

## ESTUDIO PRELIMINAR DE LA EXTRACCIÓN DE LITIO DE ESPODUMENO MEDIANTE CLORACIÓN

L. Barbosa<sup>b,c</sup>, G. Valente<sup>c</sup>, M. del C. Ruiz<sup>a,b</sup> y J. González<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET)

<sup>b</sup>Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis

<sup>c</sup>Instituto de Ciencias Básicas (ICB), Universidad Nacional de Cuyo

CC: 290 -5700- San Luis. E-mail: jgonza@unsl.edu.ar

### RESUMEN

Una de las principales fuentes de litio es el mineral espodumeno, el cual es un silicato anhidro de fórmula  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  con un contenido de litio que puede variar entre el 1% y el 5% expresado como  $\text{Li}_2\text{O}$ . En la Argentina, encontramos yacimientos de espodumeno en las provincias de Córdoba, San Luis y Salta. También se encuentra una gran reserva de litio en las salmueras del salar del hombre muerto en la Provincia de Catamarca. El proceso industrial de digestión ácida del mineral, requiere de un pretratamiento (decrepitación) para convertir  $\alpha$ -espodumeno a  $\beta$ -espodumeno a temperaturas entre 1000 y 1100 °C. El gran interés mundial en el litio podría dar un importante impulso a la industria minera de la Argentina, y el desarrollo de nuevos procesos extractivos resulta de sumo interés. En este trabajo se investiga una vía alternativa para la extracción de litio, la cual consiste en pirometalurgia de cloración y carbocloración con gas cloro. Se utilizó un mineral de espodumeno de la provincia de San Luis de alta pureza, el cual fue transformado a la fase beta mediante calcinación en aire a 1180°C durante dos horas.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante termogravimetría. Los resultados preliminares muestran que la cloración no isotérmica directa de  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno hasta 980 °C y un programa de calentamiento de 5 °C/min no produjo cambios apreciables de masa y por lo tanto una escasa remoción del litio. Idéntico tratamiento pero con la mezcla de  $\beta$ -espodumeno y 30% de carbón, obtenido por calcinación de sacarosa, produjo una extracción parcial del litio con una pérdida de masa total del 7%. Los ensayos isotérmicos de cloración de la mezcla  $\beta$ -espodumeno y 30% de carbón mostraron que a 980 °C se produjo un apreciable ataque del mineral con una pérdida de masa del 30% luego de 5 horas. El análisis, por Difractometría de rayos X, del residuo de la cloración mostró la desaparición de la fase  $\beta$ -espodumeno, observándose la presencia de Mullita ( $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$ ) donde  $x=0,17$  a  $0,59$ ) y Cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). Este resultado demuestra que a partir de 980 °C se logra una cuantitativa extracción del litio del mineral luego de 5 horas. Los resultados preliminares muestran que la carbocloración resulta una vía alternativa para la extracción de litio de espodumeno a partir de 980 °C. Se investiga actualmente el efecto de la temperatura, tipo de carbón y porcentaje del mismo en la mezcla.

**Palabras Clave:** litio, espodumeno, cloración, pirometalurgia

### INTRODUCCION

El litio es un metal liviano y sólido a temperatura ambiente. Su abundancia en la corteza terrestre es baja, 0.006%, ocupando el 27° lugar en abundancia. Existen varios

minerales portadores de litio, siendo los mas importantes: ambligonita, espodumeno, petalita, y lepidolita (Habashi, 1980, Habashi, 1997).

Entre las principales aplicaciones del litio se pueden mencionar: La producción de compuestos organometálicos principalmente butillitio e hidruro de litio; como agente reductor en química orgánica; etc.. Pero sin duda, la mayor aplicación actual del litio es como componente de las baterías de celulares, equipos electrónicos y en la nueva generación de automóviles.

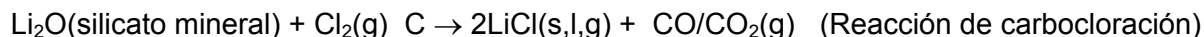
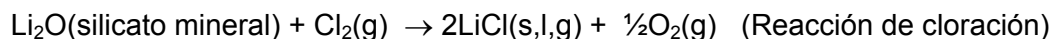
Una de las principales fuentes de litio es el mineral espodumeno, el cual es un silicato anhidro de formula  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  con un contenido de litio que puede variar entre el 1% y el 5% expresado como  $\text{Li}_2\text{O}$ . Este mineral es duro, abrasivo y bastante resistente al ataque químico (Habashi 1997).

En la Argentina, encontramos yacimientos de litio en mineral de espodumeno en las provincias de Córdoba, San Luis y Salta. También se encuentra una gran reserva de litio en las salmueras del salar del hombre muerto en la Provincia de Catamarca (Angelelli, 1963).

El proceso industrial de digestión del mineral, requiere de un pretratamiento (decrepitación) para convertir  $\alpha$ -espodumeno a  $\beta$ -espodumeno a temperaturas entre 1000 y 1100 °C. Esto resulta en un aumento del 30% del volumen del mineral y una mejora considerable en su capacidad para ser molido. La digestión del mineral se puede llevar a cabo con ácido (ácido sulfúrico) o álcali (cal viva), o por medio de un proceso de intercambio de iones usando sales (de potasio o sodio) (Habashi, 1997).

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de una vía alternativa para la metalurgia extractiva de litio, a partir de las reacciones heterogéneas sólido-fluido y en particular los referidos a la pirometalurgia de cloración y carbocloración.

El reactante sólido es un mineral de espodumeno de la provincia de San Luis el cual fue sometido a reacción con gas cloro a diferentes temperaturas de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los productos de la reacción cloración o carbocloración pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos dependiendo de la temperatura de reacción. El uso del cloro está siendo cada vez mas aplicado en la metalurgia extractiva, debido al avance en el desarrollo de nuevos materiales (Jena, 1997). El uso de la cloración en la metalurgia extractiva de litio está siendo actualmente investigada como una vía alternativa a los procesos cáusticos tradicionales (Dunn and Van Jahnke, 2005).

## EXPERIMENTAL

### Materiales

El mineral utilizado para realizar el estudio de la extracción de litio mediante cloración y carbocloración fue un  $\alpha$ -espodumeno de la Provincia de San Luis del cual una fracción fue calcinado a 1180°C durante 2 horas transformado a la fase  $\beta$ -espodumeno. La Figura 1 muestra el Difractograma de rayos X de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del espodumeno utilizado en este estudio, el cual mostró ser de gran pureza con una muy pequeña presencia de cuarzo.

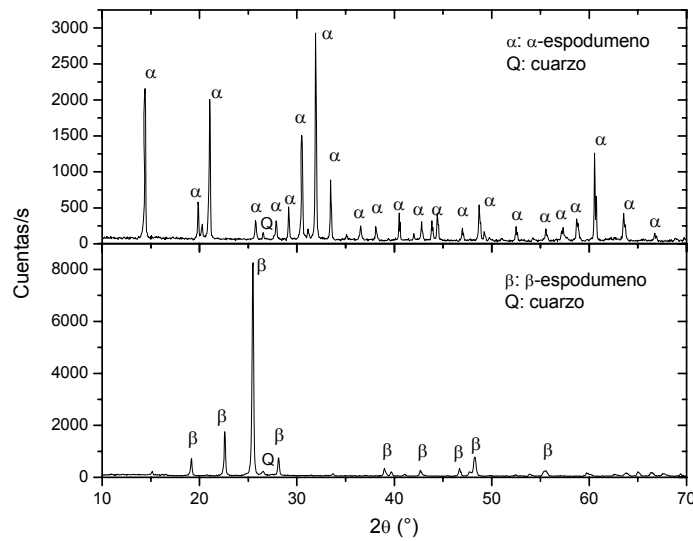


Figura 1. DRX del  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno

Los gases usados en los diferentes ensayos fueron cloro 99,5% (Indupa, Argentina) y nitrógeno 99,99% (AGA, Argentina). Para las mezclas de mineral-carbón, se utilizó un carbón obtenido a partir de sacarosa calcinada en corriente de nitrógeno a 1100 °C. El análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Rigaku D-Max-IIIC, Cu-K $\alpha$ , operado a 35 kV, 30 mA. La cuantificación del grado de avance de la reacción de cloración del espodumeno se realizó mediante DRX utilizando agregados de cuarzo y/o calcita como materiales de referencia. Las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA) se realizaron en un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro EDS, Genesis 2000 y un WDS, INCA wave 700. La Figura 2a y b muestra las imágenes de SEM de  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno respectivamente.

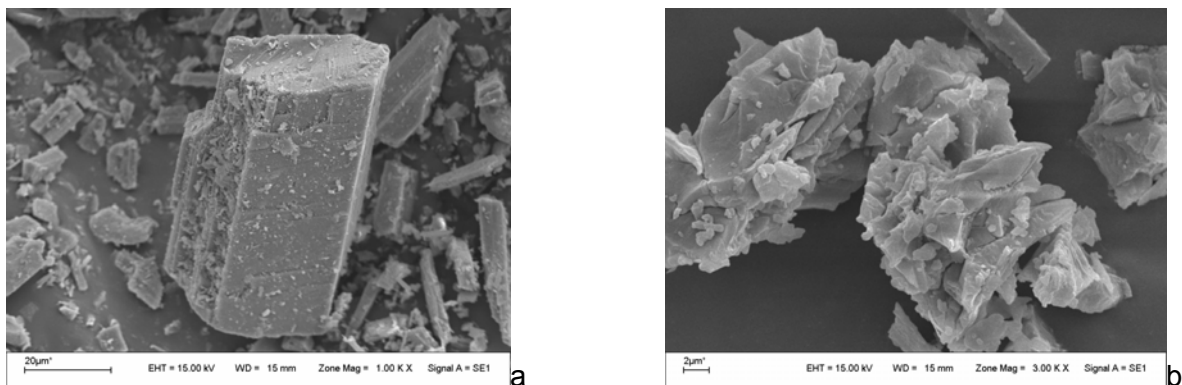
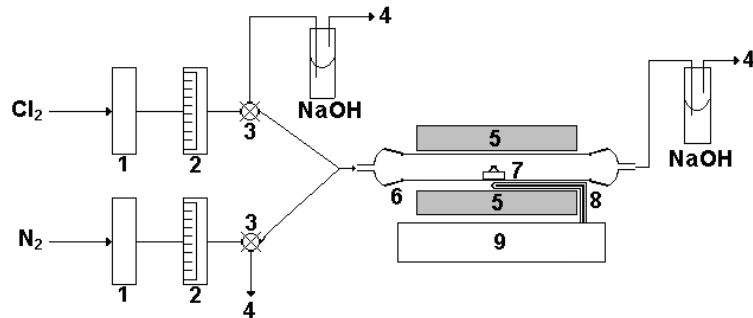


Figura 2. Imágenes SEM de  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno

En estas figuras puede observarse el cambio morfológico en las partículas, producto de la transformación de fase con el correspondiente aumento del 30% de volumen.

### Equipamiento

Los ensayos experimentales de cloración se realizaron en un sistema termogravimétrico apto para trabajar en atmósferas corrosivas (Tunez, 2007) y en un reactor tubular fabricado en cuarzo y cuyo esquema se muestra en la Figura 3.



**Figura 3. Diagrama del equipo experimental. 1: Desecadores, 2: Control de flujo másico, 3: Válvula de tres vías, 4: Venteo, 5: Horno eléctrico, 6: Reactor de cuarzo, 7: Portamuestra, 8: Termocoupla, 9: Programador de temperatura.**

Para los estudios experimentales se utilizaron 500 mg de muestra, caudal de  $N_2$  de 100 ml/min para los ensayos en atmósfera inerte y de 100 ml/min de  $Cl_2$  para los ensayos de cloración. La muestra fue calentada a  $5^\circ/\text{min}$  hasta la temperatura final de reacción, permaneciendo en ese valor el tiempo requerido en corriente de  $N_2$  o de  $Cl_2$ .

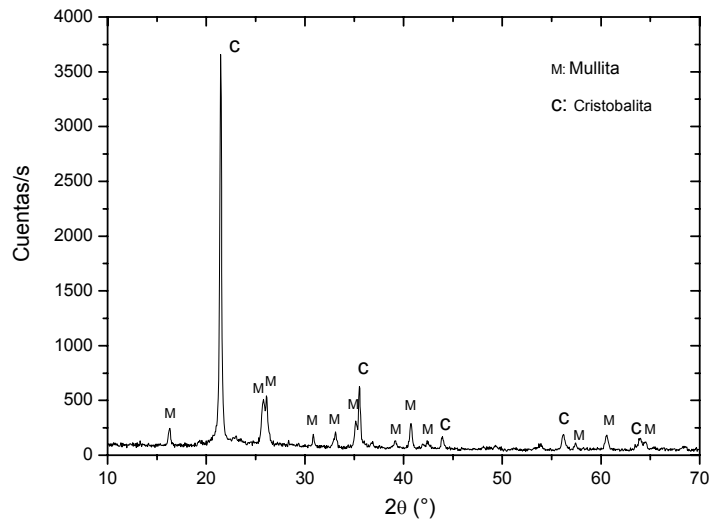
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados preliminares de los ensayos termogravimétricos de cloración en termobalanza, muestran que la cloración no isotérmica de  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno sin carbón hasta  $980^\circ\text{C}$  en mezcla de  $Cl_2/N_2$  1:1 y un programa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  no produjo cambios apreciables de masa y por lo tanto una escasa remoción del litio. La cloración isotérmica de  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno a  $980^\circ\text{C}$  sin carbón en el reactor tubular de cuarzo luego de 5 horas de reacción y usando como gas reactivo  $Cl_2$  puro, mostró una pérdida de masa de aproximadamente el 5% y como hecho destacable la transformación de  $\alpha$ -espodumeno a  $\beta$ -espodumeno a una temperatura levemente menor a la requerida en atmósfera de  $N_2$ . La acción del cloro favoreciendo a las transformaciones de fases a menor temperatura, ha sido observada en otros sistemas (Gonzalez et. al. 1998). La Figura 4 muestra el ataque de las partículas de  $\alpha$ -espodumeno originales que transformaron a la fase  $\beta$  por acción del gas cloro.



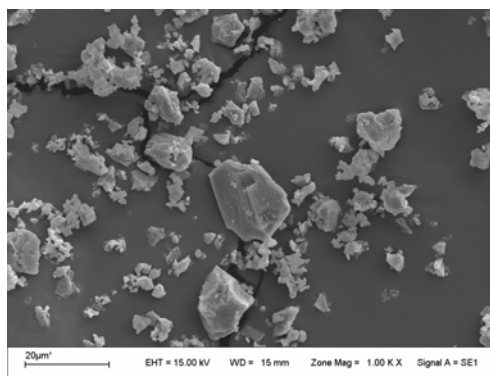
**Figura 4. Partículas de  $\alpha$ -espodumeno originales atacadas**

La cloración no isotérmica de la mezcla de  $\beta$ -espodumeno y 30% de carbón de sacarosa (carbocloración), en termobalanza, produjo una extracción parcial del litio con una pérdida de masa de mineral del 7%. En tanto que, los ensayos isotérmicos de carbocloración en el reactor tubular y en atmósfera de  $\text{Cl}_2$  puro mostraron que luego de 5 horas a 980 °C, se produjo un apreciable ataque del mineral con una pérdida de masa de mineral del 30%. El análisis mediante Difractometría de rayos X, del residuo de la reacción se muestra en la Figura 5.



**Figura 5. DRX del residuo de la carbocloración de  $\beta$ -espodumeno a 980 °C**

En la Figura 5 se observa la desaparición de la fase  $\beta$ -espodumeno, detectándose la presencia de Mullita ( $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$  donde  $x= 0,17$  a  $0,59$ ) y Cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). Este resultado demuestra que a partir de 980 °C se logra una cuantitativa extracción del litio del mineral luego de 5 horas y en atmósfera de cloro puro. El análisis por SEM de dicho residuo, se muestra en la Figura 6.

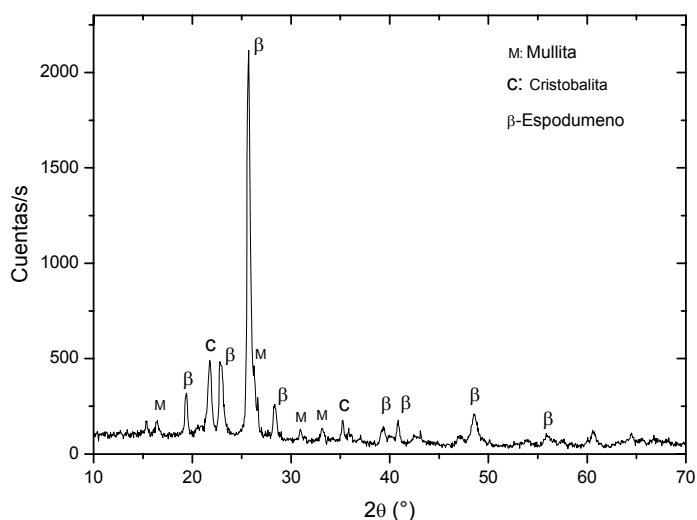


**Figura 6. Imágen SEM del residuo de la carbocloración a 980 °C**

En esta figura se distingue la presencia de partículas compactas como la que se observa al centro de la misma, muy diferentes a las del mineral de origen (Figura 2b). El análisis por EDS de esta partícula mostró la siguiente composición atómica: Si:31,14%; O:68,16%, no detectándose aluminio, por lo que corresponde a una partícula de cristobalita, de acuerdo a lo detectado por DRX. También se distinguen partículas pequeñas productos del ataque del  $\beta$ -espodumeno original, lo mismo que escasa presencia de carbón residual.

El estudio de la cloración de  $\beta$ -espodumeno con y sin carbón a mayor temperatura, requirió de menor tiempo de reacción para lograr un ataque cuantitativo del mineral.

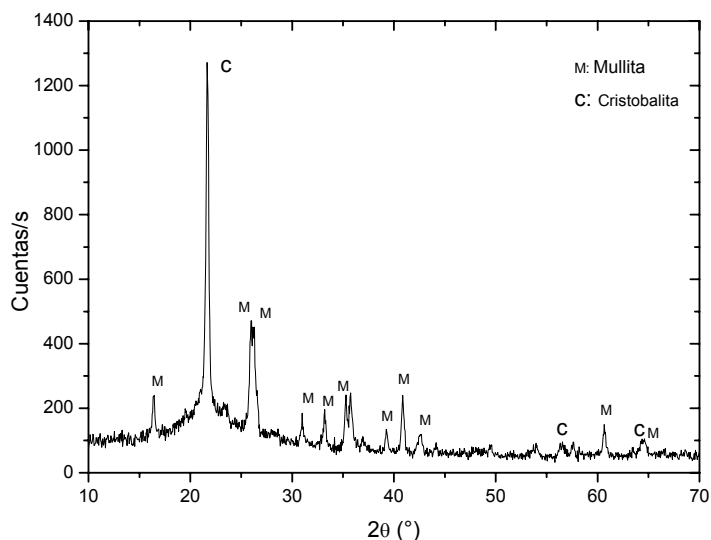
La cloración sin carbón de  $\beta$ -espodumeno a 1100 °C luego de 60 minutos en el reactor tubular de cuarzo dio como resultado una pérdida de masa del 10,1%, en tanto que la conversión del espodumeno cuantificada por DRX indicó un 44,3% de reacción. El análisis por DRX del residuo de la cloración a 1100 °C luego de 60 minutos se muestra en la Figura 7.



**Figura 7. DRX del residuo de la cloración de  $\beta$ -espodumeno a 1100 °C**

La Figura 7 muestra la presencia de las fases cristobalita, mullita y  $\beta$ -espodumeno sin reaccionar. Un grado de conversión cercano al 50% de espodumeno con una pérdida de masa de aproximadamente el 10% indica que, se produce una extracción importante de litio con escasa eliminación de aluminio.

La carbocloración  $\beta$ -espodumeno a 1100 °C con 30% de carbón de sacarosa, luego de 60 minutos en el reactor tubular dio como resultado una pérdida de masa del 40,22 % del mineral y la desaparición total de la fase de  $\beta$ -espodumeno, observándose en el residuo las fases mullita y cristobalita. El análisis mediante DRX del residuo se muestra en la Figura 8.



**Figura 8. DRX del residuo de la carbocloración de  $\beta$ -espodumeno a 1100 °C**

La desaparición de la fase  $\beta$ -espodumeno con una pérdida de masa próxima al 40% del mineral original indica que, además de la extracción del litio como cloruro gaseoso, se produjo también la remoción parcial del aluminio y probablemente parte de la sílice. Siendo por lo tanto una temperatura de 1100 °C y 60 minutos de reacción, condiciones demasiado energéticas para la extracción de litio de  $\beta$ -espodumeno mediante carbocloración.

## CONCLUSIONES

La cloración ha demostrado ser una técnica eficiente en el proceso de extracción de litio de partir de espodumeno. La cloración no isotérmica directa de  $\alpha$  y  $\beta$ -espodumeno hasta 980 °C y un programa de calentamiento de 5 °C/min no produjo cambios apreciables de masa y por lo tanto una escasa remoción del litio. Idéntico tratamiento pero con la mezcla de  $\beta$ -espodumeno y 30% de carbón, obtenido por calcinación de sacarosa, produjo una extracción parcial del litio con una pérdida de masa total del 7%.

Los ensayos isotérmicos de cloración con gas cloro puro de la mezcla  $\beta$ -espodumeno y 30% de carbón mostraron que a 980 °C se produjo un apreciable ataque del mineral con una pérdida de masa del 30% luego de 5 horas, detectándose en el residuo la desaparición de la fase  $\beta$ -espodumeno, y la presencia de mullita y cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ).

A mayor temperatura se requiere menor tiempo de reacción, lográndose una extracción del 40% a 1100 por cloración directa sin carbón luego de 60 minutos, en tanto que en idénticas condiciones pero con la mezcla mineral-carbón de sacarosa, se logra la extracción total del litio a partir de la fase  $\beta$ -espodumeno.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), a la Universidad Nacional de Cuyo (UNCU), al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero brindado. Los estudios mediante SEM y EPMA fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la UNSL.

## REFERENCIAS

- ANGELELLI, V., *Yacimientos de minerales de litio de las provincias de San Luis y Córdoba*, Informe N° 91, Comisión Nacional de Energía Atómica. Bs. As. 1963.
- DUNN and VAN JAHNKE, *Cyclical vacuum chlorination processes including lithium extraction*, WO094289A2, Patent, 2005.
- HABASHI, F., *Principles of Extractive Metallurgy*. Volume 1, General Principles. Pirometallurgy, Gordon and Breach, London 1980.
- HABASHI, F., *Handbook of Extractive Metallurgy*. Volumes I, II, III y IV. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- GONZALEZ, J. RUIZ, M. DEL C., RIVAROLA, J.B. and PASQUEVICH, D., *Effects of heating in air and chlorine atmosphere on the crystalline structure of pure  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  or mixed with carbón*. Journal of Materials Science, 33, 4173-4180, 1998.
- JENA, P.K., and BROCCHI, E.A., *Metal Extraction Through Chlorine Metallurgy*, Min. Proc. Ext. Met. Review, vol. 16, 211-247, 1997.
- TUNEZ, F. M., RUIZ, M. del C., GONZALEZ, J. A. *Aparato de Laboratorio para Realizar Termogravimetrías en Atmósferas Corrosivas y no Corrosivas*, P060100450, Patent, 2007.