



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

“NUEVA RUTA DE PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONATO DE LITIO
GRADO TÉCNICO MEDIANTE LA REACCIÓN REVERSIBLE DE CARBONATO-
BICARBONATO”.

Tesis para optar al grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

GUILLERMO WALDRON ARENTSEN
CONCEPCIÓN-CHILE
Abril, 2020

Profesor Guía: Dr. Igor Wilkomirsky
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción



AGRADECIMIENTOS

En primer agradecer a Dios por la oportunidad que me dio de cursar este Magister, la bendición de poder estar en Concepción y volver a ser estudiante. Mi familia; la paciencia de Monserrat, ver crecer a mi tropa en esta zona tan linda a Alexander y Máximo, llevarlos al colegio, ir al fútbol, al handball, tener patio, piscina, etc...y la gran oportunidad de realizar esta tremenda experiencia que ha llegado a su término.

El apoyo de mis hermanos; Javi y Eduardo que siempre han estado conmigo y tirando el cable a tierra. Mis papis, bueno ellos saben lo importante que esto es para mí y se los comparto de manera muy especial, al Roble y a mi Madre. No te preocupes Mami no volveré a estudiar de nuevo!!.

Los amigos, siempre estuvieron Chico, Gastón, Yoyo y Negro siempre presentes... Mario también, muchas gracias.... Los nuevos compañeros, Alejandro y Cesar.

De manera muy especial la suerte de tener un gran colega, Fernando Parada y no solo en lo académico sino su calidez como persona. Disfruté mucho las discusiones y todo el apoyo.

Por último a Eduardo Balladares y Don Igor por la oportunidad y por todo el conocimiento que pude adquirir y lo que significó para Mí.



DECLARACIÓN

Mediante la investigación desarrollada a lo largo de esta tesis para optar al grado de magister se realizó la siguiente publicación en Hydrometallurgy.

“A new process to produce technical grade lithium carbonate by the carbonate-bicarbonate reversible reaction”. Guillermo Waldron, Igor Wilkomirsky, April 2020.





ÍNDICE

RESUMEN EJECUTIVO.....	VII
NOMENCLATURA	IX
1.0 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Litio	4
1.1.1 Principales fuentes de litio.....	4
1.1.2 Reservas de litio, Global 2016.....	6
1.2 Proceso Propuesto para obtención de Carbonato de litio	7
1.2.1 Etapa 1: Carbonatación total de salmuera con ceniza de soda ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$), para la formación de un precipitado de carbonatos... ..	7
1.2.2 Etapa 2: Bicarbonatación del precipitado de carbonatos con dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$), para la formación de bicarbonato de litio.....	8
1.2.3 Etapa 3: Descomposición térmica del bicarbonato de litio para formación de carbonato de litio.	11
1.3 Hipótesis	13
1.4 Objetivos	13
2.0 ANTECEDENTES.....	14
2.1 Descripción del proceso convencional	14
2.1.1 Cristalización secuencial por evaporación solar.....	14
2.1.2 Producción de carbonato de litio	17
2.2 Estado del Arte.....	20
2.3 Termodinámica de reacciones químicas	25
2.4 Solubilidad de Carbonatos en función de Temperatura y $\text{PCO}_{2(g)}$	26
3.0 METODOLOGÍA.....	29
3.1 Diseño experimental	29
3.2 Equipos y materiales.....	30



3.3	Procedimiento experimental.....	33
3.4	Observables.....	36
3.5	Plan de pruebas.....	36
3.5.1	Pruebas preliminares.....	37
3.5.2	Programa de pruebas.....	38
4.0	RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
4.1	Datos obtenidos.....	41
4.2	Presentación y discusión perfiles cinéticos.....	41
4.3	Presentación y Discusión de Balances Metalúrgicos.....	49
5.0	CONCLUSIONES	53
	RECOMENDACIONES.....	56
	BIBLIOGRAFÍA.....	57
	ANEXOS (INDICE).....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1–1	Distribución de fuentes de litio el mundo en 2016 (USGS).....	5
Figura 1–2:	Reservas de litio en el mundo 2016 (USGS).	6
Figura 1–3:	Energía libre para reacción de descomposición térmica de bicarbonato a carbonato de litio. (Outotec, 2014).....	10
Figura 1–4:	Diagrama de bloques para el proceso propuesto	12
Figura 2–1:	Vista aérea de las pozas de evaporación solar de SCL en el Salar de Atacama. (Wilkomirsky, 2012)	15
Figura 2–2:	Poza de evaporación solar de carnalita de SQM en el Salar de Atacama, (Wilkomirsky, 2012).	16
Figura 2–3:	Obtención de carbonato de litio desde salmueras naturales altas en cloruros (Wilkomirsky, 2012).....	20
Figura 3–1:	Esquema de etapas en el laboratorio.	32



Figura 4–1: Perfil cinético de formación de bicarbonato de litio	42
Figura 4–2: Perfil cinético de formación de bicarbonato de magnesio	43
Figura 4–3: Perfil cinético de formación de bicarbonato de calcio	44
Figura 4–4: Perfil cinético de descomposición de bicarbonato de litio	45
Figura 4–5: Perfil cinético de descomposición de bicarbonato de magnesio ...	47
Figura 4–6: Perfil cinético de descomposición de bicarbonato de calcio	48
Figura 4–7: Balance Metalúrgico para el diagrama de flujos del Proceso	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1–1: Salmuera típica concentrada alta en cloruros exenta de boro. (Wilkomirsky, 1999)	2
Tabla 2–1: Reacciones y constantes de equilibrio en función de la (T)	26
Tabla 2–2: Solubilidad de $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$ en [g/l] función de T° y $P_{\text{CO}_2(g)}$	27
Tabla 2–3: Solubilidad de $\text{MgCO}_{3(s)}$ en [g/l] función de T° y $P_{\text{CO}_2(g)}$	27
Tabla 2–4: Solubilidad de $\text{CaCO}_{3(s)}$ en [g/l] función de T° y $P_{\text{CO}_2(g)}$	28
Tabla 3–1: Composición de muestra sintética inicial de carbonatos	33
Tabla 3–2: Condiciones y rangos preliminares de etapas en laboratorio	37
Tabla 3–3: Condiciones finales del proceso	39
Tabla 3–4: Condición de prueba para cinética de formación de bicarbonatos, Ej. Prueba [P9-Ti]	40
Tabla 3–5: Condición para cinética de descomposición térmica, formación de carbonatos, Ej. Prueba [P9-Ri]	40



RESUMEN EJECUTIVO

La industria del litio ha ido creciendo sostenidamente desde su origen hasta la actualidad. A inicios de los 80s la demanda de este metal, necesario para la generación de baterías secundarias, presenta un atractivo y competitivo negocio para el mercado.

Las dos fuentes principales para la obtención de litio en el mundo son las provenientes de minerales y las de salmueras. Las salmueras que se encuentran en Chile, son altas en cloruros y contienen metales como Li, Mg, Ca, Na, K, y B.

El proceso convencional para la obtención de carbonato de litio a partir de salmueras altas en cloruros como las provenientes del Salar de Atacama, considera una primera etapa de evaporación solar que genera una precipitación secuencial de sales que van siendo removidas gradualmente del sistema, separando y concentrando un subproducto de cloruro de litio que alcanza concentraciones de hasta un 35 a 40 %. Posteriormente se remueve el B de la salmuera antes de entrar a la planta de carbonato de litio.

El trabajo desarrollado propuso una nueva ruta al proceso de obtención de carbonato de litio grado técnico. Este proceso al igual que el convencional incluye las etapas previas de concentración y eliminación de boro.

Esta nueva ruta de procesos consta de 3 etapas. (1) La Carbonatación total de la salmuera clorurada para obtener un precipitado de carbonatos de Li, Mg y



Ca. (2) Disolución selectiva del carbonato de litio a su fase bicarbonato mediante la inyección de $\text{CO}_{2(g)}$, cuyo propósito es separar el litio de las impurezas sólidas que no reaccionan, para lograr separarlas mediante procesos físicos y descartarlas del circuito rápidamente. (3) Descomposición del bicarbonato de litio para formación de carbonato de litio, mediante la reacción de reversibilidad generada por un aumento de la temperatura de operación. .

Los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio muestran que es posible descartar en el residuo sólido el 94.7 % de Mg y el 99.7 % de Ca respecto a su contenido inicial, puesto que estos metales en su fase carbonato presentan un comportamiento refractario.

En la última etapa del proceso se genera una solución de retorno, la que va concentrándose en metales específicamente Na y K, estos deberán ser estudiados en futuras proyectos. Adicionalmente, la solución contiene una gran concentración de Li, se logró obtener la solubilidad teórica del sistema a la temperatura del proceso, 70 °C con una concentración remanente en solución de 2.00 [g/L], por lo que debe ser tratado.

En relación a la calidad química obtenido por esta ruta, el grado de pureza obtenida para el producto final alcanza un 98.9 % de $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$, y su contenido de impurezas es de 51.8 ppm de Mg, 0.39 ppm de Ca, 1.9 ppm de Na y 1.4 ppm K.



NOMENCLATURA

T	: Temperatura [°C]
P	: Presión [atm]
rpm	: revoluciones por minuto
min	: minuto
h	: horas
g	: gramos
mg	: miligramos
L	: litros
m	: metros
mm	: milímetros
Mton	: Megatonelada
kW/m ²	: radiación
mg/L	: miligramos/litro o ppm
g/L	: gramos/litro
mol/L	: [M] : moles/litro
Flujo	: L/min
Kps	: constante de solubilidad, adimensional
Keq	: constante de equilibrio termodinámico
S/L	: sólido/líquido
(AC)	: análisis químico





1.0 INTRODUCCIÓN

Para la obtención de litio en el mundo existen 2 fuentes principales; las provenientes de yacimientos minerales y las provenientes de Salares. En el caso de Chile la producción de litio es generada a partir de las salmueras del Salar de Atacama.

La producción desde salares con alto contenido de cloruros está dividida en 2 grandes etapas: la primera etapa en piscinas de evaporación solar, la cual concentra la sales mediante una cristalización secuencial por evaporación. La concentración inicial de litio en la salmuera proveniente del Salar de Atacama es aproximadamente 0.2%. De este modo se van concentrando secuencialmente las distintas sales que conforman la salmuera, tales como: NaCl, NaCl*KCl, KCl, KCl*MgCl₂*6H₂O, MgCl₂*6H₂O, LiCl*MgCl₂*6H₂O y como subproducto la concentración de la salmuera de litio.

Posteriormente se realiza una etapa de extracción por solventes para la remoción de boro, así se obtiene una salmuera concentrada exenta en boro cuya composición se muestra en Tabla 1-1.

La salmuera concentrada en litio contiene ahora valores de 5.5 a 6.0% de litio, equivalente a 35 a 40% de LiCl. Esta salmuera es finalmente enviada a la planta de producción de carbonato de litio.



Tabla 1–1: Salmuera típica concentrada alta en cloruros exenta de boro.
(Wilkomirsky, 1999)

Elem.	% peso
Li	5.90
Mg	1.75
Ca	0.20
Na	0.07
K	0.02
Cl	35.80
H ₂ O	54.10

La segunda etapa se realiza en la planta de obtención de carbonato de litio ($\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$), la que considera un proceso físico-químico en el cual mediante el uso de reactivos químicos tales como ceniza de soda ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$) y lechada de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$) logran una reducción del contenido de impurezas presentes en la salmuera concentrada. Estas impurezas son metálicas tales como Mg, Ca, Na y K. Esta etapa además de la adición de reactivos considera, separaciones sólido-líquido como espesamiento, filtrado y secado para la obtención de carbonato de litio ($\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$) grado técnico.

Al igual que para la segunda etapa del proceso convencional, este trabajo considera como punto de partida la salmuera concentrada alta en cloruros y exenta de boro, de acuerdo a la Tabla 1-1. A partir de ahí, se propone una nueva ruta alternativa para la producción de carbonato de litio grado técnico.

Esta ruta alternativa considera tres etapas secuenciales que forman el “Proceso propuesto”.



1. Carbonatación total de la salmuera concentrada en cloruros exenta de boro con ceniza de soda ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$), para la formación de un precipitado de carbonatos.
2. Carbonatación del precipitado de carbonatos con dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$), para la formación de bicarbonato de litio.
3. Descomposición del bicarbonato de litio para formación de carbonato de litio, mediante la reacción de reversibilidad generada por un aumento de la temperatura de operación.

El propósito de este trabajo es generar una ruta alternativa de procesos para la obtención de carbonato de litio grado técnico. Para ello, se propuso evaluar el comportamiento de las reacciones involucradas en las etapas 2 y 3 de este proceso, a objeto de comparar si es posible obtener resultados metalúrgicos equivalentes al proceso convencional, mediante esta vía.

Para ello se elaboró una metodología experimental que consideró de manera general, un estudio cinético de los cationes involucrados en estas etapas, además de fijar las condiciones de proceso tales como temperatura, presión, agitación, tiempo (T , P_{CO_2} , rpm, t), diseño mediante el cual se midió la respuesta en función del grado de remoción de impurezas y la calidad química del producto final.



1.1 Litio

1.1.1 Principales fuentes de litio

En el mundo existen diferentes fuentes de litio. En primer lugar están las que provienen de fuentes minerales como la pegmatita, cuyo mineral principal es el espodumeno. Este es del grupo de los silicatos y contiene 3.73% Li y 8.1% de Li_2O .

Otra fuente de este tipo es la petalita $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, que contiene 2.27% Li y la lepidolita $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$, de composición variable estos dos últimos utilizados en la industria de los cerámicos y del vidrio, pero que no constituyen una fuente de generación de litio metálico.

Por otra parte están las provenientes de salares, donde pueden presentarse ya sea como salmueras de cloruro o de sulfatos que son de composición variable y muy abundantes. Su ocurrencia es principalmente en sales y su composición varía entre 0.05 a 0.2% Li, ubicadas principalmente en Chile, Argentina y Bolivia.

Las salmueras de litio son la fuente mineral con la vía de procesos más económica de extracción y producción de carbonato de litio. Puesto que su concentración es producida por medio de evaporación solar a diferencia del caso de los minerales como el espodumeno el cual incluye etapas de concentración de minerales y una etapa de lixiviación.

La ocurrencia de estos minerales en la corteza terrestre se presenta en Figura 1-1, donde la mayor cantidad de litio proviene de salmueras naturales, con un 58% y de minerales pegmatíticos con un 26%.

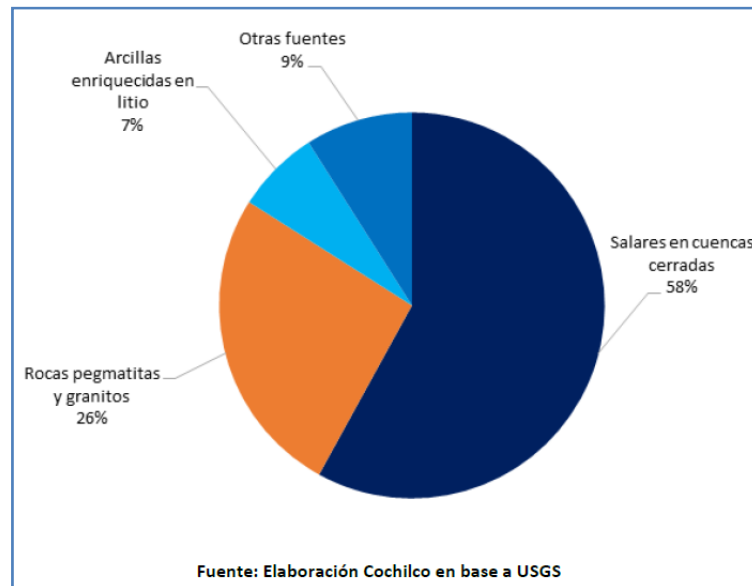


Figura 1–1 Distribución de fuentes de litio el mundo en 2016 (USGS).
(Informe Cochilco, 2017)



Las salmueras son aguas fuertemente impregnadas en sales. Estas contienen metales y se presentan del tipo sódica, potásica, de bromo, boro, litio, yodo, magnesio y carbonato de sodio.

Los depósitos más importantes de salmueras que contienen litio se encuentran en lagos salinos continentales y en salares. La concentración de litio en salmueras varía generalmente entre 200 y 2.000 ppm (0.02 a 0.2%).

Las salmueras naturales más importantes del mundo se encuentran en Sudamérica, son las de mejor concentración y las de mayor volumen. Estas son: El (Salar de Uyuni) al occidente de Bolivia, (Salar de Atacama) al norte de Chile y (Salar del Hombre Muerto) al norte de Argentina. También existen lagos salinos en otros lugares aunque no con las mismas características, como por



ejemplo en Estados Unidos, en el noreste de China (provincia de Qinghai), en el Tíbet (lago Zabayu) y en Rusia.

1.1.2 Reservas de litio, Global 2016

En un boletín publicado el 2016 por la USGS (United States Geological Services) cuantificó las reservas de litio. Estas se presentan a continuación.

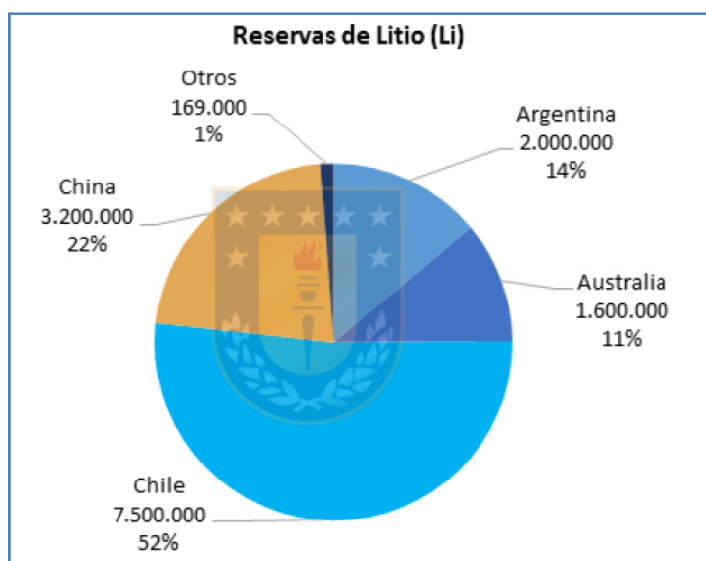


Figura 1–2: Reservas de litio en el mundo 2016 (USGS).
(Informe Cochilco, 2017)

La Figura 1-2 muestra la distribución porcentual de reservas de litio de un total de 14.3 Mton para el 2016. Esta sitúa a Chile como la principal fuente de obtención de este recurso con 52% de las reservas mundiales. Para Chile este recurso proviene de salares, con las ventajas descritas anteriormente en



términos de simplicidad y costos de proceso, transformándolo en un líder estratégico de este recurso.

1.2 Proceso Propuesto para obtención de Carbonato de litio

Este proceso, al igual que el proceso convencional, considera las etapas previas de remoción de sales NaCl , $\text{NaCl}\cdot\text{KCl}$, KCl , $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la etapa de extracción por solventes para la eliminación del boro al igual que en el proceso convencional.

Con esto se obtiene una salmuera concentrada en litio que contiene aproximadamente 6.0% de litio, tal como se aprecia en la Tabla 1-1. Esta representa el punto de partida de este trabajo y su composición es similar a las salmueras altas en cloruro obtenidas desde el salar de Atacama, Chile.

A continuación se presentan las etapas de este proceso:

1.2.1 Etapa 1: Carbonatación total de salmuera con ceniza de soda ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$), para la formación de un precipitado de carbonatos.

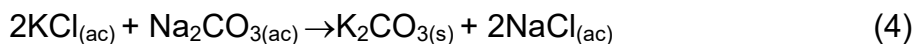
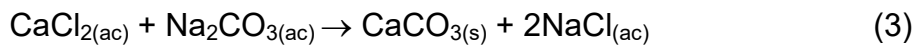
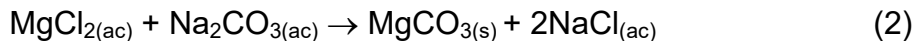
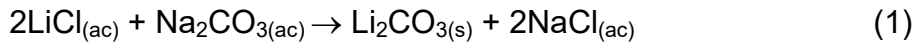
El proceso comienza con la adición de carbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(ac)}$) al reactor 1, ver Figura 1-5 el que se encuentra agitado y una temperatura de operación $T_1=90$ °C. El propósito de esta etapa es transformar los cloruros de (Li, Mg, Ca, Na, K) en un precipitado sólido de carbonato de litio ($\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$) y de carbonatos de los constituyentes (Mg, Ca, Na, K) de acuerdo a su equilibrio termodinámico estable a esta temperatura.

Puesto que el carbonato de litio presenta una solubilidad inversa con la temperatura y con el fin de evitar pérdidas en el líquido el proceso se realiza a



90 °C. A esta temperatura el carbonato de litio presenta su menor solubilidad en agua, (7.2 g/l).

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



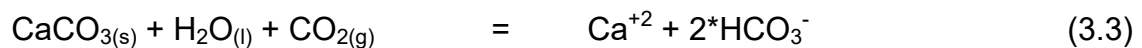
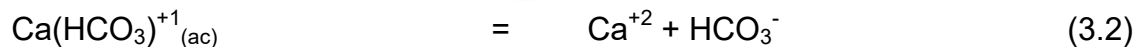
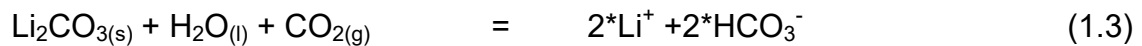
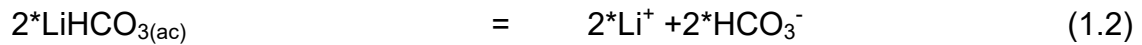
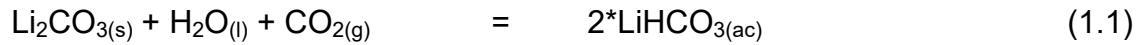
Posterior a la carbonatación, la pulpa es enviada a la etapa de separación S/L1 que considera filtrado a una temperatura de operación de $T_1=90$ °C. Producto de las reacciones con carbonato de sodio, se genera un precipitado que contiene carbonatos de (Li, Mg, Ca) y arrastre de especies solubles como (Na y K).

El sólido filtrado es un precipitado que contiene $\text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})}$, $\text{MgCO}_{3(\text{s})}$ y $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$, principalmente, que avanza a la etapa 2 del proceso.

1.2.2 Etapa 2: Bicarbonatación del precipitado de carbonatos con dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(\text{g})}$), para la formación de bicarbonato de litio.

El precipitado de la etapa anterior, es enviado al reactor 2 de bicarbonatación con $\text{CO}_{2(\text{g})}$, el cual está cerrado, agitado y a presión positiva y se encuentra a una temperatura $T_2=10$ °C.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Puesto que (1.1) ocurre a una temperatura $T_2=10$ °C la cual posee una $\text{Keq}_{1.1}=1.47\text{E}+01$, el producto generado es bicarbonato de litio ($\text{LiHCO}_{3(ac)}$) el que es acuoso y sus impurezas se espera permanezcan a estado sólido. Notar que el bicarbonato de litio se reversa a carbonato por sobre $T_r=58$ °C, como se observa en Figura 1-3.

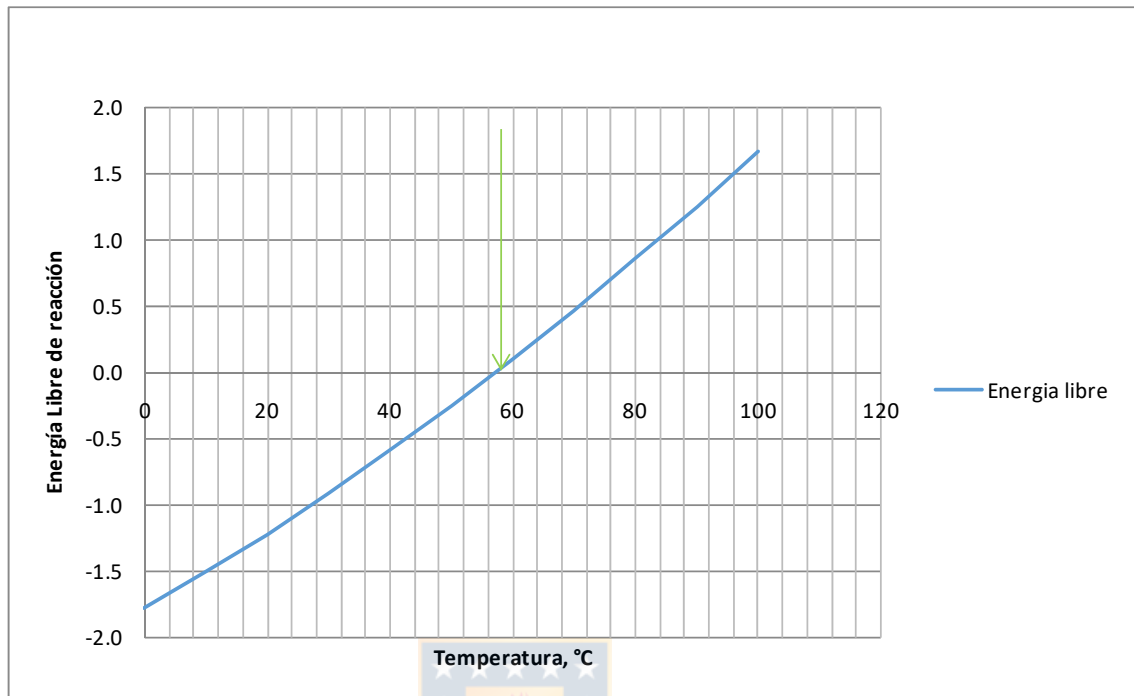


Figura 1–3: Energía libre para reacción de descomposición térmica de bicarbonato a carbonato de litio. (Outotec, 2014)

Por lo tanto, el proceso requiere agregar la cantidad de agua $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ y de $\text{CO}_2_{(g)}$ necesaria para solubilizar el carbonato sólido a bicarbonato de litio acuoso, de acuerdo a (1.1)

Posterior a la disolución con $\text{CO}_2_{(g)}$ en el reactor 2, la solución es enviada a la etapa de separación S/L 2.

El sólido es filtrado y descartado del proceso. Se espera que la mayor parte de $\text{MgCO}_3_{(s)}$ y $\text{CaCO}_3_{(s)}$ sean eliminados en esta etapa. Ambos presentan constantes globales de reacción bastante pequeñas, del orden 10E^{-06} , por lo que no se favorece termodinámicamente su disolución.



La solución obtenida es principalmente bicarbonato de litio disuelto $\text{LiHCO}_3(\text{ac})$ libre de sólidos, el cual es enviado al reactor 3.

1.2.3 Etapa 3: Descomposición térmica del bicarbonato de litio para formación de carbonato de litio.

Para ello se realiza el reverso de la reacción (1.3), en el reactor 3. Este proceso opera a una temperatura $T_3=70$ °C con el propósito de maximizar la descomposición del bicarbonato a carbonato de litio, teniendo la precaución que a mayor temperatura de cristalización puede generar mayor precipitación de Mg y Ca contaminando el sistema, de acuerdo a la Tabla 2-1 en sección 2.3. Este reactor está cerrado, agitado y trabaja con presión negativa, es decir a presiones menores que la atmosférica. Producto de la temperatura esta reacción libera $\text{CO}_2(\text{g})$, el cual puede ser recuperado pasando previamente por un condensador el cual elimina el agua contenida en el gas.

La separación S/L 3, opera a una temperatura $T_3=70$ °C. Con esto se busca disminuir el carbonato de litio disuelto, el cual es parcialmente soluble a la forma de $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{ac})$ y además presenta una solubilidad inversa con la temperatura.

Se considera una etapa de lavado de queque, para evitar arrastre de impurezas solubles como el Na y K en el producto final.

El sólido final obtenido es enviado al horno de secado que opera a una temperatura $T_4=100$ °C. El producto final es carbonato de litio $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$, grado técnico.

El diagrama de bloques para el proceso propuesto, se presenta a continuación, en Figura 1-4.

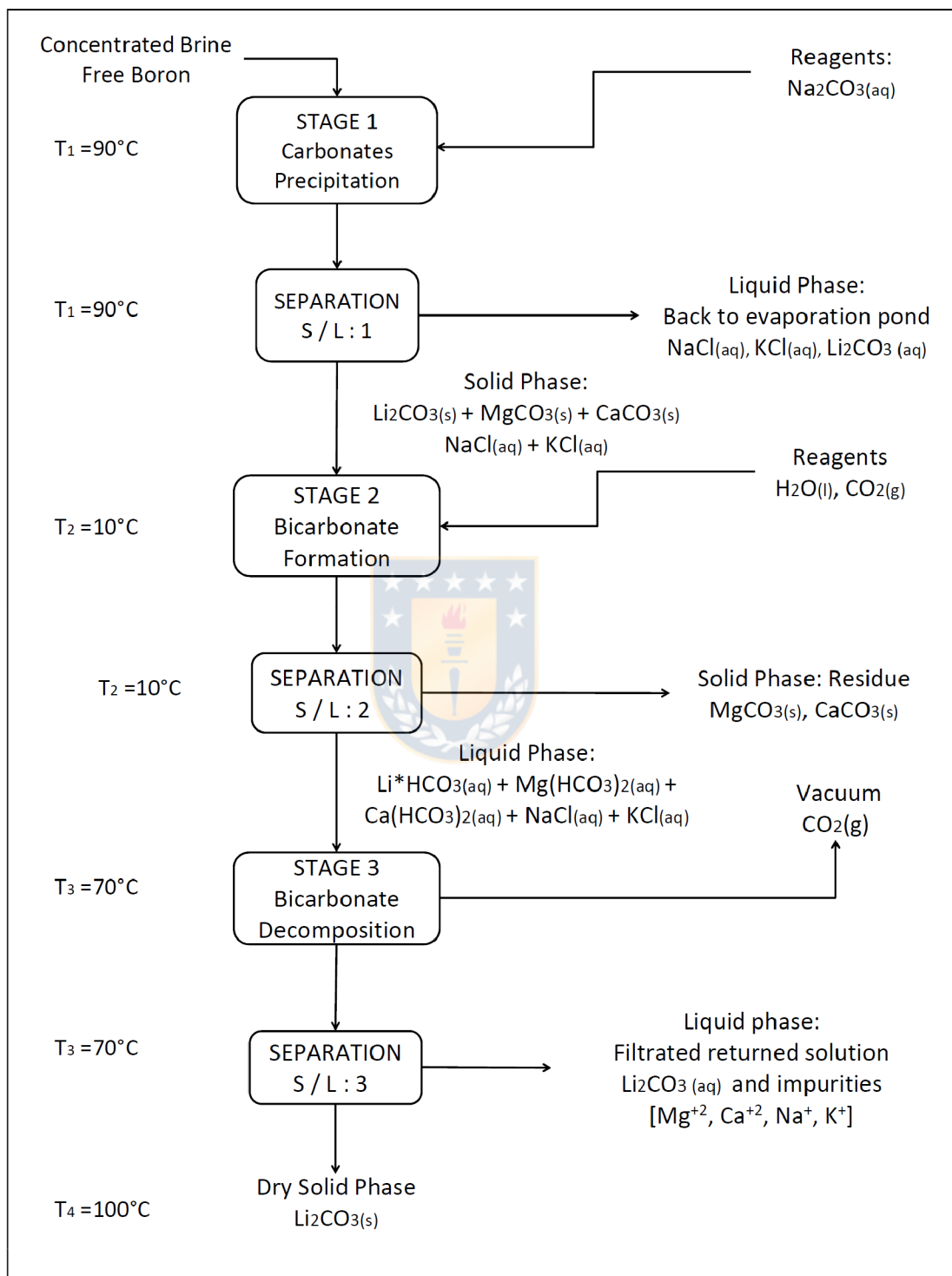


Figura 1–4: Diagrama de bloques para el proceso propuesto



1.3 Hipótesis

El proceso de obtención de carbonato de litio propuesto obtiene resultados metalúrgicos equivalentes al proceso convencional.

1.4 Objetivos

Estudiar el comportamiento de las reacciones involucradas en las etapas 2 y 3 del proceso propuesto en Capítulo 1.2.

Para ello se establecieron condiciones de prueba, cuyo fin fue evaluar el grado de pureza del carbonato de litio en el producto final y el grado de remoción de impurezas metálicas en la etapa de descarte sólido.





2.0 ANTECEDENTES

2.1 Descripción del proceso convencional

2.1.1 Cristalización secuencial por evaporación solar

Las salmueras, si bien son líquidas, contienen muy poca agua libre, (Wilkomirsky, 2012) ya que están saturadas y solo tienen agua de hidratación de las distintas especies que forman hidratos. El agua libre es solo una fracción muy pequeña del total de la salmuera, sin embargo, las salmueras son fluidas, transparentes y de relativamente baja viscosidad.

Las salmueras del Salar de Atacama se bombean desde 30 a 50 m. de profundidad de salar y luego se dejan evaporar en piscinas (pozas) de 1.5 m. de profundidad y grandes dimensiones (600 x 800 m. o mayores) hechas con pretilos de sal (cloruro de sodio) y/o bishoffita, donde comienza una cristalización secuencial de sales.

La altura del Salar de Atacama (sobre 1600 m), la baja humedad ambiente (bajo 15 %) y alta radiación solar (sobre 1 KW/m² verano, 0.4 KW/m² invierno) favorecen una alta evaporación del agua, cercana a 10 cm/día entre Diciembre a Marzo.

Como generalmente las salmueras de cloruros están saturadas en NaCl, la primera sal que precipita es la halita (NaCl) o la halita y sulfato de calcio hidratado, si hubiera sulfatos presentes.

La precipitación continúa con la silvinita (KCl-NaCl) y luego silvita (KCl). Esta última es un producto de uso industrial (fertilizante) de tal forma que hacia el término de la precipitación de silvinita se transfiere la salmuera a otra piscina y recupera la sal precipitada de KCl + silvinita para así obtener KCl por flotación



diferencial ya que el KCl es un producto comercial, volviendo luego a proseguir la evaporación de la salmuera para cristalizar seguidamente la carnalita que es un cloruro doble de potasio y magnesio ($\text{KCl-MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) y luego la bishoffita, ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), cloruro de magnesio hexa-hidratado.



Figura 2–1: Vista aérea de las pozas de evaporación solar de SCL en el Salar de Atacama. (Wilkomirsky, 2012)

En esta etapa, el litio se ha incrementado hasta cerca de 4.5 % con un contenido de magnesio cercano a 4%.

Debido a que para la posterior purificación química de la salmuera se requiere tener entre 5.5 a 6.0% de litio, si se prosigue la evaporación de la salmuera



precipita el cloruro doble de Li-Mg llamado carnalita de litio ($\text{LiCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) lo que disminuye el rendimiento de la operación, sin embargo, es posible lixiviar la carnalita de litio con salmuera fresca para recuperar parte del litio contenido. La salmuera concentrada en litio contiene entre 5.5 a 6.0% de litio, equivalente a 35 a 40% de LiCl y se purifica en una o dos etapas para eliminar el resto de otros elementos, esencialmente el magnesio y calcio remanentes.

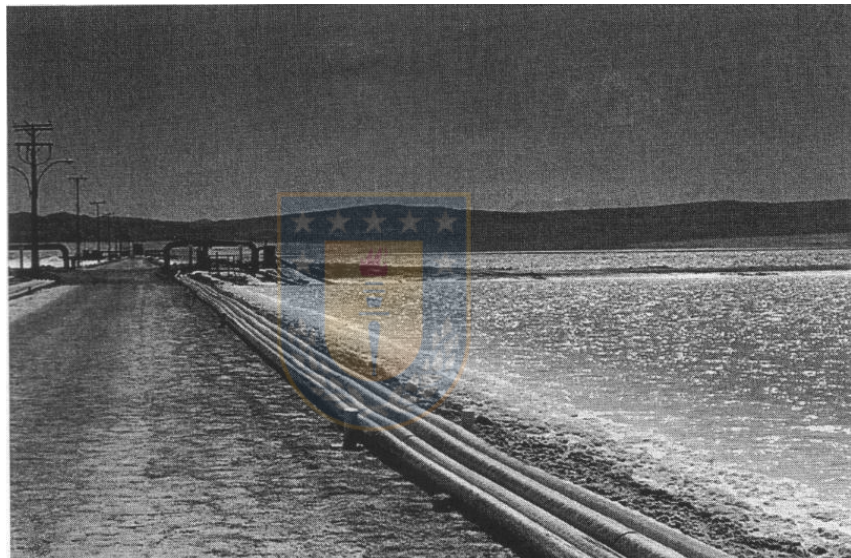


Figura 2–2: Poza de evaporación solar de carnalita de SQM en el Salar de Atacama, (Wilkomirsky, 2012).

Para salmueras a base de cloruro como las del Salar de Atacama en el norte de Chile, la patente de EE. UU. N° 5.993.759 describe un proceso para la generación de carbonato de litio a partir de salmueras que contienen de 5 - 7 % en peso de litio, 0.5 % en peso de boro y 1 - 2.5 % en peso de magnesio, siendo estos dos últimos los principales contaminantes. El proceso incluye un paso inicial para la eliminación de boro por extracción por solventes usando una

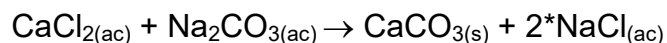
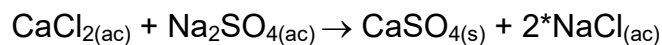
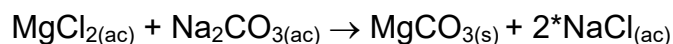


mezcla de alcoholes alifáticos en un solvente aromático. La salmuera agotada en boro se diluye luego con licor madre para obtener 0.8 – 0.9% en peso de litio. Esto se hace para evitar la precipitación excesiva de litio, ya que el siguiente paso en el proceso es la precipitación de la mayor parte del magnesio como carbonato $MgCO_{3(s)}$ con carbonato de sodio ($Na_2CO_{3(s)}$).

2.1.2 Producción de carbonato de litio

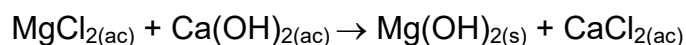
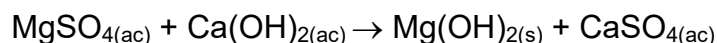
La precipitación del magnesio desde salmueras altas en cloruros se hace en dos etapas: primero con carbonato de sodio (ceniza de soda) y luego con hidróxido de calcio (lechada de cal). El sulfato presente a la forma de sulfato de sodio también precipita como sulfato de calcio. En esta etapa se introduce al circuito del proceso agua fresca, la cual proviene de la solución de 23 - 24% de $Na_2CO_{3(s)}$, de manera que ahora el sistema es acuoso y no anhidro (sin agua libre). Las reacciones que ocurren son las siguientes:

Primera etapa de precipitación de magnesio:



La constante de solubilidad del $MgCO_3$ (K_{ps}) a 20 °C es de $6.82E^{-06}$.

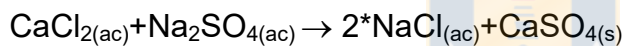
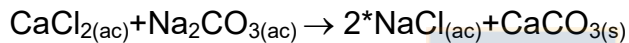
Segunda etapa de precipitación de magnesio residual:



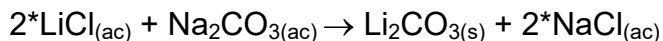


La constante de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es muy pequeña, de solo 5.61E^{-12} lo cual garantiza la remoción virtualmente completa del magnesio.

El carbonato de sodio que se agrega en la primera etapa se hace para evitar una excesiva cantidad de precipitado de hidróxido de magnesio en la 2a etapa, el cual es muy difícil de separar de la salmuera por ser excesivamente fino (submicrónico) en tanto que también contribuye a precipitar el cloruro de calcio como carbonato de calcio, ya que normalmente la cantidad de sulfato de sodio presente en la salmuera no es suficiente para precipitar todo el cloruro de calcio a sulfato de calcio:



La salmuera purificada, previamente filtrada para separar el sólido suspendido, se trata finalmente con carbonato de sodio en caliente ($90-95\text{ }^\circ\text{C}$) para precipitar el litio según la reacción:

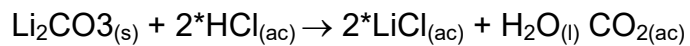


El carbonato de litio muestra una solubilidad inversa con la temperatura, por lo que se requiere mantener la salmuera sobre $90\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar excesiva disolución del carbonato.

El carbonato de litio precipitado se sedimenta y filtra en caliente y luego se lava extensamente con agua caliente desmineralizada en el filtro. El queque de carbonato se seca a $130-160\text{ }^\circ\text{C}$ en un secador rotativo indirecto y envasa, protegido de la humedad, ya que es higroscópico.



El producto final tiene sobre 99 % de Li_2CO_3 y es la materia prima para la producción de hidróxido de litio o bien de cloruro de litio de alta pureza que se emplea en la obtención de litio metálico por electrolisis de sales fundidas. En este caso, el carbonato se trata con ácido clorhídrico para formar nuevamente el LiCl puro, según la reacción:



En la Figura 2-3 se observa el diagrama de procesos para la obtención de carbonato de litio, desde salmueras naturales altas en cloruros. (Plantas de SCL y SQM), Chile.



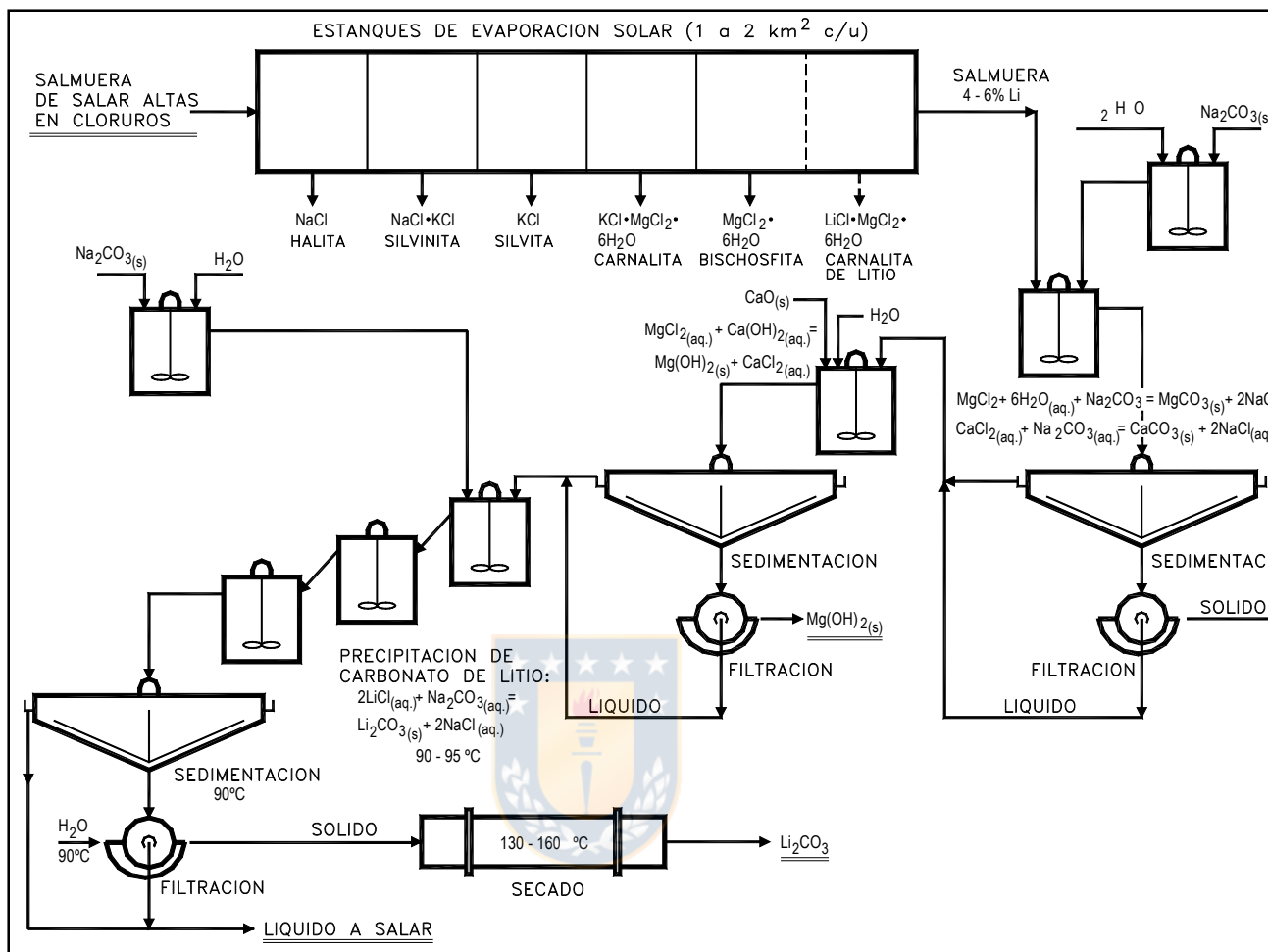


Figura 2–3: Obtención de carbonato de litio desde salmueras naturales altas en cloruros (Wilkomirsky, 2012)

2.2 Estado del Arte

El litio es posible extraerlo por fuentes del tipo mineral o salmueras. En Chile la principal fuente de extracción es desde salmueras en base a cloruros.



El tratamiento de las salmueras varía según su composición. En general, las salmueras a base de cloruro contienen boro y magnesio, este último eliminado antes de la precipitación del litio y otras impurezas como calcio y sodio.

La mayoría de los procesos patentados para salmueras en base a cloruro siguen una ruta que considera la eliminación de boro por extracción por solventes, dilución de la salmuera con licor madre, precipitación del magnesio en dos etapas (carbonato e hidróxido) y la precipitación final a carbonato de litio (Wilkomirsky, 1999).

Para las salmueras en base a cloruro como las del Salar de Atacama, en el norte de Chile, se realiza un proceso de tipo convencional como el descrito en sección 2.1. Este proceso no logra los requerimientos de calidad química para aplicaciones en artículos electrónicos, debido a su alto contenido de impurezas (Wilkomirsky, 1999).

Este trabajo propone evaluar una nueva ruta de procesos para la producción de carbonato de litio. Además de estudiar el comportamiento de las impurezas principales Mg, Ca y cómo estas son descartadas del proceso.

El punto de partida de este estudio considera una salmuera en base a cloruros concentrada exenta en boro cuya composición típica se detalla en Tabla 1-1.

El proceso de manera global considera tres etapas:

1. Etapa de carbonatación total con $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$, formación de carbonatos
2. Etapa de carbonatación con $\text{CO}_{2(g)}$, formación de bicarbonatos.
3. Etapa de descomposición térmica, formación de carbonato de litio.



Este proceso ha sido estudiado parcialmente por diferentes autores. A continuación se presenta una descripción de la ruta de procesos propuesta por dos de ellos, Boryta en el 2007, con “Production of lithium compound directly from lithium brines” y la empresa Limtech Carbonate Inc. Shawinigan, Quebec G9N 8M7 (CA) en 2005, con “Process for the purification of Lithium carbonate”.

El primer trabajo, realizado por el grupo de investigación de Boryta, describe diferentes rutas de procesos a partir de salmueras concentradas por evaporación solar, para la producción de carbonato de litio grado técnico similar al descrito anteriormente y la obtención continua de carbonato de litio de alta pureza bajo en sodio mediante el uso de resinas comerciales para abatimiento de especies solubles.

En el proceso propuesto por Boryta, la salmuera inicial contiene 6.19 % Li, 1.51 % Mg, 0.179 % Na, 0.026 % K, 0.056 % Ca, 0.002 % SO₄, 0.0003 % B, 36 % Cl y opera con una solución de recirculación llamada licor madre que contiene 0.14 % Li, 8.26 % Na, 0.18 % SO₄, 12.37 % Cl y 0.58 % CO₃ a una temperatura de 70 °C y donde suficiente solución madre es agregada al sistema para formar una solución con 1 % Li. Al igual que el proceso convencional se elimina Mg en una primera etapa como carbonato de magnesio, la solución es filtrada para remover el precipitado de magnesio, el magnesio y el calcio residual son descartados a la forma de insolubles, por una solución que contiene CaO_(ac) y Na₂CO_{3(ac)}.

La solución resultante es una salmuera filtrada y purificada que contiene 1% Li, 0.0002 % Mg, 0.0024 % Ca, 6.9 % Na, 15.5 % Cl. La solución de ceniza de soda es preparada con solución de lavado del filtrado del carbonato de litio, siendo agregada a la salmuera purificada. Los cristales de carbonato de litio son filtrados y lavados subsecuentemente con agua destilada o des-ionizada para



alimentar el reactor de bicarbonato. La solución filtrada de carbonato de litio es el licor madre, el que recircula al proceso y la solución de lavado es utilizada para la preparación de ceniza de soda. Una porción del licor madre es descartado para remover exceso de agua y cloruro de sodio acumulados en fase acuosa.

Los cristales de carbonato de litio, el licor madre y la solución de lavado son enviados al reactor de bicarbonatación, que insufla $\text{CO}_{2(g)}$ de manera continua desde el fondo del reactor a una temperatura de 0 – 35 °C. Este forma bicarbonato que es filtrado para separar las especies insolubles y enviado al cristizador de carbonato de litio, es precalentado por un equipo de intercambio de calor. El cristizador produce carbonato a temperaturas de 70 – 90 °C. El carbonato sólido y líquido es continuamente removido con filtrado en caliente. El producto es continuamente lavado con agua destilada y el cristal es secado, logrando 99.4% pureza. El licor madre y la solución de lavado son recirculados al reactor de bicarbonato vía el intercambiador de calor.

Como se observa, Boryta utiliza las etapas 2 y 3 de este trabajo para desarrollar un proceso continuo para la purificación de carbonato de litio. Además estudia una alternativa de usar resinas para la eliminación de especies solubles previo a la cristalización final a fin de obtener un mayor grado de pureza. (Boryta, 2007).

Limtech Carbonate Inc. Shawinigan, Quebec (CA), propone purificar el carbonato de litio obtenido de manera convencional mediante la aplicación de las etapas 2 y 3 (de purificación). Ellos incluyen además una etapa intermedia de extracción de impurezas. Mientras el bicarbonato de litio esta aun en solución al término de la etapa 2 y sus impurezas insolubles son separadas de la solución, las impurezas disueltas son removidas a través de una etapa de



extracción sólido-líquido con resinas de intercambio iónico, la cual reduce su contenido metálico, concluyendo con la etapa 3 de cristalización para obtener carbonato de litio de alta pureza (Limtech, 2005)

Ambas patentes desarrollaron el mismo mecanismo secuencial para las etapas 2 y 3, específicamente para purificar el carbonato de litio, debido a la propiedad de reversibilidad de la reacción (1.1), la cual propicia la separación de especies insolubles principalmente los carbonatos de Mg y Ca entre ambas etapas. Es importante mencionar además que ambos trabajos plantean la eliminación de Mg y Ca, en las etapas previas a la realización de la etapa de reversibilidad planteada.

Este trabajo evalúa el comportamiento de estas dos reacciones en un escenario diferente, en el cual no remueve ni magnesio ni calcio en las etapas previas. De modo tal que en la etapa 1 se considera una carbonatación total a toda la salmuera con ceniza de soda $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ac})}$, generando un precipitado inicial en base a carbonatos ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$) todos sólidos que continúan íntegramente a las etapas de formación de bicarbonatos y de descomposición térmica.

Ambas patentes proponen realizar las etapas de formación y descomposición de bicarbonato al igual que las reacciones químicas de este trabajo, sin embargo ellos proponen la reducción de Mg y Ca en las etapas iniciales, tal como lo sugiere el proceso convencional, con la adición de ceniza de soda y posteriormente con lechada de cal, muy distinto a lo que se propone con una carbonatación total del sistema.

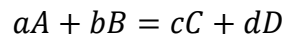
Se pueden revisar diagramas de los procesos propuestos por Boryta, (Boryta, 2007), en Anexo 3.



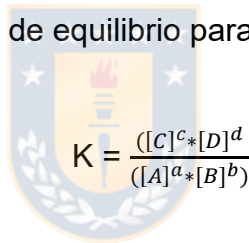
Por último esta propuesta representa una ruta alternativa a lo desarrollado por estos autores y al igual que ellos aprovecha la propiedad termodinámica de reversibilidad de la reacción carbonato-bicarbonato de litio, sin embargo el sistema inicial considera un medio carbonatado.

2.3 Termodinámica de reacciones químicas

De manera general la ecuación de equilibrio químico se puede representar por:



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción queda:


$$K = \frac{([C]^c * [D]^d)}{([A]^a * [B]^b)}$$

En Tabla 2-1, se presentan las reacciones químicas y sus constantes de equilibrio químico, en función de la temperatura del proceso, las que fueron obtenidas a partir del programa (Outotec, 2014). Los datos termodinámicos para las reacciones de formación de bicarbonatos de Li, Mg y Ca se presentan en Anexo 1.1, 1.2 y 1.3 respectivamente.



Tabla 2–1: Reacciones y constantes de equilibrio en función de la (T)
(Outotec, 2014)

Reacción	Equilibrio químico	Keq (T)	Kglobal	KGlobal	T °C
1.1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{LiHCO}_3(\text{a})$	K(1.1)		1.48E+01	10 °C
1.2	$2^*\text{LiHCO}_3(\text{a}) = 2^*\text{Li}(+\text{a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	K(1.2)		1.72E-01	10 °C
1.3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2^*\text{Li}(+\text{a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	$K(1.1)*K(1.2)*K(1.2)$	K(1.3)	4.38E-01	10 °C
1.4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2^*\text{Li}(+\text{a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	$K(1.1)*K(1.2)*K(1.2) (*)$	K(1.4)	1.76E-02	70 °C
2.1	$\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Mg}(\text{HCO}_3)(+\text{a}) + \text{HCO}_3(-\text{a})$	K(2.1)		3.02E-05	10 °C
2.2	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)(+\text{a}) = \text{Mg}(+\text{2a}) + \text{HCO}_3(-\text{a})$	K(2.2)		1.58E-01	10 °C
2.3	$\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Mg}(+\text{2a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	$K(2.1)*K(2.2)$	K(2.3)	4.77E-06	10 °C
2.4	$\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Mg}(+\text{2a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	$K(2.1)*K(2.2) (*)$	K(2.4)	7.22E-08	70 °C
3.1	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaHCO}_3(+\text{a}) + \text{HCO}_3(-\text{a})$	K(3.1)		3.80E-05	10 °C
3.2	$\text{CaHCO}_3(+\text{a}) = \text{Ca}(+\text{2a}) + \text{HCO}_3(-\text{a})$	K(3.2)		8.56E-02	10 °C
3.3	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Ca}(+\text{2a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	$K(3.1)*K(3.2)$	K(3.3)	3.25E-06	10 °C
3.4	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Ca}(+\text{2a}) + 2^*\text{HCO}_3(-\text{a})$	$K(3.1)*K(3.2) (*)$	K(3.4)	1.60E-07	70 °C

(*) Notar que K(1.3) fue calculada a T=10 °C y K(1.4) a T=70 °C. De manera similar para K(2.3) con K(2.4) y K(3.3) con K(3.4).

Como se aprecia en Tabla 2-1, las reacciones de equilibrio químico y por tanto sus constantes de equilibrio, dependen de la temperatura, Keq(T). Si la constante de equilibrio es Keq>1 la fase de productos es estable, de lo contrario si la Keq<1 la fase de los reactivos es más estable.

A continuación se presenta un ejemplo,

Para el caso de la reacción (1.1), el carbonato de litio ($\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$) es transformado a bicarbonato de litio ($2^*\text{LiHCO}_3(\text{a})$) a 10 °C, esta reacción tiene un $K(1.1) = 1.48\text{E}+01 > 1$. Por lo anterior el equilibrio favorece la formación de bicarbonato de litio.

2.4 Solubilidad de Carbonatos en función de Temperatura y $\text{PCO}_2(\text{g})$

Las condiciones termodinámicas del proceso propuesto, requieren el estudio de las reacciones químicas descritas en Tabla 2-1, en su conjunto. En particular estos equilibrios difieren de la termodinámica para sistemas puros. Para poder



evaluar la solubilidad de cada uno de los carbonatos de Li, Mg, Ca, se relacionaron las constantes de equilibrio y la presión de $\text{CO}_2(\text{g})$ para las condiciones de temperaturas del proceso. Los resultados se presentan a continuación.

Puesto que no se conoce la presión de vacío real en el sistema para la etapa de descomposición térmica de litio que ocurre a $70\text{ }^\circ\text{C}$, se ajustó la data termodinámica relacionando la solubilidad obtenida de manera empírica de acuerdo a la reacción (1.4) y sus constantes, obteniendo una presión del sistema de 0.024 atm.

Las Tabla 2-2, Tabla 2-3, Tabla 2-4 muestran los valor obtenidos de sus solubilidad para los compuestos carbonato de litio, carbonato de magnesio y carbonato de calcio respectivamente.

Tabla 2–2: Solubilidad de $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ en [g/l] función de T° y $P_{\text{CO}_2(\text{g})}$ (Outotec, 2014)

<i>Determinación de solubilidades de $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ en función de (T) y ($\text{PCO}_2(\text{g})$)</i>									
$T^\circ\text{C}$	PCO_2 (atm)	K1	K2	Kglobal	S^4 [M]^4	S [M] mol/L	[Li] [g/L]	2[Li] [g/L]	[Li_2CO_3] g/L
10	0.003	1.5E+001	1.7E-001	4.4E-001	1.4E-003	0.194	1.34	2.69	14.30
10	2.000	1.5E+001	1.7E-001	4.4E-001	8.8E-001	0.968	6.72	13.43	71.44
70	0.024	5.1E-001	1.9E-001	1.8E-002	4.2E-004	0.143	1.00	1.99	10.59

Tabla 2–3: Solubilidad de $\text{MgCO}_3(\text{s})$ en [g/l] función de T° y $P_{\text{CO}_2(\text{g})}$ (Outotec, 2014)

<i>Determinación de solubilidades de $\text{MgCO}_3(\text{s})$ en función de (T) y ($\text{PCO}_2(\text{g})$)</i>									
Rx	$T^\circ\text{C}$	PCO_2 (atm)	K1	K2	Kglobal	$4*S^3/\text{PCO}_2$	S [M] mol/L	[Mg] [g/L]	[MgCO_3] g/L
(2.3)	10	2.000	3.02E-005	1.58E-001	4.77E-006	9.5E-006	0.013	0.32	1.13
(2.4)	70	0.024	7.43E-007	9.72E-002	7.22E-008	1.7E-009	0.001	0.02	0.06
(2.3)	10	0.0030	3.02E-005	1.58E-001	4.8E-006	1.4E-008	0.002	0.04	0.13



Tabla 2–4: Solubilidad de $\text{CaCO}_{3(s)}$ en [g/l] función de T° y $P_{\text{CO}_2(g)}$
(Outotec, 2014)

<i>Determinación de solubilidades de $\text{CaCO}_3(s)$ en función de T y $(P_{\text{CO}_2(g)})$</i>									
Rx	$T^\circ \text{ C}$	P_{CO_2} (atm)	K1	K2	Kglobal	$4 \cdot S^3 / P_{\text{CO}_2}$	S [M] mol/L	[Ca] [g/L]	[CaCO_3] g/L
(3.3)	10	2.000	3.80E-005	8.56E-002	3.25E-006	6.5E-006	0.012	0.47	1.18
(3.4)	70	0.024	2.67E-006	5.98E-002	1.60E-007	3.8E-009	0.001	0.04	0.10





3.0 METODOLOGÍA

3.1 Diseño experimental

El diseño experimental desarrollado para este proyecto consideró la recopilación de antecedentes, que incluye termodinámica del sistema (solubilidades, energía, reacciones y equilibrios químicos), además de antecedentes empíricos obtenidos de otras experiencias y patentes comerciales (Boryta, 2007), (Tapia, 2013), (Wilkomirsky, 1999) los cuales aportaron para elaborar un método, acorde con los objetivos del proyecto.

Las actividades involucradas en el diseño experimental fueron:

1. Recopilación de antecedentes
2. Análisis de la termodinámica del sistema
3. Análisis de estudios similares y patentes comerciales con información de procesos para obtención de condiciones iniciales.
4. Planteamiento metalúrgico para condiciones proceso a escala laboratorio.
5. Diseño de equipos, diseño de pruebas
6. Instalación de los equipos e instrumentos.
7. Preparación muestra sintética inicial.
8. Pruebas preliminares para obtener condiciones iniciales.
9. Pruebas metalúrgicas y medición de observables.
10. Recopilación de datos.



3.2 Equipos y materiales

Para la ejecución de las pruebas de laboratorio se precisó el diseño, la adquisición y la instalación de los siguientes equipos e instrumentos.

Los equipos fueron diseñados para realizar las 2 etapas de trabajo de tesis:

1. Reactor: Equipo de vidrio con volumen interior de 2 L. Consta de 3 boquillas de vidrio adaptables al uso de mangueras de 6mm. Se ocupa para la etapa de carbonatación y de vacío, mismo equipo pero con una configuración diferente.
2. Bombona de $\text{CO}_2(\text{g})$: Proporciona condición de flujo y presión constante en el proceso, la cual se utiliza para alimentación de $\text{CO}_2(\text{g})$.
3. Bomba de vacío: Utilizada para la tercera etapa del proceso, su propósito es evacuar el gas de $\text{CO}_2(\text{g})$ generado por la descomposición de los bicarbonatos.
4. Calefactor eléctrico con sistema de agitación magnético: Utilizado para mantener el baño a una temperatura constante. Se utilizó además lana mineral para aislar el equipo cuando operó a alta temperatura.
5. Matraz de 1.5 L para filtrado con filtro cerámico 110 ml diámetro: Utilizado para realizar las separaciones sólido / líquido en las 2 etapas.
6. Mangueras de 6 mm de diámetro x (3 m), para realizar el conexionado de los distintos equipos e instrumentos.
7. Embudo, para alimentación del precipitado a la etapa de carbonatación.
8. Estanque de plástico de 30 litros con agua para mantener baño a 10 °C.

Los materiales requeridos para la formación del precipitado fueron:

1. Carbonato de litio grado técnico, 98.5% pureza: 1.000 mg de $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$



2. Carbonato de magnesio grado técnico 95% pureza: 500 mg de $\text{MgCO}_{3(s)}$
3. Carbonato de calcio grado técnico 95% pureza : 250 mg de $\text{CaCO}_{3(s)}$
4. Cloruro de sodio grado técnico 95% pureza : 100 mg de $\text{NaCl}_{(s)}$
5. Cloruro de potasio grado técnico 98% pureza : 100 mg de $\text{KCl}_{(s)}$
6. Jeringas (0-10) ml
7. Vasos de muestreo (20) ml: Se reutilizan (12 por prueba)
8. Papel filtro de 110 mm de diámetro.

Listado de instrumentos utilizados para la medición de observables:

1. Medidor de presión: (0-5) atm:
2. Fluviómetro de $\text{CO}_{2(g)}$, (0-10) l/min
3. Termómetro: (0-110) °C
4. Pesa de precisión (0-200) g

A continuación se presenta la Figura 3-1: Esquema de etapas del laboratorio, seguido del procedimiento experimental.

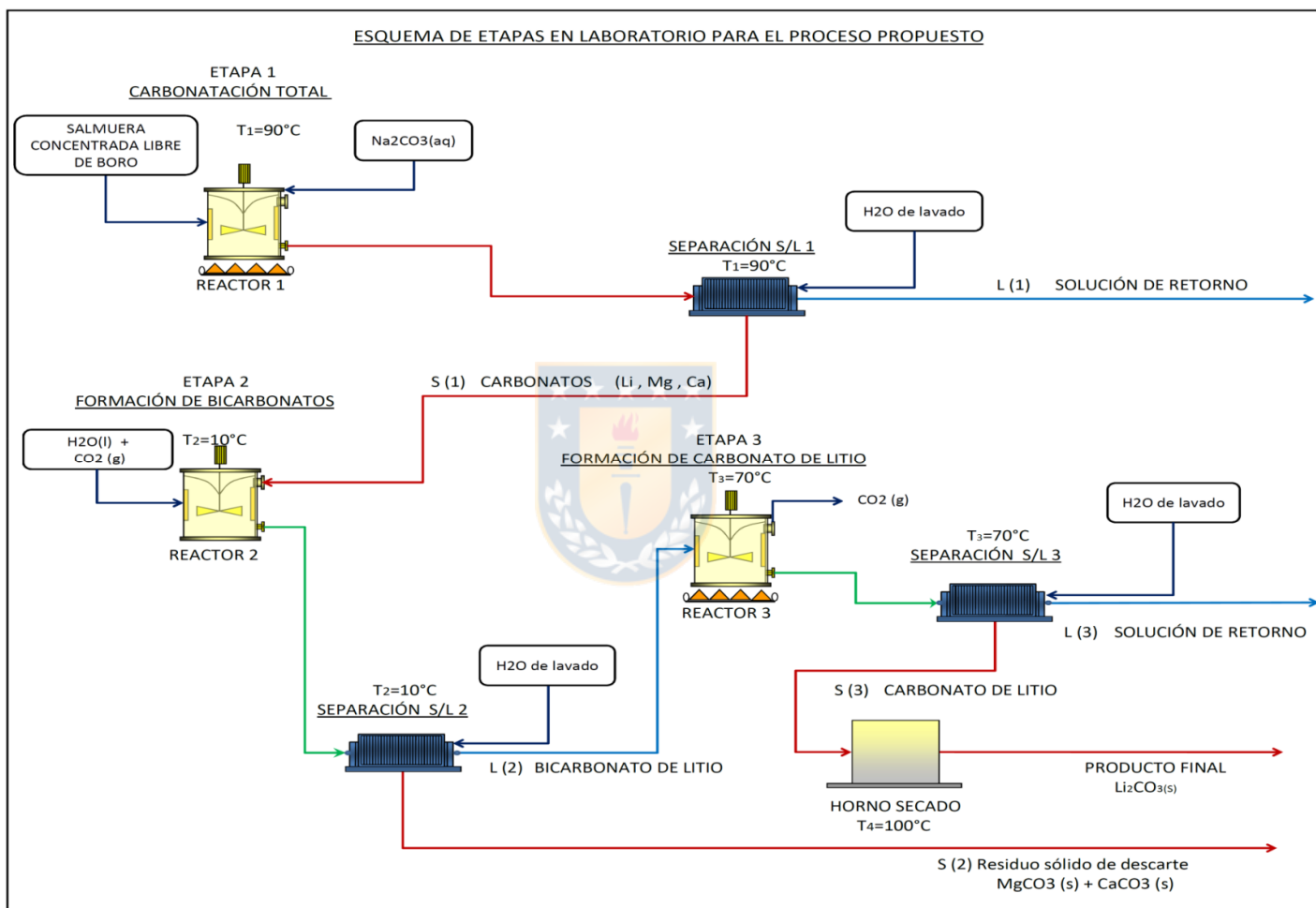


Figura 3-1: Esquema de etapas en el laboratorio.



3.3 Procedimiento experimental

Como parte del Diseño experimental se presenta el procedimiento realizado en el laboratorio en detalle.

El procedimiento consta de las siguientes etapas:

1. Etapa 1: Carbonatación total con $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$, formación de carbonatos

No es parte del alcance de este estudio evaluar condiciones ni parámetros metalúrgicos para esta etapa. Aquí solo se preparó la muestra sintética inicial de carbonatos.

La preparación de la muestra se realizó en base a la composición de las salmueras concentradas en litio similar a las generadas desde el Salar de Atacama y libre de boro. En la Tabla 3-1 se muestra la composición de masa carbonatada utilizada en cada prueba.

Tabla 3–1: Composición de muestra sintética inicial de carbonatos

Metal	Masa (g)	Reactivo	Masa (g)
Li	5.90	Li_2CO_3	31.40
Mg	1.75	MgCO_3	6.07
Ca	0.20	CaCO_3	0.50
Na	0.07	Na_2CO_3	0.16
K	0.02	K_2CO_3	0.04
Total			38.17



Esta muestra sintética es pesada e introducida al reactor, que contiene agua con un volumen de 1.1 litros y se encuentra agitada a 10 °C. Enseguida se procede a cerrar el reactor para su presurización.

2. Formación de bicarbonatos

Considera la disolución química de los carbonatos de acuerdo a las reacciones presentadas en Tabla 2-1. Sistema $\text{CO}_{2(g)} - \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Se introduce la muestra inicial al reactor, se fija la temperatura $T_2=10$ °C, se agrega H_2O y se agita a 350 rpm. Posteriormente alcanzado el equilibrio térmico, se insufla CO_2 a un caudal constante (5 l/min), lo que representa aproximadamente 20 veces el estequiométrico y se presuriza a $P_{\text{CO}_2}=2$ atm durante un periodo de 30-45 minutos, controlado por un manómetro que asegura que el sistema esta a presión constante manteniendo la condición de equilibrio del sistema. En ese momento comienza la toma de muestras con alícuotas de 10 ml, para el desarrollo del perfil cinético de concentración de los cationes [Li^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ y K^+] vs tiempo. Las muestras son filtradas y enviadas a análisis químico.

Al término del proceso se detiene la prueba, se realiza la separación S/L 2 a una temperatura $T_2=10$ °C, se utiliza un filtro de laboratorio en condición de presión negativa para agilizar el proceso de separación de fases.

En la línea del sólido se obtiene un residuo sólido de descarte (RS), al cual es secado y pesado.



A partir de la toma de muestras se espera obtener información de las concentraciones de los elementos disueltos Li, Mg, Ca, Na, K, y además evaluar el contenido soluble de Li y de sus impurezas Mg, Ca, Na y K.

3. Etapa de descomposición térmica, formación de carbonato de litio

El filtrado generado en la etapa anterior se somete a una temperatura de 70 °C en el reactor 3. Con esto se logra que la reacción (1.4) se favorezca en el sentido de la formación de $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$ y la eliminación $\text{CO}_{2(g)}$ del sistema. Se opera con una bomba de vacío que logra un vacío aproximado de $P_{\text{CO}_2} = (0.20 - 0.25)$ atm.

La fuerza impulsora del proceso es la temperatura. Con esto se impone al sistema la energía necesaria para realizar la descomposición del bicarbonato de litio a su fase carbonato.

Se realiza el estudio cinético de la etapa final, evaluando la formación de compuestos de carbonato de Li. Así se toman muestras del líquido a diferentes tiempos (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120) min y se realiza (AC) a las soluciones filtradas con el fin de determinar el contenido de los metales (Li, Mg y Ca) durante el proceso.

Posterior al trabajo de muestreo, finaliza la etapa de descomposición térmica. Se realiza la separación S/L 3 a 70 °C, se filtra la solución separando el sólido y lavándolo con agua destilada, se seca y peso.

Este precipitado constituye el producto final (PF) de $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$, con mayor grado de pureza.



El líquido por otro lado contiene impurezas en pequeñas cantidades de (Mg, Ca, Na y K) solubles, que se deben tratar posteriormente y además contiene una cantidad importante de litio disuelto.

3.4 Observables

Los observables de este trabajo son generados a partir del muestreo realizado para las dos etapas del proceso en estudio. Estas muestras se envían para realizar análisis químico por Absorción atómica que permiten evaluar los resultados de las pruebas metalúrgicas propuestas.

Los datos son proporcionados a través de los análisis químicos (AC) de ambas cinéticas, en ellas se midió concentración de metales (Li, Mg, Ca, Na y K) en [mg/L].

- Cinética de formación de bicarbonatos: (t_0, \dots, t_5, t_F) . Tiempo de proceso (45 min)
- Cinética de descomposición de bicarbonatos: (R_0, \dots, R_5, R_F) . Tiempo de proceso (120 min)

En los sólidos solo se constató masa.

- Masa de residuo sólido (RS) en [g].
- Masa de producto final (PF) en [g].

3.5 Plan de pruebas

El plan de pruebas propuesto para el desarrollo de ambos perfiles cinéticos busca determinar los parámetros y condiciones que favorezcan el



comportamiento de la reacción de formación de bicarbonato de litio y de descomposición a carbonato de litio.

Finalmente se podrá corroborar si la ruta de procesos presenta ventajas con respecto a otros procesos convencionales de obtención de carbonato de litio. A su vez cuantifica el grado de remoción de impurezas asociadas a los compuestos de carbonatos de Mg y Ca.

3.5.1 Pruebas preliminares

Inicialmente se propuso una condición de partida, generada por el desarrollo teórico de la tesis. Se obtuvo información de patentes comerciales para las etapas del proceso, específicamente en las etapas de formación y descomposición de bicarbonatos, sin embargo la información era bastante general y no proporcionaba todo el detalle, por lo que se comenzó con una condición que fue evolucionando en el tiempo.

Tabla 3–2: Condiciones y rangos preliminares de etapas en laboratorio

Condiciones preliminares rangos						
Etapas	P CO ₂ (atm)	T°C	Vol (L)	tiempo (min)	CO ₂ (L/min)	RPM
2	[2-5]	[10-25]	1.1	[30 - 60]	[2 - 5]	350
3	0.2	[50 - 75]	1.1	[90 - 120]	0	350

Las pruebas iniciales se desarrollaron de la siguiente manera.

En primer lugar se fijó la presión de CO_{2(g)} [2 a 5] atm, en la etapa de formación de bicarbonatos. Se realizaron pruebas cinéticas cuyo objetivo era disolver el 100 % del carbonato de litio (Li₂CO_{3(s)}), se fijó la presión en 2 atm y se buscó



determinar cuánto tiempo transcurría hasta lograr la disolución del $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$, logrando una disolución total en 45min.

Luego, se verificó la dependencia con respecto al flujo de $\text{CO}_{2(g)}$, sin embargo no hubo variaciones entre [2 y 5] l/min. Simultáneamente se fue controlando la masa del precipitado de descarte generada en la etapa de separación S/L 2, la cual se mantuvo constante.

Por el lado del líquido, se realizaron pruebas de descomposición térmica para formación de carbonato de litio a diferentes temperaturas siempre por sobre los 50 °C, se evaluó entre [50 – 75] °C y se determinó que con temperaturas menores a 65 °C la formación de precipitado de carbonato no era efectiva.

La reproducibilidad se verificó al obtener un valor constante de la concentración de [Li] al final de la prueba, se constató que la concentración de litio disuelto en la línea del líquido posterior a la separación S/L 3, se mantuvo constante, acorde con las condiciones termodinámicas de la etapa. El valor obtenido es [Li*] en solución es de 2 g/L, al cabo de 2 horas de proceso.

De este modo se establecieron las condiciones de proceso.

3.5.2 Programa de pruebas

El trabajo experimental desarrollado totalizó 17 pruebas. En ellas se buscó reproducibilidad y validación de condiciones. Los datos más relevantes y reproducibles fueron un total de 3 pruebas, las pruebas 9-12-15 las cuales se evaluaron mediante balance metalúrgico. Las pruebas restantes presentaron reproducibilidad en alguna de las dos etapas, pero no en la totalidad del sistema. Sin embargo, un buen número de ellas contribuyó como aprendizaje además del mejoramiento continuo en el trabajo práctico, la retroalimentación a partir de los datos generados y su análisis. De esta manera se fueron ajustando



las condiciones de prueba para fijar nuevos parámetros y validar las condiciones que regían el sistema en ese momento.

En Tabla 3-3 se resumen las condiciones finales del proceso. Estas son el resultado del desarrollo de todas las pruebas realizadas en el laboratorio y representan a la fecha las mejores condiciones.

Tabla 3–3: Condiciones finales del proceso

Condiciones finales de proceso						
Etapa	P CO ₂ (atm)	T°C	Vol (L)	CO ₂ (L/min)	RPM	t(min)
2	2	10	1.1	5	350	45
3	0.2	70	1.1	0	350	120

Los datos cinéticos obtenidos serán presentados de la siguiente manera:

- Cinética de formación de bicarbonatos: ($T_0, T_1, \dots, T_5, T_f$). Tiempo de proceso (45 min), para las pruebas P5, P7, P8, P9, P12, P15, P16.

Estos datos se presentan en las Figuras 4-1 a Figura 4-3.

- Cinéticas de descomposición de bicarbonatos: (R_0, \dots, R_6, R_F). Tiempo de proceso (120 min), para las pruebas P9, P12, P15.

Estos datos se presentan en las Figuras 4-4 a Figura 4-6.

En Tabla 3-4 y Tabla 3-5 se establecen las condiciones finales de proceso para el desarrollo de las cinéticas de formación y descomposición de bicarbonatos, se muestra como ejemplo para el caso de la prueba 9.



Tabla 3–4: Condición de prueba para cinética de formación de bicarbonatos, Ej. Prueba [P9-Ti].

Condiciones de prueba 9, Cinética de formación bicarbonatos					
Prueba	Tiempo (min)	Presión (atm)	T °C	CO ₂ (L/min)	RPM
P9-T0	0	2	10	5	350
P9-T1	10	2	10	5	350
P9-T2	20	2	10	5	350
P9-T3	30	2	10	5	350
P9-T4	40	2	10	5	350
P9-TF	45	2	10	5	350

Tabla 3–5: Condición para cinética de descomposición térmica, formación de carbonatos, Ej. Prueba [P9-Ri].

Condiciones de prueba 9, Cinética de descomposición térmica para formación de carbonatos				
Prueba	Tiempo (min)	Presión (atm)	T °C	RPM
P9-R0	0	0.2	70	350
P9-R1	15	0.2	70	350
P9-R2	30	0.2	70	350
P9-R3	45	0.2	70	350
P9-R4	60	0.2	70	350
P9-R5	75	0.2	70	350
P9-R6	90	0.2	70	350
P9-RF	120	0.2	70	350

Adicionalmente las muestras sólidas obtenidas posterior a las pruebas cinéticas generan el residuo solido de descarte (RS) posterior a la separación S/L 2 y el producto final (PF) posterior a la separación S/L 3. Estas son secadas y pesadas para constatar masa.



4.0 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Datos obtenidos

Los datos obtenidos a partir de las condiciones de prueba de Tablas 3-4 y Tabla 3-5, son presentados en Anexo 2.1 y Anexo 2.2, como cinéticas de formación y descomposición de bicarbonatos.

Para la presentación balance metalúrgico se han seleccionado solo pruebas P9, P12 y P15 debido a que en su mayoría no se logró información de las etapas 2 y 3 de manera secuencial.

Esta información se presenta en sección 4.3.

4.2 Presentación y discusión perfiles cinéticos

A partir del desarrollo del trabajo experimental se resumen los datos obtenidos en Anexos 2.1 y 2.2. Con ellos se desarrollan los perfiles cinéticos para los elementos [Li, Mg y Ca] en las etapas de formación de bicarbonatos, esto se observa en las Figura 4-1 a Figura 4-3 y para la descomposición térmica en las Figura 4-4 a Figura 4-6.

A continuación se presenta la Figura 4-1, que representa el perfil cinético de formación de bicarbonato de litio.

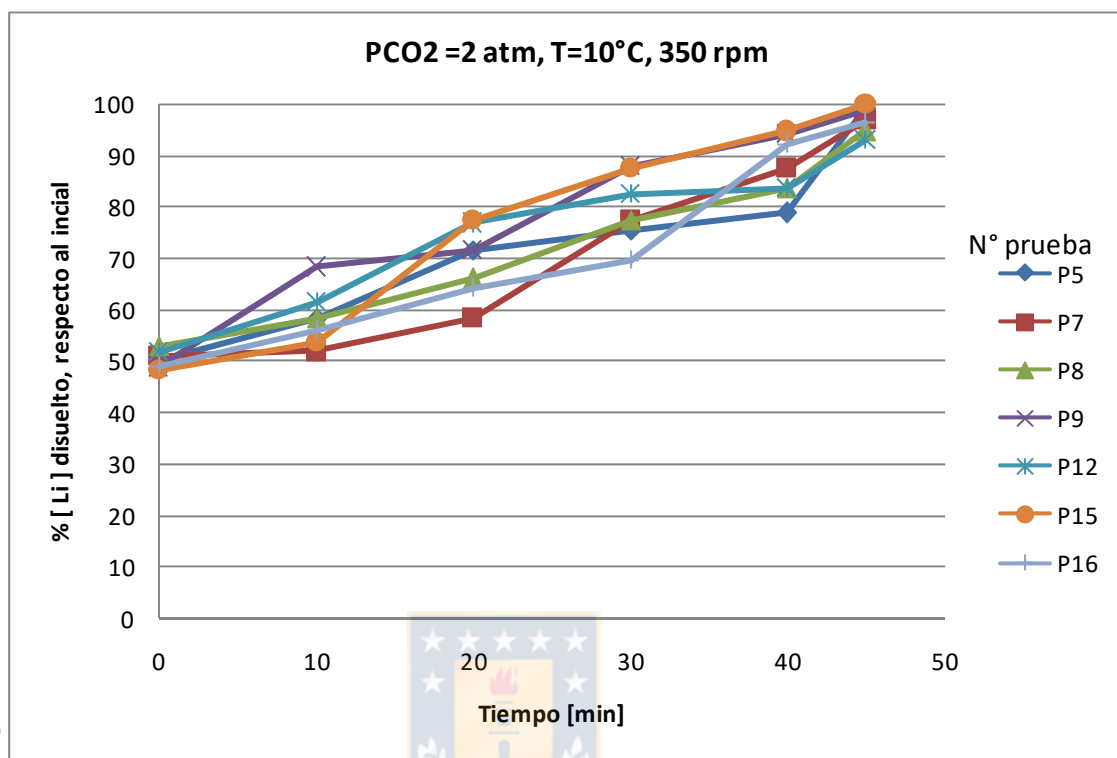


Figura 4-1: Perfil cinético de formación de bicarbonato de litio

En Figura 4-1 se aprecia el comportamiento de la concentración de [Li] en solución con respecto al tiempo. A tiempo cero y a 10 °C se observa que la concentración inicial de litio soluble en agua es aproximadamente 48 % con respecto a la masa inicial de litio, lo que representa un valor de $[Li]_0 = 2.57$ [g/L]. El valor obtenido desde la termodinámica es 2.69 [g/L] de litio en solución, por lo que el valor obtenido es muy cercano al teórico. Este valor es equivalente a 14.30 [g/L] $Li_2CO_{3(ac)}$.

Una vez iniciada la prueba, el sistema se somete a una presión de 2 atmósferas de $CO_{2(g)}$. Transcurrido un tiempo de 45 minutos se observa que la totalidad del litio es disuelto, con un 100% de disolución del carbonato de litio. De acuerdo a



la información termodinámica presentada en Tabla 2-1 y Tabla 2-2 y a su vez a las condiciones de prueba de Tabla 3-4, se verifica que la totalidad del litio en el sistema estará disuelto con un valor máximo de $[Li] = 13.43 \text{ [g/L]}$, equivalentes a 71.44 [g/L] de $Li_2CO_{3(ac)}$, lo que es bastante superior a la concentración inicial de 5.36 [g/L] de litio.

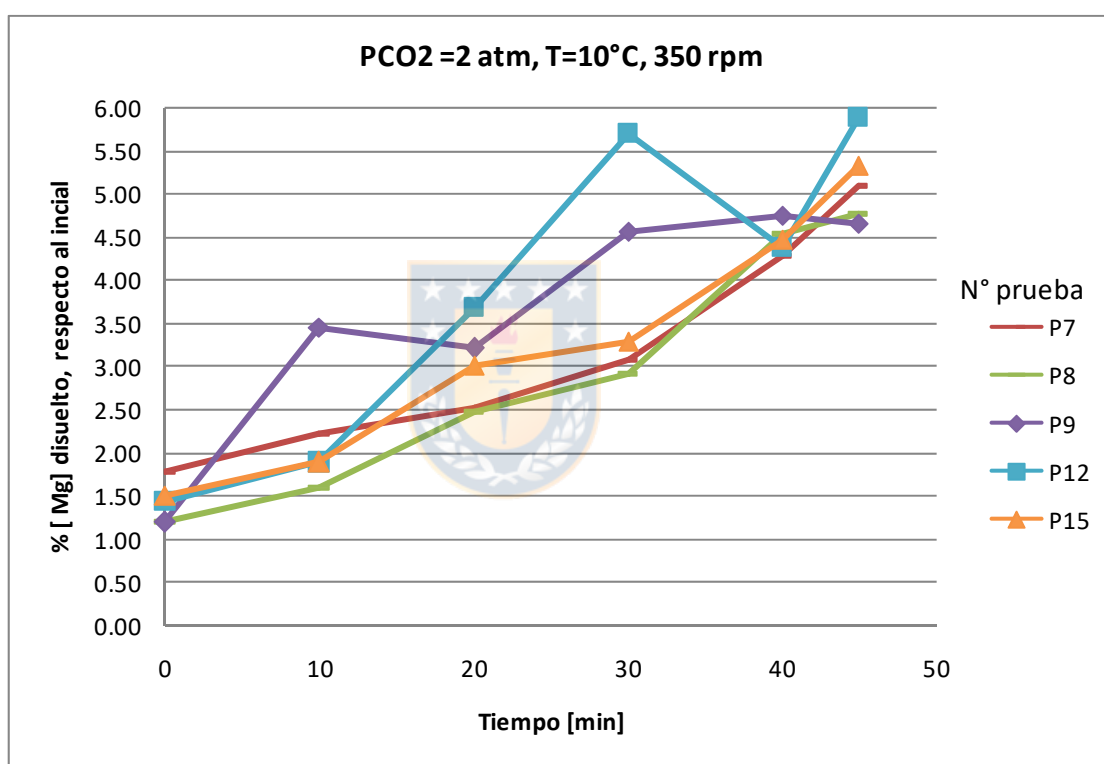


Figura 4-2: Perfil cinético de formación de bicarbonato de magnesio

En Figura 4-2 se muestra el comportamiento de la concentración de Mg soluble, para la generación de bicarbonato de magnesio. De acuerdo a la grafica, la $[Mg]$ en solución no supera el 6% en relación a la masa inicial de magnesio, esto



equivale a una concentración no superior a 93.6 [mg/L] de Mg, con respecto a la masa inicial de 1.591 mg.

De acuerdo a la Tabla 2-3 que presenta la información termodinámica de la solubilidad de magnesio y a las condiciones de proceso de Tabla 3-4, se espera que la solubilidad alcance un valor máximo de 320 [mg/L], sin embargo esto no se verificó. Se observa que la curva cinética va en aumento y que no logra un plateau, por lo que no se logra establecer la condición de solubilidad máxima ya que no alcanza el equilibrio. Por lo que sugiere un comportamiento refractario a pesar de estar en presencia de $\text{CO}_{2(g)}$, lo que propone una cinética de disolución de carbonato de magnesio lenta y que no logra el equilibrio.

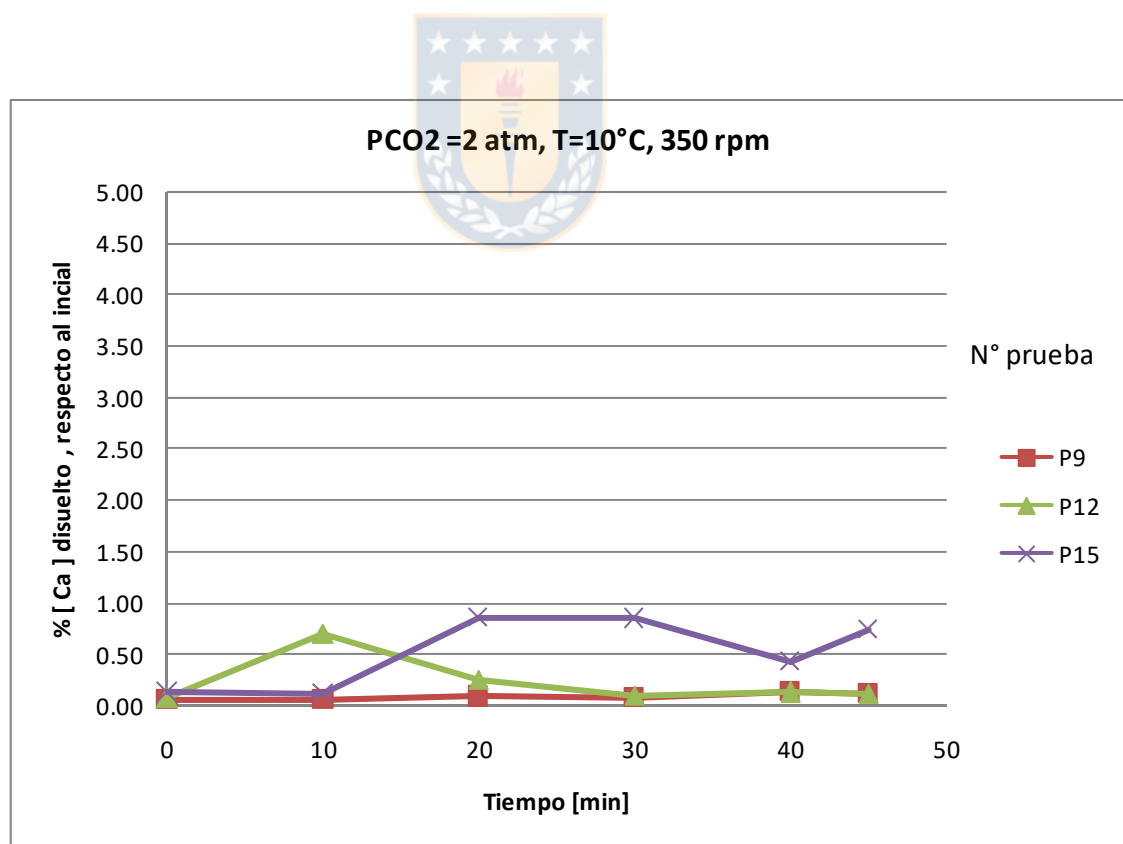


Figura 4–3: Perfil cinético de formación de bicarbonato de calcio



En Figura 4-3 se muestra el comportamiento de la concentración de [Ca] soluble, para la generación de bicarbonato de calcio. De acuerdo a la grafica, la [Ca] en solución no supera el 0.8 % en relación a la masa inicial de calcio, esto equivale a una concentración no superior a 0.37 [mg/L] de Ca, con respecto a la masa inicial de 182 mg.

De acuerdo a la Tabla 2-4 que presenta la solubilidad de calcio, y a las condiciones de proceso de la Tabla 3-4, la solubilidad alcance un valor máximo de 470 [mg/L] de calcio equivalentes a 1.18 [g/L] de carbonato de calcio, sin embargo esto no se verifica. El comportamiento cinético sugiere que el carbonato de calcio continua siendo extremadamente refractario a pesar de estar en presencia de $\text{CO}_{2(g)}$.

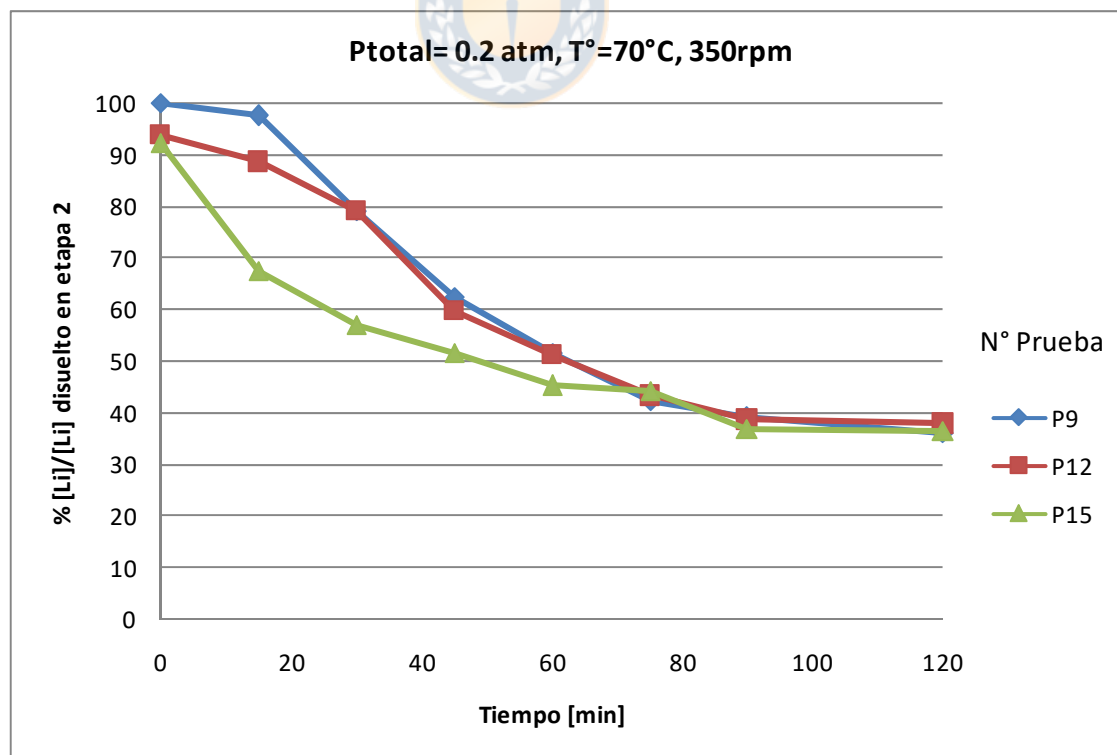


Figura 4-4: Perfil cinético de descomposición de bicarbonato de litio



En Figura 4-4 se muestra el comportamiento de la concentración de [Li] soluble, para describir la etapa de descomposición térmica y generación de bicarbonato de litio. En la grafica, se observa que la concentración de [Li] en el sistema disminuye desde 100 % hasta un 38 % durante los 120 minutos de proceso, esto es 5.36 [g/L] hasta 2.00 [g/l].

De acuerdo a la Tabla 2-2 que presenta la solubilidad de litio y a las condiciones de proceso de Tabla 3-5, se espera que la [Li] alcance valor mínimo de 1.99 [g/L] de litio equivalentes a 10.59 [g/L] de carbonato de litio. Esto se verificó, las condiciones teóricas establecidas a una temperatura de $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$ y una presión de 0.02 atm de $\text{CO}_{2(g)}$, la concentración de litio final que permanece en solución es 1.99 [g/L].

Se observó la formación de precipitado al final del proceso, lo cual está predicho teóricamente por la constante de equilibrio $K(1.4) = 1.76\text{E-}02$, la cual favorece la formación del compuesto de carbonato de litio.

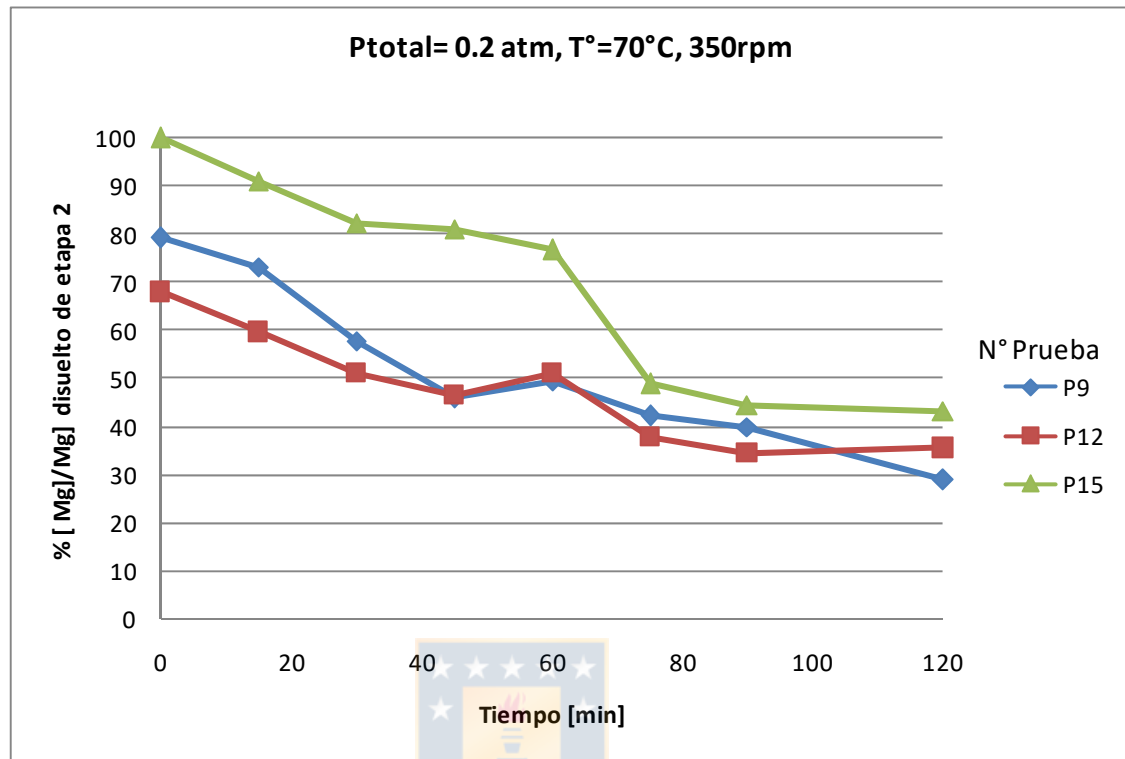


Figura 4–5: Perfil cinético de descomposición de bicarbonato de magnesio

En Figura 4-5 se muestra el comportamiento de la concentración de [Mg] soluble, para describir la etapa de descomposición térmica y generación de carbonato de litio. En la gráfica se observa la concentración, expresada como % [Mg]/[Mg] disuelta de la etapa 2 y como esta evoluciona durante los 120 minutos de proceso. La [Mg] final obtenida en solución de la etapa 2 fue 93.6 [mg/L]. Se observa que la concentración disminuye en el tiempo hasta un rango de [30 a 45] % por lo que se observa que una parte precipita y la otra permanece en solución.

A partir de la Tabla 2-1 y la constante de equilibrio para Mg en solución y su carbonato tiene un valor de $K(2.4) = 7.22 \times 10^{-8}$ prevé que la concentración de [Mg] soluble sea aproximadamente 20 [mg/L]. Los valores obtenidos están entre



25 y 40 [mg/L], ligeramente superiores a lo predicho por la termodinámica, el resto precipita.

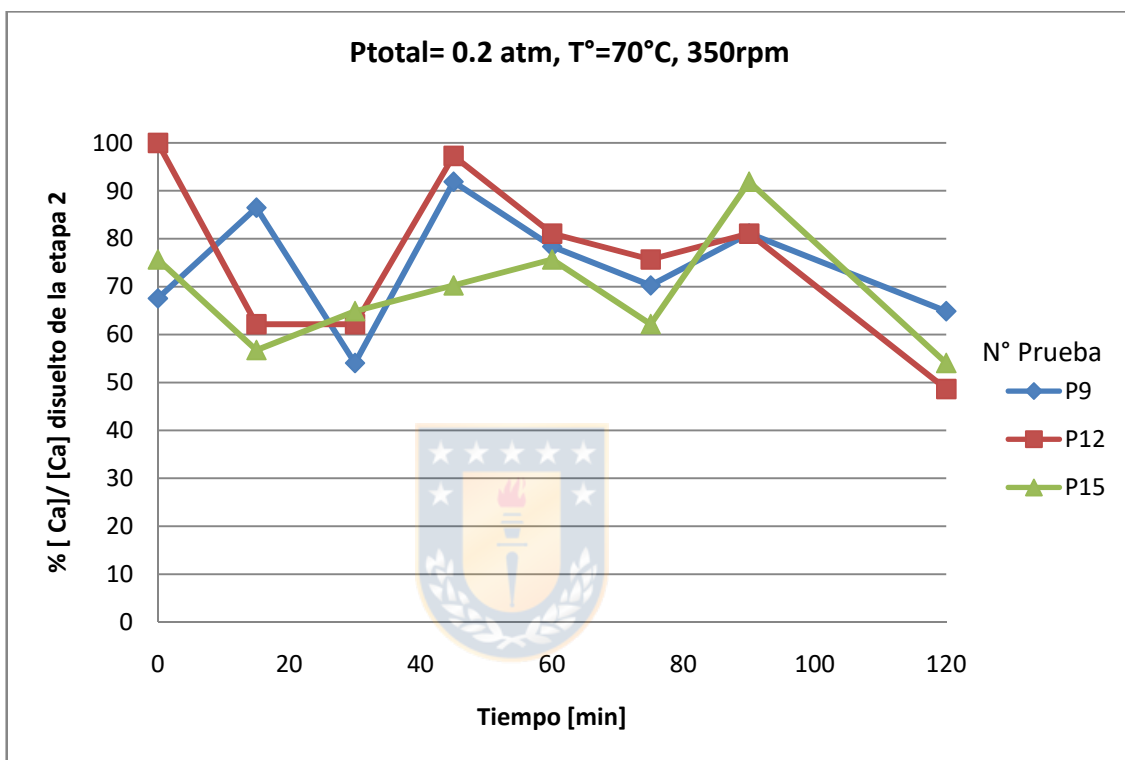


Figura 4–6: Perfil cinético de descomposición de bicarbonato de calcio

En Figura 4-6 se muestra el comportamiento de la concentración de [Ca] soluble, para describir el comportamiento de esta especie en la etapa de formación de carbonato de litio.

Las condiciones de este proceso se presentan en Tabla 4-5. Una vez iniciada la prueba, el sistema se somete a una temperatura de 70 °C y una condición de vacío con una presión aproximada de 0.2 atm totales.



En la grafica se aprecia la concentración, expresada como $[Ca] / [Ca]$ en [%] disuelta de la etapa anterior y como esta evoluciona durante los 120 minutos de proceso. Se observa que permanece prácticamente constante en el tiempo, sin embargo puesto que la solubilidad disminuye en esta y que su constante de equilibrio es muy baja, $K(2.4) = 1.60E^{-07}$ esto favorece la formación del carbonato de calcio. Por lo anterior se espera que precipite una fracción como carbonato de calcio.

De acuerdo con la solubilidad de la Tabla 2-4 a 70°C el sistema prevé la concentración de $[Ca]$ soluble sea 40 [mg/L], por lo anterior concentraciones mayores a esto el sistema estará propenso a la formación de precipitado de calcio en el producto final. En relación a la solubilidad inicial esta comienza con un valor de 0.5 [mg/L] y termina con valores entre 0.4 y 0.5 [mg/L], muy por debajo de lo predicho por la termodinámica, el comportamiento de este metal fue más bien errático y altamente refractario.

4.3 Presentación y Discusión de Balances Metalúrgicos

A partir de los datos obtenidos de las pruebas 9-12-15 se ha generado un Balance Metalúrgico para mostrar los parámetros de proceso y calidad química final del producto.

Estos se observan en la Figura 4-7. Posteriormente se presentan los términos que identifican cada una de las etapas unitarias del diagrama de flujos del proceso.

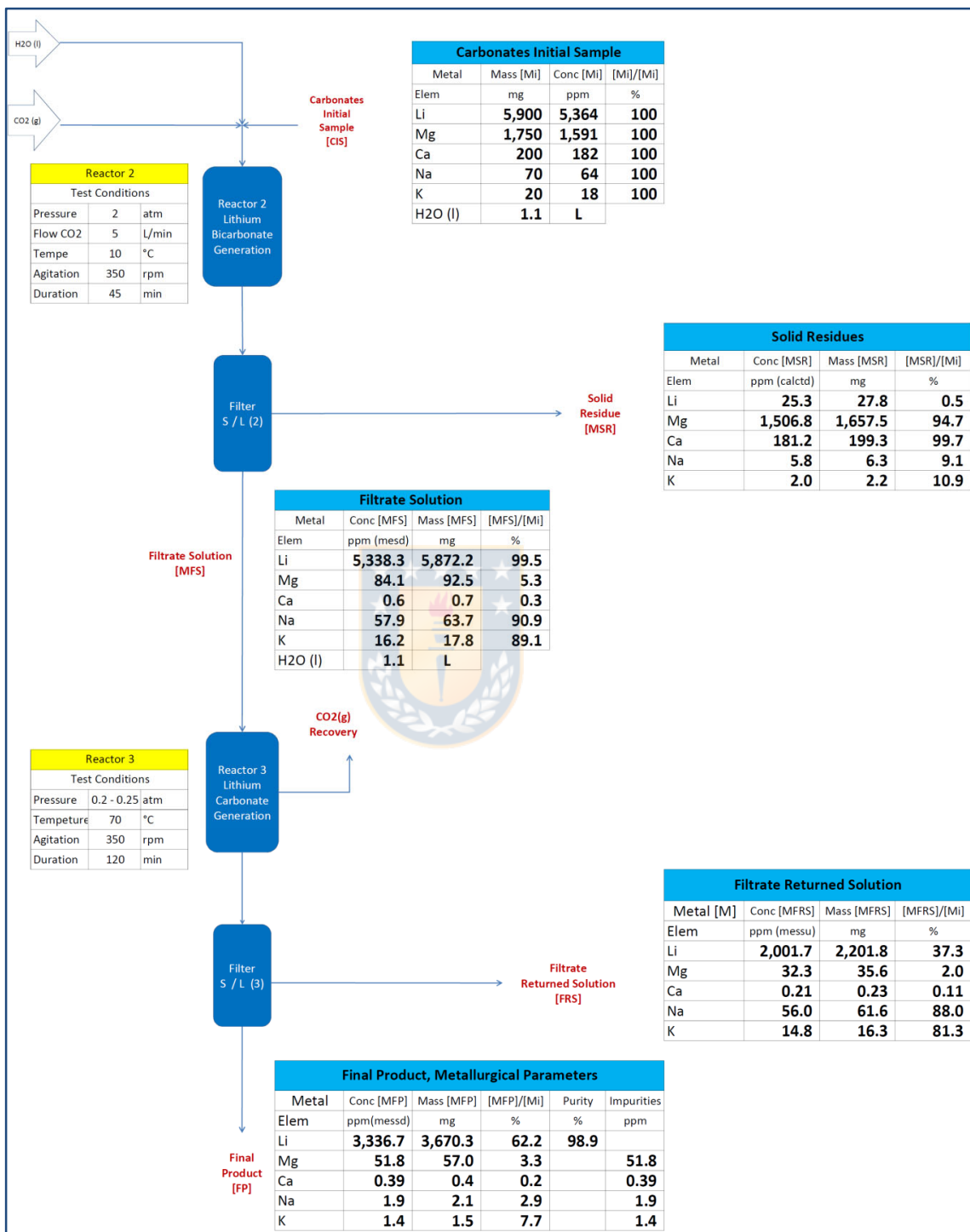


Figura 4–7: Balance Metalúrgico para el diagrama de flujos del Proceso



En esta sección se presenta el balance metalúrgico, obtenido para las etapas del proceso propuesto. Los resultados consideran las condiciones de proceso definidas en Tabla 3-5, el diagrama de bloques de proceso de la Figura 1-4 y la composición de la muestra sintética inicial de Tabla 3-1.

Los siguientes son los términos utilizados para explicar las etapas unitarias, estos representan el contenido metálico de cada especie considerada en el estudio [Li, Mg, Ca, Na y K], para cada etapa del proceso descrita.

[CIS] = *Carbonate initial sample*, [Muestra inicial de carbonatos]

[MSR] = *Metal solid residue*, [Metal en residuo sólido]

[MFS] = *Metal filtrate solution*, [Metal en solución filtrada]

[MFP] = *Metal final product*, [Metal en producto final]

[MFRS] = *Metal filtrate returned solution*, [Metal en solución filtrada retorno].

El proceso comienza con el ingreso de la muestra sintética inicial, [CIS] al reactor 2, el cual contiene 1.1 L de agua, se encuentra agitado y 10° C. Una vez cerrado se inyecta CO_{2(g)} y se mantiene a una presión de 2 atm, durante 45 min.

Posteriormente se realiza una separación S/L 2 donde se divide la fracción sólida, que se descarta como residuo sólido [MSR] y la fracción líquida filtrada [MFS], que avanza a la siguiente etapa.

El residuo sólido [MSR], muestra que el 94.7 % de Mg y el 99.7 % de Ca respecto al contenido inicial de estos metales, son eliminados del circuito en este punto. En relación al contenido de Na y K solo una pequeña cantidad ha sido eliminada como residuo sólido ya que estos son por naturaleza solubles y se mantienen preferentemente en solución.



La solución filtrada [MFS] es la solución que avanza a la siguiente etapa. En ella se observa que el 99.5% del litio aún permanece en solución y para las impurezas solubles Na y K su contenido metálico es de 90.9 % y 89.1% con respecto a su valor inicial.

Esta solución se introduce nuevamente en el reactor para llevar a cabo la etapa 3, donde la temperatura del proceso es 70° C y el sistema se somete a la condición de vacío, logrando 0.25 atm. Después de los 120 minutos de prueba se realiza la separación S/L 3. La solución de retorno filtrada [MFRS] es retornada aguas arriba del proceso. Esta solución presenta un contiene importante de litio disuelto equivalente a 37.3%, que corresponde a la solubilidad teórica de carbonato de litio a esta temperatura. El Na y K finalmente se han concentrado en esta solución, alcanzando valores de 88.0 % y 81.3 % respectivamente.

El sólido obtenido representa el producto final del proceso [MFP], el cual contiene 62.2 % del litio inicial, 3.3 % de magnesio, 0.2 % de calcio, 2.9 % de sodio y 7.7 % de potasio.

Se debe mencionar que la concentración inicial de litio en la muestra de carbonato [ISC], fue propuesta considerando carbonatar la salmuera directamente obtenida del proceso de concentración en el Salar, equivalente a 5.9 g/L Li.

Mencionar además que la solubilidad teórica para la etapa 2 del proceso, de acuerdo a Tabla 2-2 y a 70°C es de 13.43 g/L, por lo que la cantidad carbonato de litio posible a disolver es mucho mayor a la propuesta, aumentado así la eficiencia del proceso, en relación a la actual de 62.2% en ciclo abierto.

En cuanto al grado de pureza contiene 98.9 % de $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$, con 51.8 ppm de Mg, 0.39 ppm de Ca, 1.9 ppm de Na y 1.4 ppm K.



5.0 CONCLUSIONES

En este estudio, se desarrolló una metodología para evaluar el comportamiento de los metales [Li, Mg y Ca] para el proceso propuesto y las conclusiones son las siguientes.

Se verificó además que el carbonato de litio en presencia de $\text{CO}_{2(g)}$, posee una cinética de disolución rápida y selectiva para este compuesto, además de una alta solubilidad. Se puede verificar la información teórica en Tabla 2-2.

El comportamiento de las impurezas para la muestra inicial, como el magnesio y calcio, presentaron una cinética de disolución muy lenta. Además, bajo las condiciones propuestas, se verificó que ambas presentaron baja disolución y no alcanzaron la solubilidad teórica, lo que por una parte favorece su eliminación a través de simples separaciones de fases entre las etapas, eliminando estos residuos al estado sólidos en la línea de descarte [MRS].

Se verificó la reversibilidad para la ecuación de transformación del carbonato de litio poco soluble en bicarbonato soluble. Los datos termodinámicos obtenidos a partir del programa (Outotec, 2014) mostraron concordancia para la solubilidad del carbonato de litio en estos sistemas. En la etapa final del proceso, se constató que la solución de retorno filtrada [MFRS], presenta una concentración de litio remanente en solución aproximada de 2.0 [g/L].

Para los metales magnesio y calcio, la solubilidad teórica reportada fue mucho más alta que las obtenidas experimentalmente. Sin embargo a pesar de tener muy poca solubilidad, el efecto contaminante en el sistema es muy alto.



El calcio tuvo un comportamiento similar, aún siendo altamente refractario, sin embargo, su cinética era errática, lo que podría deberse a la baja concentración.

El 94.7% del magnesio y el 98.7% del calcio son descartados en el residuo sólido [MSR].

Para los metales sodio y potasio, esto también son disueltos en la etapa de disolución de carbonato de litio y son naturalmente solubles por lo que tienden a concentrarse en el proceso. Las etapas intermedias de separación de sólidos no reducen el contenido de estos metales por lo que al final del proceso estos van a retornar aguas arriba.

Las constantes de equilibrio que se han presentado en Tabla 2-1, predicen que las impurezas formarán carbonatos en el producto final [MFP]. Principalmente para el magnesio siendo esta la impureza más abundante, la cual posee una constante de equilibrio a 70°C, $K(2.4) < 1$ lo que favorece el sentido de la reacción. Luego cualquier remanente metálico, sobre el valor de su solubilidad tenderá a precipitar.

Las etapas 2 y 3 del proceso propuesto han sido estudiada por otros autores, como Boryta et al. y Limtech. Ellos han presentado bastantes patentes comerciales en esta área, ambos profundizan en la propiedad de reversibilidad del par carbonato-bicarbonato de litio, involucrado en la generación de carbonato de litio de alta pureza o su purificación posterior al proceso convencional.

El uso de resinas de intercambio iónico propuesto por Limtech para disminuir el contenido de impurezas solubles concentradas en las soluciones, contribuyen a



una mejora química en el proceso, considerando que estas son selectivas para sodio y potasio.

El proceso estudiado que contempla una nueva ruta a partir de carbonatos, es una línea viable para la producción de carbonato de litio grado técnico utilizando el mecanismo secuencial de las etapas (2) y (3).

La hipótesis de este trabajo que consistió en evaluar una nueva ruta para obtener carbonato de litio equivalente al convencional, representa una interesante vía para seguir explorando y sus resultados muestran que puede ser atractiva esta propuesta en futuro no lejano.





RECOMENDACIONES

- En cuanto a las condiciones de prueba propuestas mencionar que el carbonato de litio presentó una rápida cinética de disolución y para las impurezas de magnesio y calcio se observó una baja disolución.
- Sin embargo, es interesante poder proponer una línea de avance posterior a este trabajo. Evaluando condiciones tales como, disminuir la presión de $\text{CO}_{2(g)}$ de 2 atm a 1.1 atm y estudiar su implicancia en el cinética.
- Para la etapa 3 es posible estudiar el aumento de la temperatura en función del comportamiento de las impurezas en el producto final, teniendo presente que al aumentar la temperatura es termodinámicamente favorable la descomposición a carbonato, sin embargo la solubilidad de las impurezas aumenta con la temperatura. Sería interesante ver como incide.
- Por último las principales ventajas del proceso propuesto, son su simplicidad en el manejo de los reactivos, la salmuera es inocua y las variables de proceso medianamente estables.



BIBLIOGRAFÍA

[1] : Tapia Díaz, J. (2013). Procedimiento de extracción de litio para la obtención de carbonato de litio, desde una salmuera o mineral y/o arcilla previamente tratado para estar libre de boro. Patent WO 2013049952, 1-52.

[2] : Mercado internacional del litio y su potencial en Chile (2017, Diciembre). Comisión Chilena del Cobre, (pp 05-09)

[3] : Wilkomirsky, I. (2012). Obtención de carbonato de litio desde salmueras de salares. En *Extracción y Refinación de metales no ferrosos*, (pp 204-211). Chile: Udec

[4] : Wilkomirsky, I. (1999). Production of lithium carbonate from brines. *US Patent* 5993759, 1-7.

[5] : Outotec (2014). *HSC Chemistry*, (8.0).

|

[6] : Boryta et al, (2007). Production of lithium compound directly from lithium brines US Patent 7157065, 1-20.

[7] : Limtech Carbonate Inc, (2005). Process for the purification of Lithium carbonate. *European Patent*, EP1037854B1. 1-12. ""



ANEXOS (INDICE)

Anexo 1.1: Dependencia de Equilibrio $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ con la Temperatura y $\text{PCO}_2(\text{g})$

Anexo 1.2: Dependencia de Equilibrio $\text{MgCO}_3(\text{s})$ con la Temperatura y $\text{PCO}_2(\text{g})$

Anexo 1.3: Dependencia de Equilibrio $\text{CaCO}_3(\text{s})$ con la Temperatura y $\text{PCO}_2(\text{g})$

Anexo 2.1: Datos cinéticos de la formación de Bicarbonatos (Li, Mg y Ca)

Anexo 2.2: Datos cinéticos de la descomposición de Bicarbonatos (Li, Mg y Ca)

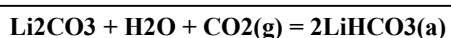
Anexo 3.0: Boryta, 2007. Lithium Carbonate Flow Diagram



Fuente HSC 8.0

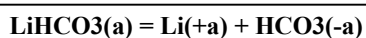
ANEXO 1.1

Dependencia de Equilibrio Li₂CO₃(s) con la Temperatura



T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-7.523	-20.999	-1.787	2.690E+001	1.430
10.000	-9.447	-28.011	-1.515	1.478E+001	1.170
20.000	-9.940	-29.724	-1.227	8.214E+000	0.915
30.000	-10.439	-31.397	-0.921	4.613E+000	0.664
40.000	-10.943	-33.031	-0.599	2.618E+000	0.418
50.000	-11.451	-34.630	-0.260	1.500E+000	0.176
60.000	-11.964	-36.194	0.094	8.680E-001	-0.061
70.000	-12.483	-37.727	0.463	5.069E-001	-0.295
80.000	-13.006	-39.230	0.848	2.986E-001	-0.525
90.000	-13.534	-40.704	1.248	1.774E-001	-0.751
100.000	-14.067	-42.153	1.662	1.063E-001	-0.974

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
Li ₂ CO ₃	73.891	54.365	1.000	73.891	35.020 ml
H ₂ O	18.015	13.255	1.000	18.015	19.646 ml
CO ₂ (g)	44.010	32.380	1.000	44.010	22.414 l
LiHCO ₃ (a)	67.958	100.000	2.000	135.916	0.000 ml



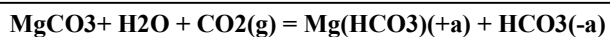
T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	0.147	-2.971	0.959	1.708E-001	-0.767
10.000	0.105	-3.125	0.990	1.722E-001	-0.764
20.000	0.128	-3.044	1.021	1.734E-001	-0.761
30.000	0.187	-2.847	1.050	1.749E-001	-0.757
40.000	0.262	-2.606	1.078	1.770E-001	-0.752
50.000	0.340	-2.360	1.102	1.796E-001	-0.746
60.000	0.419	-2.120	1.125	1.828E-001	-0.738
70.000	0.494	-1.896	1.145	1.866E-001	-0.729
80.000	0.561	-1.703	1.163	1.907E-001	-0.720
90.000	0.618	-1.546	1.179	1.952E-001	-0.710
100.000	0.660	-1.431	1.194	1.999E-001	-0.699

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
LiHCO ₃ (a)	67.958	100.000	1.000	67.958	0.000 ml
Li(+a)	6.941	10.214	1.000	6.941	0.000 ml
HCO ₃ (-a)	61.017	89.786	1.000	61.017	0.000 ml

Fuente HSC 8.0

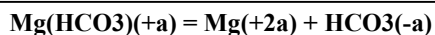
ANEXO 1.2

Dependencia de Equilibrio MgCO3(s) con la Temperatura.



T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-15.232	-58.762	0.819	6.671E-005	-4.176
10.000	-16.491	-63.384	1.456	3.020E-005	-4.520
20.000	-16.374	-62.976	2.088	1.456E-005	-4.837
30.000	-16.301	-62.733	2.716	7.406E-006	-5.130
40.000	-16.265	-62.613	3.343	3.944E-006	-5.404
50.000	-16.258	-62.592	3.969	2.186E-006	-5.660
60.000	-16.280	-62.659	4.595	1.255E-006	-5.901
70.000	-16.328	-62.801	5.222	7.432E-007	-6.129
80.000	-16.402	-63.013	5.851	4.521E-007	-6.345
90.000	-16.502	-63.293	6.483	2.817E-007	-6.550
100.000	-16.630	-63.640	7.117	1.793E-007	-6.746

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
MgCO3	84.314	57.616	1.000	84.314	27.644 ml
H2O	18.015	12.311	1.000	18.015	19.646 ml
CO2(g)	44.010	30.074	1.000	44.010	22.414 l
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
Mg(HCO3)(+a)	85.322	58.304	1.000	85.322	0.000 ml
HCO3(-a)	61.017	41.696	1.000	61.017	0.000



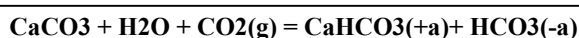
T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	1.661	2.316	1.028	1.473E-001	-0.832
10.000	0.514	-1.810	1.027	1.580E-001	-0.801
20.000	-0.379	-4.912	1.061	1.586E-001	-0.800
30.000	-1.121	-7.402	1.123	1.521E-001	-0.818
40.000	-1.779	-9.540	1.208	1.408E-001	-0.851
50.000	-2.392	-11.466	1.313	1.270E-001	-0.896
60.000	-2.971	-13.229	1.437	1.121E-001	-0.950
70.000	-3.528	-14.878	1.577	9.720E-002	-1.012
80.000	-4.079	-16.460	1.734	8.303E-002	-1.081
90.000	-4.629	-17.997	1.906	7.002E-002	-1.155
100.000	-5.185	-19.508	2.094	5.838E-002	-1.234

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
Mg(HCO3)(+a)	85.322	100.000	1.000	85.322	0.000 ml
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
Mg(+2a)	24.305	28.486	1.000	24.305	0.000 ml
HCO3(-a)	61.017	71.514	1.000	61.017	0.000 ml

Fuente HSC 8.0

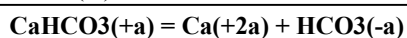
ANEXO 1.3

Dependencia de Equilibrio CaCO3(s) con la Temperatura.



T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-7.203	-45.440	5.209	6.647E-005	-4.177
10.000	-8.548	-50.371	5.714	3.803E-005	-4.420
20.000	-8.506	-50.223	6.217	2.269E-005	-4.644
30.000	-8.500	-50.204	6.719	1.403E-005	-4.853
40.000	-8.524	-50.282	7.222	8.939E-006	-5.049
50.000	-8.574	-50.439	7.725	5.846E-006	-5.233
60.000	-8.648	-50.664	8.231	3.911E-006	-5.408
70.000	-8.744	-50.949	8.739	2.668E-006	-5.574
80.000	-8.863	-51.289	9.250	1.852E-006	-5.732
90.000	-9.004	-51.683	9.765	1.305E-006	-5.884
100.000	-9.168	-52.129	10.284	9.315E-007	-6.031

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
CaCO3	100.089	61.740	1.000	100.089	36.933 ml
H2O	18.015	11.113	1.000	18.015	19.646 ml
CO2(g)	44.010	27.147	1.000	44.010	22.414 l
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
CaHCO3(+a)	101.097	62.362	1.000	101.097	0.000 ml
HCO3(-a)	61.017	37.638	1.000	61.017	0.000 ml



T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	1.884	1.877	1.371	7.833E-002	-1.106
10.000	0.853	-1.834	1.372	8.558E-002	-1.068
20.000	0.020	-4.724	1.405	8.788E-002	-1.056
30.000	-0.695	-7.124	1.465	8.624E-002	-1.064
40.000	-1.347	-9.242	1.547	8.173E-002	-1.088
50.000	-1.966	-11.188	1.649	7.530E-002	-1.123
60.000	-2.562	-13.004	1.770	6.776E-002	-1.169
70.000	-3.145	-14.727	1.909	5.979E-002	-1.223
80.000	-3.726	-16.397	2.064	5.186E-002	-1.285
90.000	-4.312	-18.032	2.237	4.431E-002	-1.353
100.000	-4.907	-19.648	2.425	3.736E-002	-1.428

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
CaHCO3(+a)	101.097	100.000	1.000	101.097	0.000 ml
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
Ca(+2a)	40.080	39.645	1.000	40.080	0.000 ml
HCO3(-a)	61.017	60.355	1.000	61.017	0.000 ml

Datos cinéticos de la formación de Bicarbonatos (Li, Mg y Ca)

Cinética de desaparición de [Li ₂ CO ₃](s)							
Tiempo	P5 [2Li]	P7 [2Li]	P8 [2Li]	P9 [2Li]	P12 [2Li]	P15 [2Li]	P16 [2Li]
(Min)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	2750	2800	2900	2680	2840	2650	2690
10	3200	2850	3200	3750	3380	2950	3080
20	3925	3200	3625	3925	4220	4250	3530
30	4150	4250	4250	4825	4525	4800	3820
40	4325	4800	4600	5175	4600	5200	5060
45	5440	5325	5200	5425	5100	5490	5300

Cinética de desaparición de [MgCO ₃](s)					
Tiempo	P7 [Mg]	P8 [Mg]	P9 [Mg]	P12 [Mg]	P15 [Mg]
(Min)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	28.25	19.1	19	22.8	24
10	35.25	25.3	55	30	30
20	40.00	39.5	51	58.6	48
30	49.00	46.5	72.5	90.6	52.4
40	68.25	72	75.5	69.6	71.2
45	81.00	75.75	74	93.6	84.8

Cinética de desaparición de [CaCO ₃](s)			
Tiempo	P9 [Ca]	P12 [Ca]	P15 [Ca]
(Min)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	0.10	0.15	0.23
10	0.12	1.28	0.22
20	0.16	0.46	1.55
30	0.15	0.17	1.54
40	0.26	0.23	0.78
45	0.21	0.22	1.35

Datos cinéticos de la descomposición de Bicarbonatos (Li, Mg y Ca)

Comportamiento [Li (+)]			
Tiempo	P9 [Li]	P12 [Li]	P15 [Li]
(Min)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	5440	5100	5018
15	5300	4820	3674
30	4300	4300	3106
45	3400	3250	2800
60	2800	2780	2458
75	2300	2350	2400
90	2120	2100	2004
120	1960	2055	1990

Comportamiento [Mg (+2)]			
Tiempo	P9 [Mg]	P12 [Mg]	P15 [Mg]
(Min)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	71.28	61.25	90.00
15	66.00	53.68	82.00
30	52.00	46.00	74.00
45	41.36	42.00	73.00
60	44.53	46.00	69.00
75	38.00	34.00	44.00
90	36.00	31.00	40.00
120	26.00	32.00	39.00

Comportamiento [Ca (+2)]			
Tiempo	P9 [Ca]	P12 [Ca]	P15 [Ca]
(Min)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	0.25	0.37	0.28
15	0.32	0.23	0.21
30	0.2	0.23	0.24
45	0.34	0.36	0.26
60	0.29	0.3	0.28
75	0.26	0.28	0.23
90	0.3	0.3	0.34
120	0.24	0.18	0.20

LITHIUM CARBONATE PROCESS FLOW DIAGRAM (A)

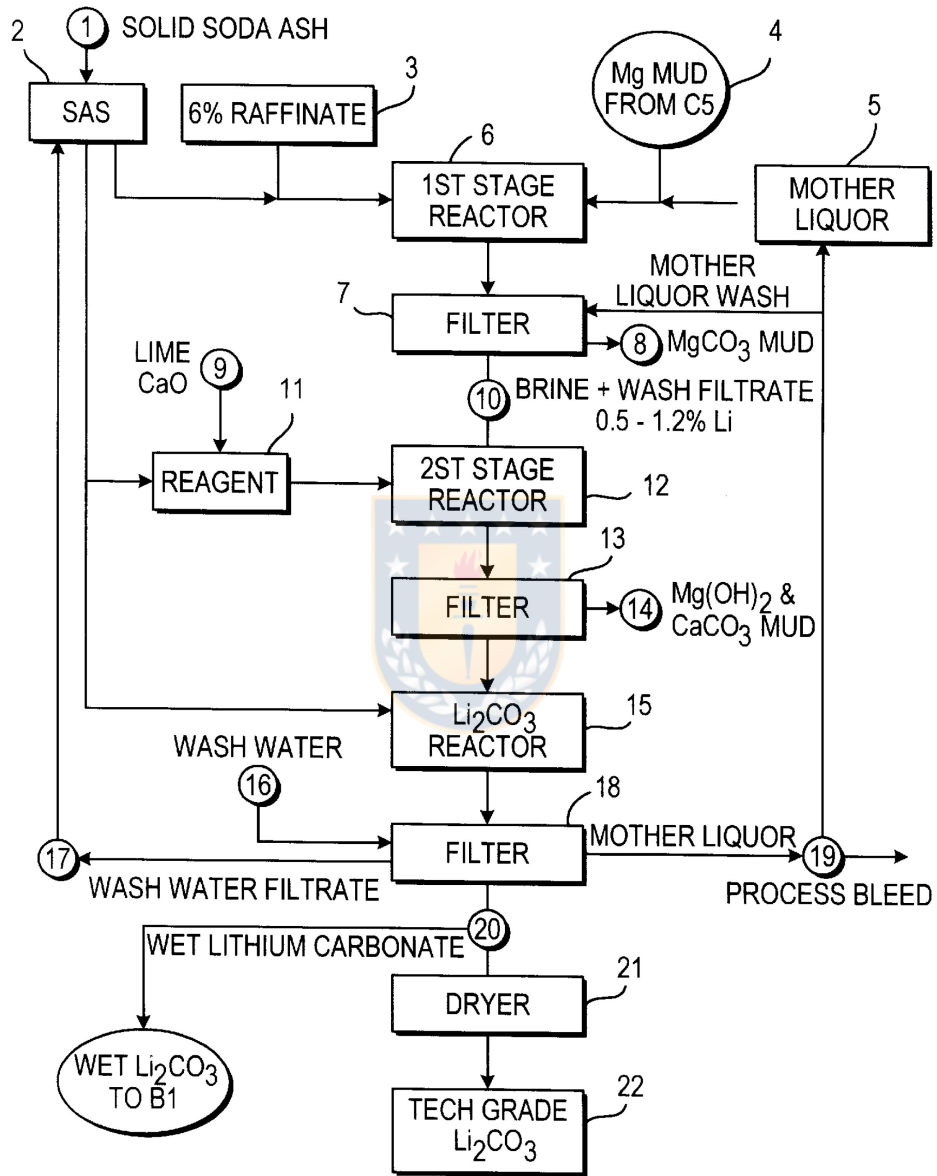


FIG. 1

LOW SODIUM LITHIUM CARBONATE PROCESS FLOW DIAGRAM (B)

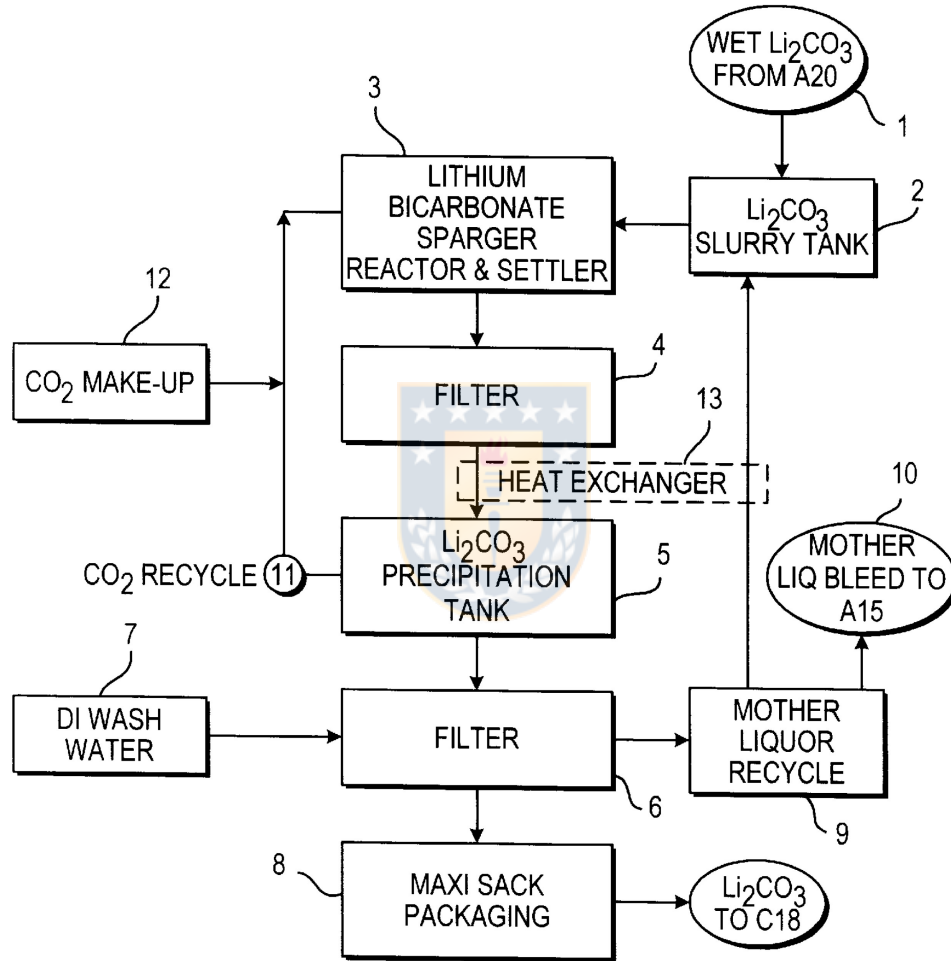


FIG. 2