

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA MINERA Y METALURGICA



**INCREMENTO DE LA SOLUBILIDAD DE LITIO EN LAS
PEGMATITAS DEL RELAVE DE LIXIVIACIÓN DE URANIO**

**INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO METALURGISTA**

ELABORADO POR:

HENRY ANTONIO ARTEAGA JARA

ASESOR:

M. Sc. ING. OSCAR FELIPE SILVA CAMPOS

LIMA – PERU

2013

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a mi familia
por el apoyo constante y abnegado.

RESUMEN

El litio se ha convertido en un elemento de enorme interés a nivel mundial. El actual uso de baterías recargables para un conjunto de aplicaciones ha presionado para un rápido crecimiento de la demanda por carbonato de litio.

En estas condiciones y previendo un incremento futuro cada vez más acelerado de la demanda por litio, se realizaron estas pruebas del presente informe para aprovechar las ventajas con las que se cuenta para la explotación y desarrollo de la minería del litio.

En el presente informe se detallan los resultados de pruebas realizadas para incrementar la solubilidad de litio contenido en la espodumena la cual solo llegan a solubilidades cercanas al 1%, luego de las pruebas efectuadas se llegó a obtener solubilidades mayores al 88%; a temperaturas de calcinación de 1050°C, añadiendo 6 Kg/t de carbonato de sodio (Q.P.) previa a la calcinación en un tiempo de 2 horas, utilizando ácido sulfúrico como agente lixivante y agitando en caliente a 250°C durante 30 minutos.

ABSTRACT

Lithium has become an item of great interest worldwide. The current use of rechargeable batteries for a set of applications has pushed for a rapid growth in demand for lithium carbonate.

Under these conditions and anticipating a future increase rapidly increasing demand for lithium, these tests were conducted of this report to take advantage with which account for the operation and development of lithium mining.

This report details the results of tests performed to increase the solubility of lithium content in the spodumene which solubilities only reach close to 1%, after tests are to be reached to obtain solubilities greater than 88%; at temperatures of calcining 1050°C, adding 6 kg/t of sodium carbonate (QP) before calcining in a time of 2 hours, using sulfuric acid as the leaching agent, and stirring under heat at 250 ° C for 30 minutes.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN	10
Objetivo General	11
Justificación	11
CAPITULO I: ASPECTOS GENERALES	12
1.1. Litio	12
1.2. Química del Litio	14
1.3. Reacciones del Carbonato de Litio	15
1.4. Proceso Metalúrgico	15
1.4.1 Producción de hidróxido de litio desde espodumeno	16
1.4.2 Producción de carbonato de litio desde espodumeno	17
1.5. Relave de Lixiviación de Uranio	18
1.6. Requerimiento Energéticos	18
1.7. Kellogg, H.H. (1977)	19
1.8. Panorama Mundial	21
1.9. Producción Mineral Mundial	23
CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
2.1. Origen de las muestras	30
2.2. Análisis de las muestras	30
2.3. Lixiviación con HCl y FeCl ₃	32
2.4. Análisis de los resultados de la lixiviación con HCl y FeCl ₃	33
2.5. Lixiviación con H ₂ O y HCl previa adición de carbonato de sodio	34
2.6. Análisis de los resultados de la lixiviación con H ₂ O y HCl	36
2.7. Lixiviación con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	38
2.8. Análisis de los resultados de la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	40
2.9. Lixiviación con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	41
2.10. Análisis de los resultados de la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	43

2.11.	Efecto de la concentración de ácido y adición de carbonato	44
2.12.	Análisis de los efectos	46

CAPITULO III: OPTIMIZACION DEL PROCESO DE SOLUBILIZACION DEL LITIO 47

3.1	Solubilidad con HCl y FeCl ₃	47
3.2	Solubilidad con H ₂ O y HCl al 1%	48
3.3	Solubilidad con H ₂ SO ₄ al 1 y 93%	48
3.4	Solubilidad con H ₂ SO ₄ al 47 y 93%	48
3.5	Codificación de los resultados	49
3.5.1	Codificación de la solubilidad con agua	49
3.5.2	Codificación de la solubilidad con HCl al 1%	52
3.5.3	Codificación de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 1%	55
3.5.4	Codificación de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 – 12 kg/t	58
3.5.5	Codificación de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 47%	61
3.5.6	Codificación de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 – 12 kg/t	64

CONCLUSIONES 68

BIBLIOGRAFIA 70

ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1: Consumo de energía en los procesos de minería y concentración	21
Figura 1.2: Usos finales del litio	22
Figura 1.3: Porcentajes de producción mundial 2010	24
Figura 1.4: Proyección de la demanda de carbonato de litio (ton.)	24
Figura 1.5: Sistema de baterías de litio	26
Figura 1.6: Pilas de litio recargables y desechables	27
Figura 1.7: Batería de litio para vehículos	28
Figura 1.8: Baterías de litio para celulares	29
Figura 2.1: Efecto de las variables en la lixiviación con H ₂ O y HCl	35
Figura 2.2: Diagrama del procedimiento experimental	37
Figura 2.3: Efecto de las variables en la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	39
Figura 2.4: Efecto de las variables en la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	42
Figura 2.5: Efecto de las variables a 550°C	46
Figura 3.1: Esquema de la solubilidad con agua	49
Figura 3.2: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con agua	50
Figura 3.3: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.2	51
Figura 3.4: Esquema de la solubilidad con HCl al 1%	52
Figura 3.5: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con HCl al 1%	53
Figura 3.6: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.3	54
Figura 3.7: Esquema de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 1%	55

Figura 3.8: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 1%	56
Figura 3.9: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.4	57
Figura 3.10: Esquema de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 – 12 Kg/t	58
Figura 3.11: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 – 12 Kg/t	59
Figura 3.12: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.5	60
Figura 3.13: Esquema de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 47%	61
Figura 3.14: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 47%	62
Figura 3.15: Superficie de resultados de la ecuación 3.6 (Vista de planta)	63
Figura 3.16: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.6	63
Figura 3.17: Esquema de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 – 12 Kg/t	64
Figura 3.18: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 – 12 Kg/t	65
Figura 3.19: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.7	63

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1: Reservas y producción de litio en el mundo	13
Tabla 1.2: Producción Minera Mundial de Litio	23
Tabla 2.1: Resumen del ensayo por ICP	30
Tabla 2.2: Análisis por ICP	31
Tabla 2.3: Método de ensayo	31
Tabla 2.4: Condiciones de la lixiviación con HCl y FeCl ₃	32
Tabla 2.5: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con HCl y FeCl ₃	32
Tabla 2.6: Parámetros de la lixiviación con H ₂ O y HCl	34
Tabla 2.7: Condiciones de la lixiviación con H ₂ O y HCl	34
Tabla 2.8: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con H ₂ O y HCl	35
Tabla 2.9: Parámetros de la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	38
Tabla 2.10: Condiciones de la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	38
Tabla 2.11: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	39
Tabla 2.12: Parámetros de la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	41
Tabla 2.13: Condiciones de la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	41
Tabla 2.14: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	42
Tabla 2.15: Parámetros para definir el efecto de las variables a 550°C	44
Tabla 2.16: Condiciones de las pruebas	45
Tabla 2.17: Solubilidades obtenidas por el efecto de las variables a 550°C	45
Tabla 3.1: Resultados de las pruebas con HCl y FeCl ₃	47
Tabla 3.2: Resultados de las pruebas con H ₂ O y HCl al 1%	48

Tabla 3.3: Resultados de las pruebas con H ₂ SO ₄ al 1% y 93%	48
Tabla 3.4: Resultados de las pruebas con H ₂ SO ₄ al 47% y 93%	48
Tabla 3.5: Datos codificados de la solubilidad con agua	50
Tabla 3.6: Resultados de la regresión de la solubilidad con agua	50
Tabla 3.7: Datos codificados de la solubilidad con HCl al 1%	52
Tabla 3.8: Resultados de la regresión de la solubilidad con HCl al 1%	53
Tabla 3.9: Datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 1%	55
Tabla 3.10: Resultados de la regresión de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 1%	56
Tabla 3.11: Datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 – 12 Kg/t	58
Tabla 3.12: Resultados de la regresión de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 – 12 Kg/t	59
Tabla 3.13: Datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 47%	61
Tabla 3.14: Resultados de la regresión de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 47%	62
Tabla 3.15: Datos codificados de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 – 12 Kg/t	64
Tabla 3.16: Resultados de la regresión de la solubilidad con H ₂ SO ₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 – 12 Kg/t	65
Tabla 3.17: Resumen de las ecuaciones	67

INTRODUCCIÓN

El litio es un elemento que se usa cada vez más en el mundo moderno; tiene innumerables aplicaciones en la elaboración de esmaltes, cerámicas, barnices, tinturas, fármacos y catalizadores. Además de las aplicaciones en procesos relacionados con la energía nuclear, el litio es ampliamente utilizado en la fabricación de pilas o baterías electroquímicas.

El consumo de litio tiene una tasa de crecimiento superior al 10% anual, sin embargo, esta puede crecer en forma aún más rápida en el futuro si se materializan dos proyectos masivos de uso del litio: el empleo en baterías recargables para automóviles y litio como elemento de fusión. De estos, el uso potencial en baterías recargables para automóviles es el que ofrece mayor posibilidad a corto plazo un uso masivo del litio.

La recuperación del litio a partir del mineral espodumeno una de las principales fuentes del litio, 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 Li_2O , el

espodumeno fue la fuente principal de obtención de compuestos de litio hasta la explotación del litio contenido en salares naturales. El espodumeno se encuentra siempre asociado a pegmatitas y se concentra por flotación diferencial para obtener un concentrado con 2.5 a 3.2% de litio, lo que equivale de 85 a 95% de espodumeno, este mineral es duro, abrasivo y bastante resistente al ataque químico.

El proceso de lixiviación del mineral, requiere de un pre tratamiento (decrepitación) para convertir α -espodumeno a β -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 lixiviación 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).

En este trabajo se presenta el resultado preliminar de una de estas alternativas para la metalurgia extractiva de litio, a partir de la lixiviación.

Objetivo General

Verificar la presencia del litio en los relaves de lixiviación de uranio, probar la solubilidad e incrementar la solubilidad lo máximo posible.

Justificación

Observando los altos valores de litio presente en los relaves de lixiviación de Uranio, de acuerdo al ensayo por ICP de la tabla 2.2, se propuso lixiviar estos relaves y recuperar el litio presente.

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES

1.1. El Litio

El litio es tan abundante en la corteza terrestre como el zinc, más que el plomo y el estaño, pero por hallarse muy disperso, los depósitos explotables son relativamente pocos. Los minerales de litio más importantes económicamente son el espodumeno o feldespatos de litio, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, que contiene aproximadamente un 4% de litio, o mica de litio, que contiene del 0.8 al 2.7% del metal.

La mayor parte de las aguas minerales, salinas y pozos, así como el agua de mar contienen litio. En esta última la concentración media puede ser hasta de 1 ppm.

La producción mundial de litio (tabla 1.1), alcanzó en 2012 a 35,000 toneladas, producidas principalmente en Chile (13,000 toneladas), China (6,000 toneladas) y Australia (13,000 toneladas). Como se puede observar en la figura 1.2 su uso se da principalmente en aleaciones confiriendo propiedades especiales, en la fabricación de baterías y también se usa en forma de carbonato, el cual se adiciona a las cubas electrolíticas para la obtención de aluminio, aumentando la eficacia del proceso.

Las reservas mundiales presentadas en la tabla 1.1 se estiman en 35 millones de toneladas aproximadamente, casi todas ellas ubicadas en Bolivia, Chile, China y Estados Unidos.

Tabla 1.1: Reservas y producción de litio en el mundo

País	Reservas en TM de litio equivalentes	Producción de Mina estimada TM de litio
Chile	7'500,000	13,000
Bolivia	9'000,000	-
Brasil	180,000	490
Canadá	360,000	-
Australia	1'800,000	13,000
Estados Unidos	5'500,000	-
China	5'400,000	6,000
Argentina	2'600,000	2,700
Rusia	1'000,000	-
Congo	1'000,000	-
Zimbawe	23,000	500

Fuente: Servicio Geológico de Estados Unidos, Enero 2013

Algunos productores de litio, como Zimbawe y Brasil solo producen concentrados de espodumeno, petalita y lepidolita. El resto de los productores producen carbonato, hidróxido, cloruro y litio metálico. La mina de Greenbushes (Gwalia Consolidated) de Australia la más grande del mundo de espodumeno, el cual se emplea directamente como adición al vidrio, cerámicas especiales y también para producir carbonato de litio que es la materia prima para muchos otros productores de litio.

1.2. Química del Litio

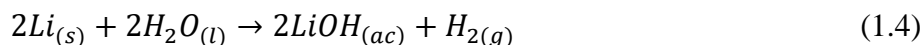
El litio es el metal alcalino más liviano que se conoce, de baja densidad y de bajo punto de fusión (180.5°C), en comparación con la mayoría de los otros metales. Sin embargo, tiene mayor punto de fusión que otros metales de la misma familia como sodio (98°C) y potasio (63°C).

El litio como metal es el elemento más reductor que se conoce y por ello no se le encuentra en estado nativo en la naturaleza, sino formando compuestos oxidados.

El metal, en presencia de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, forma los siguientes compuestos de acuerdo a las reacciones 1.1, 1.2 y 1.3:



Los metales alcalinos reaccionan con el agua formando hidrógeno. El sodio y el potasio lo hacen de manera explosiva; en cambio, el litio reacciona moderadamente observándose de acuerdo a la reacción 1.4.

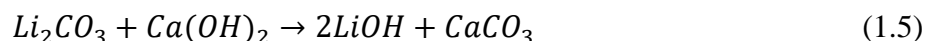


El litio metálico se obtiene mediante electrólisis de cloruro de litio fundido, en una atmósfera inerte.

1.3. Reacciones del Carbonato de Litio

El carbonato de litio, Li_2CO_3 , es un compuesto de gran importancia económica. Se obtiene industrialmente por la reacción de carbonato de sodio y solución de sulfato o cloruro de litio caliente. Es poco soluble en agua y su solubilidad decrece a medida que aumenta la temperatura. De este compuesto se puede extraer una gran cantidad de otros compuestos de litio como: LiOH , LiCl , Li_2SO_4 , LiBr , LiF , Li_2SO_3 , etc.

El LiOH ocupa el segundo lugar de importancia económica de los compuestos de litio y se obtiene según la reacción 1.5:

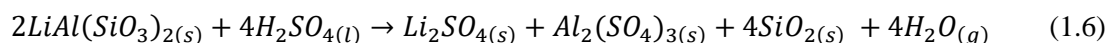


1.4. Proceso Metalúrgico

El litio a diferencia de los otros metales alcalinos, forma un carbonato estable. Este metal se extrae tratando la mena por un proceso químico de vía húmeda que comprende la precipitación al estado de carbonato y el metal se obtiene por electrólisis de su cloruro fundido, mezclado con cloruro potásico, con cátodo de acero inoxidable.

El espodumeno natural es un piroxeno monoclinico el que en la forma cristalina α en la cual se encuentra en la naturaleza es virtualmente insoluble en ácido sulfúrico caliente, se requiere convertirlo en la forma cristalina tetragonal β por calcinación con caliza, la adición de caliza permite formar un silicato de calcio estable, liberando el litio el cual se puede recuperar posteriormente por lixiviación.

La reacción global que ocurre es:



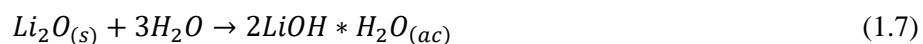
$$\Delta G_{900^\circ C}^\circ = -10.3 \text{ kcal}$$

En esta forma de tratamiento es posible extraer cerca del 80% del litio, quedando el resto en el silicato en forma parcialmente reaccionado.

La calcina producida se puede tratar de distintas formas dependiendo del producto final deseado.

1.4.1 Producción de hidróxido de litio desde espodumeno

Si se desea producir hidróxido de litio (LiOH), la calcina se muele y luego lixivia con agua de manera de recuperar el litio en solución acuosa como hidróxido de litio, según la reacción:



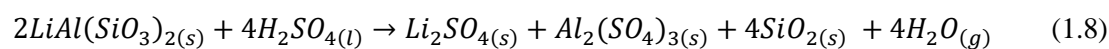
La pulpa lixiviada se sedimenta y filtra, el filtrado obtenido que contiene cerca de 10% de hidróxido de litio en solución

1.4.2 Producción de carbonato de litio desde espodumeno

Para producir carbonato de litio desde espodumeno se muele la calcina y luego se trata con ácido sulfúrico concentrado a 250°C en un reactor agitando la pulpa, formando así sulfato de litio (insoluble) el cual se extrae con la lixiviación, la pulpa se decanta y filtra. La solución obtenida se trata con hidróxido de calcio para precipitar los sulfatos presentes como sulfato de calcio y alúmina, dejando el litio en solución como hidróxido. La reacción del espodumeno β con ácido sulfúrico concentrado a 250°C ocurre en forma de una pasta semi-plástica con apariencia de cemento pastoso y con generación de gases como SO_2 , SO_3 y ácido sulfúrico gaseoso lo cual requiere de reactores agitados tipo mezcladores u hornos de pisos, con control y neutralización de los gases de salida.

La reacción que ocurre es la siguiente:

Sulfatación del espodumeno β con ácido sulfúrico a 250°C.



$$\Delta G_{250^\circ C}^\circ = -39.5 \text{ kcal}$$

1.5. Relave de Lixiviación de Uranio

Las muestras de relave utilizadas en las pruebas fueron aquellas provenientes de las pruebas metalúrgicas de lixiviación con ácido sulfúrico (realizadas al mineral de uranio tanto en botellas como en columnas) los relaves de esta lixiviación se fueron almacenando a través del tiempo.

Estos relaves se recepcionaron en el laboratorio y se realizó un análisis por ICP la cual se muestra en la tabla 2.2 mostrando la presencia de altos valores de litio en el relave.

1.6. Requerimientos Energéticos

Solamente Kellogg (1977) publica información sobre los requerimientos energéticos para la producción de hidróxido de litio. De acuerdo con este autor se requiere 432.5 GJ para obtener una tonelada de producto.

Puede dividirse este valor de energía total teniendo en cuenta los requerimientos energéticos específicos para un proceso de concentración químico de vía húmeda, un proceso de este tipo para un elemento con la ley mina requerida para explotar el litio, demanda entre 1.8 y 12.5 GJ/t de elemento tratado. Dado al alto consumo de energía total, se asume el valor superior del rango de 12.5 GJ/t como energía requerida en el proceso de concentración y los restantes 420 GJ/t se utiliza durante el proceso metalúrgico.

1.7. Kellogg, H.H. (1977)

Este autor analiza los requerimientos específicos de energía para la producción de diferentes minerales y concluye que existe alguna correlación entre el estado metálico y la necesidad de emplear grandes cantidades de energía para su producción. Propone un modelo que relaciona la concentración (g, en %) y la recuperación del metal promedio (eficiencia) (R, en %) durante el proceso de concentración de la mena de la siguiente forma:

$$T = \frac{10000}{g \cdot R}$$

Dónde:

T = Toneladas de mena requerida para obtener una tonelada de producto.

Define U_m , como la energía específica necesaria para obtener el material de la mina y expone que esta es independiente de la concentración y solo depende del tipo de minería que se emplee (subterránea o a cielo abierto). A la energía necesaria para la concentración física por tonelada de metal la denomina U_p , la cual, según Kellogg (1977), depende de las características físico-químicas, pero la define como independiente de la concentración del metal en la mena.

Los minerales de baja concentración, que no son tratables por métodos físicos, deben beneficiarse por métodos térmicos o químicos, y a este tipo de proceso asigna un consumo de energía U, que varía ampliamente dependiendo del tipo de proceso utilizado.

Plantea que tanto la minería como el proceso de beneficio, están afectados por el problema de la disminución de concentración en las menas y que la energía requerida en estos procesos (U_m y U_p) deben multiplicarse por el factor T para obtener la energía total U , por unidad de producto.

$$U = (U_m + U_p)T = \frac{10,000(U_m + U_p)}{g \cdot R}$$

La ecuación anterior la ilustra Kellogg, H.H. (1977) de forma gráfica en la figura 1.1. En este gráfico logarítmico de energía requerida en función de la concentración, la línea A representa valores típicos para menas aluviales, la línea B representa valores típicos para la minería a cielo abierto y la concentración por flotación y la línea C, representa los valores para la minería subterránea y concentración magnética o por flotación.

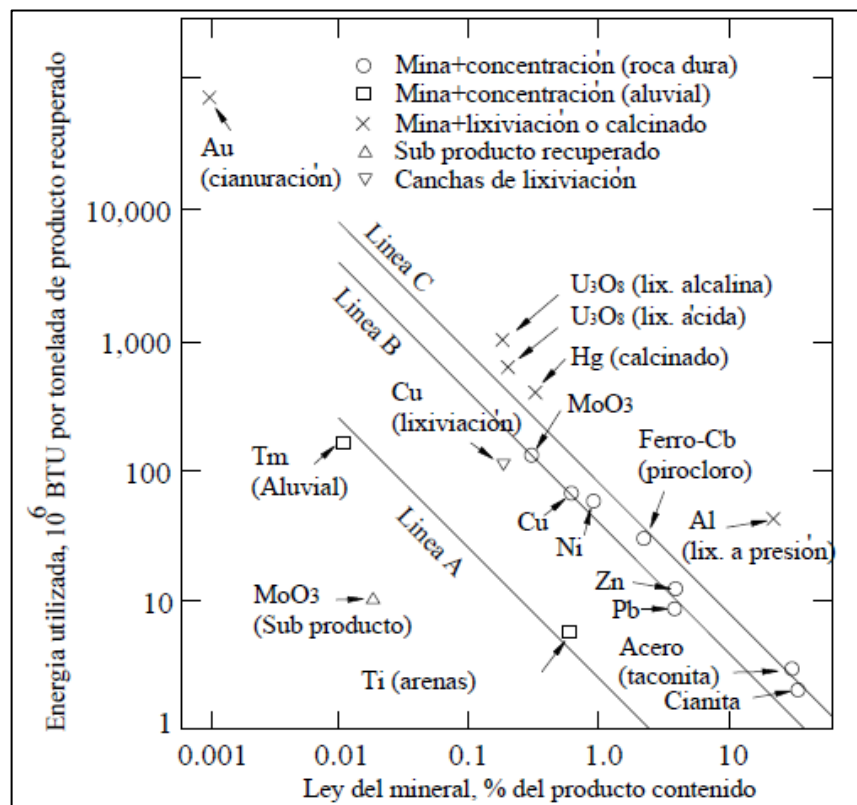


Figura 1.1: Consumos de energía en los procesos de minería y concentración

(Fuente: Kellogg, H.H. 1977)

1.8. Panorama Mundial

Algunos de los compuestos de litio empleados en la industria son: carbonato de litio (para baterías recargables, esmaltes para cerámicas, vidrios, aluminio metálico, aplicaciones farmacéuticas), hidróxido de litio (fabricación de grasas lubricantes de usos múltiples, obtención de litio metálico, isótopo-6 de litio, adsorbente de CO₂ en vehículos espaciales y submarino, fuentes de energía eléctrica para ferrocarriles y teléfonos); bromuro de litio (control de humedad de gases, acondicionamiento del aire, aplicaciones fotográficas y farmacéuticas); fluoruro de litio (aleaciones y soldaduras especiales, metalurgia del aluminio); cloruro de litio (aleaciones,

soldaduras especiales y otros fundentes, obtención de litio metálico); hipoclorito de litio (esterilización del agua de piscinas); peróxido de litio; borohidruro de litio (producción de oxígeno e hidrógeno); hidruro de litio (producción de hidrógeno); estrato de litio (grasas automotrices e industriales).

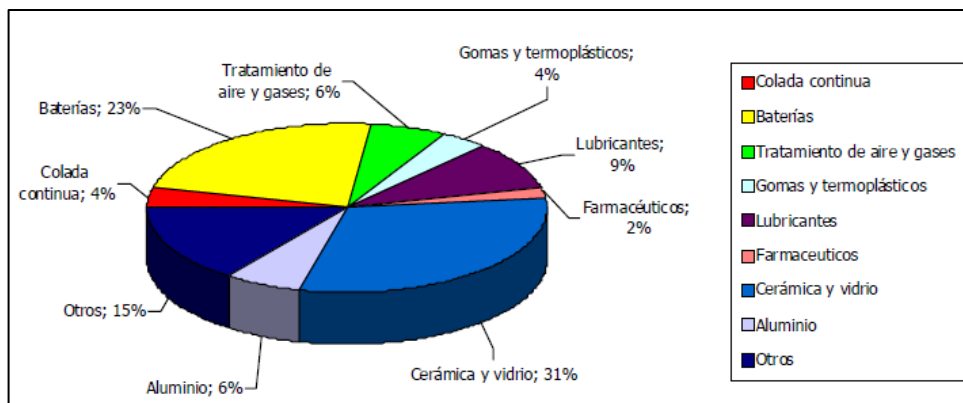


Figura 1.2: Usos finales del litio

El fosfato de litio-hierro (LiFePO_4), también conocido como LFP, es un compuesto utilizado en las baterías de litio-fosfato de hierro. Se utiliza en herramientas y vehículos eléctricos.

La mayoría de las baterías de litio (Li-ión) son utilizadas en ordenadores, comunicaciones y electrónica de consumo y están fabricadas en su mayoría de óxido de cobalto litio (LiCoO_2). Otras baterías de litio incluyen óxidos de manganeso-litio (LiMn_2O_4), óxido de litio-níquel (LiNiO_2).

A nivel mundial el destino mayoritario de las materias primas minerales de litio va a los sectores de cerámica y vidrio (31%) y a la fabricación de baterías (23%), representando otros usos (fabricación de lubricantes, aluminio, etc.), porcentajes menores.

1.9. Producción Minera Mundial

Los minerales comerciales de litio suelen tener del 3 a 4% Li_2O en el caso de la lepidolita (Namibia, Zimbawe), del 7.5 al 9% Li_2O en los de ambligonita (Namibia, Brasil), del 3 al 4.7% Li_2O en los de petalita (Brasil, Namibia) y del 4.8 al 7.5% Li_2O en los de espodumena (Estados Unidos, Australia, Canadá, Zimbawe) tal como se muestra en la tabla 1.2. Por otra parte, la totalidad de la producción chilena se obtiene de las salmueras del Salar de Atacama, las más ricas conocidas, con 1900 – 3400 ppm Li. Consecuentemente, no tiene sentido efectuar la suma de cantidades tan heterogéneas y en su lugar se intenta aproximar su contenido en Li o Li_2O al menos a nivel global. En la figura 1.3 podemos observar la producción mundial en porcentajes.

Tabla 1.2: Producción Minera Mundial de Litio

País	2005	2006	2007	2008	2009
Portugal (lepidolita)	26,185	28,497	34,755	34,888	38,500
España (lepidolita)	4,008	8,339	10,326	9,342	4,270
Chile (carbonato)	43,595	50,035	59,637	56,881	40,000
Argentina (carb. y clor.)	15,700	16,500	6,691	6,783	5,016
Brasil *	8,924	8,585	7,991	14,460	15,000
Estados Unidos **	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
Australia (espodumena)	173,635	222,101	245,279	239,528	197,482
Zimbawe	37,499	30,000	30,000	25,000	20,000
Canadá	22,500	22,500	23,000	22,000	22,000
China	37,000	37,000	38,000	40,000	40,000
TOTAL (Li contenido)	17,100	18,300	18,800	18,400	12,700

*ambligonita, petalita y espodumena; **litio contenido en salmueras y espodumena.

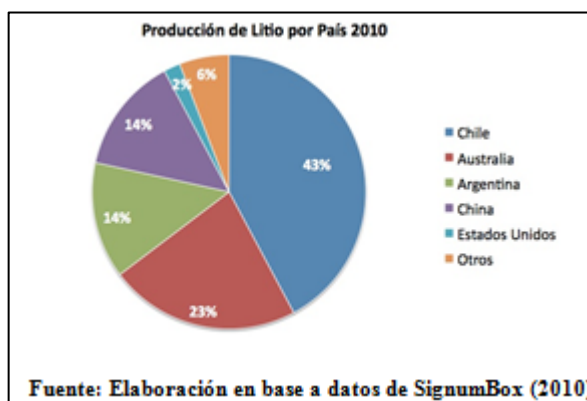


Figura 1.3: Porcentajes de producción mundial 2010

Como ocurre con otros minerales estos datos de producción que pertenecen a China no suelen ser coincidentes en las distintas fuentes consultadas. Así el USGS (Servicio Geológico de Estados Unidos) da solo la producción de carbonato de litio, situándola en torno a las 20 kt/año. En cuanto a Zimbawe el BGS (Servicio Geológico Británico) no incluye producción en los tres últimos años, en tanto que el USGS le asigna 20 kt en 2009, 25 kt en 2008 y 30 kt en 2007.

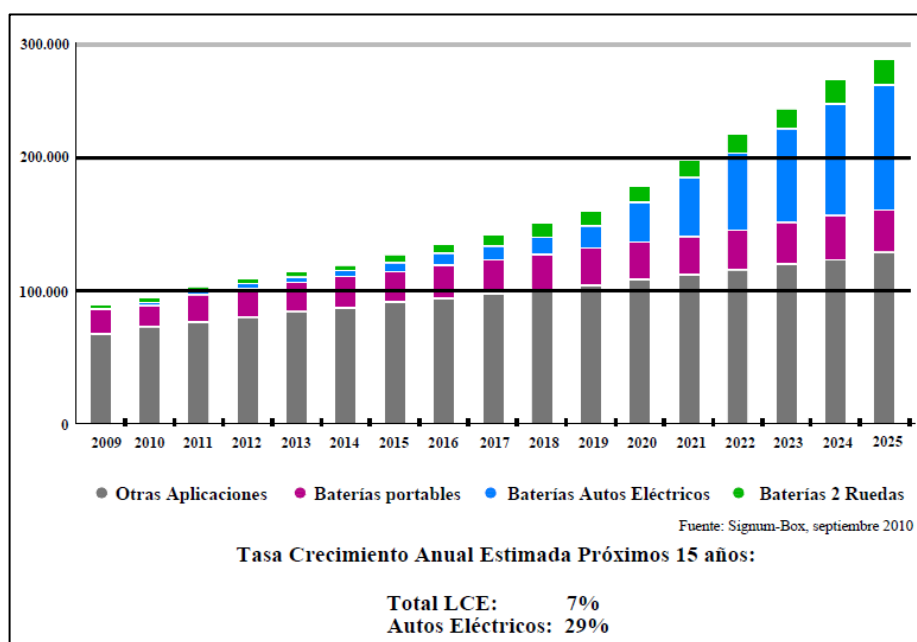


Figura 1.4: Proyección de la demanda de carbonato de litio (ton.)

La demanda de carbonato de litio para los próximos años de acuerdo a la tasa de crecimiento anual esta representadas en la figura 1.4.

Rio Tinto Plc (Londres, Reino Unido) que descubrió en Jadar (Serbia) un nuevo mineral denominado jaradita en el año 2006, anunció en 2009 que iniciaría la producción de carbonato de litio en 2015.

La Finlandesa Keliber Oy que pertenece en un 68% a Nordic Mining ASA (Oslo) y en un 32% a inversores particulares, ha desarrollado nuevos métodos de producción de carbonato de litio que empleará en Ostrobotnia del Norte (Finlandia) con los que espera producir 4,000 t/año de carbonato de litio y convertirse en el máximo productor europeo.

En Canadá, GlobeStar Mining Corp. estimó los recursos minerales de su depósito pegmatítico cerca de Moblan (Quebec) y espera alcanzar 22,000 t/año de concentrado de espodumena. Tantalum Mining Corp. of Canadá Ltd, filial de Hudson Bay Mining and Smelting Co, que en Bernic Lake, (Manitoba, Canadá) explotaba una mina y planta concentradora de espodumena con capacidad para tratar 24,000 t/año desde 1986, suspendió las operaciones debido a la reducción de la demanda. En abril de 2009 Canadá Lithium Corp., con capacidad para producir 17,300 t/año de carbonato de litio firmó un acuerdo con MITSUI & CO., LTD, (Tokio, Japón), para distribuir carbonato de litio apto para la fabricación de baterías en Japón, China y Corea (figura 1.5). Channel Resources Ltd, adquirió el proyecto de

una salmuera de litio en Fox Creek (Alberta) e inició un programa de muestreo para confirmar su viabilidad económica.



Figura 1.5: Sistema de baterías de litio

En Argentina, FMC Lithium, filial de FMC Corp. (Pensilvania, Estados Unidos) continuó sus operaciones en el Salar de Hombre Muerto y obtuvo 7,000 toneladas de carbonato de litio (un 30% menos que en 2008) y 5,500 toneladas de cloruro de litio (un 25% menos que en el año anterior).

La compañía minera estatal de Bolivia, Corporación Minera de Bolivia (Comibol) inició un programa para reevaluar los recursos de litio del Salar de Uyuni. Comibol planea invertir cerca de 400 millones de dólares en una planta mineralúrgica capaz de producir de 30,000 t/año de carbonato de litio. New World Resource Corp. (Vancouver, Canadá) anunció que había adquirido el 62% de la salmuera de Pastos Grandes en el suroeste de Bolivia y su intención de iniciar un programa de muestreo. Según fuentes bolivianas, en sus 17,000 km² de salares (entre los que destaca el de Uyuni por su extensión) esta contiene cerca del 70% de las reservas mundiales de

litio. Durante el año 2009 el gobierno boliviano comenzó a cuantificar las reservas existentes en su territorio.

Desde Santiago (Chile), Sociedad Química y Minera de Chile S.A. (SQM) si bien continuó produciendo carbonato e hidróxido de litio y litio metálico, comunicó que en 2009 obtuvo un volumen de ventas de 21,300 toneladas (24% menos que en 2008) y aprovechó un 57% su capacidad total de producción.

Durante 2009 alrededor del 54% de la producción mundial de minerales de litio fue obtenido por Talison Lithium en su depósito de Australia Occidental considerado el mayor depósito de espodumena mundial, alcanzando 197,000 toneladas de mineral. Para satisfacer la demanda de litio en un futuro, la compañía ha mejorado sus plantas de tratamiento de espodumena y desarrollado nuevos métodos de producción. La también australiana Galaxy Recursos Ltd. comenzó la explotación de Mt Cattlin, junto a Ravensthorpe (Australia Occidental) además, durante el 2009 aprobó la construcción de una planta de procesamiento de mineral en la provincia de Jiangsu (China) con la que asegura podría obtener 17,000 t/año de carbonato de litio apto para ser usado en la fabricación de baterías (figura 1.6).



Figura 1.6: Pilas de litio recargables y desechables

En China aunque la capacidad de producción actual de carbonato de litio a partir de minerales se estimó en 41,000 t/año, la producción fue cercana a las 15,500 toneladas y hubo de importar carbonato de litio adicional desde Argentina y Chile. Según el USGS cerca del 35% de las reservas de litio chinas están contenidas en minerales y el 65% restante en salmueras. Si bien la producción de litio en el país asiático es notable, la demanda es aún mayor, por lo que empresas como Sichuan Tianqi Lithium Industries, Inc. (Sichuan) y Xinjiang Non-Ferrous Metals Industry Group, Ltd. (Xinjiang) dependieron en más de un 80% de espodumena proveniente de Australia para fabricar sus productos (figuras 1.7 y 1.8). Otras empresas destacadas son: The Tibet Lithium New Technology Development Co. y CITIC Guoan Lithium Science & Technology Co, Ltd. (Mainland) que firmó un acuerdo de participación con Chengdu Chemphys Chemical Industry Co., Ltd. (Sichuan), destinado a la producción conjunta de litio apto para la fabricación de baterías con la japonesa Toyota Tsusho.

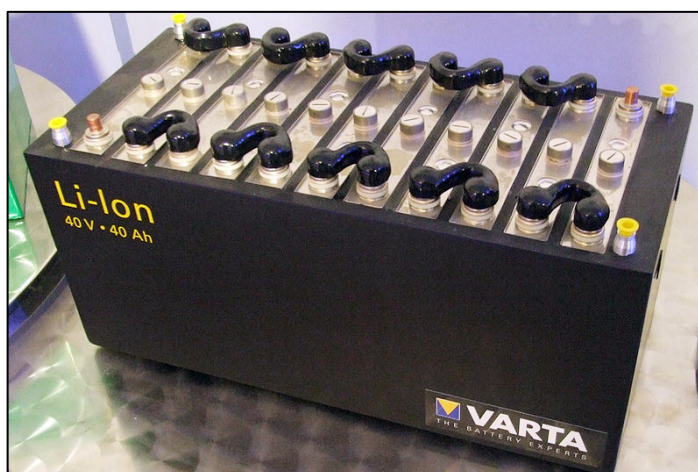


Figura 1.7: Batería de litio para vehículos



Figura 1.8: Baterías de litio para celulares

En 2008 el gobierno de República de Corea se asoció con compañías clave, como POSCO (Pohang, República de Corea) y SK Energy Co. Ltd (Seúl, Corea del Sur) para desarrollar sus métodos de obtención de litio y ampliar su adquisición en distintos países. La República de Corea cuenta desde el 2009 con la tecnología necesaria para conseguir extraer litio del agua de mar y a raíz de esto a principios de 2010 firmó un acuerdo con POSCO y el Instituto Coreano de Geo ciencia y Recursos Minerales de llevar a cabo la investigación conjunta y construir una planta piloto para la producción comercial de litio del agua de mar, cuyo proyecto finalizará en 2014.

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Origen de las muestras

A mediados del 2010 se recibieron en el laboratorio metalúrgico muestras de 30, 40 y 70 kg pertenecientes a los relaves de lixiviación con ácido sulfúrico de un mineral con valores de uranio pertenecientes a la zona de Isivilla en Puno, con el propósito de revisar los valores de litio en estas muestras.

2.2. Análisis de las muestras

Se realizó el muestreo y se envió para ensayar por ICP, en la tabla 2.1 se presentan algunos elementos del ensayo, en la tabla 2.2 está el análisis completo del ensayo por ICP y en la tabla 2.3 el método de ensayo.

Tabla 2.1: Resumen del ensayo por ICP

Elemento	Ley
Li, ppm	371
U, ppm	12.48
Ti, %	0.08
Rb, ppm	473
Al, %	8.07
Fe, %	0.98

Observando las leyes de litio, se solicitó la recuperación de los valores de litio presente en estos relaves, el laboratorio propuso lixiviar estos relaves y aumentar la solubilidad, para ello se realizaron pruebas de solubilidad con agua, lixiviación con ácido clorhídrico, cloruro férrico y ácido sulfúrico.

Tabla 2.2: Análisis por ICP

Elemento/Unidad	Límite Inferior	Límite Superior	Ensayo
Ag ppm	0.10	100	0.30
Al %	0.01	15	8.07
As ppm	0.50	10000	20.50
Ba ppm	1.00	10000	310.00
Be ppm	0.50	10000	10.90
Bi ppm	0.03	10000	0.92
Ca %	0.01	15	0.46
Cd ppm	0.05	10000	0.29
Ce ppm	0.10	1000	11.30
Co ppm	0.15	10000	0.91
Cr ppm	1.00	10000	310.00
Cs ppm	0.08	1000	65.06
Cu ppm	0.50	10000	4.00
Fe %	0.01	15	0.98
Ga ppm	0.09	10000	23.53
Ge ppm	0.10	10000	1.70
Hf ppm	0.08	500	0.79
In ppm	0.10	500	0.10
K %	0.01	15	3.73
La ppm	0.10	10000	5.50
Li ppm	0.10	10000	371.00
Mg %	0.01	15	0.18
Mn ppm	2.00	10000	186.00
Mo ppm	0.05	10000	6.30

Elemento/Unidad	Límite Inferior	Límite Superior	Ensayo
Na %	0.01	15	2.00
Nb ppm	0.20	1000	24.10
Ni ppm	0.10	10000	5.20
P %	0.01	15	0.08
Pb ppm	0.50	10000	40.10
Rb ppm	0.10	10000	473.00
S %	0.01	10	0.10
Sb ppm	0.10	10000	0.80
Sc ppm	0.50	10000	2.20
Se ppm	1.00	1000	<1
Sn ppm	0.30	1000	29.30
Sr ppm	0.50	5000	120.00
Ta ppm	0.30	10000	5.60
Tb ppm	0.10	10000	<0.1
Te ppm	0.10	500	<0.1
Th ppm	0.05	10000	5.15
Ti %	0.01	15	0.08
Tl ppm	0.05	10000	3.69
U ppm	0.05	10000	12.48
V ppm	2.00	10000	5.00
W ppm	0.10	10000	5.80
Y ppm	0.10	10000	1.70
Yb ppm	0.10	1000	<0.1
Zn ppm	0.50	10000	71.90
Zr ppm	0.50	10000	38.50

Tabla 2.3: Método de ensayo

N°	Descripción		
	Analito	Método	Descripción
1	Varios	IC-VH-59	Análisis multielementos-Digestión Multiácida-ICPOESMS

Teniendo en cuenta que el agua y el ácido sulfúrico no le afectan en el estado que se encuentra el mineral (en condiciones normales de presión y temperatura,) ya que este mineral es el relave de una lixiviación con ácido sulfúrico, entonces se probó con ácido clorhídrico y cloruro férrico en las condiciones que se muestra en la tabla 2.4.

2.3. Lixiviación con HCl y FeCl₃

Lixiviación con HCl al 1% y FeCl₃ al 0.01%, 0.1% y 1%.

Tabla 2.4: Condiciones de la lixiviación con HCl y FeCl₃

Descripción	
Mineral de litio (g)	100
Solución Lixivante	HCl y FeCl ₃
Dilución (L/S)	4
Tiempo de agitación (h)	8

Con estas condiciones y variando las concentraciones de los agentes lixiviantes se obtuvieron las siguientes solubilidades mostradas en la tabla 2.5.

Tabla 2.5: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con HCl y FeCl₃

N°	Agente Lixivante	pH	Solubilidad %
1	HCl al 1.00%	1.09	0.94
2	FeCl ₃ al 0.01%	3.49	1.02
3	FeCl ₃ al 0.10%	2.92	1.11
4	FeCl ₃ al 1.00%	2.17	1.12

2.4. Análisis de los resultados de la lixiviación con HCl y FeCl₃

Se puede observar que no existe una buena solubilidad, menor al 2%.

Se recomendó calcinar la muestra y ver la solubilidad respecto a las temperaturas de calcinación y usando el carbonato de sodio para bajar el punto de fusión.

Observar el efecto que puede producir el carbonato de sodio añadido antes de la calcinación en la solubilidad del litio.

Realizar la calcinación a las temperaturas de 250 y 550°C, usando carbonato de sodio de 12 y 80 kg/t.

Se preparó las siguientes pruebas de lixiviación con H₂O y HCl previa adición de carbonato de sodio, la cual se detalla en la tabla 2.6 donde se presentan los parámetros y en la tabla 2.7 las condiciones de estas pruebas.

2.5. Lixiviación con H₂O y HCl previa adición de carbonato de sodio

Adición de carbonato de sodio de 12 y 80 Kg/t antes de la calcinación, temperatura de calcinación a 250 y 550°C, tiempo de calcinación de 2 horas y lavado con agua.

Adición de carbonato de sodio de 12 y 80 Kg/t antes de la calcinación, temperatura de calcinación de 250 y 550°C, tiempo de calcinación de 2 horas y lixiviación con HCl al 1%.

Tabla 2.6: Parámetros de la lixiviación con H₂O y HCl

N°	Carbonato de Sodio Kg/t	Temperatura de Calcinación °C	Agente lixivante
5	12	250	Agua
6	80		
7	12	550	
8	80		
9	12	250	HCl
10	80		
11	12	550	
12	80		

Se muestran las condiciones de las pruebas.

Tabla 2.7: Condiciones de la lixiviación con H₂O y HCl

Descripción	
Mineral de litio (g)	100
Solución Lixivante	Agua y HCl
Dilución (L/S)	4
Tiempo de agitación (h)	8

De acuerdo a estas condiciones y parámetros se obtuvieron las siguientes solubilidades mostradas en la tabla 2.8 las cuales son representadas en la figura 2.1.

Tabla 2.8: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con H₂O y HCl

N°	Agente lixivante	Carbonato de Sodio Kg/t	Temperatura de Calcinación °C	pH	Solubilidad %
5	Agua	12	250	9.37	5.89
6		80		11.27	1.13
7		12	550	6.39	16.71
8		80		11.49	0.79
9	HCl	12	250	1.43	5.05
10		80		8.22	1.03
11		12	550	1.26	21.87
12		80		1.94	6.10

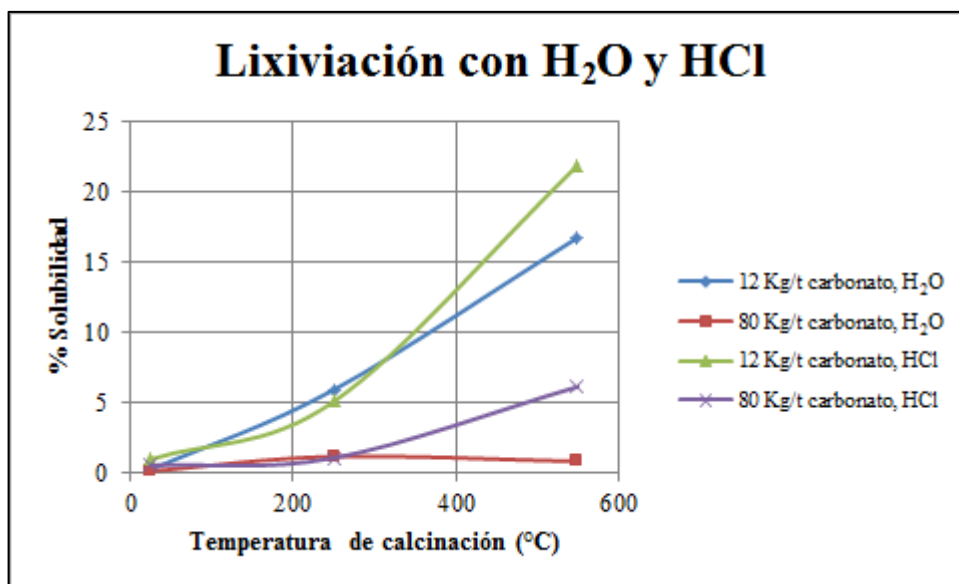


Figura 2.1: Efecto de las variables en la lixiviación con H₂O y HCl

2.6. Análisis de los resultados de la lixiviación con H₂O y HCl

Para la lixiviación con agua solo se llegó a una solubilidad no mayor al 17%.

Para la lixiviación con ácido clorhídrico solo se llegó a una solubilidad no mayor al 22%.

Será necesario elevar la temperatura de calcinación.

No añadir carbonato de sodio en exceso, se observa que tiene un comportamiento contrario en los resultados, se debe probar con dosis menores a 12 Kg/t.

Las solubilidades aún son bajas para el costo que esto implica usando la calcinación a 1050°C necesitamos mayores porcentajes de solubilidad, para ello se recomendó las siguientes pruebas de lixiviación, la cual se detalla en la tabla 2.9 donde se presentan los parámetros y en la tabla 2.10 las condiciones de estas pruebas.

Para la realización de las siguientes pruebas procederemos de acuerdo al siguiente diagrama representado en la figura 2.2.

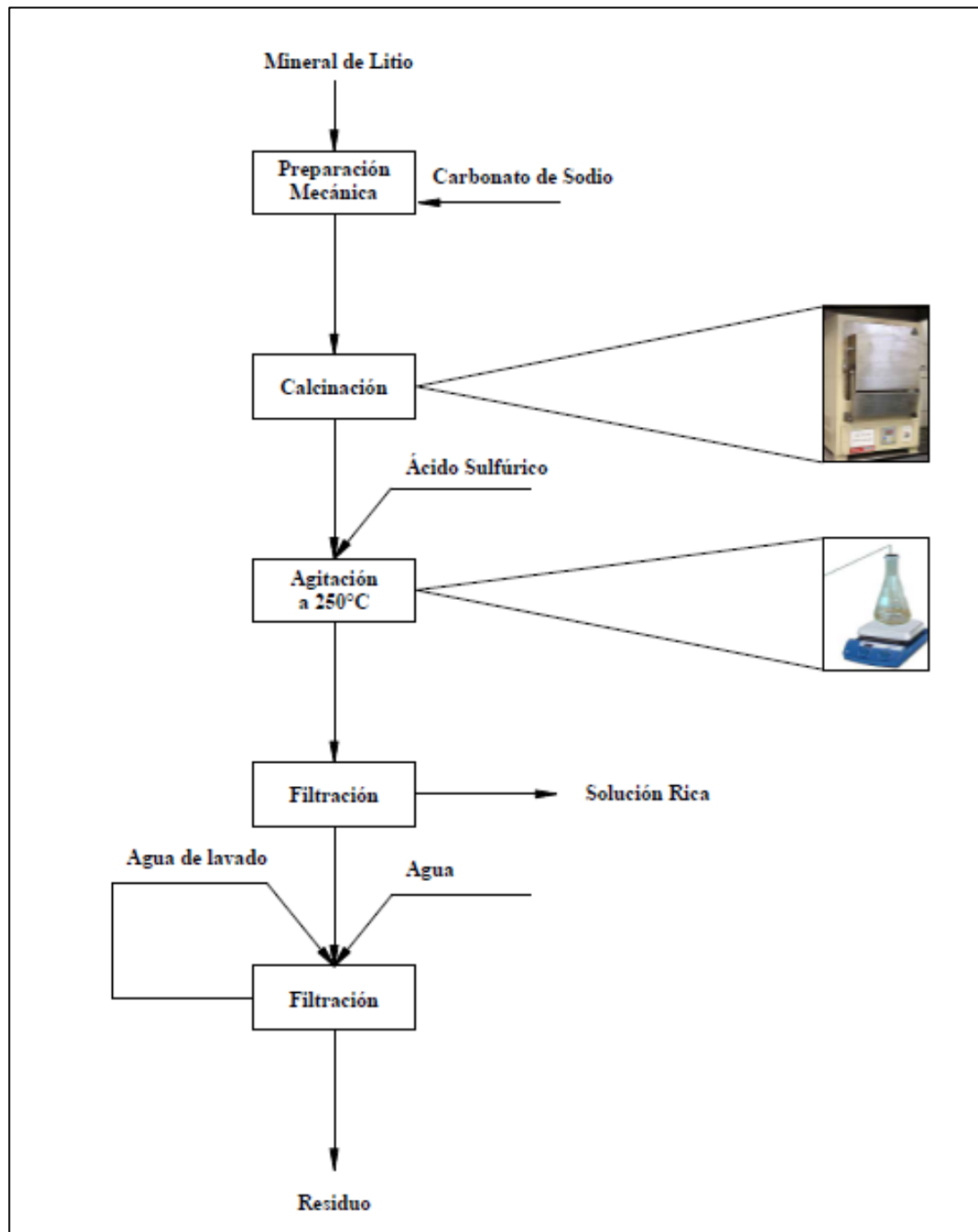


Figura 2.2: Diagrama del procedimiento experimental

2.7. Lixiviación con H₂SO₄ al 1% y 93%

Adición de carbonato de sodio de 0 a 12 Kg/t antes de la calcinación, temperatura de calcinación de 550 y 1050°C, tiempo de calcinación de 2 horas y lixiviación con H₂SO₄ al 1% calentándolo a 250°C.

Adición de carbonato de sodio de 0 a 12 Kg/t antes de la calcinación, temperatura de calcinación de 550 y 1050°C, tiempo de calcinación de 2 horas y lixiviación con H₂SO₄ al 93% calentándolo a 250°C.

Tabla 2.9: Parámetros de la lixiviación con H₂SO₄ al 1% y 93%

N°	Carbonato de Sodio Kg/t	Temperatura de Calcinación °C	Agente Lixivante
13	0	550	H ₂ SO ₄ 1%
14	12		
15	0	1050	
16	12		
17	0	550	H ₂ SO ₄ 93%
18	12		
19	0	1050	
20	12		

Se muestran las condiciones de las pruebas.

Tabla 2.10: Condiciones de la lixiviación con H₂SO₄ al 1% y 93%

Descripción	
Míneral de litio (g)	100
Solución Lixivante	H ₂ SO ₄ al 1 y 93%
Dilución (L/S)	4
Tiempo de agitación (h)	0.5
Agitación en caliente	250°C

De acuerdo a estas condiciones y parámetros se obtuvieron las siguientes solubilidades mostradas en la tabla 2.11 las cuales son representadas en la figura 2.3.

Tabla 2.11: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con H₂SO₄ al 1% y 93%

N°	Agente lixivante	Carbonato de Sodio Kg/t	Temperatura de Calcinación °C	pH	Solubilidad %
13	H ₂ SO ₄ 1%	0	550	3.40	16.92
14		12		3.82	19.28
15		0	1050	2.70	5.43
16		12		4.69	5.24
17	H ₂ SO ₄ 93%	0	550	0.30	54.89
18		12		0.50	75.85
19		0	1050	0.54	65.52
20		12		0.10	65.53

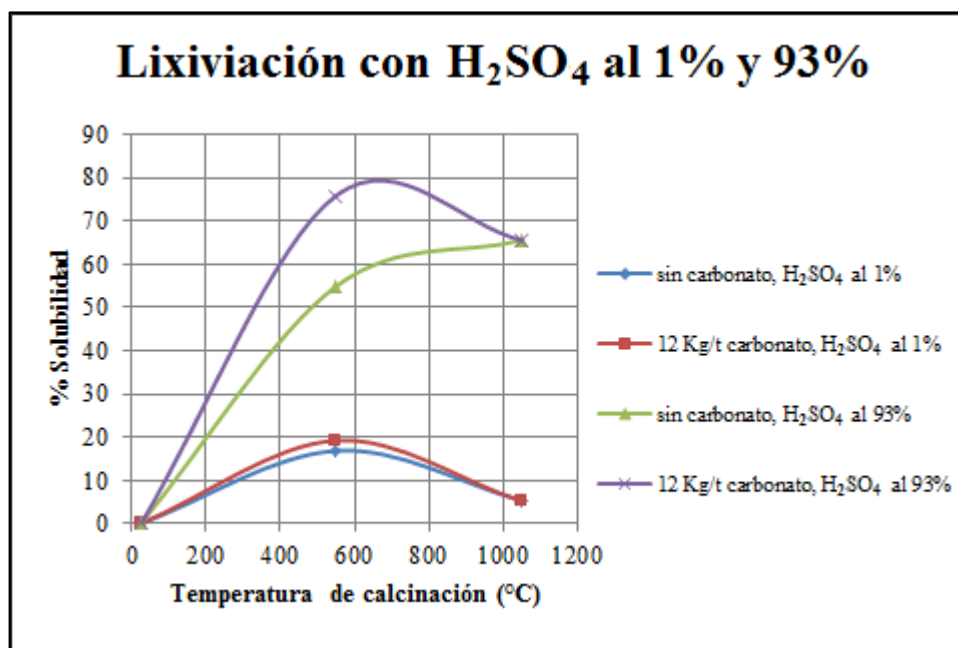


Figura 2.3: Efecto de las variables en la lixiviación con H₂SO₄ al 1% y 93%

2.8. Análisis de los resultados de la lixiviación con H₂SO₄ al 1% y 93%

Para la lixiviación con ácido sulfúrico al 1% de acuerdo a estas pruebas bajo esas condiciones solo se llegó a una solubilidad no mayor al 20%.

Para la lixiviación con ácido sulfúrico al 93% de acuerdo a estas pruebas bajo esas condiciones solo se llegó a una solubilidad no mayor al 76%.

Para ambos casos de lixiviación con ácido sulfúrico al 1 y 93% a temperaturas de calcinación de 550°C el aumento del carbonato de sodio antes de la calcinación mejora la solubilidad, así como también podemos observar que a 1050°C no tiene efecto alguno el carbonato de sodio en la solubilidad.

Se puede observar que el aumento en la adición de ácido sulfúrico favorece a la solubilidad en ambas temperaturas de calcinación.

La solubilidad para el H₂SO₄ al 1% aún es baja, menor al 20%, pero para H₂SO₄ al 93% la solubilidad es mayor al 75%, pero aún se necesitan mayores porcentajes de solubilidad, así como también disminuir la concentración de ácido, para ello se recomienda las siguientes pruebas de lixiviación, la cual se detalla en la tabla 2.12 donde se presentan los parámetros y en la tabla 2.13 las condiciones de estas pruebas.

2.9. Lixiviación con H₂SO₄ al 47% y 93%

Adición de carbonato de sodio de 6 a 12 Kg/t antes de la calcinación, temperatura de calcinación de 550 y 1050°C, tiempo de calcinación de 2 horas y lixiviación con H₂SO₄ al 47% calentándolo a 250°C.

Adición de carbonato de sodio de 6 a 12 Kg/t antes de la calcinación, temperatura de calcinación de 550 y 1050°C, tiempo de calcinación de 2 horas y lixiviación con H₂SO₄ al 93% calentándolo a 250°C.

Tabla 2.12: Parámetros de la lixiviación con H₂SO₄ al 47% y 93%

Nº	Carbonato de Sodio Kg/t	Temperatura de Calcinación °C	Agente lixivante
21	6	550	H ₂ SO ₄ 47%
22	12		
23	6	1050	
24	12		
25	6	550	H ₂ SO ₄ 93%
26	12		
27	6	1050	
28	12		

Se muestran las condiciones de las pruebas.

Tabla 2.13: Condiciones de la lixiviación con H₂SO₄ al 47% y 93%

Descripción	
Mineral de litio (g)	100
Solución Lixivante	H ₂ SO ₄ al 47 y 93%
Dilución (L/S)	4
Tiempo de agitación (h)	0.5
Agitación en caliente	250°C

De acuerdo a estas condiciones y parámetros se obtuvieron las siguientes solubilidades mostradas en la tabla 2.14 las cuales son representadas en la figura 2.4.

Tabla 2.14: Solubilidades obtenidas en la lixiviación con H₂SO₄ al 47% y 93%

N°	Agente lixivante	Carbonato de Sodio Kg/t	Temperatura de Calcinación °C	pH	Solubilidad %
21	H ₂ SO ₄ 47%	6	550	0.62	39.88
22		12		0.14	47.77
23		6	1050	1.35	88.26
24		12		0.71	15.70
25	H ₂ SO ₄ 93%	6	550	0.00	27.72
26		12		0.50	75.85
27		6	1050	0.19	25.12
28		12		0.10	65.53

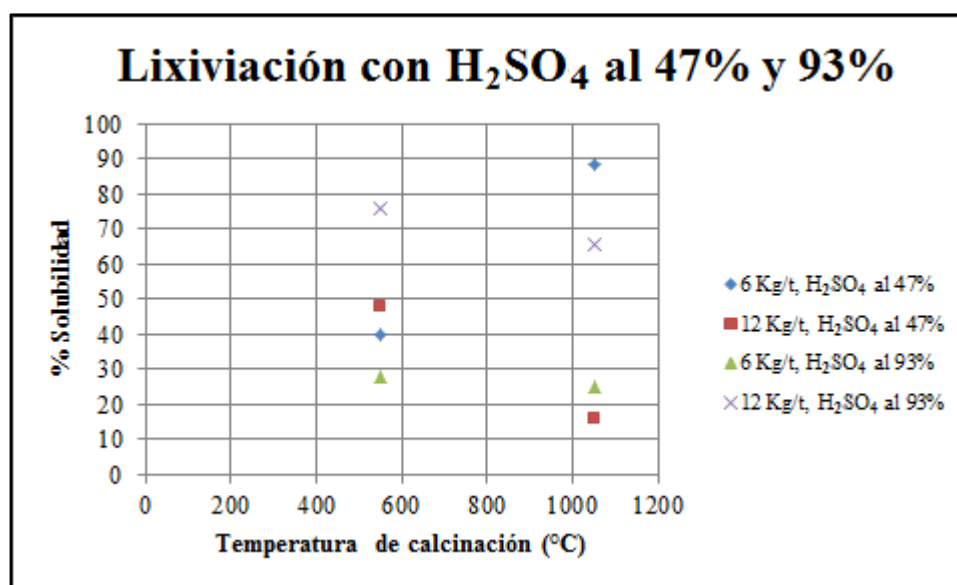


Figura 2.4: Efecto de las variables en la lixiviación con H₂SO₄ al 47% y 93%

2.10. Análisis de los resultados de la lixiviación con H₂SO₄ al 47% y 93%

Para la lixiviación con ácido sulfúrico al 47% de acuerdo a estas pruebas bajo esas condiciones se pudo llegar a una solubilidad no mayor al 89%.

Para la lixiviación con ácido sulfúrico al 93% de acuerdo a estas pruebas bajo esas condiciones solo se pudo llegar a una solubilidad no mayor al 76%.

Para el caso de lixiviación con ácido sulfúrico al 47% el aumento de la temperatura de calcinación de 550 a 1050°C favorece la solubilidad, pero el aumento de carbonato de sodio a temperatura de 1050°C no favorece la solubilidad.

Para el caso de lixiviación con ácido sulfúrico al 93% el aumento de la temperatura de calcinación de 550 a 1050°C no favorece la solubilidad, pero el aumento del carbonato de sodio antes de la calcinación mejora la solubilidad.

2.11. Efecto de la concentración de ácido y adición de carbonato

Luego de realizar las pruebas logrando obtener la máxima solubilidad del litio de 88.26%, se realizaron más pruebas para determinar el efecto de estas variables en la solubilidad del litio, como indica la tabla 2.15 donde se presentan los parámetros y la tabla 2.16 las condiciones de las pruebas.

Tabla 2.15: Parámetros para definir el efecto de las variables a 550°C

N°	H ₂ SO ₄ %	Carbonato Kg/t
29	47.0	3
30	70.0	
31	81.5	
32	93.0	
33	98.0	
34	47.0	4
35	70.0	
36	81.5	
37	93.0	
38	98.0	
39	47.0	6
40	70.0	
41	81.5	
42	93.0	
43	98.0	
44	47.0	8
45	70.0	
46	81.5	
47	93.0	
48	98.0	

Se muestran las condiciones de las pruebas.

Tabla 2.16: Condiciones de las pruebas

Descripción	
Mineral de litio (g)	100
Solución Lixivante	H ₂ SO ₄ del 47 al 98%
Dilución (L/S)	4
Tiempo de agitación (h)	0.5
Agitación en caliente	250°C

De acuerdo a estas condiciones y parámetros se obtuvieron las siguientes solubilidades mostradas en la tabla 2.17 las cuales son representadas en la figura 2.5.

Tabla 2.17: Solubilidades obtenidas por el efecto de las variables a 550°C

N°	H ₂ SO ₄ %	Carbonato Kg/t	Solubilidad %
29	47.0		35.50
30	70.0		34.66
31	81.5		34.09
32	93.0		32.06
33	98.0		30.05
34	47.0	3	37.58
35	70.0		39.56
36	81.5		38.69
37	93.0		28.25
38	98.0		32.16
39	47.0	4	39.88
40	70.0		39.77
41	81.5		37.38
42	93.0		27.72
43	98.0		28.68
44	47.0	6	39.78
45	70.0		41.49
46	81.5		35.99
47	93.0		32.06
48	98.0		35.17

Con estos resultados se obtiene la gráfica siguiente.

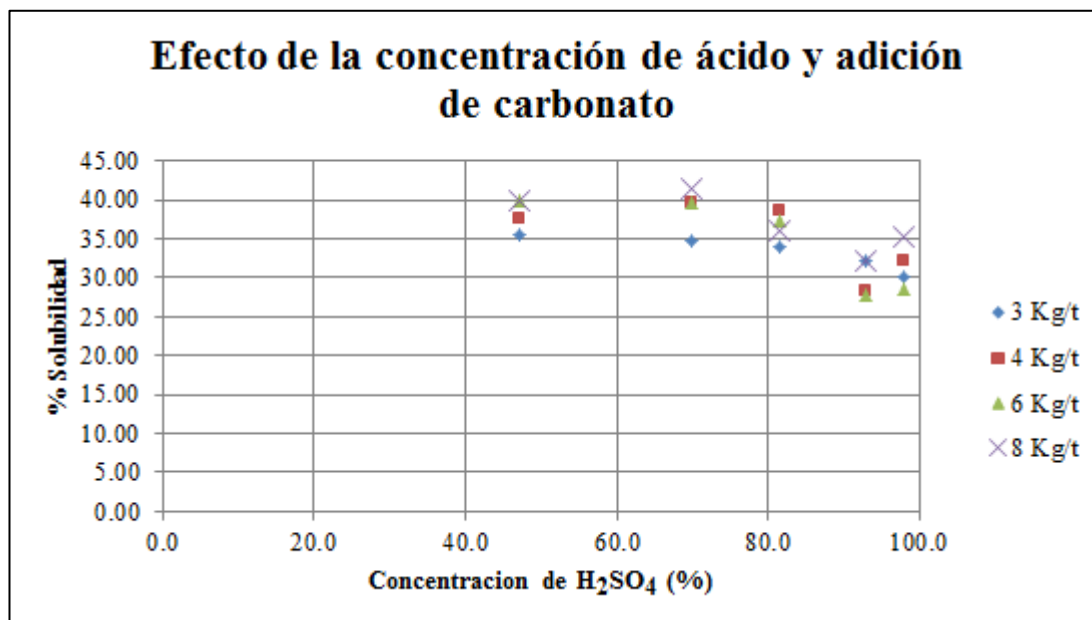


Figura 2.5: Efecto de las variables a 550°C

2.12. Análisis de los efectos

De acuerdo a la figura 2.4 la tendencia de la solubilidad con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico tiende a caer, se puede observar que esta solubilidad cae hasta en 13.7% como máximo.

A este nivel de calcinación la adición de carbonato de sodio no es tan significativa, se puede observar que la variación es de 5 a 7% como máximo.

Probar el efecto en menores concentraciones de ácido sulfúrico, así como también calcinar a 1100°C.

CAPITULO III

OPTIMIZACION DEL PROCESO DE SOLUBILIZACION DEL LITIO

De acuerdo a las leyes reportadas del laboratorio químico y teniendo en cuenta que se realizaron pruebas para 100g de mineral con una relación líquido/sólido: 4/1, se obtienen las siguientes solubilidades detalladas en la siguientes tablas.

3.1. Solubilidad con HCl y FeCl₃

Tabla 3.1: Resultados de las pruebas con HCl y FeCl₃

Descripción	1	2	3	4
Cabeza Analizada, ppm	371.0	371.0	371.0	371.0
Cabeza Calculada, ppm	318.0	314.2	333.7	325.6
Litio en Solución, ppm	3.0	3.2	3.7	3.6
Ripio, ppm	315.0	311.0	330.0	322.0
pH	1.09	3.49	2.92	2.17
Recuperación %	0.94	1.02	1.11	1.12

3.2. Solubilidad con H₂O y HCl al 1%

Tabla 3.2: Resultados de las pruebas con H₂O y HCl al 1%

Descripción	5	6	7	8	9	10	11	12
Cabeza Analizada, ppm	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0
Cabeza Calculada, ppm	297.5	326.7	373.4	325.6	328.6	394.0	375.0	439.8
Litio en Solución, ppm	17.5	3.7	62.4	2.6	16.6	4.0	82.0	26.8
Ripio, ppm	280.0	323.0	311.0	323.0	312.0	390.0	293.0	413.0
pH	9.4	11.3	6.4	11.5	1.4	8.2	1.3	1.9
Recuperación %	5.89	1.13	16.71	0.79	5.05	1.03	21.87	6.10

3.3. Solubilidad con H₂SO₄ al 1 y 93%

Tabla 3.3: Resultados de las pruebas con H₂SO₄ al 1% y 93%

Descripción	13	14	15	16	17	18	19	20
Cabeza Analizada, ppm	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0
Cabeza Calculada, ppm	397.2	402.6	379.6	371.5	337.0	370.6	382.9	319.2
Litio en Solución, ppm	67.2	77.6	20.6	19.5	185.0	281.1	250.9	209.2
Ripio, ppm	330.0	325.0	359.0	352.0	152.0	89.5	132.0	110.0
pH	3.4	3.8	2.7	4.7	0.3	8.2	0.5	0.1
Recuperación %	16.92	19.28	5.43	5.24	54.89	75.85	65.52	65.53

3.4. Solubilidad con H₂SO₄ al 47 y 93%

Tabla 3.4: Resultados de las pruebas con H₂SO₄ al 47% y 93%

Descripción	21	22	23	24	25	26	27	28
Cabeza Analizada, ppm	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0	371.0
Cabeza Calculada, ppm	342.6	361.8	438.0	415.2	323.7	370.6	372.6	319.2
Litio en Solución, ppm	136.6	172.8	386.6	65.2	89.7	281.1	93.6	209.2
Ripio, ppm	206.0	189.0	51.4	350.0	234.0	89.5	279.0	110.0
pH	0.6	0.1	1.4	0.7	0.0	0.5	0.2	0.1
Recuperación %	39.88	47.77	88.26	15.70	27.72	75.85	25.12	65.53

3.5. Codificación de los resultados

3.5.1. Codificación de la solubilidad con agua

Codificando los resultados obtenidos para realizar la regresión.

Z_1 : Temperatura de calcinación (°C)

Z_2 : Carbonato de Sodio (Kg/t)

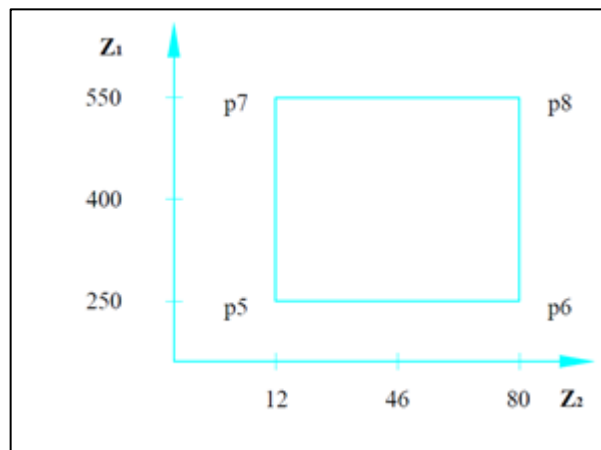


Figura 3.1: Esquema de la solubilidad con agua

De acuerdo al gráfico:

$$Z_1^0: 400$$

$$\Delta Z_1: 150$$

$$Z_2^0: 46$$

$$\Delta Z_2: 34$$

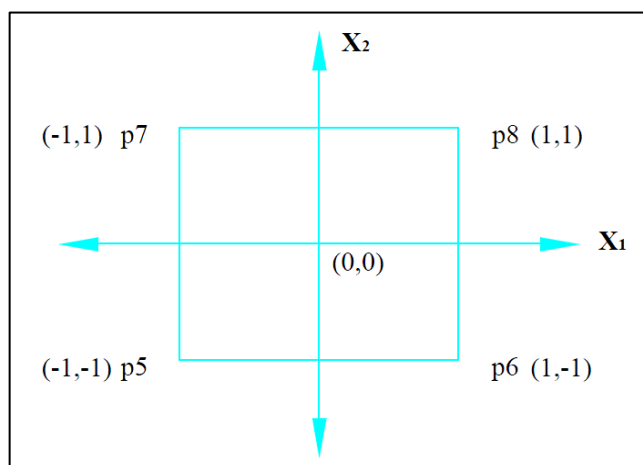
Aplicando la fórmula para la codificación.

$$X_j = \frac{(Z_j - Z_j^0)}{\Delta Z_j} \quad (3.1)$$

Reemplazando datos en la ecuación 3.1 se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.5: Datos codificados de la solubilidad con agua

N°	Z ₁	Z ₂	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y
5	250	12	1	-1	-1	1	5.89
6	250	80	1	-1	1	-1	1.13
7	550	12	1	1	-1	-1	16.71
8	550	80	1	1	1	1	0.79

**Figura 3.2: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con agua**

Con los datos codificados se realiza la regresión para hallar los coeficientes de las variables codificadas y multiplicando el resultado por dos ver la significancia.

Tabla 3.6: Resultados de la regresión de la solubilidad con agua

Constante	6.13
Error típico de est. Y	0
R cuadrado	1
N° de observaciones	4
Grados de libertad	3

	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
Coefficientes X	2.62	-5.17	-2.79
Error típico de coef.	0	0	0
Efecto de significancia	5.24	-10.34	-5.58

El efecto de ambas variables tiene significancia en los resultados.

$$Y = 6.13 + 2.62X_1 - 5.17X_2 - 2.79X_1X_2 \quad (3.2)$$

Con la ecuación generada de la regresión se obtuvo la siguiente superficie de resultados:

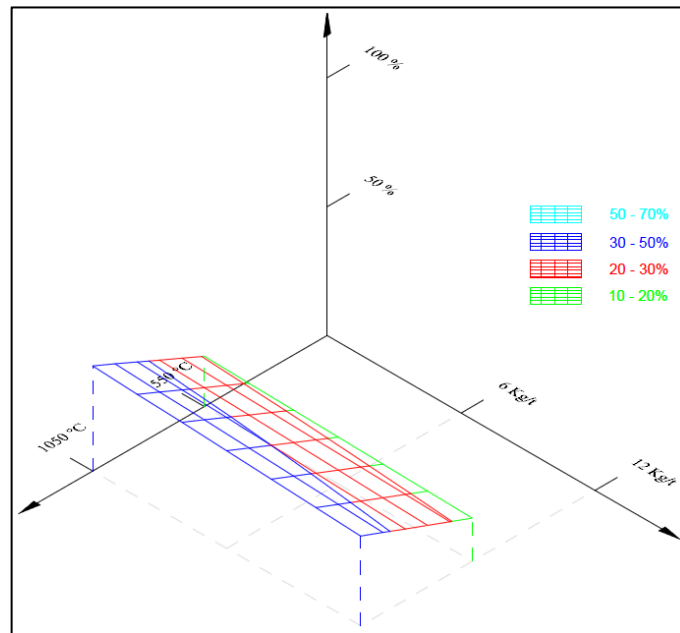


Figura 3.3: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.2

El mejor resultado en la simulación es para 1050°C y sin carbonato de sodio dando una solubilidad máxima de 40.84%.

3.5.2. Codificación de la solubilidad con HCl al 1%

Codificando los resultados obtenidos para realizar la regresión.

Z_1 : Temperatura de calcinación (°C)

Z_2 : Carbonato de Sodio (Kg/t)

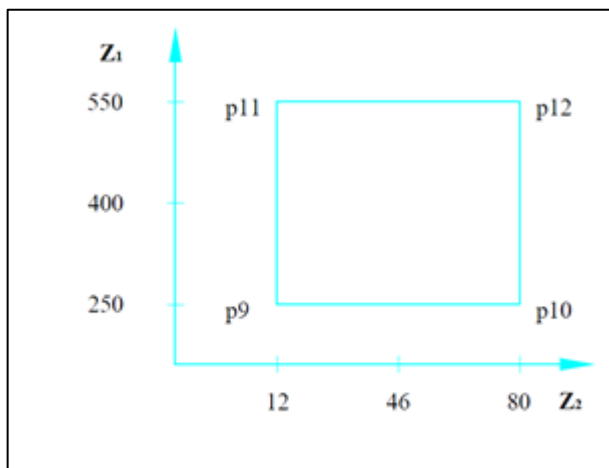


Figura 3.4: Esquema de la solubilidad con HCl al 1%

De acuerdo al gráfico:

$$Z_1^{\circ}: 400$$

$$\Delta Z_1: 150$$

$$Z_2^{\circ}: 46$$

$$\Delta Z_2: 34$$

Aplicando la fórmula 3.1 para la codificación se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.7: Datos codificados de la solubilidad con HCl al 1%

Nº	Z_1	Z_2	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	Y
9	250	12	1	-1	-1	1	5.05
10	250	80	1	-1	1	-1	1.03
11	550	12	1	1	-1	-1	21.87
12	550	80	1	1	1	1	6.10

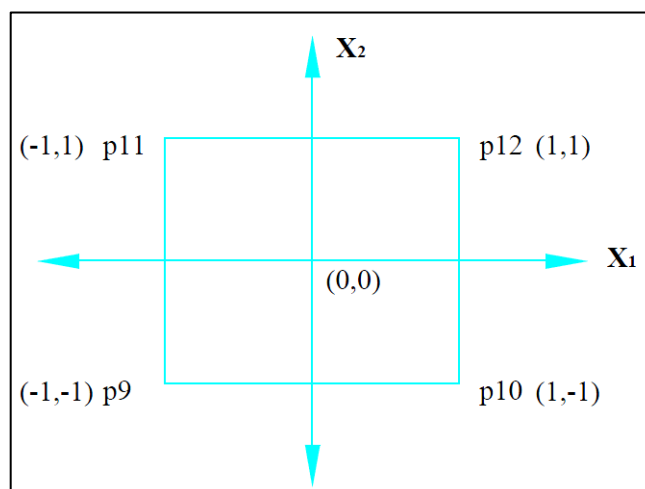


Figura 3.5: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con HCl al 1%

Con los datos codificados se realiza la regresión para hallar los coeficientes de las variables codificadas y multiplicando el resultado por dos ver la significancia.

Tabla 3.8: Resultados de la regresión de la solubilidad con HCl al 1%

Constante	8.51
Error típico de est. Y	0
R cuadrado	1
N° de observaciones	4
Grados de libertad	3

	X1	X2	X1X2
Coefficientes X	5.47	-4.95	-2.94
Error típico de coef.	0	0	0
Efecto de significancia	10.94	-9.90	-5.88

El efecto de ambas variables tiene significancia en los resultados.

$$Y = 8.51 + 5.47X_1 - 4.95X_2 - 2.94X_1X_2 \quad (3.3)$$

Con la ecuación generada de la regresión se obtuvo la siguiente superficie de resultados:

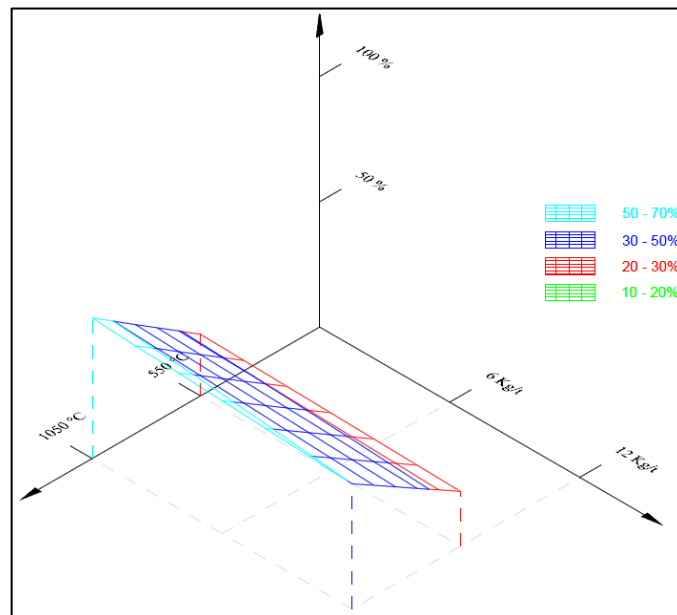


Figura 3.6: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.3

El mejor resultado en la simulación es para 1050°C y sin carbonato de sodio dando una solubilidad máxima de 56.14%.

En ambos casos la lixiviación con agua y HCl al 1% las máximas solubilidades se dan para los parámetros de temperatura de calcinación a 1050°C y 0 Kg/t carbonato de sodio.

3.5.3. Codificación de la solubilidad con H₂SO₄ al 1%

Codificando los resultados obtenidos para realizar la regresión.

Z₁: Temperatura de calcinación (°C)

Z₂: Carbonato de Sodio (Kg/t)

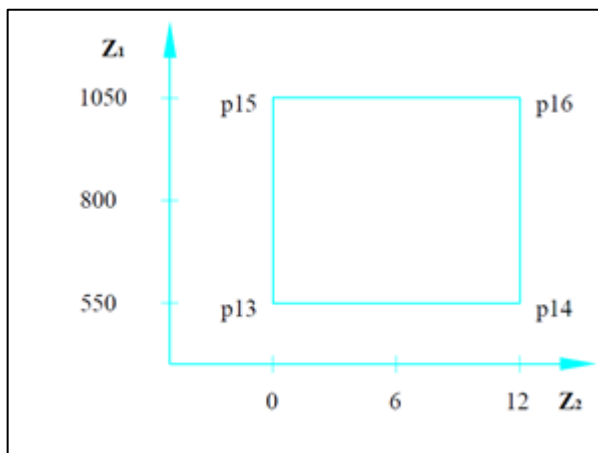


Figura 3.7: Esquema de la solubilidad con H₂SO₄ al 1%

De acuerdo al gráfico:

$$Z_1^{\circ}: 800$$

$$\Delta Z_1: 250$$

$$Z_2^{\circ}: 6$$

$$\Delta Z_2: 6$$

Aplicando la fórmula 3.1 para la codificación se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.9: Datos codificados de la solubilidad con H₂SO₄ al 1%

Nº	Z ₁	Z ₂	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y
13	550	0	1	-1	-1	1	16.92
14	550	12	1	-1	1	-1	19.28
15	1050	0	1	1	-1	-1	5.43
16	1050	12	1	1	1	1	5.24

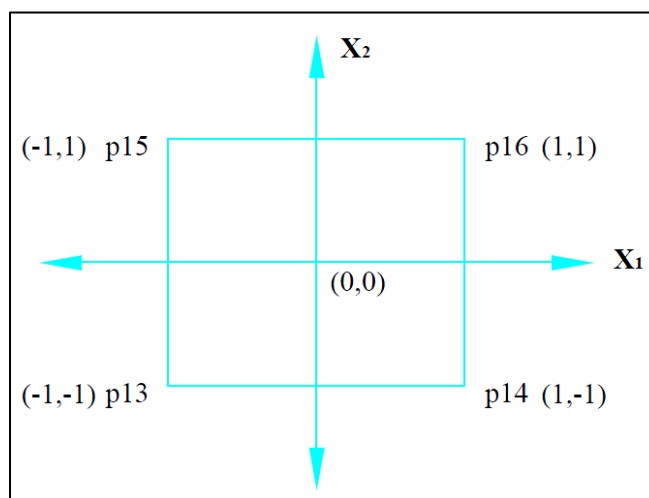


Figura 3.8: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H_2SO_4 al 1%

Con los datos codificados se realiza la regresión para hallar los coeficientes de las variables codificadas y multiplicando el resultado por dos ver la significancia.

Tabla 3.10: Resultados de la regresión de la solubilidad con H_2SO_4 al 1%

Constante	11.72
Error típico de est. Y	0
R cuadrado	1
N° de observaciones	4
Grados de libertad	3

	X1	X2	X1X2
Coefficientes X	-6.38	0.54	-0.64
Error típico de coef.	0	0	0
Efecto de significancia	-12.76	1.08	-1.28

El efecto de la variable carbonato de sodio no tiene significancia en los resultados, solo el efecto de la variable temperatura de calcinación tiene significancia en los resultados.

$$Y = 11.72 - 6.38X_1 + 0.54X_2 - 0.64X_1X_2 \quad (3.4)$$

Con la ecuación generada de la regresión se obtuvo la siguiente superficie de resultados:

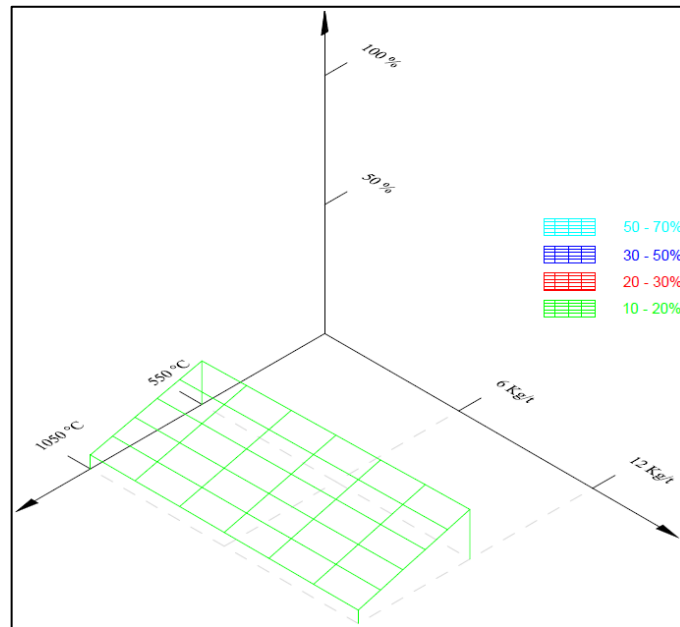


Figura 3.9: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.4

El mejor resultado en la simulación es para 550°C y 12 Kg/t de carbonato de sodio dando una solubilidad máxima de 19.28%.

3.5.4. Codificación de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 - 12 Kg/t

Codificando los resultados obtenidos para realizar la regresión.

Z₁: Temperatura de calcinación (°C)

Z₂: Carbonato de Sodio (Kg/t)

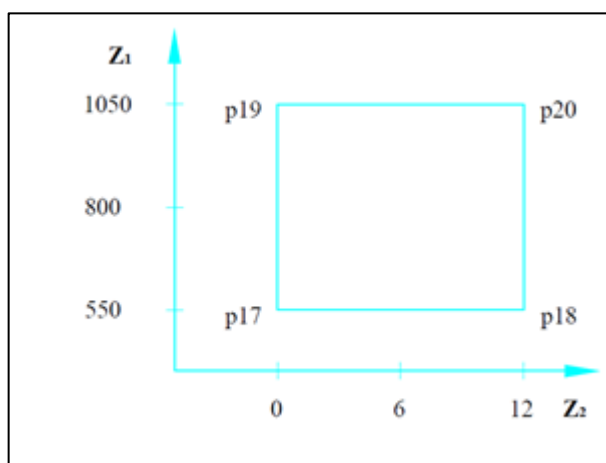


Figura 3.10: Esquema de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 - 12 Kg/t

De acuerdo al gráfico:

$$Z_1: 800 \qquad \Delta Z_1: 250$$

$$Z_2: 6 \qquad \Delta Z_2: 6$$

Aplicando la fórmula 3.1 para la codificación se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.11: Datos codificados de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 0 - 12 Kg/t

N°	Z ₁	Z ₂	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y
17	550	0	1	-1	-1	1	54.89
18	550	12	1	-1	1	-1	75.85
19	1050	0	1	1	-1	-1	65.52
20	1050	12	1	1	1	1	65.53

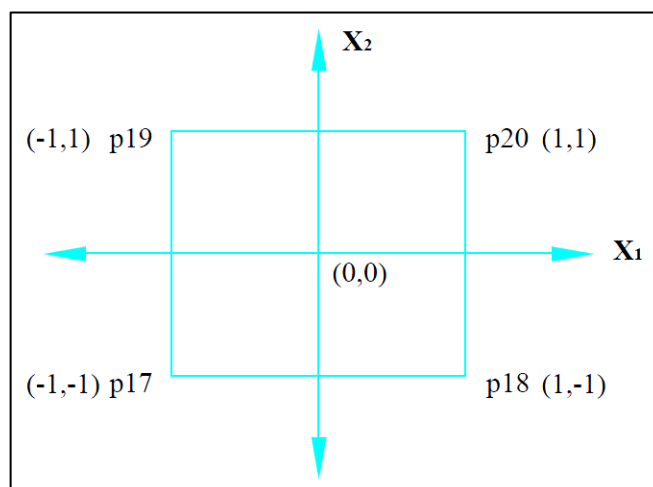


Figura 3.11: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H_2SO_4 al 93% y adición de carbonato de sodio 0 - 12 Kg/t

Con los datos codificados se realiza la regresión para hallar los coeficientes de las variables codificadas y multiplicando el resultado por dos ver la significancia.

Tabla 3.12: Resultados de la regresión de la solubilidad con H_2SO_4 al 93% y adición de carbonato de sodio 0 - 12 Kg/t

Constante	65.45
Error típico de est. Y	0
R cuadrado	1
N° de observaciones	4
Grados de libertad	3

	X1	X2	X1X2
Coefficientes X	0.08	5.24	-5.24
Error típico de coef.	0	0	0
Efecto de significancia	0.16	10.48	-10.48

El efecto de la variable temperatura de calcinación no tiene significancia en los resultados, solo el efecto de la variable carbonato de sodio tiene significancia en los resultados.

$$Y = 65.45 + 0.08X_1 + 5.24X_2 - 5.24X_1X_2 \quad (3.5)$$

Con la ecuación generada de la regresión se obtuvo la siguiente superficie de resultados:

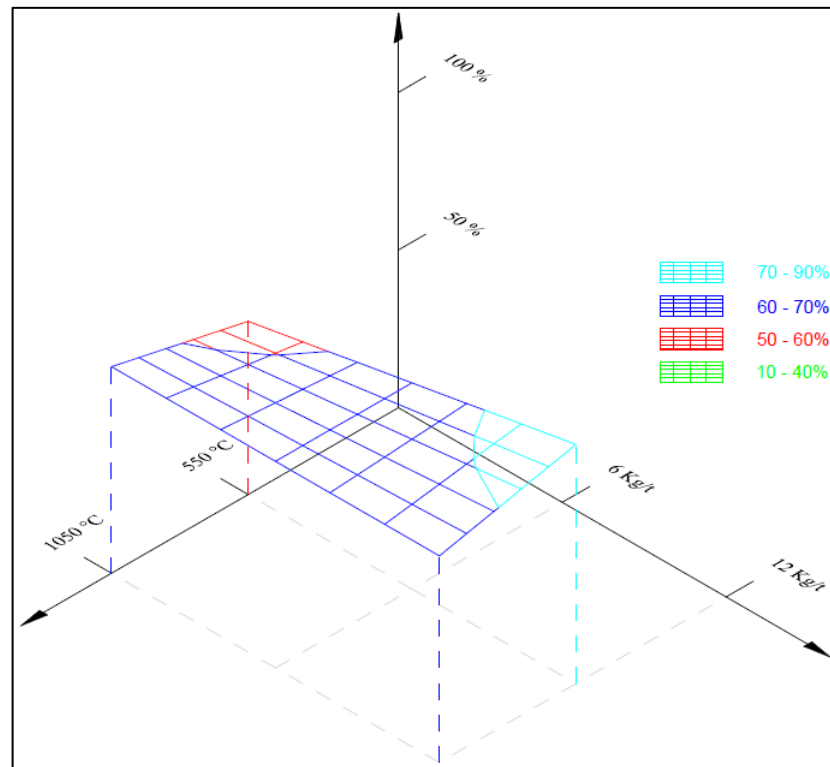


Figura 3.12: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.5

El mejor resultado en la simulación es para 550°C y 12 Kg/t de carbonato de sodio dando una solubilidad máxima de 75.85%.

En ambos casos de lixiviación con H_2SO_4 al 1 y 93% las máximas solubilidades se dan para los parámetros de temperatura de calcinación a 550°C y 12 Kg/t carbonato de sodio.

3.5.5. Codificación de la solubilidad con H₂SO₄ al 47%

Codificando los resultados obtenidos para realizar la regresión.

Z₁: Temperatura de calcinación (°C)

Z₂: Carbonato de Sodio (Kg/t)

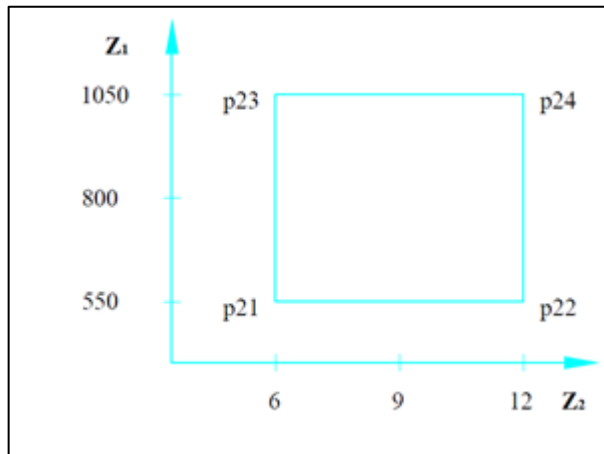


Figura 3.13: Esquema de la solubilidad con H₂SO₄ al 47%

De acuerdo al gráfico:

$$Z_1^{\circ}: 800$$

$$\Delta Z_1: 250$$

$$Z_2^{\circ}: 9$$

$$\Delta Z_2: 3$$

Aplicando la fórmula 3.1 para la codificación se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.13: Datos codificados de la solubilidad con H₂SO₄ al 47%

Nº	Z ₁	Z ₂	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y
21	550	6	1	-1	-1	1	39.88
22	550	12	1	-1	1	-1	47.77
23	1050	6	1	1	-1	-1	88.26
24	1050	12	1	1	1	1	15.70

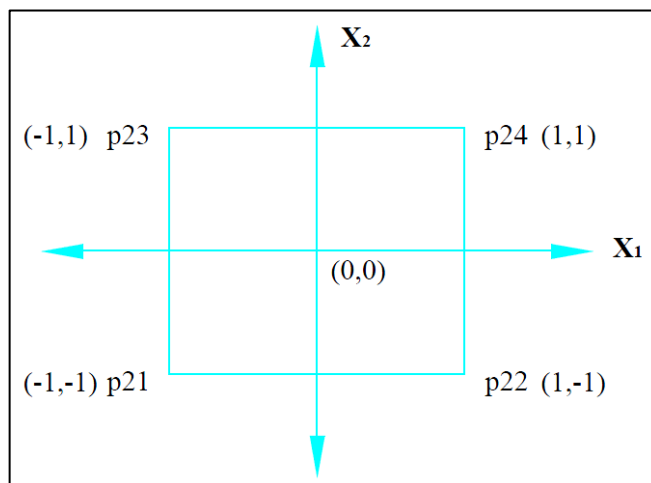


Figura 3.14: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H₂SO₄ al 47%

Con los datos codificados se realiza la regresión para hallar los coeficientes de las variables codificadas y multiplicando el resultado por dos ver la significancia.

Tabla 3.14: Resultados de la regresión de la solubilidad con H₂SO₄ al 47%

Constante	47.90
Error típico de est. Y	0
R cuadrado	1
N° de observaciones	4
Grados de libertad	3

	X1	X2	X1X2
Coefficientes X	4.08	-16.17	-20.11
Error típico de coef.	0	0	0
Efecto de significancia	8.16	-32.34	-40.22

El efecto de ambas variables tiene significancia en los resultados.

$$Y = 47.90 + 4.08X_1 - 16.17X_2 - 20.11X_1X_2 \quad (3.6)$$

Con la ecuación generada de la regresión se obtuvo la siguiente superficie de resultados:

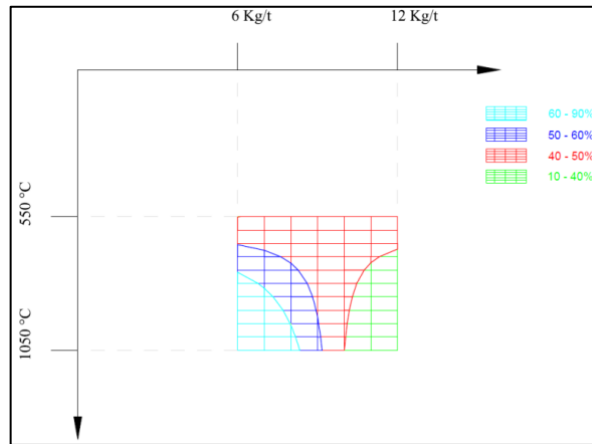


Figura 3.15: Superficie de resultados de la ecuación 3.6 (Vista de planta)

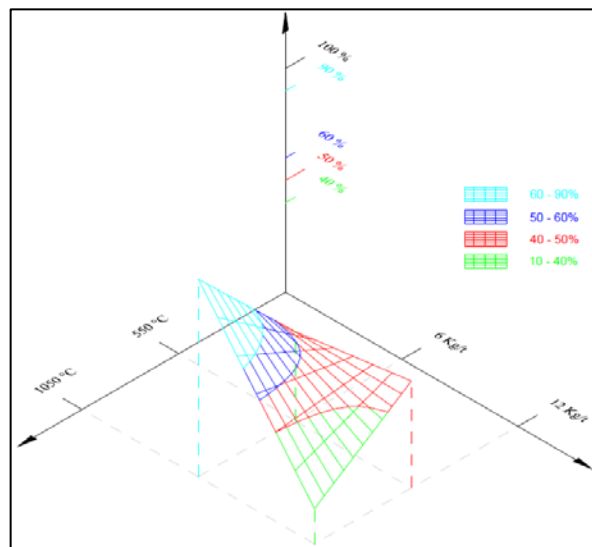


Figura 3.16: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.6

El mejor resultado en la simulación es para 1050°C y 6 Kg/t de carbonato de sodio dando una solubilidad máxima de 88.26%.

3.5.6. Codificación de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 - 12 Kg/t

Codificando los resultados obtenidos para realizar la regresión.

Z₁: Temperatura de calcinación (°C)

Z₂: Carbonato de Sodio (Kg/t)

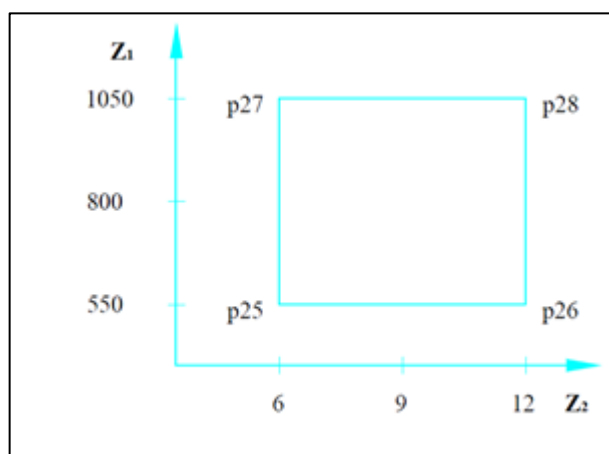


Figura 3.17: Esquema de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 - 12 Kg/t

De acuerdo al gráfico:

$$Z_1^{\circ}: 800 \qquad \Delta Z_1: 250$$

$$Z_2^{\circ}: 9 \qquad \Delta Z_2: 3$$

Aplicando la fórmula 3.1 para la codificación se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.15: Datos codificados de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 - 12 Kg/t

Nº	Z ₁	Z ₂	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y
25	550	6	1	-1	-1	1	27.72
26	550	12	1	-1	1	-1	75.85
27	1050	6	1	1	-1	-1	25.12
28	1050	12	1	1	1	1	65.53

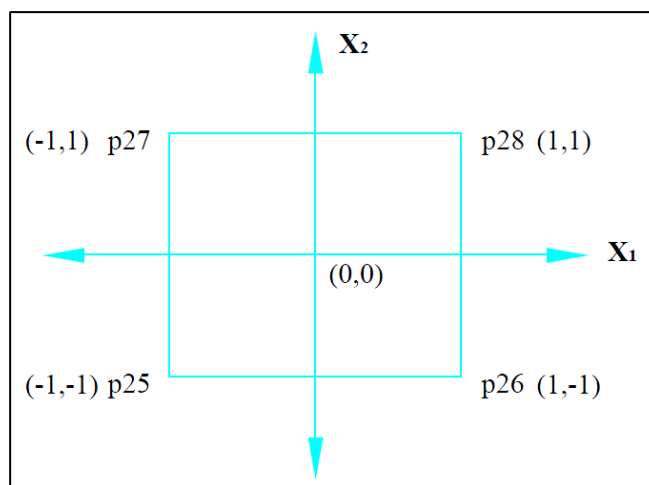


Figura 3.18: Ubicación de los datos codificados de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 - 12 Kg/t

Con los datos codificados se realiza la regresión para hallar los coeficientes de las variables codificadas y multiplicando el resultado por dos ver la significancia.

Tabla 3.16: Resultados de la regresión de la solubilidad con H₂SO₄ al 93% y adición de carbonato de sodio 6 - 12 Kg/t

Constante	48.56
Error típico de est. Y	0
R cuadrado	1
N° de observaciones	4
Grados de libertad	3

	X1	X2	X1X2
Coefficientes X	-3.23	22.14	-1.93
Error típico de coef.	0	0	0
Efecto de significancia	-6.46	44.28	-3.86

El efecto de la variable temperatura de calcinación no tiene significancia en los resultados, solo el efecto de la variable carbonato de sodio tiene significancia en los resultados.

$$Y = 48.56 - 3.23X_1 + 22.14X_2 - 1.93X_1X_2 \quad (3.7)$$

Con la ecuación generada de la regresión se obtuvo la siguiente superficie de resultados:

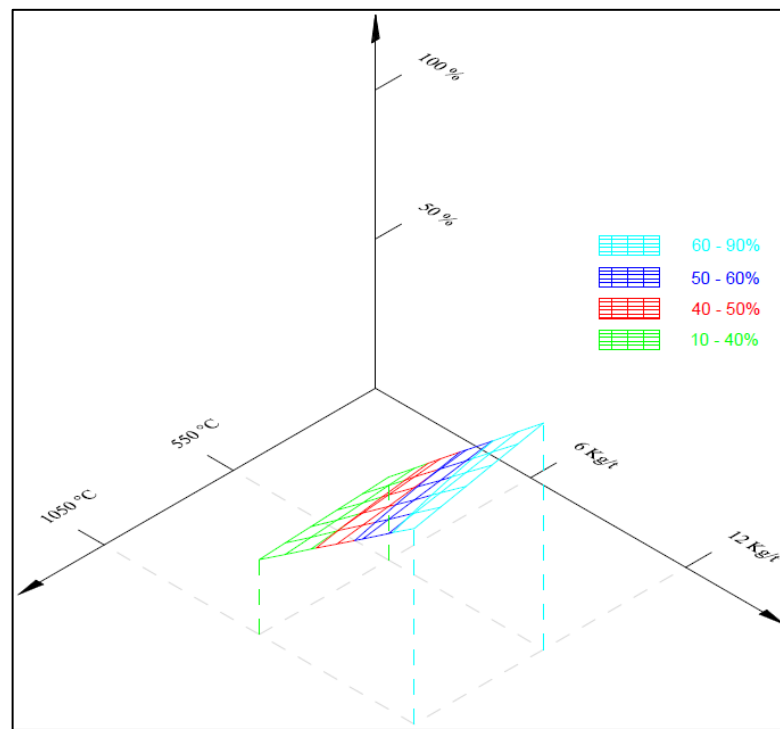


Figura 3.19: Superficie de resultados de acuerdo a la ecuación 3.7

El mejor resultado en la simulación es para 550°C y 12 Kg/t de carbonato de sodio dando una solubilidad máxima de 75.85%.

En el caso de lixiviación con H_2SO_4 al 47% la máxima solubilidad de 88.26% se da para los parámetros de temperatura de calcinación a 1050°C y 6 Kg/t de carbonato de sodio.

En el caso de lixiviación con H₂SO₄ al 93% la máxima solubilidad de 75.85% se dan para los parámetros de temperatura de calcinación a 550°C y 12 Kg/t carbonato de sodio.

En la siguiente tabla 3.17 se presenta un cuadro resumen de las ecuaciones planteadas en la codificación.

Tabla 3.17: Resumen de las ecuaciones

Número	Ecuación	Descripción
3.1	$X_j = \frac{(Z_j - Z_j^0)}{\Delta Z_j}$	Z ₁ : Temperatura de calcinación(°C) Z ₂ : Carbonato de sodio (Kg/t)
3.2	$Y = 6.13 + 2.62X_1 - 5.17X_2 - 2.79X_1X_2$	Agua Z ₁ : (250-550°C) Z ₂ : (12-80 Kg/t)
3.3	$Y = 8.51 + 5.47X_1 - 4.95X_2 - 2.94X_1X_2$	HCl al 1% Z ₁ : (250-550°C) Z ₂ : (12-80 Kg/t)
3.4	$Y = 11.72 - 6.38X_1 + 0.54X_2 - 0.64X_1X_2$	H ₂ SO ₄ al 1% Z ₁ : (550-1050°C) Z ₂ : (0-12 Kg/t)
3.5	$Y = 65.45 + 0.08X_1 + 5.24X_2 - 5.24X_1X_2$	H ₂ SO ₄ al 93% Z ₁ : (550-1050°C) Z ₂ : (0-12 Kg/t)
3.6	$Y = 47.90 + 4.08X_1 - 16.17X_2 - 20.11X_1X_2$	H ₂ SO ₄ al 47% Z ₁ : (550-1050°C) Z ₂ : (6-12 Kg/t)
3.7	$Y = 48.56 - 3.23X_1 + 22.14X_2 - 1.93X_1X_2$	H ₂ SO ₄ al 93% Z ₁ : (550-1050°C) Z ₂ : (6-12 Kg/t)

CONCLUSIONES

1. Es posible obtener una solubilidad del 88% lixiviando con H_2SO_4 al 47% calentando el sistema a 250°C durante 30 minutos, temperatura de calcinación a 1050°C adicionando 6 Kg/t de carbonato de sodio previa a la calcinación.
2. Es necesario realizar más pruebas para reducir la concentración de ácido sulfúrico, se puede observar en la figura 2.4 que mediante la adición de ácido sulfúrico al 47% se obtienen mejores resultados de solubilidad que adicionando ácido sulfúrico al 93% y 98%.
3. Se puede apreciar que no es conveniente añadir demasiado carbonato de sodio ya que esta hace precipitar al litio, para ello es necesario añadirla solo con respecto a la cabeza analizada de litio para que no interfiera en la solubilidad, probar con la adición de caliza en lugar de usar carbonato de sodio.
4. Las muestras tienen una granulometría de 96% $-200\mu\text{m}$, con este nivel de tamaño se podrían realizar pruebas de flotación y concentrar los minerales que solo

contienen al litio y elevar de 0.04% hasta valores de 2 a 6% de litio para luego calcinar el mineral concentrado.

5. Se recomienda hacerle un análisis de las leyes reportadas por el laboratorio químico a los geólogos y realizar un análisis de estas por el método de Pearson para ver cómo se encuentra relacionado el litio con los demás elementos y en qué forma se encuentra el mineral para poder entender el porqué no es lixiviable en su estado natural.

6. Este proceso ha encontrado actualmente problemas económicos debido a que la producción de carbonato de litio desde salmueras (particularmente del Salar de Atacama y Uyuni) es más rentable y menos demandante energéticamente y no genera desechos, ya que las salmueras agotadas (pero aún con cloruros y/o sulfatos) se devuelven al salar. Además la etapa de sulfatación del espodumeno con H_2SO_4 concentrado es altamente corrosiva.

BIBLIOGRAFIA

1. Actas del II Simposio Chileno del Litio, Comisión Chilena de Energía Nuclear, (24-25 Mayo, 1994), Santiago, Chile.
2. “An Abundance of Lithium”, R.K. Evans (Marzo 2008) y “An Abundance of Lithium, Part two”, R.K. Evans (Julio 2008).
3. Davidson C. F., “Recovery of Lithium From Clay by Selective Chlorination”, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations No: 8523, 1981.
4. HABASHI, F., Handbook of Extractive Metallurgy. Volumes I, II, III y IV. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
5. HABASHI, F., Principles of Extractive Metallurgy. Volume 1, General Principles. Pirometallurgy, Gordon and Breach, London 1980.

6. LONDON, D. (1982): Stabilité of spodumena in acidic and saline fluorine-rich environments. Carnegic. Inst. Wash. Yearbook, 81,331-334.
7. May J. T., Witsowsky D. S., Siedel D. C., "Extracting Lithium From Clays by Roast-Leach Treatment", U.S. Bureau of Mines Report of Investigations No: 8432, 1980.
8. NORTON, J.Y. (1983): Sequence of Mineral Assemblages in Differentiated Granitic Pegmatites. Econ. Geol., 78, 5, 854-874.
9. Ober J. A., "Lithium" United States Geological Survey Minerals Yearbook, 2001.
10. ROSSOUSKIY. L.N. (1980): Spodumene Deposit – The result of specific conditions of Granite and pegmatite formation. Doklady Akad. Nauk SSSR, 242, 63-66.
11. Saller M., O'Driscoll M., "Lithium takes charge, Supply & Demand Reviewed", Industrial Minerals, March 2000, pg. 37-47.
12. SEARS Francis W, ZEMANSKY Mark W, YOUNG Hugo D, FREEDMAN Roger A. (2004) Física Universitaria volúmenes I y II, 11° Ed. Editorial Pearson Educación.

13. SERWAY, Raymond A. y JEWETT, Jhon W. (2005) Física I y II Texto basado en cálculo, 6° Ed. Editorial Thomson.
14. STEWART, D.B. (1978): Petrogenesis of lithium-rich pegmatites, Amer. Miner. 63, 970-980.
15. “The Trouble with Lithium: Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand”, W. Tahil (Dic. 2006) y “The trouble with Lithium: Under the microscope”, W. Tahil (Marzo 2008), Meridian International Research.

ANEXOS

Anexo N°1: Impactos ambientales y la salud de la explotación de litio

Anexo N°2: Usos de litio e Inversión en litio

Anexo N°3: MSDS Litio

Anexo N°1: Impactos ambientales y la salud de la explotación de litio

Los principales impactos ambientales de la extracción de litio no difieren en gran medida de la extracción de otros minerales: consumo y contaminación de agua, impactos en el paisaje, introducción de caminos de exploración en ecosistemas sensibles, instalación de infraestructura, impacto en la flora y fauna de la actividad industrial donde antes no la había, generación de residuos sólidos y químicos, etc.

Fuente: Centro de Derechos Humanos y Ambiente (CEDHA)

Impacto Ambiental

Como toda actividad minera, la explotación de litio no deja fuera la preocupación por el impacto ambiental y social de exploración y de extracción. Quizá un debate importante surge de este mineral en particular por ser hoy uno de los elementos primordiales en la evolución de automóviles eléctricos y aparatos electrónicos con bajo consumo energético, y en este sentido, su explotación gana adeptos en la mitigación del cambio climático y en el esfuerzo por revertir el calentamiento global.

El impacto ambiental de la extracción de litio no es por esto de menor envergadura que otros metales, ni tampoco deja de ser un importante factor en la discusión sobre el uso del territorio, cuando existen por ejemplo, reclamos sobre los mismos por comunidades originarias. Es en este sentido por ejemplo, encontramos resistencia de comunidades indígenas en Argentina, que piden la suspensión de varios proyectos de explotación de litio, por encontrarse en sus legítimos territorios.

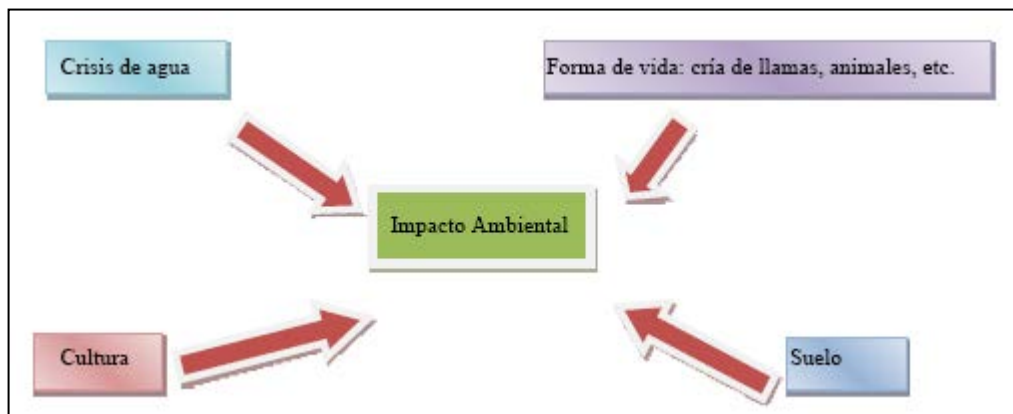
Los principales impactos ambientales de la extracción de litio no difieren en gran medida de la extracción de otros minerales: consumo y contaminación de agua,

impactos en el paisaje, introducción de caminos de exploración en ecosistemas sensibles, instalación de infraestructura, impacto en la flora y fauna de la actividad industrial donde antes no la había, generación de residuos sólidos y químicos, etc.

El litio reacciona con el vapor de agua, con el nitrógeno, el oxígeno y en el aire. Cuando entra en contacto con el ambiente y su superficie forma carbonato de litio, hidróxido de litio y nitrato de litio. Entre ellos el hidróxido de litio es particularmente peligroso debido a su potencialidad extremadamente corrosiva, debiéndose prestar especial atención a su impacto en organismos acuáticos.

En el proceso de producción se presenta un potencial peligro en cuanto a que las sustancias pueden contaminar las aguas subterráneas, reservas de agua potable para comunidades. Algunas alternativas que vemos para minimizar el riesgo de este tipo de contaminación es la producción con aguas ya contaminadas o no aptas para consumo humano.

El impacto ambiental es innegable, y en la explotación del litio podemos observar la mayor afectación en:



La contaminación del aire, del agua y de los suelos en la extracción del litio es generalmente una gran preocupación. Se necesitarían enormes cantidades de químicos tóxicos, carbonato de sodio, bases y ácidos para procesar el litio. El escape de dichos químicos por medio de la lixiviación, derramamiento o emisiones atmosféricas pone en peligro a comunidades y al ecosistema.

La garantía de los informes debiera de ser la piedra angular del cual se tomaran todas las decisiones, y a pesar de ello la información brindada no satisface la exigencia de la población.

Teniendo en cuenta que cada sitio es diferente, hay que estudiar cada caso en particular, y ver los planes de las empresas para el control del impacto. Dado que son explotaciones muy rentables, no debería haber problemas en derivar una parte sustancial de las ganancias a cubrir el impacto.

Agua y Litio

La minería del litio forma parte del modelo de extracción de recursos naturales aunque a diferencia de su prima hermana la minería metalífera a gran escala, no comparte el uso masivo de cianuro. Pero si las une el aspecto más cuestionado en los últimos años: uso monumental de agua.

Por la ubicación generalmente alejada de los sitios donde se encuentra el mineral, por las vastas áreas naturales mayormente despobladas y retiradas de las grandes urbes donde se van instalando los proyectos, es lógico que en algunos casos encontremos conflictos entre la explotación del mineral y la presencia de comunidades indígenas.

Estas comunidades realizan un indudable aporte en la construcción de una cultura pluralista y defensora de los derechos humanos.

Los ecosistemas situados en zonas con posibilidad de ser explotadas existen en un equilibrio natural, por lo que la intervención para la actividad minera deberá garantizar su no ruptura, o el menor impacto. Las comunidades han vivido en relación al equilibrio natural, constituyendo un eje esencial pues tuvieron una participación pacífica en lo ambiental, por lo que la afectación del medio ambiente destruiría a dichas poblaciones. Los medios legales deberán garantizar que dichas actividades no perturben esta relación.

Pero deberemos analizar si realmente estamos dotados del cuerpo legislativo suficiente, maduro y eficiente que lo haga de forma tal que el sector empresarial lo cumpla y no sienta un ataque a sus intereses económicos.

Impacto sobre la salud

El cuerpo humano contiene unos 7 mg de litio si bien se desconoce que el mismo tenga alguna función biológica. Sin embargo si tiene una influencia fuerte sobre el metabolismo y por consecuencia también sobre el estado de ánimo.

Con una dosis adicional de 10 mg por litro solo se experimenta una intoxicación ligera, con una de 15 mg por litro se evidencia estados de confusión y discapacidad de la lengua, mientras que una dosis de 20 mg puede ser letal.

Respecto a consecuencias posibles para los trabajadores del sector, se han efectuado estudios intensos sobre su toxicidad en el cuerpo humano, sus efectos y daños. En el caso de polvos compuestos de litio, comunes durante la extracción en minas a cielo

abierto, al contacto con la humedad de la piel humana causa quemaduras semejantes a las de la soda cáustica, y su aspiración provoca inicialmente una fuerte irritación en nariz y garganta, debido a su alcalinidad, y entre mas se exponga, provoca exudaciones en el interior de los bronquios y edema pulmonar.

Según el Centro Médico de la Universidad de Maryland, en Estados Unidos, donde se estudian sus efectos de forma terapéutica, se señalan como síntomas de intoxicación con este metal de fuertes problemas gástricos, como diarrea, vomito, nauseas y una debilidad constante, que en estados más agudos comienza a dañar la coordinación de manos y piernas, temblores musculares y oculares para finalmente caer en coma.

En caso de que la contaminación no sea tan fuerte, pero si constante, se puede mostrar una agudización de los reflejos, junto con ligeros temblores, mala pronunciación y problemas de memoria. El cuerpo trata de procesar el metal, lo que provoca fallas renales, perdida de sales corporales y una posible tendencia a la psicosis, por esa misma causa.

Anexo N°2: Usos de litio e Inversión en litio



El litio se usa en la fabricación de baterías recargables. El 'mineral del futuro' lo producen prácticamente dos empresas en el mundo. La manera para invertir en litio, es comprando acciones de las empresas que lo producen.

El litio, es un componente básico para la fabricación de baterías de celulares, computadores, carros eléctricos y todo tipo de aparatos electrónicos. Está destinado a tomar una posición más importante en la industria y por eso se está convirtiendo en un mineral cada vez más atractivo para los grandes inversionistas.

El precio del carbonato de litio (el componente del litio más consumido en el mundo) alcanzó los US\$7,000 por tonelada (2010). La demanda de las baterías ha venido en aumento gracias al crecimiento de la producción de los aparatos electrónicos que las usan y seguirá creciendo como una fuente eficiente de energía limpia.

Se estima que para el año 2020 se produzcan al año 8'000,000 de automóviles híbridos y eléctricos y que cerca del 60% de estos carros utilicen baterías a base de

litio. Esta es una de las razones por las cuales el litio ha sido catalogado como el mineral del futuro.

Por lo tanto, el litio se convierte en un metal cada vez más atractivo para las grandes empresas y los inversionistas. Por ejemplo, empresas como LG y Mitsubishi, están interesadas en construir fábricas de baterías recargables en Bolivia, que se convirtió en el país con la mayor cantidad de reservas del mundo.

¿Cómo invertir en este mineral?

Las opciones de inversión son pocas, no existen maneras de invertir directamente en litio, en el Perú no se conocen casos de reservas y hasta ahora no se extrae el mineral. En el mercado de valores, los futuros contratos sobre litio tampoco existen y no hay fondos creados para invertir exclusivamente en este mineral.

La única opción que hay para no perderse esta interesante opción de inversión, es comprando acciones de las empresas que lo producen. El 70% de la producción de litio está concentrada en dos empresas, Rockwood Holdings Inc., con sede en Princeton, Nueva Jersey y Sociedad Química y Minera de Chile, con sede en Santiago.

La primera, Rockwood Holdings Inc., se dedica a la fabricación y comercialización de productos químicos especializados y materiales avanzados para fines industriales y comerciales en todo el mundo. En la línea de químicos especializados se encuentra

la producción de componentes de litio, los ingresos anuales de esta compañía en el 2008 alcanzaron US\$2.91 billones.

La empresa Chemetall Group, que opera la producción de litio, le proporciona el 35% de los ingresos. Tiene plantas de producción en Estados Unidos, Chile, Alemania y Taiwan. Tiene más del 50% de la producción global de componentes de litio en el mundo y el 30% de carbonato de litio.

En el 2009 se producía 27,000 toneladas de carbonato de litio y la proyección para el 2020 es producir 50,000 toneladas.

Por su parte, Sociedad Química y Minera de Chile es una empresa minera que se dedica a la explotación, procesamiento y comercialización del salitre, yodo y litio en Chile, hasta ahora el mayor productor de litio del mundo.

Los ingresos por litio y derivados totalizaron US\$41.9 millones durante los tres primeros meses de 2013, una disminución de 11.9% respecto a los US\$47.5 millones registrados durante los tres primeros meses de 2012. Tienen el 30% del mercado mundial de litio y exportan a los cinco continentes del mundo.

Anexo N°3: MSDS Litio



Health	3
Fire	4
Reactivity	2
Personal Protection	J

Material Safety Data Sheet Lithium MSDS

Section 1: Chemical Product and Company Identification		
<p>Product Name: Lithium</p> <p>Catalog Codes: SLL1456</p> <p>CAS#: 7439-93-2</p> <p>RTECS: OJ5540000</p> <p>TSCA: TSCA 8(b) inventory: Lithium</p> <p>Cl#: Not available.</p> <p>Synonym:</p> <p>Chemical Name: Not available.</p> <p>Chemical Formula: Li</p>	<p>Contact Information:</p> <p>Sciencelab.com, Inc. 14025 Smith Rd. Houston, Texas 77396</p> <p>US Sales: 1-800-901-7247 International Sales: 1-281-441-4400</p> <p>Order Online: ScienceLab.com</p> <p>CHEMTREC (24HR Emergency Telephone), call: 1-800-424-9300</p> <p>International CHEMTREC, call: 1-703-527-3887</p> <p>For non-emergency assistance, call: 1-281-441-4400</p>	
Section 2: Composition and Information on Ingredients		
Composition:		
Name	CAS #	% by Weight
Lithium	7439-93-2	100
<p>Toxicological Data on Ingredients: Lithium LD50: Not available. LC50: Not available.</p>		
Section 3: Hazards Identification		
<p>Potential Acute Health Effects: Extremely hazardous in case of skin contact (corrosive, irritant, sensitizer), of eye contact (irritant), of ingestion, of inhalation. The amount of tissue damage depends on length of contact. Eye contact can result in corneal damage or blindness. Skin contact can produce inflammation and blistering. Inhalation of dust will produce irritation to gastro-intestinal or respiratory tract, characterized by burning, sneezing and coughing. Severe over-exposure can produce lung damage, choking, unconsciousness or death. Inflammation of the eye is characterized by redness, watering, and itching. Skin inflammation is characterized by itching, scaling, reddening, or, occasionally, blistering.</p> <p>Potential Chronic Health Effects: Extremely hazardous in case of skin contact (corrosive, irritant, sensitizer), of eye contact (irritant), of ingestion, of inhalation. CARCINOGENIC EFFECTS: Not available. MUTAGENIC EFFECTS: Not available. TERATOGENIC EFFECTS: Not available. DEVELOPMENTAL TOXICITY: Not available. The substance is toxic to lungs, the nervous system, mucous membranes. Repeated or prolonged exposure to the substance can produce target organs damage. Repeated exposure of the eyes to a low level of dust can produce eye irritation. Repeated skin exposure can produce local skin destruction, or dermatitis. Repeated inhalation of dust can produce varying degree of respiratory irritation or lung damage. Repeated or prolonged inhalation of dust may lead to chronic respiratory irritation.</p>		

Section 4: First Aid Measures

Eye Contact: Check for and remove any contact lenses. Do not use an eye ointment. Seek medical attention.

Skin Contact:

If the chemical got onto the clothed portion of the body, remove the contaminated clothes as quickly as possible, protecting your own hands and body. Place the victim under a deluge shower. If the chemical got on the victim's exposed skin, such as the hands : Gently and thoroughly wash the contaminated skin with running water and non-abrasive soap. Be particularly careful to clean folds, crevices, creases and groin. If irritation persists, seek medical attention. Wash contaminated clothing before reusing.

Serious Skin Contact:

Wash with a disinfectant soap and cover the contaminated skin with an anti-bacterial cream. Seek medical attention.

Inhalation: Allow the victim to rest in a well ventilated area. Seek immediate medical attention.

Serious Inhalation:

Evacuate the victim to a safe area as soon as possible. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. If breathing is difficult, administer oxygen. If the victim is not breathing, perform mouth-to-mouth resuscitation. WARNING: It may be hazardous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation when the inhaled material is toxic, infectious or corrosive. Seek immediate medical attention.

Ingestion:

Do not induce vomiting. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. If the victim is not breathing, perform mouth-to-mouth resuscitation. Seek immediate medical attention.

Serious Ingestion: Not available.

Section 5: Fire and Explosion Data

Flammability of the Product: Flammable.

Auto-Ignition Temperature: 179°C (354.2°F)

Flash Points: Not available.

Flammable Limits: Not available.

Products of Combustion: Some metallic oxides.

Fire Hazards in Presence of Various Substances: Not available.

Explosion Hazards in Presence of Various Substances:

Risks of explosion of the product in presence of mechanical impact: Not available. Risks of explosion of the product in presence of static discharge: Not available.

Fire Fighting Media and Instructions:

Flammable solid. SMALL FIRE: Use DRY chemical powder. LARGE FIRE: Use water spray or fog. Cool containing vessels with water jet in order to prevent pressure build-up, autoignition or explosion.

Special Remarks on Fire Hazards: Not available.

Special Remarks on Explosion Hazards: Not available.

Section 6: Accidental Release Measures

Small Spill: Use appropriate tools to put the spilled solid in a convenient waste disposal container.

Large Spill:

Corrosive solid. Flammable solid that, in contact with water, emits flammable gases. Stop leak if without risk. Do not get water inside container. Do not touch spilled material. Cover with dry earth, sand or other non-combustible material. Use water spray to reduce vapors. Prevent entry into sewers, basements or confined areas; dike if needed. Eliminate all ignition sources. Call for assistance on disposal.

Section 7: Handling and Storage

Precautions:

Keep container dry. Keep away from heat. Keep away from sources of ignition. Ground all equipment containing material. Do not breathe dust. Never add water to this product. In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment. If you feel unwell, seek medical attention and show the label when possible. Avoid contact with skin and eyes. Keep away from incompatibles such as oxidizing agents, acids, moisture.

Storage:

Flammable materials should be stored in a separate safety storage cabinet or room. Keep away from heat. Keep away from sources of ignition. Keep container tightly closed. Keep in a cool, well-ventilated place. Ground all equipment containing material. Keep container dry. Keep in a cool place.

Section 8: Exposure Controls/Personal Protection

Engineering Controls:

Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls to keep airborne levels below recommended exposure limits. If user operations generate dust, fume or mist, use ventilation to keep exposure to airborne contaminants below the exposure limit.

Personal Protection:

Splash goggles. Synthetic apron. Vapor and dust respirator. Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent. Gloves.

Personal Protection in Case of a Large Spill:

Splash goggles. Full suit. Vapor and dust respirator. Boots. Gloves. A self contained breathing apparatus should be used to avoid inhalation of the product. Suggested protective clothing might not be sufficient; consult a specialist BEFORE handling this product.

Exposure Limits: Not available.

Section 9: Physical and Chemical Properties

Physical state and appearance: Solid. (Metal solid.)

Odor: Not available.

Taste: Not available.

Molecular Weight: 6.94 g/mole

Color: Silver-white

pH (1% soln/water): Not available.

Boiling Point: 1336.5°C (2437.7°F)

Melting Point: 180.5°C (356.9°F)

Critical Temperature: Not available.

Specific Gravity: 0.534 (Water = 1)

Vapor Pressure: Not applicable.

Vapor Density: Not available.

Volatility: Not available.

Odor Threshold: Not available.

Water/Oil Dist. Coeff.: Not available.

Ionicity (in Water): Not available.

Section 10: Stability and Reactivity Data

Stability: The product is stable.

Instability Temperature: Not available.

Conditions of Instability: Not available.

Incompatibility with various substances:

Extremely reactive or incompatible with oxidizing agents, acids, moisture. The product reacts violently with water to emit flammable but non toxic gases.

Corrosivity: Non-corrosive in presence of glass.

Special Remarks on Reactivity: Evolves hydrogen on contact with water.

Special Remarks on Corrosivity: Not available.

Polymerization: No.

Section 11: Toxicological Information

Routes of Entry: Eye contact. Inhalation. Ingestion.

Toxicity to Animals:

LD50: Not available. LC50: Not available.

Chronic Effects on Humans: The substance is toxic to lungs, the nervous system, mucous membranes.

Other Toxic Effects on Humans: Extremely hazardous in case of skin contact (corrosive, irritant, sensitizer), of ingestion, of inhalation.

Special Remarks on Toxicity to Animals: Not available.

Special Remarks on Chronic Effects on Humans: Not available.

Special Remarks on other Toxic Effects on Humans: Not available.

Section 12: Ecological Information

Ecotoxicity: Not available.

BOD5 and COD: Not available.

Products of Biodegradation:

Possibly hazardous short term degradation products are not likely. However, long term degradation products may arise.

Toxicity of the Products of Biodegradation: The products of degradation are more toxic.

Special Remarks on the Products of Biodegradation: Not available.

Section 13: Disposal Considerations

Waste Disposal:

Section 14: Transport Information

DOT Classification: CLASS 4.3: Material that emits flammable gases on contact with water.

Identification: : Lithium : UN1415 PG: I

Special Provisions for Transport: Not available.

Section 15: Other Regulatory Information

Federal and State Regulations:

Pennsylvania RTK: Lithium Massachusetts RTK: Lithium TSCA 8(b) inventory: Lithium

Other Regulations: OSHA: Hazardous by definition of Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).

Other Classifications:

WHMIS (Canada):

CLASS B-6: Reactive and very flammable material. CLASS E: Corrosive solid.

DSCL (EEC):

R14- Reacts violently with water. R35- Causes severe burns. R43- May cause sensitization by skin contact.

HMIS (U.S.A.):

Health Hazard: 3

Fire Hazard: 4

Reactivity: 2

Personal Protection: j

National Fire Protection Association (U.S.A.):

Health: 3

Flammability: 4

Reactivity: 2

Specific hazard:

Protective Equipment:

Gloves. Synthetic apron. Vapor and dust respirator. Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Splash goggles.

Section 16: Other Information

References: Not available.

Other Special Considerations: Not available.

Created: 10/11/2005 12:14 PM

Last Updated: 05/21/2013 12:00 PM

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no event shall ScienceLab.com be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if ScienceLab.com has been advised of the possibility of such damages.