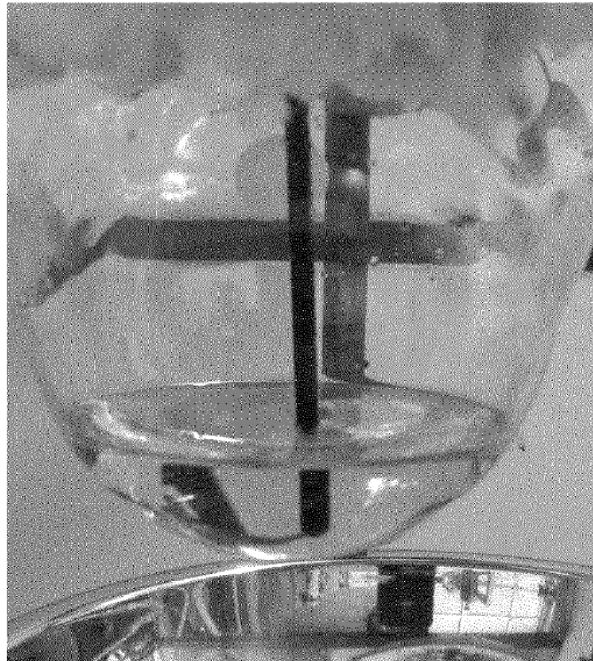


Figura 17

C



D

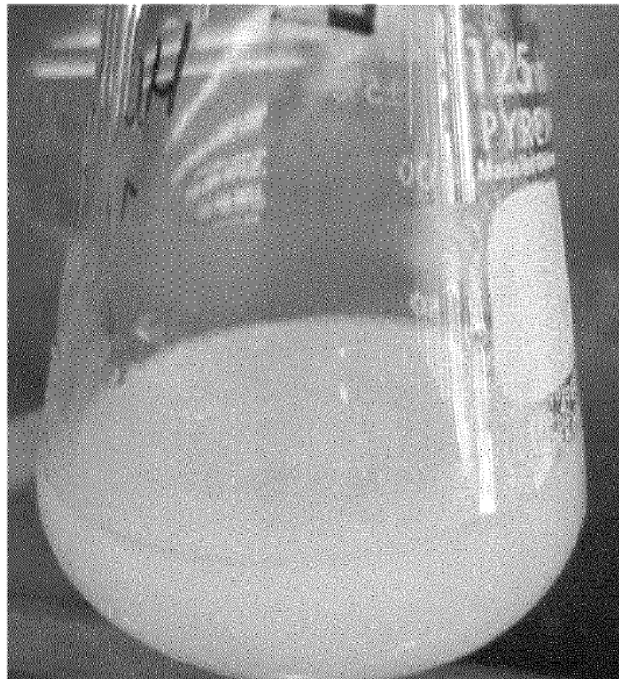
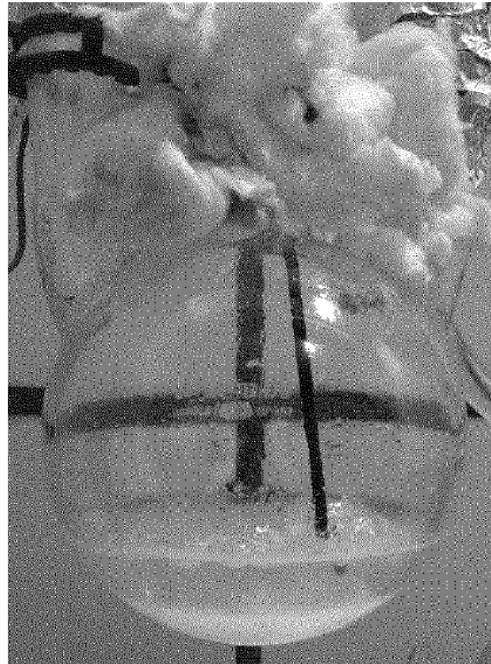


Figura 17 (continuación)

A



B

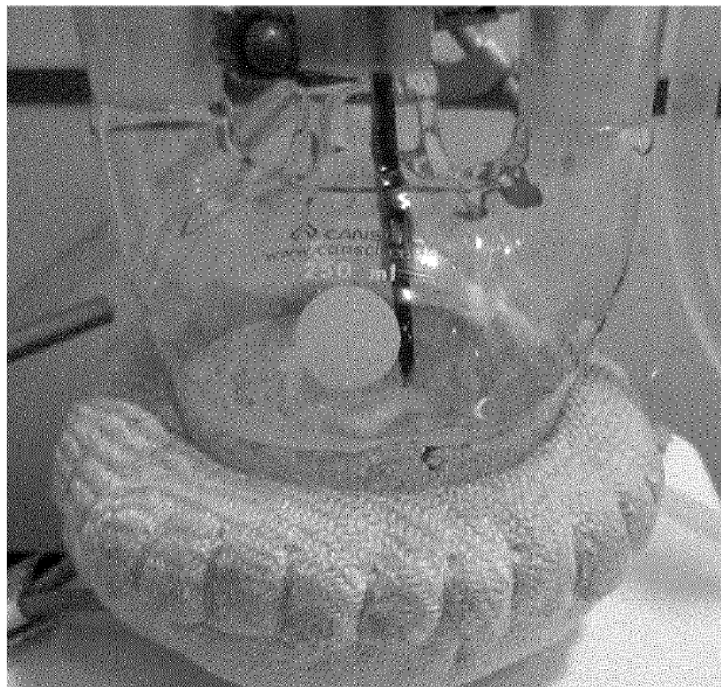


Figura 18

C

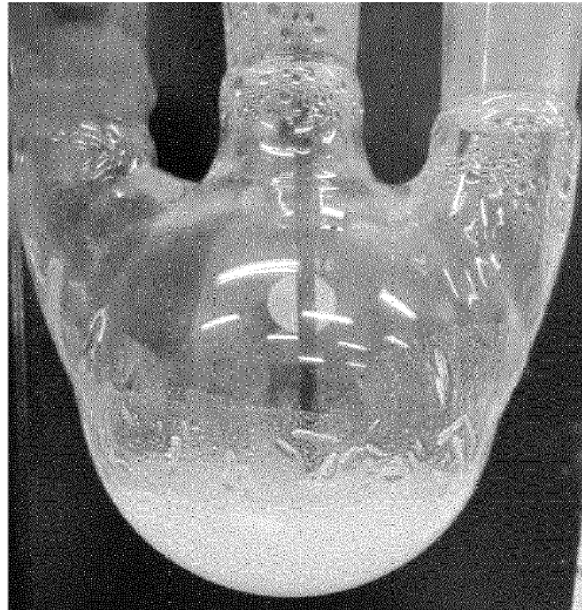


D



Figura 18 (continuación)

E



F



Figura 18 (continuación)