

Extracción de Li desde  
 $\alpha$ -espodumeno mediante  
calcinación con MgO

Extraction of Li from  
 $\alpha$ -spodumene by calcination  
with MgO

Gustavo D. Rosales<sup>1</sup>

Eliana G. Pinna<sup>1</sup>

Jorge Gonzalez<sup>2</sup>

Paulo F. Almeida Braga<sup>3</sup>

Mario H. Rodriguez<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología en Química (INTEQUI)-UNSL-CONICET Chacabuco y Pedernera, 5700, San Luis-Capital, Argentina

<sup>3</sup>Centro de Tecnología Mineral – CETEM, Coordenação de Processamento e Tecnologias Mineráis – COPTM, Rio de Janeiro, Brazil.

Correo electrónico: gd\_rosales@hotmail.com



## RESUMEN

**A**ctualmente, el litio (Li) es considerado un metal estratégico cuyo empleo se ha expandido significativamente. La gran demanda actual es generada por el uso como componente de baterías recargables utilizadas en teléfonos celulares, computadoras portátiles, entre otros. Por lo tanto, para cubrir el alto consumo de este metal es indispensable desarrollar nuevas técnicas que permitan la extracción del litio de diferentes materias primas. Uno de los procesos industriales utilizados para producir compuestos de litio es el proceso alcalino, en el cual se realiza la calcinación del mineral  $\alpha$ -espodumeno con piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) en una relación 1:4 y una temperatura de  $1.050^\circ\text{C}$ . Este proceso tiene como ventajas utilizar reactivos de bajos costo y una baja generación de pasivos ambientales. El objetivo de este trabajo es evaluar una nueva ruta tecnológica para la extracción de litio, a partir de un concentrado de espodumeno mediante calcinación del mineral con MgO. Los resultados obtenidos mostraron que se pueden alcanzar extracciones de litio cercanas al 80% para mezclas espodumeno/MgO 1:2, a una temperatura de  $1.050^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 120 min. Los productos obtenidos fueron  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ , los cuales luego pueden ser separados por disolución del aluminato.

**Palabras Clave:** espodumeno, litio, MgO, extracción.

## ABSTRACT

Currently, lithium (Li) is considered a strategic metal whose use has expanded significantly. Its main application is as a component of rechargeable batteries used in cell phones, laptops, among others. Therefore, to cover the high consumption of this metal it is essential to develop new techniques that allow the extraction of lithium from different raw materials. One of the industrial processes used to produce lithium compounds is the alkaline process, in which the calcination of the  $\alpha$ -spodumene mineral is carried out with limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) in a ratio of 1: 4 and a temperature of  $1,050^\circ\text{C}$ . The objective of this work is to evaluate a new technological route for the extraction of lithium, from a spodumene concentrate by calcination of the mineral with MgO. The results obtained showed that lithium extractions

close to 80% can be achieved for spodumene/MgO 1:2 mixtures, at a temperature of 1.050°C and a reaction time of 120 min. The products obtained were  $Mg_2SiO_4$  and  $LiAlO_2$ , which can then be separated by dissolving the aluminate.

**Keywords:**spodumene, lithium, MgO, extraction.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el litio (Li) es considerado un metal estratégico cuyo empleo se ha expandido significativamente. La gran demanda actual se debe a su empleo como componente de baterías recargables utilizadas en teléfonos celulares, computadoras portátiles, entre otros. Por lo tanto, para cubrir el alto consumo de este metal es indispensable desarrollar nuevastécnicas que permitan la extracción del Li de diferentes materiales [1, 2].

Una de las principales fuentes de obtención de Li es el mineral espodumeno, este ocurre naturalmente bajo la fase  $\alpha$ , la cual es refractaria al ataque de agentes químicos ya sean estos líquidos o gaseosos, se transforma a la fase  $\beta$  por medio de una calcinación a 1.100°C, siendo esta última fase mucho más reactiva y sensible al ataque por reactivos químicos, ácidos o alcalinos[3, 4].

Uno de los procesos industriales utilizados para producir compuestos de Li es el proceso alcalino, donde se realiza la calcinación del mineral  $\alpha$ -espodumeno con piedra caliza ( $CaCO_3$ ) en una relación 1:4 y una temperatura de 1.050°C. La adición de caliza al mineral y el tratamiento térmico de la mezcla, permite la formación de un silicato de calcio ( $CaO.SiO_2$ ) estable y la liberación del óxido de litio como un aluminato soluble ( $LiAlO_2$ ). Posteriormente, el Li puede recuperarse mediante lixiviación con agua. El porcentaje máximo de recuperación de Li de este proceso es del 64% [4, 5]. Uno de los principales inconvenientes que presenta es la gran cantidad de  $CaCO_3$  que debe utilizarse para reaccionar con el mineral debido a que la relación  $\alpha$ -espodumeno-mineral es 1:4. Estudios realizados por Braga y colaboradores [6, 7] evaluaron la utilización de CaO como agente extractivo en lugar del carbonato, obteniendo extracciones cercanas al 80% con relaciones mineral/CaO 1:2. Una opción alternativa es utilizar MgO como reactivo, obteniendo también  $LiAlO_2$  y forsterita.

La forsterita es un silicato de magnesio con fórmula  $Mg_2SiO_4$ ,

que pertenece al grupo olivino. Posee buena refractoriedad, baja permisividad dieléctrica, baja temperatura de expansión y conductividad, buena estabilidad química, excelentes propiedades de aislamiento y buena biocompatibilidad. Estas propiedades hacen de la forsterita un material adecuado para aplicaciones como un medio activo para láseres y celdas combustibles de óxido sólido. Recientemente, ha incrementado su uso como biomaterial para la reparación de tejidos duros.

El objetivo de este trabajo es evaluar una nueva ruta tecnológica para la extracción de Li desde espodumeno mediante calcinación del mineral con MgO. Por otro lado, se buscará aprovechar los demás componentes del mineral para la fabricación de subproductos con aplicación industrial.

## **EXPERIMENTAL**

### **Materiales**

El mineral empleado fue concentrado de espodumeno, proveniente de la mina “Las Cuevas” situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina.

El MgO utilizado fue obtenido por descomposición térmica de MgCO<sub>3</sub> marca Biopack, pureza 99%.

### **Caracterización**

Los reactivos y residuos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X en un equipo Rigaku D-Max-IIIC, Cu-K $\alpha$  a 35 kV y 30 mA, mientras que el análisis del Li en lixiviados fue realizado mediante fotometría de llama en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Ionometer Alfanumérico.

### **Equipo experimental y procedimiento**

Los ensayos de extracción fueron realizados a escala laboratorio. Para los ensayos experimentales se realizaron mezclas de  $\alpha$ -espodumeno/MgO en un molino de barras de acero inoxidable en atmósfera de aire durante 30 min. En base a los estudios realizados por Braga y colaboradores [7] se propuso la relación 1:2 como relación molar  $\alpha$ -espodumeno:MgO y la siguiente reacción de extracción:



Las mezclas obtenidas luego de la molienda fueron colocadas en un crisol de cerámica y calcinadas en una mufla con control de temperatura a 1.050°C durante 30 min. A continuación, el calcinado fue pulverizado en un mortero manual durante 5 min y lixiviado.

La lixiviación fue realizada en recipiente cerrado a presión atmosférica con control de temperatura y velocidad de agitación. Durante el proceso de lixiviación se tomaron alícuotas del lixiviado para diferentes tiempos con el fin de determinar el litio extraído para cada tiempo.

El seguimiento del proceso fue realizado mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y fotometría de llama.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización Mineralógica

En la Tabla 1 se presenta la composición química del espodumeno utilizado [8].

Tabla 1. Composición de la muestra mineral utilizada (%).

Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO	Otros
6,5	18,6	68,3	4,21	0,52	0,29	1,14	2,16	0,65	1,12

En la Figura 1 se muestra el difractograma de la mezcla ( $\alpha$ -espodumeno/MgO) sin calcinación.

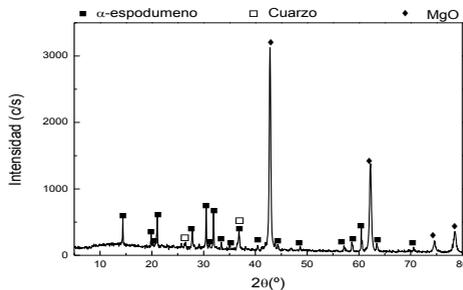


Figura 1. DRX de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/MgO.

Los resultados del análisis químico y mineralógico (Figura 1) muestran la presencia del mineral espodumeno en su fase  $\alpha$ ,

acompañado de cuarzo (principal mineral como ganga) y de MgO.

### Estudio termodinámico

El estudio termodinámico del sistema  $\alpha$ -espodumeno/MgO se realizó con el programa HSC Chemistry 5.11. Los resultados se muestran en la Figura 2, donde puede inferirse que la reacción está favorecida termodinámicamente en todo el rango de temperaturas propuesto (25-1.100°C). De acuerdo al modelado del software los productos de la reacción serían forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ), esto coincide con la reacción propuesta (1).

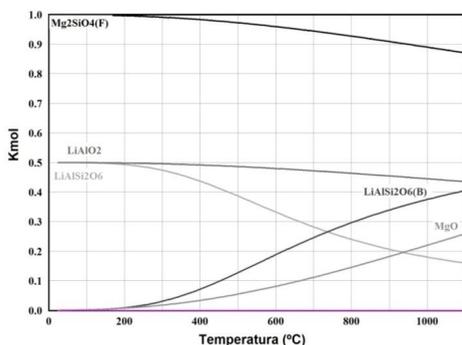


Figura 2. Modelo HSC para la mezcla  $\alpha$ -espodumeno:MgO.

### Ensayos de Calcinación

La Figura 3 muestra los productos sólidos obtenidos luego del proceso de calcinación, donde se puede corroborar que se ha producido la reacción entre el MgO y el mineral  $\alpha$ -espodumeno dando como productos  $\text{LiAlO}_2$ , forsterita y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . También se observa MgO y espodumeno en su fase  $\beta$  sin reaccionar, lo cual puede deberse a la falta de contacto entre los reactivos o tiempo de reacción.

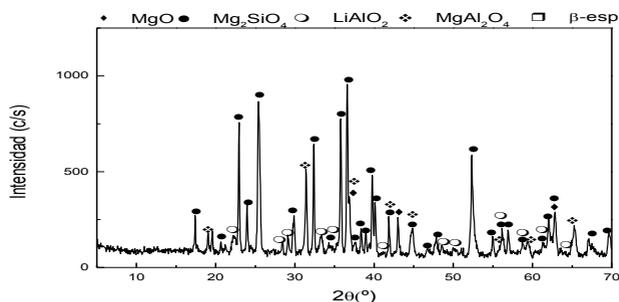


Figura 3. DRX mezcla ( $\alpha$ -espodumeno:MgO, 1:2) calcinada a 1.050°C.

La presencia del compuesto  $MgAl_2O_4$  se debe a que si bien la reacción (1) esta termodinámicamente favorecida, la reacción entre el MgO y el espodumeno puede ocurrir también de la siguiente manera:



Las líneas de difracción correspondientes al  $Li_2Si_2O_5$  no fueron detectadas con claridad en el difractograma presentado en la Figura 2.

### Ensayos de lixiviación

Las muestras calcinadas fueron lixiviadas para solubilizar todo el  $LiAlO_2$  y separarlo de la forsterita sintetizada. Se utilizaron las siguientes condiciones operativas: Volumen del líquido, 300 ml; velocidad de agitación, 400 rpm; tiempo de reacción, 2 horas; temperatura, 25°C. Debido a la presencia de MgO en el calcinado, las muestras fueron lixiviadas en medio ácido ( $H_2SO_4$ ) para evitar la precipitación del magnesio que se encontraba en exceso como  $Mg(OH)_2$ . Se utilizaron dos concentraciones de ácido calculadas en función de la siguiente reacción de disolución ( $Li:H_2SO_4$ , 1:1 y 1:2, respectivamente):



Los resultados del efecto del tiempo sobre la extracción de Li se presentan en la Figura 4.

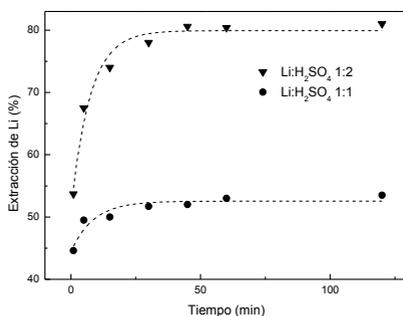


Figura 4. Efecto del tiempo de y la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre la extracción de Li.

En la Figura 4 se observa que hay un marcado efecto del tiempo de reacción sobre la extracción de Li para las dos concentraciones utilizadas. Sin embargo, por encima de los 50 min este efecto se mantiene prácticamente en los mismos valores. Las mejores extracciones se obtuvieron trabajando con una concentración Li:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:2 (80% de extracción).

Una vez transcurrido el tiempo para cada ensayo, los sólidos fueron filtrados, secados, pesados y caracterizados por DRX. En la Figura 5 se muestra el difractograma de los sólidos obtenidos luego de la lixiviación, donde se puede apreciar que luego de los ensayos de lixiviación no se observan por esta técnica las fases de LiAlO<sub>2</sub> y MgO, quedando en el sólido los compuestos forsterita, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y β-espodumeno, esto indica que la totalidad de los compuestos solubles fueron disueltos. Además, no se detectaron nuevas fases presentes en el sólido.

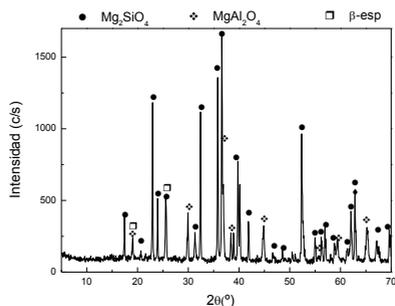


Figura 5. DRX del sólido obtenido luego de la lixiviación.

## CONCLUSIONES

La calcinación de  $\alpha$ -espodumeno con MgO resultó ser una vía útil para la extracción de litio como  $\text{LiAlO}_2$ , generando como subproductos,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (forsterita) y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Luego el  $\text{LiAlO}_2$  puede ser disuelto de manera selectiva en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , obteniéndose como resultado extracciones del 80% de Li para un tiempo de lixiviación de 120 min.

El proceso estudiado podría usarse como una forma alternativa para la obtención de sales de litio desde el mineral espodumeno con la obtención de subproductos con posibles aplicaciones tecnológicas.

## REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of Extractive Metallurgy". Editorial Wiley-VCH. 1997.
2. D.E. Garrett. "Handbook of lithium and natural calcium chloride". Elsevier. 2004.
3. B.W. Jaskula. "Lithium USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
4. P. K. Choubey, K. M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
5. P.F.A.Braga, S.C.A. França. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e ambligonita. In: Valorização de Pegmatitos Litíferos. Editorial Martins et al. CYTED. 2011.
6. P.F.A.Braga, S.C.A.L.França, T.T.L.Silva, G.D. Rosales. Uma alternativa para extração de lítio de pegmatitos. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2015.
7. P. F. A.Braga, S.C. A.França, M.Rodríguez, G. D Rosales. Proceso alternativo de extracción de litio a partir  $\alpha$ -espodumeno com  $\text{CaCO}_3$ . Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales XIII. 2016.
8. G. D. Rosales, M. Ruiz, M. H. Rodríguez. "Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147–148, 1–6. 2014.