

Extracción de litio de β -espodumeno mediante tratamiento térmico con cloruro de calcio

Lucía Barbosa, Miguel Sanservino, Vicente Barone y Arnaldo Visintin

Resumen

Este capítulo presenta la extracción de litio a partir del mineral espodumeno por la vía pirometalúrgica. La muestra de espodumeno se obtuvo de la mina "Las Cuevas" ubicada en el departamento de San Martín, San Luis. La misma contenía 7,2% de litio expresado como óxido de litio. El proceso de extracción consistió en la mezcla de espodumeno en su fase beta - en la cual el litio ocupa un sitio de coordinación octaédrica de fácil extracción- con cloruro de calcio y un subsecuente tratamiento térmico en atmósfera inerte. Así, el litio fue extraído en forma de cloruro de litio con una pureza del 98,6% p/p. Como subproducto se obtuvo anortita, un material cerámico con aplicación industrial. Además, el cloruro de litio obtenido se usó como precursor de litio en la síntesis del óxido mixto de litio y manganeso para su uso como material catódico de celdas ion litio. Esta nueva propuesta presenta una serie de ventajas con respecto a los tratamientos hidrometalúrgicos tradicionales: el proceso no requiere de agua como medio de reacción, se emplea un reactivo de bajo costo como es el cloruro de calcio, no se generan aguas ácidas como residuos del proceso y no se generan gases contaminantes.

Palabras clave: Pirometalurgia; Beta espodumeno; Cloruro de calcio; Cloruro de litio; Anortita; Material catódico, Óxido mixto de litio y manganeso; celda ion litio.

Abstract

This chapter presents the extraction of lithium from the spodumene ore by a pyrometallurgical route. The spodumene sample was obtained from "Las Cuevas" mine located in the department of San Martín, San Luis. It contained 7.2% lithium expressed as lithium oxide. The extraction process consisted of the mixture of spodumene in its beta phase - in which lithium occupies an easily extracted octahedral coordination site - with calcium chloride and subsequent heat treatment in an inert atmosphere. Thus, lithium was extracted in the form of lithium chloride with a purity of 98.6% w/w. As a by-product, anorthite was obtained, a ceramic material with industrial application. In addition, the lithium chloride obtained was used as a precursor to lithium in the synthesis of mixed lithium and manganese oxide for its use as cathode material. This new proposal has a number of advantages over traditional hydrometallurgical treatments: the process does not require water as a means of reaction, a low-cost reagent such as calcium chloride is used, acidic water is not generated as process residues and no polluting gases are generated.

Keywords: Pyrometallurgy; Beta spodumene; Calcium chloride; Lithium chloride; Anorthite; Cathode material, Mixed lithium and manganese oxide, lithium-ion cell.

Introducción

Los dispositivos electrónicos que funcionan con baterías de ion litio (LiBs) tales como computadoras y teléfonos móviles forman parte de la vida cotidiana de las personas alrededor del mundo y seguirán siendo relevantes durante muchos años [1]. Asimismo, los vehículos eléctricos, cuyos motores requieren de LiBs, están ganando un creciente protagonismo debido a que en un futuro cercano varios países tienen planes de prohibición de los vehículos alimentados con combustibles fósiles debido a la contaminación que generan. Esto ha dado lugar a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR por sus siglas en inglés) del 22,8% de las LiBs durante el período de 10 años de 2003-2013 y un CAGR global del 7,8% de los compuestos de litio para el mismo período [2]. La proyección directa CAGR de carbonato de litio e hidróxido de litio, ambas materias primas para la producción de LiBs, son respectivamente del 10,0% y el 14,5% para el período de 14 años 2011-2025 [2].

El litio se produce a partir de dos fuentes: salmueras (sales) y roca ígnea (pegmatitas). Históricamente el litio se originó enteramente de la minería tradicional de roca sólida, pero durante estas dos últimas décadas la extracción de depósitos de salmuera se ha vuelto cada vez más común porque, en general, esta fuente tiene menores costos de producción.

Por otro lado, las rocas presentan una ventaja estratégica en el mercado dinámico del litio con respecto a los depósitos de salmueras. La extracción de litio de salmuera involucra la evaporación solar de agua en grandes fosas en regiones puntuales con climas específicos. Esta operación puede durar aproximadamente un año o más y poner en marcha un salar puede llevar hasta 10 años.

La dependencia del proceso de los factores ambientales fuera del alcance de control de las industrias, provoca incertidumbre en cuanto a la estimación de la producción de litio a partir de sales.

Se estima que en los próximos años los depósitos de rocas cubrirán mayoritariamente la demanda de litio debido a varios factores: cortos tiempos de procesamiento utilizados, distribución homogénea de depósitos en el planeta, la concentración de litio en pegmatitas es considerablemente más alta que en las salmueras y su independencia del clima para realizar la producción.

El litio en las pegmatitas está presente, por lo general, en el mineral espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$]. También puede encontrarse en los minerales petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), lepidolita [$\text{K}(\text{Li,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$], ambligonita [$\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$], y eucryptita [LiAlSiO_4]. El más abundante de los minerales de litio es el espodumeno y es la fuente mineral más explotada de litio. El espodumeno es un piroxeno de litio con contenido teórico de 3,73% de Li (8,03% como Li_2O). Los depósitos de alto grado contienen por lo general desde 1,35 hasta 3,56% de Li (2,9 a 7,7% como Li_2O) y 0,007-0,03% de Fe_2O_3 , y los depósitos de baja ley 0,5-1,0% de Li (1,0-2,2% como Li_2O) y 0,6-1,5% de Fe_2O_3 [3].

El procesamiento comienza generalmente con la concentración a través de las operaciones de trituración, molienda y flotación por espuma, seguido de una operación de secado en un secador rotativo para producir un concentrado de espodumeno seco. Después del beneficio físico para producir un concentrado de espodumeno, se requiere un procesamiento posterior para la producción de los diferentes compuestos de litio. Se han sugerido muchos métodos diferentes para recuperar el litio de sus minerales, pero el método más utilizado es el proceso de digestión ácida [4].

Después del beneficio físico para producir un concentrado de litio, se requiere un procesamiento posterior para la producción de los diferentes compuestos de litio. Se han sugerido muchos métodos diferentes para recuperar el litio de sus minerales, pero el método

más utilizado es el proceso de digestión de β -espodumeno con ácido sulfúrico [4].

El espodumeno natural (α -espodumeno) tiene una estructura monoclinica y en esta forma no está químicamente disponible para el ataque ácido. Por lo tanto, la primera etapa consiste en convertirlo en β -espodumeno (que tiene una red cristalina tetragonal). La transformación de la fase α a β asegura la disponibilidad del litio al ocupar un sitio de coordinación octaédrica de fácil extracción mediante la calcinación de α -espodumeno en un horno a 1050 °C durante aproximadamente 15 minutos para provocar la transformación de fase. El tratamiento térmico hace que la red cristalina se expanda, disminuyendo la densidad del mineral y de esta forma el litio puede ser extraído químicamente [5].

Después de la conversión a β -espodumeno, la primera etapa del proceso de digestión ácida es calcinar una mezcla de espodumeno finamente molido y ácido sulfúrico a 250 °C para formar sulfato de litio. A esto le sigue un paso de lixiviación para separar el litio. Durante la sulfatación y la lixiviación, las impurezas como el hierro, el aluminio y el magnesio también se convierten en la forma de sulfato, por lo que se lixivian junto con el litio [6]. La eliminación de estas impurezas se logra mediante la disolución en agua del sulfato de litio seguido de la separación líquido-sólido mediante filtración, produciendo una solución de sulfato de litio con niveles traza de magnesio y calcio como las únicas impurezas significativas [5]. La solución de sulfato de litio purificada se trata con carbonato de sodio para precipitar carbonato de litio insoluble. Este producto se seca antes de ser vendido o utilizado por el productor como materia prima en la producción de otros compuestos de litio [7]. Con este método se pueden obtener grados de carbonato de litio de hasta el 99,3%, pero para el grado de batería (99,6% Li_2CO_3) se requiere un procesamiento adicional, como la bicarbonatación [5].

Los materiales de los reactores de la etapa de digestión ácida deben soportar un ambiente de procesamiento altamente corrosivo. Además, la digestión ácida puede producir la liberación de gases contaminantes a la atmósfera si no se controlan adecuadamente sus condiciones de operación. Asimismo, el vertido de aguas residuales ácidas, sin previos tratamientos, sobre ríos o aguas subterráneas pueden causar daños a la biodiversidad. Por otro lado, el volumen de agua empleado en la etapa de digestión ácida es un factor a tener en cuenta a la hora de analizar el agotamiento de recursos hídricos en el mundo. En este capítulo proponemos un método alternativo para superar las desventajas que presenta el método hidrometalúrgico. Este método alternativo consiste en el tratamiento pirometalúrgico de cloración de β -espodumeno usando como agente clorante el cloruro de calcio (CaCl_2). El cloruro de calcio se ha utilizado como agente clorante para la extracción de metales de diferentes fuentes [8, 15]. Además, se ha encontrado que el CaCl_2 es el agente clorante más eficaz en presencia de sílice. Así, el CaCl_2 se evaluó como un agente clorante en la cloración β -espodumeno para extraer litio como cloruro de litio (LiCl). Se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de la reacción entre el mineral de β -espodumeno y el CaCl_2 para optimizar las condiciones del proceso.

Análisis Termodinámico

La factibilidad termodinámica de reacción de cloración de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ con CaCl_2 fue estudiada en el rango de temperatura entre 25 y 900 °C. Para lo cual se calculó la composición de equilibrio del sistema Si-Al-Li-O-Ca-Cl en función de la temperatura utilizando el software de base de datos termodinámica [16]. Este cálculo se realizó utilizando el método de minimización de energía libre del sistema y los resultados se presentan en la Figura 1. El compuesto O_2 no se consideró en el cálculo como un gas reactivo.

La Figura 1 muestra que la reacción de cloración de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ se ve favorecida en todo el rango de temperatura estudiado produciendo LiCl , anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), y sílice (SiO_2). El LiCl producido puede estar en estado sólido o líquido dependiendo de la temperatura de cloración. La sílice está presente en equilibrio con cuarzo ($\text{SiO}_2(\text{Q})$) y cristobalita ($\text{SiO}_2(\text{CRS})$) en todo el

rango de temperatura estudiado. Las fases cristalinas, wollastonita (CaSiO_3) y andalusita (Al_2SiO_5) también están presentes en equilibrio. Por lo tanto, la descomposición térmica de la anortita podría estar favorecida ya que el número de moles de anortita disminuye a medida que aumenta el número de moles de wollastonita y andalusita con el aumento de la temperatura.

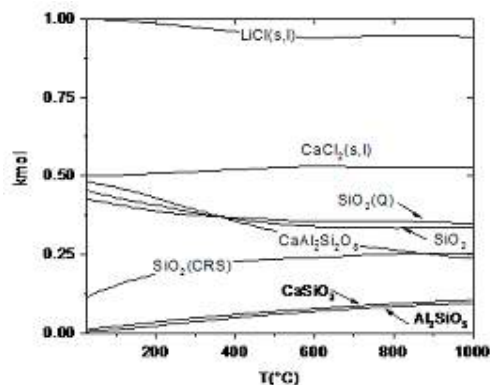


Figura 1. Composición de equilibrio del sistema Si-Al-Li-O-Ca-Cl en función de la temperatura.

Experimental

Materiales

El mineral espodumeno se obtuvo en la provincia de San Luis en Argentina y contiene 7,2% Li_2O y aproximadamente 2% impurezas como Fe_2O_3 , CaO , y MgO . Esta muestra fue molida en un molino de anillos, tamizado a un tamaño de partícula menor de 50 μm , y luego calcinado a 1180 $^\circ\text{C}$ durante 2 h con el fin de transformarlo en su fase β . Luego, se mezcló con cloruro de calcio dihidratado con un 99% de pureza (Mallinckrodt Chemical Works) en un mortero para obtener una mezcla con una relación molar $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$ de 1:2. La mezcla se secó a 200 $^\circ\text{C}$ en un horno de mufla hasta alcanzar una masa constante. Luego, se dejó enfriar en un desecador debido a la naturaleza higroscópica del cloruro de calcio. Los resultados del análisis de composición química de la mezcla se muestran en la Tabla 1. El patrón de difracción de rayos X (DRX) de la mezcla seca se muestra en la Figura 2. Los principales minerales son $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$, CaCl_2 y sinjarita ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La presencia de fases cristalinas hidratadas de CaCl_2 se debe al proceso de hidratación que se produce durante el experimento de DRX.

Li_2O	3,9
Fe_2O_3	0,33
K_2O	0,01
CaO	37,93
SiO_2	20,65
Al_2O_3	8,98
TiO_2	0,02
MgO	0,08

Tabla 1. Composición química de la mezcla $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$ (% peso en peso)

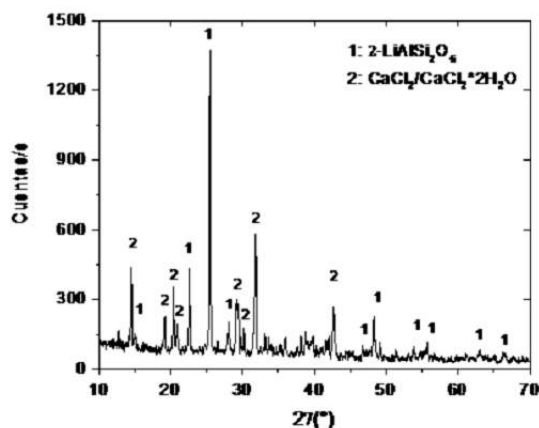


Figura 2. Patrón de DRX de la mezcla $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$

El gas utilizado en los ensayos de cloración fue nitrógeno (N₂) al 99,99% (Air Liquid, Argentina). Los reactivos utilizados para preparar las muestras sólidas de modo de poder medir la concentración de litio por AAS fueron ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 95-98% (Sigma-Aldrich, Argentina) grado de reactivo ACS, CAS: 7664-93-9, y ácido fluorhídrico (HF) al 40% (Merck, Argentina) GR para análisis, CAS: 7664-39-3.

Equipamiento

El reactor está formado por un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura. La mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ se colocó en una navicilla de cuarzo, el cual fue puesto en el centro del tubo de cuarzo. La temperatura se midió con una termocupla cromel-alumel 5 K. El N₂ fue alimentado al reactor durante el experimento de cloración para generar una atmósfera inerte. El caudal de N₂ se controló utilizando un caudalímetro másico y una válvula dosificadora.

El análisis DRX de los reactivos y productos se realizó en un difractómetro marca Rigaku D-Max-IIIc con una radiación Cu Kα, operado a 35 kV y 30 mA. Las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de rayos X dispersante de energía (EDS) se llevaron a cabo utilizando un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro EDS (EDAX Genesis 2000). Se utilizó una balanza analítica (Mettler Toledo AB204-S/FACT, sensibilidad máxima de 0,0001 g) para determinar la masa de la muestra antes y después de cada experimento.

La composición química del mineral, la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ y los residuos de cloración fueron determinados por fluorescencia de rayos X (FRX) con el equipo Philips PW 1400. La concentración de litio presente en el mineral y en los residuos de cloración fue determinada mediante espectrometría de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) utilizando un espectrómetro Varian SpectrAA 55 con una lámpara de cátodo hueco.

El comportamiento térmico de la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ fue estudiado por termogravimetría/análisis térmico diferencial (TG/DTA por sus siglas en inglés), utilizando un analizador simultáneo Shimadzu DTG-60.

Procedimiento

La etapa de cloración se llevó a cabo colocando 500 mg de la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ en el reactor en flujo N₂ (50 cc/min) a la temperatura y tiempo establecido para cada experimento. Al alcanzar este período, la muestra calcinada se extrajo del reactor, se dejó enfriar en un desecador y se pesó. Luego, la muestra fue lixiviada con agua a 60 °C. Las fases líquidas y sólidas se separaron por filtración y el residuo se lavó varias veces con agua destilada. El líquido de filtrado fue analizado por AAS para determinar la concentración de litio. El residuo de filtración se secó en un horno a 120 °C. El residuo seco se pesó y disolvió con H₂SO₄ al 98% y ácido HF al 40% según el método de Brumbaugh y Fanus [17]. La solución resultante fue analizada por AAS para determinar el contenido de litio en los residuos de cloración. La conversión de la reacción de cloración para cada experimento se calculó de acuerdo con la siguiente Ecuación 1:

$$X = \left[\frac{mLi_2O(1) - mLi_2O(2)}{mLi_2O(1)} \right] \times 100$$

Donde X es el porcentaje de conversión de Li₂O, mLi₂O(1) es la masa inicial de Li₂O en la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ y mLi₂O(2) es la masa inicial de Li₂O en el residuo de cloración.

Resultados y Discusión

1) Efecto de la temperatura de cloración

Se estudió el efecto de la temperatura de la cloración de β -espodumeno con cloruro de calcio desde temperatura ambiente hasta los 900 °C en atmósfera de N_2 mediante análisis TG-DTA. Los resultados se muestran en la Figura 3. Se pueden observar tres picos endotérmicos para las temperaturas aproximadas de 113, 155 y 188 °C en la curva DTA. Estos picos se asocian con la liberación de agua adsorbida por el cloruro de calcio y la pérdida de masa correspondiente es del 10,5%. Los picos endotérmicos observados en aproximadamente 700 y 763 °C se deben al comienzo de la reacción entre β - $LiAlSi_2O_6$ con $CaCl_2$ y el comienzo de la fusión del cloruro de calcio, respectivamente. La reacción de cloración a 700 °C podría ocurrir de acuerdo a la ecuación $2\beta-LiAlSi_2O_6 + CaCl_2 \rightarrow 2LiCl + 2SiO_2 + CaAl_2Si_2O_8$ con un valor de entalpía $\Delta H = 12,8$ kJ/mol del $CaCl_2$ [16]. Se observa una fuerte pérdida de masa de la muestra entre 696,3 y 900 °C. Este fenómeno podría atribuirse principalmente a la volatilización del LiCl.

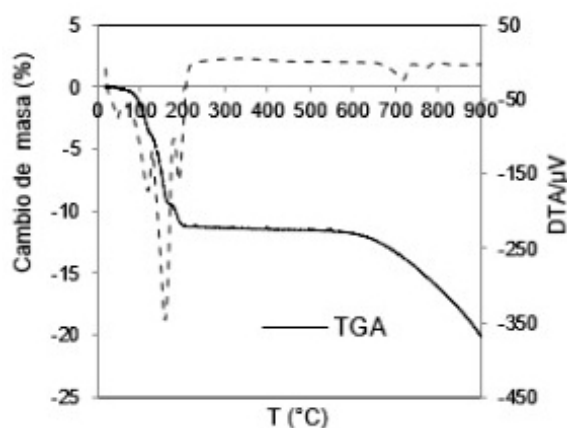


Figura 3. Curva TG/DTA de la mezcla β - $LiAlSi_2O_6$ / $CaCl_2$ (relación molar 1:2)

1) Efecto del tiempo de reacción

Se llevaron a cabo una serie de experimentos de cloración a 700, 800 y 900 °C durante períodos que oscilaban entre 30 y 120 minutos para estudiar el efecto del tiempo en la extracción de litio. Después de cada experimento de cloración, se pueden identificar las siguientes fuentes de litio: el litio que permanece en la estructura del β -espodumeno; el cloruro de litio producido por la reacción de cloración, que permanece en el residuo sólido después de la cloración y luego es lixiviado con agua (LiCl(1)); y el cloruro de litio volátil arrastrado desde la zona de reacción por el flujo de N_2 , que posteriormente condensa en las zonas frías del reactor tubular (LiCl(2)). Ambos, el grado de conversión alcanzado por la reacción de cloración y la cantidad de LiCl producido, se muestran en la Tabla 2 en función del tiempo a una temperatura determinada. La conversión para cada experimento se determinó utilizando la Ecuación 1. Los resultados indican que la conversión de litio aumenta con el incremento del tiempo para todas las temperaturas investigadas. La conversión y la cantidad de LiCl producido alcanzaron valores máximos de 90,2% y 47,2 mg, respectivamente, para el experimento realizado a 900 °C durante 120 min. A 900 °C, la cantidad de LiCl volátil es mayor porque la presión de vapor LiCl es la más alta [18, 19].

T (°C)	t (min)	Conversión (%)	mLiCl(1) (mg)	mLiCl(2) (mg)	mLiCl (mg)
700	30	64,9	14,8	19,2	34
	75	75,5	16,6	22,9	39,5
	120	76,6	19,6	20,5	40,1
800	30	78,9	20,4	20,9	41,3
	75	85,7	21,7	23,2	44,9
	120	86,5	22,8	22,5	45,3
900	30	80,7	15,9	26,4	42,3
	75	89,9	14,1	32,9	47
	120	90,2	0,7	46,5	47,2

Tabla 2. Grado de conversión y masa de LiCl producida (utilizando 500 mg de la mezcla $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$)

Las Figuras 4 a 6 muestran patrones de DRX de los residuos de cloración. Los patrones de difracción de la cloración a 700 °C muestran que la extracción de litio es parcial ya que los picos correspondientes a la fase $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ están presentes en los tres ensayos para los diferentes periodos de tiempo. Sin embargo, se puede apreciar que la intensidad de los picos principales de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ disminuyen al aumentar el tiempo de reacción. Los picos característicos de la fase $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ que se identificaron como otro producto de reacción disminuyen a medida que aumenta el tiempo. Asimismo, a partir de los 75 min se identificaron picos característicos de la fase CaSiO_3 . Esto podría indicar que la anortita se descompone en sus diferentes fases de silicato de calcio en concordancia con los cálculos termodinámicos. A 800 y 900 °C se observó un comportamiento similar pero los picos característicos de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ desaparecen desde los 30 min en adelante. El producto de reacción SiO_2 predicho por el análisis termodinámico no fue detectado por el análisis de DRX; esto podría indicar que el SiO_2 está en su fase amorfa. Por lo tanto, se llevaron a cabo pruebas SEM y EPMA en muestras cloradas para verificar la presencia de SiO_2 . Estas pruebas se realizaron en la muestra clorada a 900 °C durante 120 min por ser el experimento que mostró la máxima conversión. La Figura 7 muestra las micrográficas de las partículas que componen la muestra clorada y la composición química correspondiente a esas partículas se presenta en la Tabla 3.

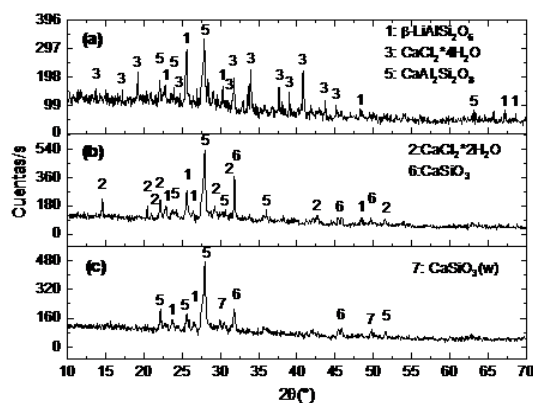


Figura 4. Patrón de difracción de la muestra clorada a 700 °C durante (a) 30 min, (b) 75 min y (c) 120 min.

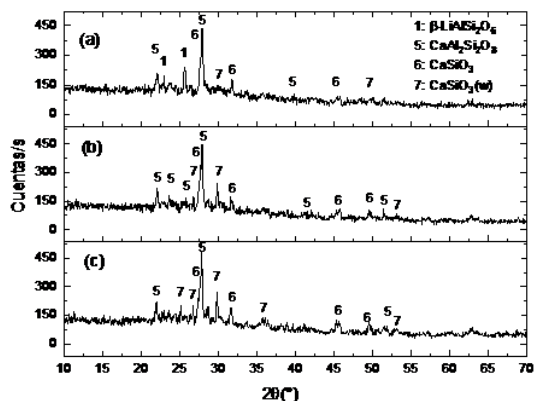


Figura 5. Patrón de difracción de la muestra clorada a 800 °C durante (a) 30 min, (b) 75 min y (c) 120 min.

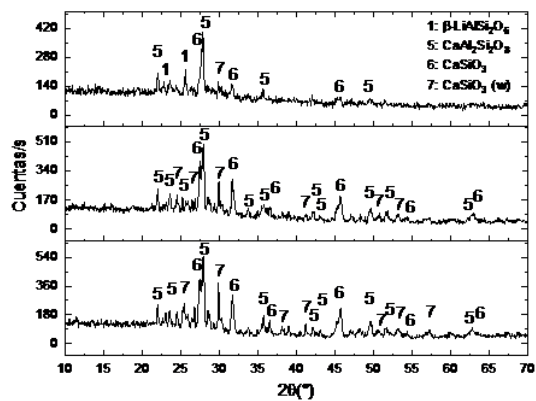


Figura 6. Patrón de difracción de la muestra clorada a 900 °C durante (a) 30 min, (b) 75 min y (c) 120 min.

La Figura 7 muestra que las partículas que componen la muestra clorada tienen diferentes morfologías. La composición química obtenida para la partícula mostrada en la Figura 7a coincide con la de la anortita. Mientras que, las proporciones de Si y O presentes en las partículas de la Figura 7b coinciden con la composición química de SiO₂. Este producto puede estar en su fase amorfa dado que ninguna de las fases cristalinas de SiO₂ fue detectada por DRX. Finalmente, las proporciones de Ca, Si y O presentes en las partículas de la Figura 7c coinciden con la composición química de la wollastonita, lo que indica la descomposición térmica de la anortita en wollastonita en las condiciones del experimento.

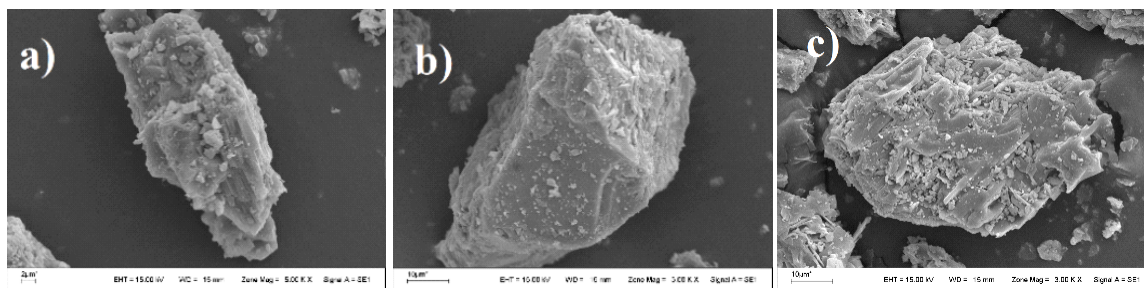


Figura 7. Micrografías SEM de las partículas correspondientes a la muestra clorada a 900 °C y 120 min.

Elemento	Partícula de la Fig. 7a	Partícula de la Fig. 7b	Partícula de la Fig. 7c
O	49,19	57,43	31,04
Al	12,85	-	1,77
Si	25,36	42,57	35,82
Ca	12,60	-	31,37

Tabla 3. Composición % química de las partículas de muestra clorada a 900 °C y 120 min.

Al final del ensayo de cloración realizado a 900 °C y 120 min, el condensado acumulado en las zonas frías del reactor tubular fue extraído, secado y analizado por DRX. La Figura 8 muestra el patrón de DRX del producto extraído. Estos datos indican la presencia de LiCl anhidro e hidratado. Se identificó un pico de menor intensidad, que coincide con el pico principal de la fase sinjarita ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La presencia de fases cristalinas hidratadas se debe al proceso de hidratación que se produce durante el análisis de DRX. La presencia de CaCl_2 en el condensado indica que una parte también se volatilizó, pero la cantidad volatilizada debería ser muy baja ya que los valores de presión de vapor de CaCl_2 en 700, 800 y 900 °C son $7,13 \times 10^{-12}$; $1,59 \times 10^{-10}$ y $2,01 \times 10^{-9}$ atm, respectivamente (HSC, 2002). La pureza de LiCl presente en el producto condensado es del 98,6% p/p. En el producto de lixiviación, el LiCl está presente sólo en un 10,8% p/p y el componente principal es CaCl_2 . En tales condiciones, el CaCl_2 no fue detectado por DRX en la muestra residual; esto puede deberse a que está presente en su fase amorfa.

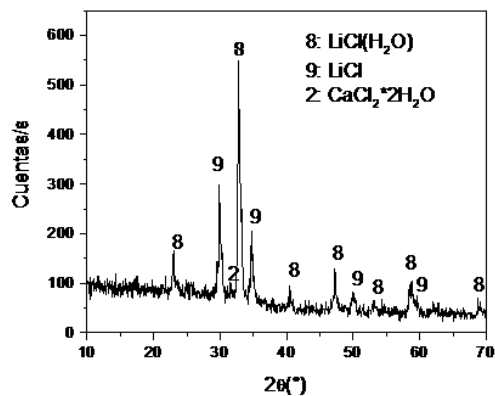


Figura 8. Patrón de DRX de los productos de cloración colectados a la salida del reactor.

1) Aplicación del LiCl como material activo en celdas de ion litio

Con el fin de darle una aplicación directa al LiCl producido a partir de β -espodumeno, se lo evaluó como precursor para material activo en la síntesis de la espinela LiMn_2O_4 (LMO). Seguidamente, se estudió el rendimiento electroquímico de la espinela sintetizada como material catódico en celdas ion litio en configuración de semicelda. Las caracterizaciones fisicoquímicas demostraron que la síntesis fue exitosa. Con respecto a las pruebas electroquímicas, se realizaron pruebas de ciclo de vida (Figura 9), voltamperometría cíclica (Figura 10) y capacidad de descarga vs. velocidades de descarga (Figura 11). La Figura 9 muestra que se obtuvo una capacidad aceptable para este tipo de compuestos de 120 mAhg^{-1} . Los voltamperogramas cíclicos exhibieron los picos característicos de las espinelas sintetizadas por métodos convencionales, dos pares de picos a 4,05/3,93 V y 4,20/4,07 V (vs. Li / Li^+) asignados a1/b1 y a2/b2, respectivamente a la inserción del litio y cambio de oxidación del Mn. Finalmente, la celda construida con la LMO mostró una buena estabilidad en la prueba de capacidad a diferentes velocidades de descarga, conservando el 70% de la capacidad inicial a 5C.

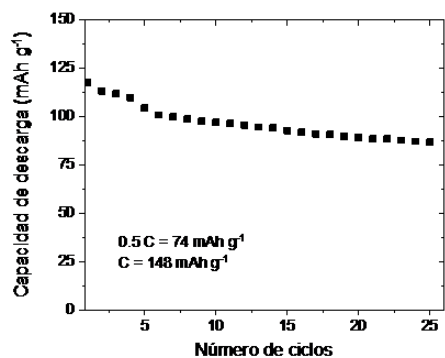


Figura 9. Capacidad de descarga en función del número de ciclos a 0,5C.

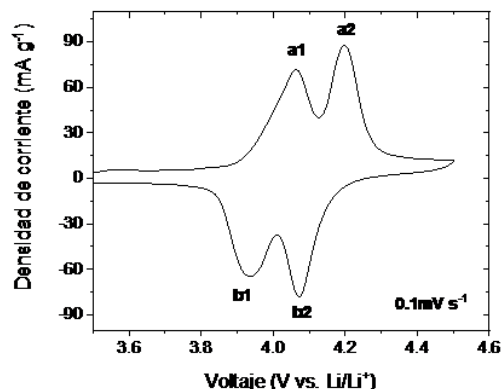


Figura 10. Voltamperograma cíclico de la espinela a temperatura ambiente.

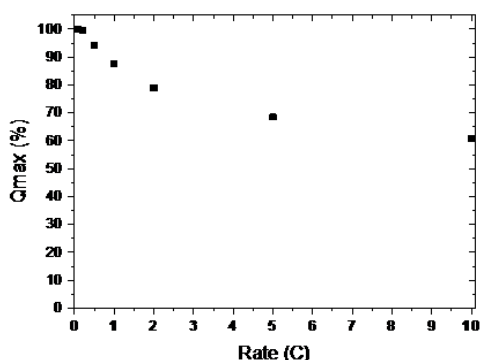


Figura 11. Capacidad de descarga en función de la velocidad de descarga.

Conclusiones

La extracción de litio del β -espodumeno mediante cloración usando CaCl_2 como agente clorante se ve favorecida con el aumento del tiempo y la temperatura. Las condiciones óptimas del proceso de cloración son $900\text{ }^\circ\text{C}$ y 120 min, condiciones bajo las cuales, se alcanza un grado de conversión de 90,2% y una cantidad de LiCl producido de 47,2 mg utilizando 500 mg de la mezcla $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$ relación molar de 1:2. Los productos totales de la reacción de cloración son cloruro de litio, anortita y sílice amorfa. La descomposición del anortita en wollastonita está favorecida en las condiciones estudiadas.

El LiCl producido a partir de β -espodumeno fue un precursor de litio efectivo en la síntesis de LiMn_2O_4 . Este resultado demuestra que el método de extracción puede producir un precursor adecuado para fabricar un material activo para celdas de ion litio. Además, la generación efectiva de LiMn_2O_4 demuestra que LiCl puede ser una alternativa a Li_2CO_3 y LiOH , los cuales son precursores más costosos. La espinela sintetizada tiene las mismas propiedades y beneficios que las espinelas sintetizadas a partir de procedimientos convencionales de estado sólido. Por último, estos resultados nos permiten confirmar al mineral espodumeno como una fuente potencial de Li para las tecnologías LIBs.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Nacional de San Luis (UNSL) y la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

Referencias

- [1] F. Lajoie-Leroux, C. Dessemond, G. Soucy, N. Laroche, and J. F. Magnan, "Impact of the impurities on lithium extraction from β -spodumene in the sulfuric acid process", *Miner. Eng.*, vol. 129, no. March, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.09.011.
- [2] P. Christmann, E. Gloaguen, J. Labb, and P. Piantone, *Global Lithium Resources and Sustainability Issues*. 2015.
- [3] E. G. Garrett, "Part 1 - Lithium", in *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride Their Deposits, Processing, Uses and Properties*, Elsevier., 2004.
- [4] L. Barbosa, "Estudio cinético-químico de la cloración de litio a partir del mineral espodumeno", Universidad Nacional de San Luis, 2014.
- [5] S. Grammatikopoulos, T. Aghamirian, A. Mackie, "Industrial Minerals", in *Lithium's laboratory*, 2011, pp. 48–51.
- [6] Anzaplan, "Conversion of spodumene to lithium chemicals", 2012.
<http://www.anzaplan.com/strategic-mineralsmetals/lithium/download/>.
- [7] J. A. Ober, "Lithium. Mineral Commodity Summary, U.S. Geological Survey", 1996. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/450495.pdf>.
- [8] Y. A. N. Qun-xuan et al., "Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting í water leaching process", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 7, pp. 1753–1759, 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61383-6.
- [9] P. K. Jena and E. A. Brocchi, "Metal Extraction Through Chlorine Metallurgy", *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 16, pp. 211–237, 1997, doi: 10.1080/08827509708914136.
- [10] C. C. Y. Chan and D. W. Kirk, "Behaviour of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents", *J. Hazard. Mater.*, vol. 64, no. 1, pp. 75–89, 1999.
- [11] T. Guo, X. Hu, H. Matsuura, F. Tsukihashi, and G. Zhou, "Kinetics of Zn removal from ZnO-Fe₂O₃-CaCl₂ system", *ISIJ Int.*, vol. 50, no. 8, pp. 1084–1088, 2010, doi: 10.2355/isijinternational.50.1084.
- [12] X. Hu et al., "Selective Chlorination Reaction of Cu₂O and FeO Mixture by CaCl₂", *ISIJ Int.*, vol. 53, no. 3, pp. 541–543, 2013, doi: 10.2355/isijinternational.53.541.
- [13] I. Ilic, S. Stopic, K. Cerovic, and Z. Kamberovic, "Study of chlorination of nickel silicate by gaseous chlorine and calcium chloride in the presence of active additives", *Scand. J. Metall.*, vol. 29, no. 1, pp. 9–16, Feb. 2000, doi: 10.1034/j.1600-0692.2000.d01-2.x.
- [14] J. Liu, S. ming Wen, Y. Chen, D. Liu, S. jun Bai, and D. dan Wu, "Process optimization and reaction mechanism of removing copper from an Fe-rich pyrite cinder using chlorination roasting", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 20, no. 8, pp. 20–26, 2013, doi: 10.1016/S1006-706X(13)60136-3.
- [15] B. Nowak et al., "Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment", *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 323–331, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.008.
- [16] Outokumpu, "HSC Chemistry". Pori, Finland.
- [17] T. J. Brumbaugh and W. E. Fanus, "Determination of lithium in Spodumene by Flame Photometry", *Anal. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 463–465, 1954, doi: 10.1021/ac60087a009.
- [18] L. I. Barbosa, G. Valente, R. P. Orosco, and J. A. González, "Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas", *Miner. Eng.*, vol. 56, pp. 29–34, 2014, doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.026.
- [19] N. . Hildenbrand, D. L., Hall, W. F., Ju, F., Potter, "Vapor Pressures and Vapor Thermodynamic Properties of Some Lithium and Magnesium Halides", *J. Chem. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 2882–2890, 1964, doi: 10.1063/1.1724921.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Lucía Barbosa

Almirante Brown 1455
San Luis
Argentina

lucia.ib100@gmail.com

<https://intequi-unsl.conicet.gov.ar/>

Ingeniera Química, Doctora en Química, Investigadora Asistente de CONICET, Jefe de Trabajos Prácticos de la Universidad Nacional de San Luis. Integrante del grupo Metalurgia Extractiva del INTEQUI.

Vicente Barone

Bv. 120 1465
La Plata

Pcia. Buenos Aires
Argentina

barone@quimica.unlp.edu.ar

<https://cequinor.conicet.gov.ar>

Geoquímico, Doctor de Fac.de Cs. Exactas, Prof. Adjunto e Investigador de la Universidad Nacional de La Plata.

Miguel Á. Sanservino

Licenciado en Física UNLP. Prof Adjunto Fac. de Ingeniería UNLP. CPA CONICET. Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) Dto. de Química Fac. de Ciencias Exactas. mas@inifta.unlp.edu.ar

Arnaldo Visintin

Calle 64 y 120

La Plata

Argentina

avisintin@inifta.unlp.edu.ar

<http://www.inifta.unlp.edu.ar>

Licenciado en Química Orientación Tecnología, Doctor en química, Profesor Titular del UNLP, Investigador Superior del CONICET