

## Tesis de Posgrado

# Aprovechamiento integral de un mineral de litio argentino

Moser de Kriman, Mariana

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Moser de Kriman, Mariana. (1962). Aprovechamiento integral de un mineral de litio argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1135\\_MoserdeKriman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1135_MoserdeKriman.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Moser de Kriman, Mariana. "Aprovechamiento integral de un mineral de litio argentino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1135\\_MoserdeKriman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1135_MoserdeKriman.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

1155

Aprovechamiento Integral  
de un Mineral de Litio Argentino

Mariana Moser de Krizan

Resumen de

Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Química

Año 1962

R. de Tesis: 1155

Se estudió un procedimiento, en escala de laboratorio, para industrializar una ambligenita aprovechando su contenido en litio, aluminio y fósforo.

Tras estudiar varios métodos de disgregación citados en la bibliografía, se desarrolló un procedimiento que consiste en atacar la ambligenita con solución de NaOH. Se establecieron las condiciones óptimas para disolver la mayor parte del fosfato de aluminio del mineral, y para que la solución de aluminato de sodio obtenida tenga las condiciones requeridas para la auteprecipitación del hidróxido de aluminio. El fosfato se separó por enfriamiento de la solución como fosfato trisódico dodecahidratado.

El residuo del ataque alcalino se trató con ácido sulfúrico para disolver el fosfato trilitico. La solución ácida resultante se sometió a neutralización fraccionada y se estudiaron las condiciones para recuperar la mayor cantidad posible de fosfato e hidróxido de sodio en forma de subproductos utilizables como fosfatos disódico, dicálcico y de aluminio. El litio se precipitó como carbonato lítico.

*Ude Krieger*

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

oOo

APROVECHAMIENTO INTEGRAL  
DE UN MINERAL DE LITIO  
ARGENTINO

oOo

Mariana Moser de Krizan

TESIS: 1113

Tesis presentada para optar al Título de  
Doctor en Química

Año 1962

Parte General

I	Propósito de la tesis .....	5
II	La industria del litio en el mundo.....	5
	1 Materia prima.....	5
	2 Métodos de extracción.....	7
	3 Aplicaciones de los productos de litio.....	13
	4 Estadísticas.....	17
III	Industria del litio en la República Argentina.	19
	1 Riquezas naturales.....	19
	2 Utilización del mineral.....	22
	a) Producción .....	22
	b) Exportación.....	22
	c) Industrialización.....	23
	3 Mercado potencial argentino y razones que llevaron a la elección del tema.....	23

# FCENBA

## Parte Experimental

IV	Industrialización de la ambligonita con aprovechamiento del fósforo, aluminio y litio.....	26
1	Materia prima.....	26
2	Ensayos de orientación.....	27
3	Alternativas para el plan de trabajo.....	32
4	Discusión de los métodos descriptos.....	38
5	Desarrollo experimental del método de digestión alcalina.....	39
6	Conclusiones.....	57
V	Métodos de análisis usados.....	61
1	Análisis de ambligonitas.....	61
2	Análisis de los productos intermedios y finales.	64
3	Aplicación del fotómetro Crudo Caamaño a la determinación de metales alcalinos.....	67
VI	Bibliografía.....	74

INDICE DE GRAFICOS

No	Página
1	Esquema del proceso de sinterización de la ambligonita con caliza..... 33
2	Esquema del tratamiento de la ambligonita con lejías alcalinas..... 37
3	El sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ para ortofosfatos..... 41
4	Curva de calibración para sodio y potasio..... 69
5	Curva de calibración para litio..... 70
6	Influencia del litio en la determinación fotométrica del sodio..... 72

## A G R A D E C I M I E N T O S

Mi más sincero reconocimiento al Dr. Horacio F. Margheritis por su paciente dirección. Gracias a él nació el tema de esta Tesis, que apadrina.

Agradezco asimismo la efectiva colaboración prestada por:

Dr. J. Valerdi, Director de Minería de la Provincia de San Luis, quien me suministró importantes datos sobre yacimientos de minerales de litio;

Industrias Wilde S.R.L., que explotan y utilizan minerales de litio, quienes me proveyeron de abundante materia prima;

Dr. Humberto Fossati, uno de los precursores de la industria del litio en la Argentina, quien contribuyó con su valiosa experiencia profesional.

IGGAM S.A. quienes me facilitaron importante material bibliográfico.

Deseo recordar también a todo el personal del Departamento de Industrias, que facilitó mi trabajo con su apoyo y cordial aliento.



## I PROPOSITO DE LA TESIS

El objeto del presente trabajo es encontrar un método para extraer el litio de una ambligonita argentina, recuperando al máximo los demás componentes del mineral, en especial el fósforo, ya que la Argentina posee pocos fosfatos naturales y tiene una aplicación inmediata para ellos en la agricultura.

Después de analizar los métodos usados para la extracción del litio, se desarrolló un procedimiento descrito por una patente francesa (21). Como se verá en la parte experimental, fueron necesarias varias modificaciones para obtener resultados que justificarían intentar su aplicación industrial.

## II LA INDUSTRIA DEL LITIO EN EL MUNDO

### 1) Materia prima (1,2,3.6)

El litio, descubierto en 1817, se encuentra muy disperso en la naturaleza. Pegmatitas portadoras de minerales líticos

se explotan en E.E.U.U. (espodumeno, lepidolita y ambligonita) Méjico (lepidolita y espodumeno), Canadá (espodumeno), Congo Belga (espodumeno), Sudáfrica (lepidolita, ambligonita, y petalita), Brasil (espodumeno y ambligonita), España (ambligonita), Argentina (espodumeno, lepidolita y ambligonita), Portugal (ambligonita), Suecia, Alemania (Zinnwaldita) y Francia (petalita).

A continuación se citan la fórmula de los minerales más difundidos y el tenor en  $\text{Li}_2\text{O}$  con que se encuentran en el comercio.

Mineral	Fórmula	% de $\text{Li}_2\text{O}$
Espodumeno	$\text{Li Al Si}_2\text{O}_6$	4 - 7
Lepidolita	$\text{Li}_3\text{K}_2\text{Al}_4(\text{OH}, \text{F})_3\text{Si}_7\text{O}_{22}$	3 - 4
Petalita	$\text{Li Al Si}_4\text{O}_{10}$	3,5- 4
Ambligonita	$\text{Li Al} (\text{OH}, \text{F}) \text{PO}_4$	6 - 9
Trifilina	$\text{Li Fe PO}_4$	3 - 8
Zinnwaldita	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Li})_3\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})$	0,2 - 0,4

Como otra fuente de litio se aprovechaban actualmente las salmueras del lago Searles en California.

El espodumeno y la lepidolita son los materiales más usados por su abundancia y bajo costo. La ambligonita y la trifilina se utilizan tanto como agregados para una mejor extracción de los primeros nombrados, o bien tratando de recuperar al mismo tiempo el fósforo que contienen.

## 2) Métodos de extracción

Los métodos de industrialización de los minerales de litio comenzaron a agilizarse poco después de la primera guerra mundial, al encontrarse numerosas aplicaciones de las sales de litio y del metal obtenido por electrólisis de las primeras.

Los métodos antiguos, practicables sólo en pequeña escala, consistían en atacar los fosfatos o silicatos de litio con ácido sulfúrico concentrado durante muchas horas con bajo rendimiento de extracción de litio.

En el filtrado se separan las impurezas y el aluminio como alumbre y como hidróxido, un proceso que obliga a tediosas y antieconómicas separaciones y filtraciones antes de obtener una solución de sulfato de litio que permite la precipitación del carbonato de litio sin impurezas importantes.

La literatura cita también métodos de ataque por síntesis con sulfato de sodio y sulfato de calcio, pero todos estos procedimientos tropiezan con grandes dificultades prácticas como se verá en la parte experimental.

Los industriales del litio siguen actualmente alguno de los caminos fundamentales que se detallan a continuación. La conveniencia de usar uno u otro sigue siendo objeto de discusión y depende de las condiciones locales.

- a) Disgregación ácida. (Aplicable al espodumeno, ambligonita, petalita y trifilina)
- b) Disgregación alcalina (Espodumeno y lepidolita)
- c) Disgregación salina. (Tiene importancia reducida)

para la disgregación de lepidolita)

- d) Método de destilación. (Fue usado durante la 2a guerra mundial en E.E.U.U. con fosfatos y silicatos de litio)
- e) Procedimiento Trona.

Los tres métodos citados en primer término se basan en una interesante propiedad de los silicatos de litio: la de pasar, al ser calentados a 1000 - 1050°C, a una forma cristalina que tiene gran capacidad de intercambio iónico, substituyendo fácilmente el litio por otro ion alcalino o hidrogenión.

a) Disgregación ácida

El espodumeno y la petalita no son atacables por ácidos en su forma normal ( $\alpha$ ). Los dos deben calentarse a 1000 - 1050°C con lo cual pasan a  $\beta$ espodumeno, una modificación pulverulenta, fácil de moler y de atacar con ácidos. Tratado con ácido sulfúrico a 250°C, el  $\beta$  espodumeno da en pocas horas un residuo insoluble y sulfato de litio que se

con agua.

El extracto que tiene cantidades menores de otros álcalis metales alcalinotérreos, aluminio y hierro, se purifica precipitando los hidróxidos trivalentes con cal y eliminando el exceso de calcio con carbonato de sodio. Aplicado a la petalita, <sup>este</sup> método sólo se diferencia en la temperatura de transformación  $\alpha - \beta$ , mientras que los fosfatos ambligonita y trifilina requieren un ataque ácido a 880 °C, siendo además más difíciles de moler que el  $\beta$  espodumeno. La LITHIUM CORP. OF AMERICA sigue este procedimiento (15).

b) Disgregación alcalina.

Otro método usado en la gran industria para la disgregación del espodumeno y la lepidolita es la calcinación con carbonato de calcio.

El espodumeno se muele húmedo con unos 3,5 veces su peso de caliza y la suspensión se seca y se clinkeriza en un horno rotativo a 1050 °C. El clinker, formado por exceso de

$\text{OCa}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$  se enfría al aire y se muele de nuevo en húmedo produciéndose la transformación en  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{LiOH}$ , y  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta suspensión llega a recipientes lavadores y espesadores pasando por clarificadores. La lejía se concentra en evaporadores de triple efecto, cristalizando  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la tercera etapa. Este procedimiento es usado por los dos productores más importantes de litio: la FOOTE MINERAL COMP. E.E.U.U. y la AMERICAN LITHIUM CHEMICALS, subsidiaria de la AMERICAN POTASH & CHEM. CORPORATION (16). Ambas compañías han publicado patentes que modifican el procedimiento, atribuyendo considerables mejoras en el rendimiento por agregado de cantidades variables de fosfatos de litio (17,18). En este trabajo se han hecho ensayos de ataque alcalino de la ambligonita sin ningún agregado.

c) Disgregación salina.

Este proceso se basa en el intercambio del litio por un ion alcalino o alcalinotérreo por reacción de las sales

respectivas al estado sólido y a alta temperatura. Sólo tuvo importancia técnica en la disgregación de la lepidolita y zinnwaldita, y fué explotado en Alemania por la METALLGESELLSCHAFT A.G. FRANCFORT a.M. (19)

d) Método del Bureau of Mines.

Este método se basa en el procedimiento analítico de Lawrence-Smith para la disgregación de silicatos minerales, sinterizándolos con una mezcla de carbonato y cloruro de calcio. A temperaturas elevadas, estos reactivos desplazan los metales alcalinos, formando silicato de calcio y cloruros alcalinos. En esta forma se obtiene el cloruro de litio, muy higroscópico y altamente corrosivo. Se abandonó este método después de la 2a guerra mundial.

e) Procedimiento Trona.

La AMERICAN POTASH & CHEM. CORP. obtiene las sales de litio como subproductos de la explotación de las salmueras del lago Searle, California.



f) Ataque de la ambligonita con lejías alcalinas.

El ataque de la ambligonita con lejías alcalinas es un proceso patentado por la WARNER CHEMICAL COMPANY, New York E.E.U.U. (20), y la SOCIETE DES PRODUITS CHIMIQUES DE LA MEDITERRANEE (PROSIM) Francia (21). Ambos procedimientos se basan en la solubilización del fosfato de aluminio mediante lejías alcalinas concentradas. Estas dejan el fosfato de litio sin atacar que se solubiliza luego en una solución ácida.

3) Aplicaciones de los productos de litio.

a) Cerámica y vidrio.

Las industrias del vidrio y de la cerámica brindan el campo de aplicación más importante para los minerales y sales de litio (22). La lepidolita, espodumeno y petalita se integran en las masas cerámicas para reemplazar parte del feldespato. Se consigue de esta manera una disminución de la temperatura de sinterización, disminución de la

viscosidad y por ende, menor volumen de poros. Esto trae como consecuencia una mayor resistencia eléctrica, lo cual es especialmente deseable en la cerámica o vidrio para usos aislantes de la electricidad. También aumenta la resistencia a los ácidos. Otra aplicación de los minerales y sales de litio son los esmaltes y vidrios. Al reemplazar por litio parte de los álcalis del frite, se consigue disminuir el coeficiente de dilatación y mejorar la resistencia del esmalte en el uso y durante el proceso de fabricación. La amblygonita se integra en masas y esmaltes cerámicos como fundente y para conferir opacidad a ciertos vidrios (31).

b) Grasas lubricantes.

Las grasas lubricantes compiten a la industria cerámica el primer puesto entre los consumidores de compuestos de litio. Con un agregado de estearato u otro jabón de litio, los lubricantes retienen sus propiedades a temperaturas extremas y se caracterizan también por su mejor resistencia al agua.

c) Acumuladores eléctricos

El  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  agregado al electrolito de cierto tipo de baterías cataliza un aumento en la capacidad y duración de la celda electrolítica. El cloruro y bromuro de litio, agregados al electrolito de ciertas pilas secas, permite que estas funcionen a temperaturas muy bajas.

d) Refrigeración.

El cloruro de litio, por su gran higroscopicidad, encuentra aplicación en el acondicionamiento de aire y refrigeración.

e) Metalurgia.

El litio metálico forma importantes aleaciones usados en aeronáutica y para rieles ferroviarios. Esta última aplicación constituyó un importante envión para la industria del litio en su período inicial.

El cloruro y fluoruro de litio se emplean como fundentes en soldadura y sirve como material de partida para la ob-

tención del litio metálico.

f) Química orgánica.

En síntesis orgánica el litio ha adquirido importancia reemplazando al magnesio en las reacciones de Grignard y se encontraron interesantes usos para el hidruro de aluminio y litio, hidruro de litio y otros compuestos de este metal.

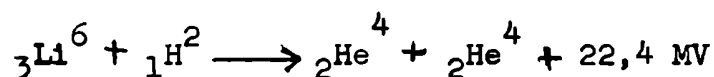
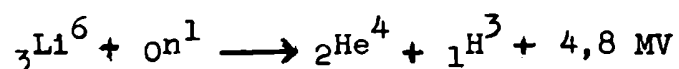
g) Química nuclear.

De la producción total de compuestos de litio en E.E.U.U. un 60% (que fácilmente puede ser más ya que estos datos son muy reservados), se destinan a usos militares y a la Comisión de Energía Atómica. En un principio, la aplicación militar más importante fué la facilidad con que se obtienen grandes cantidades de hidrógeno a presiones elevadas tratando hidruro de litio con agua:



Actualmente, el litio está tomando un impulso cada vez más

importante en la química nuclear. El metal, en especial el isótopo  $\text{Li}^7$ , tiene propiedades físicas que lo hacen muy interesante como enfriador de reactores nucleares. Pero su uso más promisorio es como reactivo de reacciones termonucleares como las siguientes:



#### 4) Estadísticas. (6,9)

En el mundo occidental se explotaron entre los años 1956-1958 unas 195.000 t de minerales de litio por año.

Sobre la producción de sales de litio faltan datos estadísticos con excepción de algunas cifras norteamericanas. Se estima que la producción de sales de litio en E.E.U.U. en 1956 fué de 14-15.000 t. De esta producción total, un 40% aproximadamente fué absorbido por la industria, distribuyéndose de la siguiente manera:

Cerámica y vidrio	ca. 40 %
Lubricantes	" 30 %
Metales para soldadura	} 30 %
Acondicionam. de aire	
Industria de acumuladores	
Productos farmacéuticos	

(6)

El orden de importancia de los productores de sales de litio es aproximadamente el siguiente:

Estados Unidos de Norteamérica

Gran Bretaña

Francia

Alemania (República Federal)

III INDUSTRIA DEL LITIO EN LA REP. ARGENTINA

1) Riquezas naturales. (10)

En la República Argentina la existencia de minerales de litio nunca se estudió sistemáticamente y por lo tanto las estadísticas al respecto faltan por completo. Se encuentran y extraen los minerales de litio al explotar otros minerales de mayor valor comercial, con los cuales suelen estar asociados, como berilo, tantalita y bismuto. Al quedar a la intemperie, el espodumeno pierde gran parte de su tenor en litio por una curiosa propiedad de intercambio.

Los yacimientos de litio más importantes se encuentran en la Provincia de San Luis. Predomina el espodumeno, que se extrae en las minas

La Totorá, Ptdo. Rincón del Carmen,	Depto. San Martín
Cabeza de Novillo, Ptdo.	" " " "
Cema,	" Guzman, " " "
La Meta	" Cautana " Junín

Hilda Gloria	Ptdo. Santa Rosa	Depto. Junín
La Vaquita	" Estanzuela	" Chacabuco
El Cabro,	" Naschel	" "
La Esperanza	" Estanzuela	" "
San Luis	" Totoral	" Pringles
Chachito	" "	" "
Don Benjamín	" "	" "

José, Susana, Don Fernando, Gamma, La Norma, Luis Fernando, Don Manuel, Nilda, Diana y Don Juan, todos en el Ptdo. Totoral, depto. Pringles.

Las ambligonitas de San Luis provienen de las Minas

La Tatora, Doña Julia, La Vaquita, El Cabro, arriba citados. Las minas Cañada Verde, San Francisco, Ayacucho. La mina San Elías, Ptdo. Estanzuela tiene generosas reservas de lapidolita.

En las Provincias de Salta y Córdoba se han identificado también espodumeno, ambligonita y lepidolita.



La composición de los minerales de San Luis dados por diversos autores (1,10), muestra que los espodumenos más abundantes tienen entre 4 y 5 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , mientras en las ambligonitas analizadas, el tenor en  $\text{Li}_2\text{O}$  oscila alrededor de 7%. El porcentaje en fluor de las ambligonitas argentinas es más bien bajo y en el presente trabajo no se tuvo en cuenta su recuperación.

A continuación se dan algunos análisis de minerales de San Luis, practicados por los dres. A. Chaudet y C. Couto respectivamente. (1)

<u>Espodumeno</u>		<u>Ambligonita</u>	
Mina Sta. Clara		Mina La Totora	
$\text{SiO}_2$	61,05 %	$\text{P}_2\text{O}_5$	49,30 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28,83 %	$\text{Al}_2\text{O}_3$	34,78 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,2 %	F	vest.
CaO	vest.	$\text{Na}_2\text{O}$	1,57 %
MgO	0,21 %	$\text{H}_2\text{O}$	6,58 %
$\text{Li}_2\text{O}$	4,25 %	$\text{Li}_2\text{O}$	8,00 %

## 2) Utilización del mineral.

### a) Producción.

En la década de 1940 - 49, las estadísticas mineras de la República (14) muestran una producción muy variable que no pasa las 100 t anuales y cesa completamente en algunos años, de acuerdo con la reducida demanda del mercado local y de la exportación.

En 1958 la producción de minerales de litio (todos provenientes de San Luis), alcanza a 159 t y un valor de m\$n 160.779.

### b) Exportación.

La exportación ha aumentado en los últimos años, pero también está sujeta a altibajos notables, como lo atestiguan las siguientes cifras proporcionadas por el Ministerio de Industria y Comercio de la Nación:

Año	Cantidad kg	Mineral	Destino
1957	14.975	espodumeno	Inglaterra
1958	4.000	"	Chile
1959	-----	-----	-----
1960	106.045	espodumeno	Chile y E.E.U.U.
1961	2.000	"	Chile e Italia

El dato de 1961 es incompleto.

### c) Industrialización.

La fabricación de carbonato de litio a partir de espodumeno por el método de disgregación ácida (parr. II a pag. 9) fué iniciada por algunos industriales pero tuvo que suspenderse porque su precio no permitió competir con el producto importado.

### 3) Mercado potencial argentino y razones que llevaron a la elección del tema.

En la actualidad, un consumidor importante de sales de litio en el país es YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES con

su producción de grasas líticas. Importan el hidróxido de litio de E.E.U.U. ya que en el país no se produce a un precio competitivo. La industria cerámica usa minerales de litio (FERRUM SA de Cerámica y Metalurgia, y PORCELANA AMERICANA SA) y sales de litio para esmaltes (FERROENAMEL ARGENTINA SAIC). La industria farmacéutica consume una pequeña cantidad de sales de litio, dado que recién ensayan sus aplicaciones, en especial para reemplazar sales sódicas y potásicas cuando estas son contraindicadas. Asimismo se emplean sales de litio en la confección de cremas cosméticas, aún cuando su valor no está comprobado.

Dado el pujante desarrollo de la industria argentina, y en especial de la metalurgia, es de suponer que las demás aplicaciones pronto se abrirán camino.

La elección del tema del presente trabajo fué motivada por el deseo de encontrar una forma de beneficiar un mineral de litio argentino, aprovechando al máximo todos sus

componentes.

Como se verá, la elección recayó en un proceso que, aparte de dar resultados satisfactorios tiene flexibilidad suficiente para adaptarse a un mercado inestable como es el nuestro por el momento.

- 20 -

IV INDUSTRIALIZACION DE LA AMBLIGONITA

CON APROVECHAMIENTO DEL FOSFORO, ALUMINIO, Y LITIO.

1) Materia Prima.

La ambligonita elegida para los ensayos es un mineral proveniente de la Provincia de San Luis, de minas explotadas por INDUSTRIAS WILDE SRL, que a su vez también utilizan los minerales de litio para la confección de masas cerámicas.

Su composición es la siguiente:

$SiO_2$	12,8 %
$P_2O_5$	38,3 "
$Al_2O_3$	33,8 "
$Li_2O$	6,6 "
$K_2O$	0,1 "
$H_2O$	7,3 "
no dosado	1,1 "

Comparando esta composición con los análisis de ambli-  
gonitas argentinas de diferente origen (1,10) dados por  
otros autores, se ve que se trata de un mineral de mediana  
calidad, cuyo tenor en  $\text{Li}_2\text{O}$  es más bien bajo, fácil de  
mantener sin necesidad de extremar la selección de las  
piedras.

## 2) Ensayos de orientación.

Se ensayaron los métodos de ataque industrial de ambli-  
gonitas más comentados en la literatura.

### a) Ataque por calcinación con yeso. (11)

La calcinación con yeso tiene por objeto producir una  
reacción de doble descomposición con formación de sulfato  
de litio y fosfato de calcio.

Se molieron 20 g de mineral para pasar totalmente por  
tamiz IRAM No 60, se mezclaron con 28 g de yeso impalpable  
y se calentaron en horno para cerámica hasta  $1200^\circ\text{C}$ ,  
manteniéndolo a esta temperatura durante una hora. Después  
de enfriamiento lento, se extrajo con exceso de agua caliente

la masa porosa y fácilmente friable.

El  $\text{Li}_2\text{O}$  encontrado en el extracto fué despreciable.

Se repitió la extracción sobre la masa más finamente molida con idéntico resultado. El ataque a esta temperatura resultó insuficiente.

b) Ataque con ácido sulfúrico (9,11)

La ambligonita molida para pasar totalmente por tamiz IRAM No 100 se mezcló con la mitad de su peso de ácido sulfúrico de 60 Bé. En crisol refractario se llevó en mufla eléctrica hasta  $880^\circ\text{C}$  manteniéndolo a dicha temperatura durante 35 minutos. Se extrajo el calcinado con agua caliente para dosar fósforo y litio en partes alícuotas. Se encontraron en el extracto:

$\text{P}_2\text{O}_5$  8% del total presente en el mineral

$\text{Li}_2\text{O}$  50 % " " " " " "



c) Fusión con sales de potasio (4,5,19)

La fusión con los sulfatos de potasio persigue la descomposición del mineral con formación de sulfato de litio y fosfato de potasio.

Tanto el sulfato ácido como el sulfato neutro de potasio se usaron en la cantidad justa para substituir por potasio el litio de la muestra, y se realizaron en crisol de hierro con mechero Mecker.

Con  $SO_4HK$  se obtuvo una masa fundida muy pegada al crisol, difícil de moler y de disolver.

Con  $SO_4K_2$  la sinterización no fué completa, aún después de calentar al rojo durante 30 minutos. Es probable que la forma de calentamiento no es apropiada para esta reacción que industrialmente se hace en horno rotativo (19).

d) Sinterización con caliza. (9,16,18)

Se mezclan 2 g de ambligonita con 4 g de carbonato de calcio (ambos pasan totalmente por tamiz IRAM No 100 ) y

se mantuvo durante 2 h 30 min en mufla a 875°C. El clinker se enfrió bruscamente con agua a 70°C, se molió en húmedo y se hizo la extracción manteniendo la suspensión a 95°C durante 16 horas. El LiOH formado durante la reacción, se mantiene en su forma soluble por la congelación del equilibrio y por la presencia del exceso de Ca(OH)<sub>2</sub>. El análisis del extracto mostró lo siguiente:

Li <sub>2</sub> O	66,7	%	del	total	presente	en	el	mineral
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,0	"	"	"	"	"	"	"
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,2	"	"	"	"	"	"	"

Este resultado, que se consideró bastante satisfactorio, indujo a realizar ensayos adicionales para ver si pequeñas variaciones en las condiciones de ataque podían mejorar sensiblemente el rendimiento. En la tabla siguiente se dan los resultados:

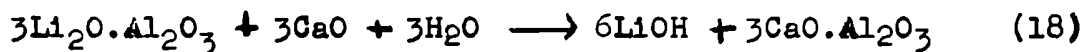
Tiempo de ataque (horas)	Li <sub>2</sub> O en extracto (% del total)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en extracto (% del total)
3	73,4	5,4
4	92,0	32,8

Las demás condiciones se mantuvieron iguales a las del ensayo anterior: relación ambligonita:CO<sub>3</sub>Ca::1:2 ; temperatura de calcinación 880°C; temperatura de extracción 95°C; tiempo de extracción 16 horas.

La reacción que probablemente representa este proceso es:



durante la extracción:



Por lo tanto, la cantidad de CO<sub>3</sub>Ca a usar se calcula en base al análisis del mineral teniendo en cuenta que las reacciones que ocurren en el ataque requieren:

1 mol de CO <sub>3</sub> Ca	por mol de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2 moles	" " " " SiO <sub>2</sub>
3 "	" " " " P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Debe producirse además el exceso de CaO que favorece la extracción del  $\text{Li}_2\text{O}$ .

e) Digestión de la ambligonita con lejías alcalinas (12,20)

Una muestra de ambligonita se mantuvo en ebullición durante 2 horas con solución al 30 % (en peso) de soda cáustica. El residuo de este ataque, que debe separar del mineral la mayor parte del  $\text{PO}_4\text{Al}$ , se trató con exceso de ácido sulfúrico diluido, se filtró y se analizó el extracto. Se encontró 80 % del  $\text{Li}_2\text{O}$  presente en el mineral.

3) Alternativas para el plan de trabajo.

Tomando como base los ensayos de orientación realizados y la bibliografía analizada, se pueden esbozar en principio dos procesos industriales posibles que se resumen en los esquemas de la figura 1 y 2.

a) Sinterización con  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .

La obtención de  $\text{LiOH}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se realiza en este proceso por sinterización del mineral con  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y

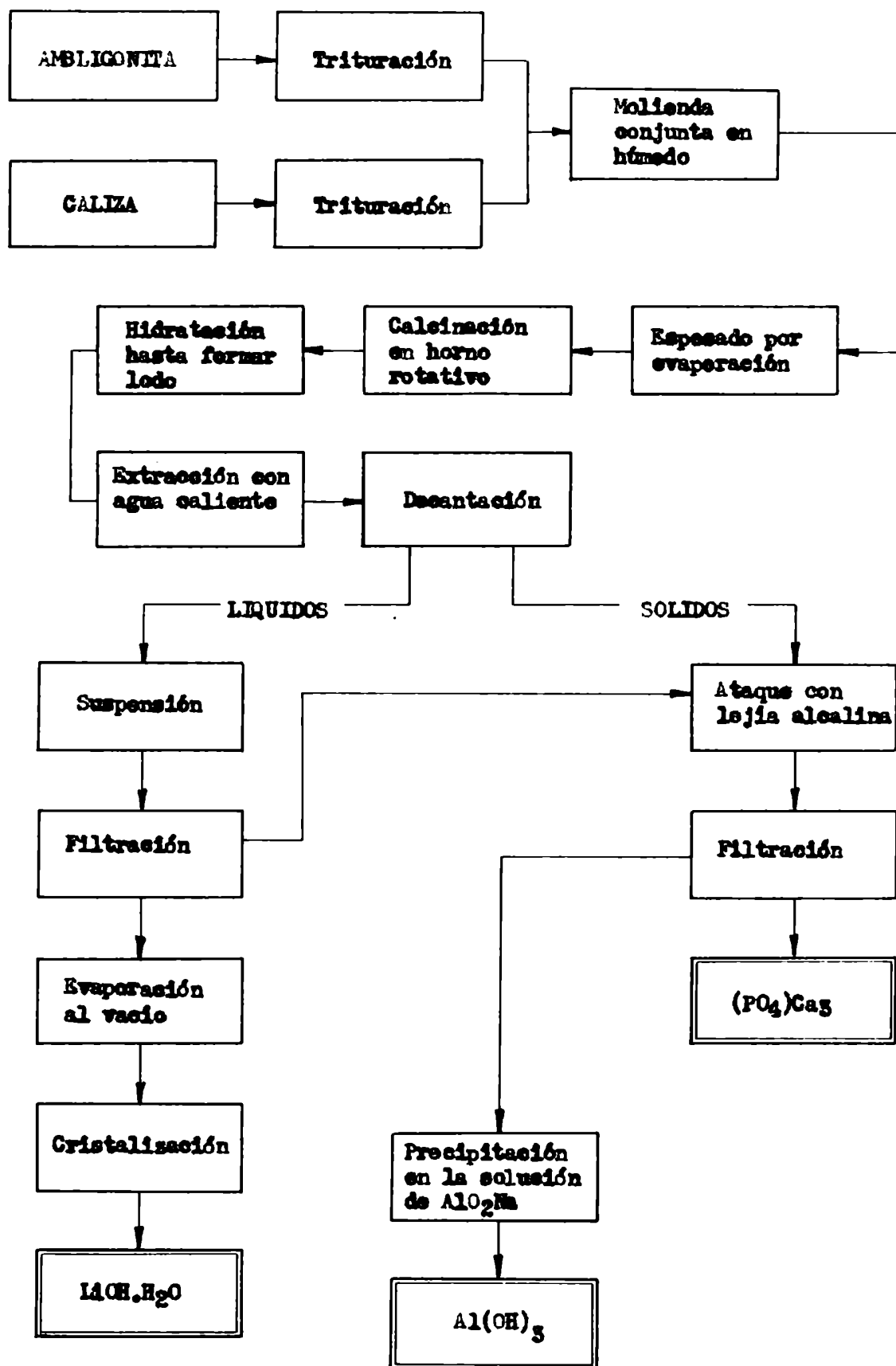


FIG. 1

digestión con lejías alcalinas.

Se muele la ambligonita con la cantidad adecuada de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  en húmedo, hasta que pase por tamiz IRAM No 200, se espesa evaporando parte del agua y se calcina en horno rotativo que retiene el material por unas 4 horas, (un proceso similar al empleado por FOOTE MINERAL COMP. para el espodumeno). (9,16,18)

Durante la calcinación los fosfatos de aluminio y litio se convierten en fosfato tricálcico y aluminato de litio. En el subsiguiente paso de extracción, la cal reacciona con el aluminato lítico para dar aluminato de calcio e hidróxido de litio, quedando este último en una forma soluble gracias al brusco enfriamiento (quenching) a la salida del horno.

El líquido proveniente de la filtración de este extracto, que contiene los hidróxidos de litio y demás alcalinos, se concentra en evaporador a triple efecto y en una centrí-

fuga continua se separa el  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

El residuo de la filtración del extracto está formado por  $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ ,  $(\text{AlO}_2)_2\text{Ca}$ ,  $\text{F}_2\text{Ca}$  y exceso de cal. Este residuo se trata en caliente con una lejía alcalina concentrada que disuelve el aluminio en forma de aluminato alcalino dejando un residuo muy enriquecido de  $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ . La solución de aluminato se concentra para recuperar  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por el método Beyer, que consiste fundamentalmente en la autoprecipitación de este hidróxido de soluciones de aluminato sódico en determinadas condiciones de temperatura y concentración. (5)

El residuo de la filtración de la solución de aluminato se trata con ácidos minerales para obtener  $\text{PO}_4\text{H}_3$  o  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$ .

Este ensayo de recuperación del fósforo y del aluminio está basado en trabajos que abundan en la literatura de los últimos años, sobre la recuperación y enriquecimiento de minerales y residuos minerales de fosfatos de calcio, hierro

y aluminio por digestión con mezclas de lejías alcalinas y cal o aluminato de calcio (23,24). El material que se obtiene como residuo después de extraer con agua la ambligonita calcinada con carbonato de calcio, es similar a una etapa intermedia de los citados tratamientos.

b) Digestión con lejías alcalinas. (12,20,21)

Para la obtención de carbonato de litio, fosfato alcalino e hidróxido de aluminio, se ataca la ambligonita con una solución al 30% de hidróxido de sodio o potasio a la temperatura de ebullición durante varias horas. Se disuelve así el  $PO_4Al$  formando  $AlO_2Na$  (o  $AlO_2K$ ) y  $PO_4Na_3$  (o  $PO_4K_3$ ) quedando el  $PO_4Li_3$  sin atacar. Se filtra al vacío y en caliente pues el  $PO_4Na_3$  es muy insoluble en este medio, en frío y se separa en forma de  $PO_4Na_3 \cdot 12H_2O$ .

Separados los cristales de fosfatos por centrifugación, el líquido sirve para la obtención de  $Al(OH)_3$  por el método Beyer o haciendo pasar anhídrido carbónico.



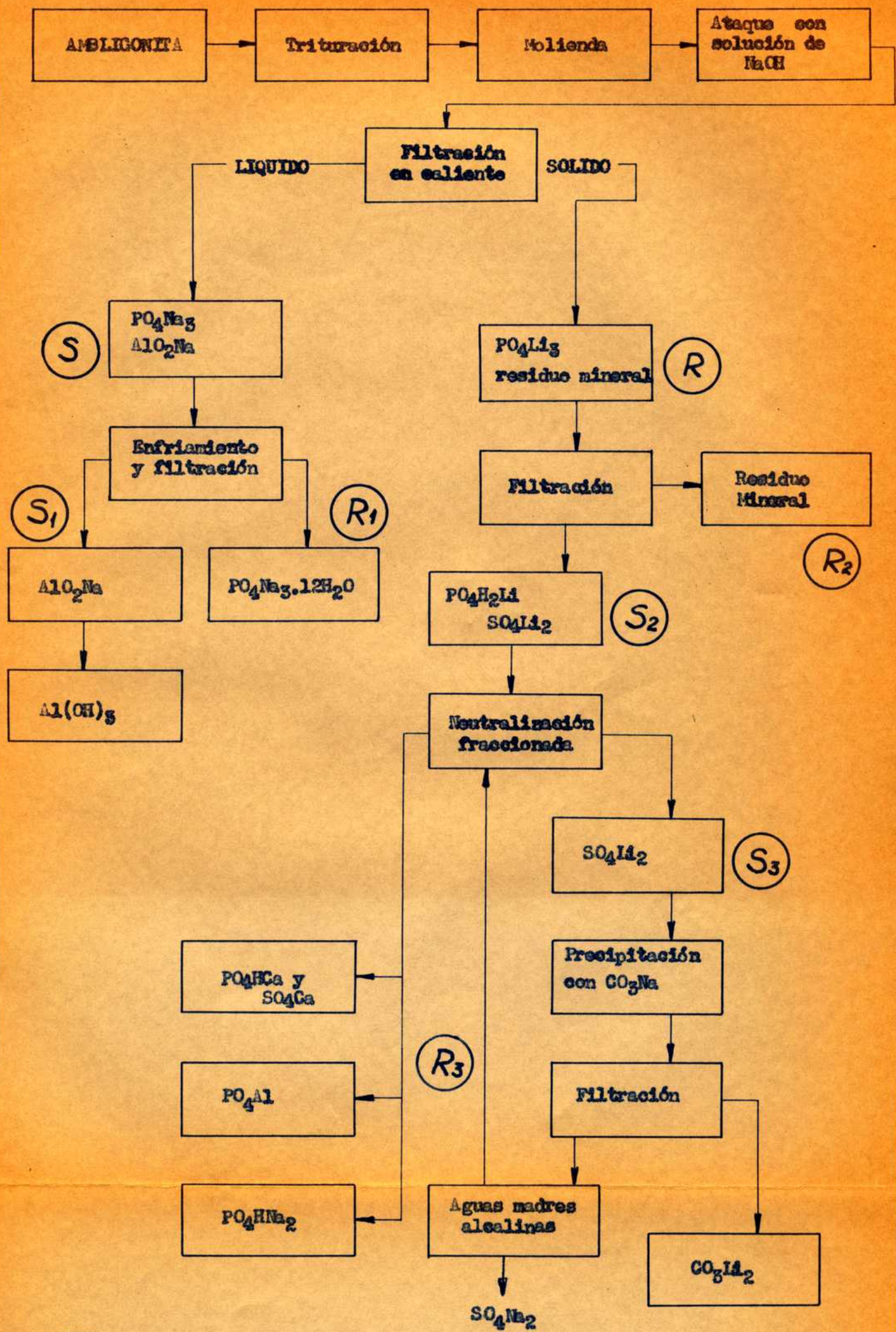


FIG. 2

El residuo de la digestión alcalina se trata con ácido sulfúrico o fosfórico para poner en solución el  $\text{PO}_4\text{Li}_3$  en forma de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Li}$  y/o  $\text{SO}_4\text{Li}_2$ . La filtración al vacío separa restos de mineral sin atacar.

Si la neutralización se hizo con ácido fosfórico, se puede obtener fosfato disódico. En el filtrado se precipita el exceso de ion fosfato, con una sal de calcio o aluminio y se filtra. Si se usó una sal de calcio se obtiene  $\text{PO}_4\text{HCa}$  y una solución de  $\text{SO}_4\text{Li}_2$ . El aluminio y calcio que quedan en solución se separan con cantidades de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , y finalmente se precipita el litio con este mismo reactivo como carbonato lítico.

En el esquema de la figura 2, las diferentes etapas del proceso están caracterizadas por letras, que más adelante simplificarán la exposición de los detalles del trabajo.

#### 4) Discusión de los métodos descriptos

El método a tiene la ventaja de la obtención directa del hidróxido lítico frente al inconveniente que representa

el alto costo de instalación y operación del horno rotativo y obliga además a mantener un determinado volumen de producción, cosa muy difícil dadas las fluctuaciones en la demanda local. Se creyó por lo tanto más indicado desarrollar el procedimiento b, que aparte de una mayor flexibilidad, ofrece la ventaja de la obtención directa de fosfato trisódico. A continuación se detallan los ensayos realizados para lograr poner a punto este proceso.

#### 5) Desarrollo experimental del

#### método de digestión alcalina

Se ensayó primero un procedimiento, siguiendo en líneas generales las indicaciones dadas por la literatura (5,20,21). De los reactivos usados para el ataque se prefirió el NaOH, pues la menor solubilidad del  $\text{PO}_4\text{Na}_3$  a temperatura ambiente permite su separación casi completa de la solución de aluminato. Además, la acumulación de sales de potasio en la solución final aumenta considerablemente la solubilidad del

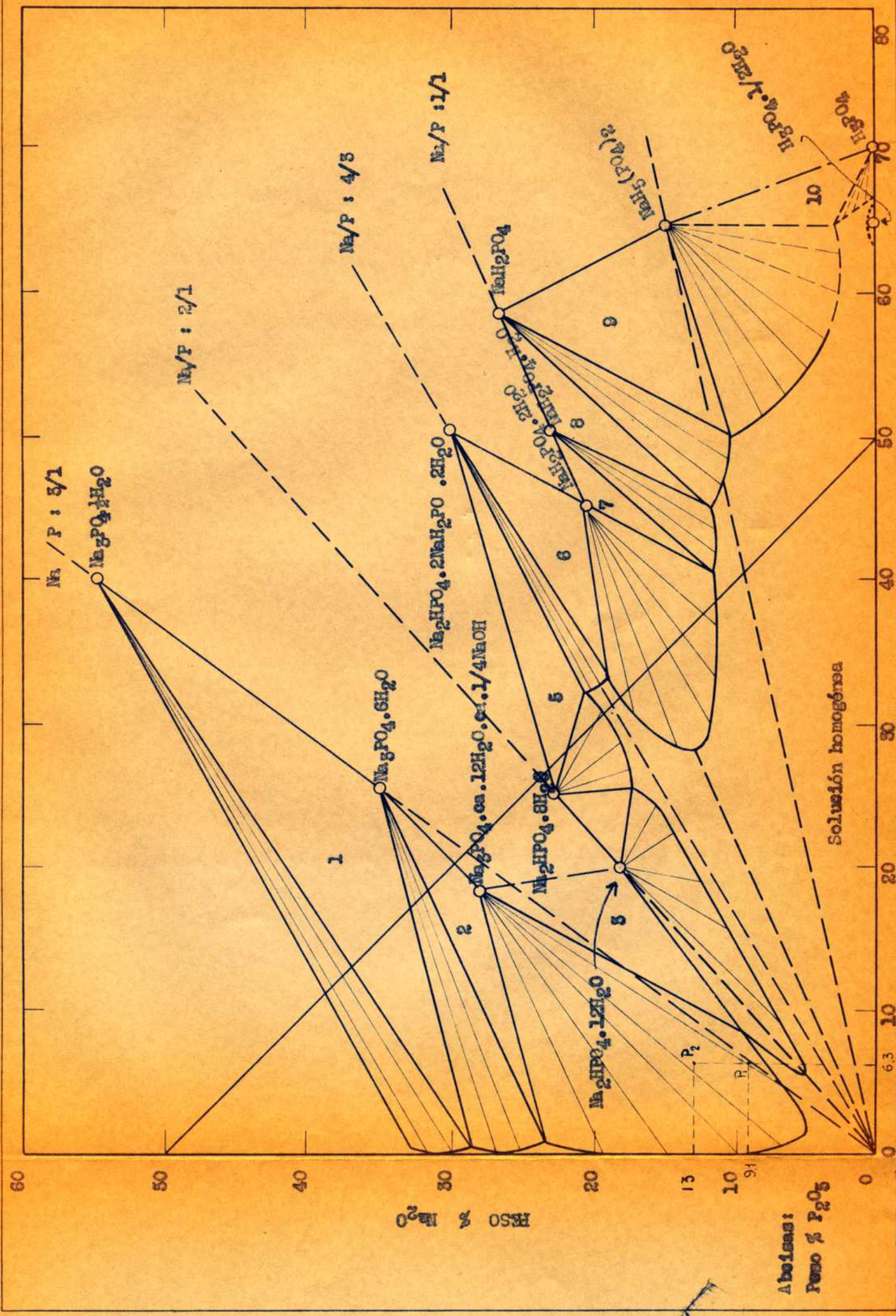
$\text{CO}_3\text{Li}_2$  por formación de  $\text{SO}_4\text{KLi}$ .

La cantidad de soda cáustica se calcula en base a la composición del mineral, asegurando que la totalidad del  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueda pasar a  $\text{PO}_4\text{Na}_3$  y  $\text{AlO}_2\text{Na}$  respectivamente, agregando un exceso de 10-20 % de  $\text{NaOH}$ .

Observando el diagrama de equilibrio del sistema  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (fig.3), y el punto  $\text{P}_1$  que representa aproximadamente el sistema después del ataque, y suponiendo que la totalidad del  $\text{PO}_4\text{Al}$  está en solución, se ve que la fase sólida que se separa en estas condiciones es  $\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \frac{1}{4}\text{Na}_2\text{O}$ .

Sobre la fórmula exacta de esta sal todavía no hay acuerdo y se la considera una solución sólida entre  $\text{NaOH}$  y el dodecahidrato. El gráfico sólo puede servir de guía, ya que el sistema tiene más de tres componentes, pero como se verá más adelante, los resultados se acercan a lo que puede deducirse del cálculo gráfico.

FIG. 3



a) Digestión alcalina.

50 g de ambligonita que pasa totalmente por tamiz IRAM No 100 se suspenden en una solución al 30 % en peso de NaOH y se mantienen a ebullición incipiente durante dos horas en un vaso de vidrio Pyrex de 500 ml, reponiendo el agua a medida que se evapora. El calor de un baño de arena basta para mantener la temperatura de reacción a 110°C ya que el proceso es exotérmico.

Previa dilución con 150 ml de agua caliente, se filtra al vacío por embudo calentado a 95-100°C con camisa de agua, obteniendo el filtrado S (ver fig. 2) y el residuo R.

Este último se lava con 400 ml de agua caliente que no se incorporan a S. Por enfriamiento de S a 15°C se separan 40,8 g de fosfato trisódico dodecahidratado, secados por aspiración de aire.

Al filtrado S<sub>1</sub> se le agregaron unas gotas de solución saturada de cal para precipitar restos de fosfato como

fosfato tricálcico.

De acuerdo con la bibliografía, (1,15) la densidad de  $S_1$  es muy baja para obtener un buen rendimiento en la preparación de  $Al(OH)_3$  por el método Beyer.

b) Digestión ácida.

El residuo R, que es aún considerablemente alcalino, contiene prácticamente la totalidad del fosfato lítico que mediante digestión con ácidos minerales debe pasar a una forma soluble, el  $PO_4H_2Li$ . Se prefirió el ácido sulfúrico por su menor volatilidad y por formar con el neutralizante usado más adelante ( $CO_3Ca$ ) una sal insoluble que deja la solución pobre en ion calcio y forma al precipitar con el  $PO_4H_2Ca$  una mezcla posible de utilizar como abono.

La cantidad de ácido sulfúrico estequiométricamente necesaria para disolver todo el fosfato lítico presente es 10 g. En este caso se usó un exceso de 80%, teniendo en cuenta la alcalinidad del residuo. Se mezcló R con el ácido

diluido al 30 %, se llevó a ebullición y se filtró, separando el residuo  $R_2$  de la solución  $S_2$ .

$S_2$  se alcalinizó con  $CO_3Ca$  hasta pH 5 y se filtró obteniendo un precipitado  $R_3$  (una mezcla de  $PO_4HCa$  y  $SO_4Ca$  que en este caso tuvo grán exceso de esta última sal), y  $S_3$ , que tiene el sulfato lítico en solución. Una patente francesa (21) recomienda separar impurezas de aluminio, hierro y calcio, alcalinizando con  $CO_3Na_2$  hasta pH 11, y luego precipitar  $CO_3Li_2$  entre pH 11 y 13. Procediendo en esta forma, a pH 11 se obtuvo un precipitado cristalino que luego se identificó como  $CO_3Li_2$ . Alcalinizando más, hasta pH 13, se obtuvo un nuevo precipitado de  $CO_3Li_2$ . Sumando los dos precipitados se obtuvieron 3,3 g de  $CO_3Li_2$  bruto, es decir el 40,5 % del total que pudo haberse formado.

#### Discusión.

El procedimiento de purificación de la solución lítica ( $S_2$ ) resultó inadecuado y el rendimiento en sal lítica muy bajo.



## 2o Ensayo

En este ensayo se trataron de corregir fallas en la precipitación fraccionada de impurezas y de  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ .

Las condiciones de ataque se mantienen idénticas a las del primer ensayo. El ataque ácido de R se hizo con 10 g de ácido sulfúrico concentrado, diluído a 30 ml de solución. Se llevó a ebullición y se filtró en caliente. Al filtrado  $\text{S}_2$ , que tiene pH 4,5, se le agregaron 4 g de  $\text{SO}_4\text{Ca}$  y 1 g de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  para llevar el pH a 5. Por filtración se obtuvieron el residuo  $\text{R}_3$  y la solución  $\text{S}_3$  lista para la precipitación del carbonato de litio. Se llevó el pH a 11 con 10 g de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  disueltos en 50 ml de agua y se separó por filtración el  $\text{CO}_3\text{Li}_2$  precipitado en caliente.

### Productos obtenidos:

a) 40 g fosfato trisódico dodecahidratado

b) 6,1 g carbonato lítico bruto con 7,6 % de CaO

(corresponde a un 65% del  $\text{Li}_2\text{O}$  del mineral

c) 220 ml solución de aluminato sódico, cuya densidad es 1,12 y la relación molar  $Al_2O_3:Na_2O::1:5,9$ .

El valor requerido para el proceso Beyer es

d=1,22 y relación molar entre 1:1,6 y 1:2,6

d) Precipitado  $R_2$ , formado por 0,9 g de  $SO_4Ca.2H_2O$  y

0,8 g de  $PO_4HCa.2H_2O$

### Discusión:

La recuperación del fósforo, en especial como  $PO_4Na_3$ , no fué satisfactoria debido a dos causas:

1o Ataque incompleto del mineral (hay mucho fósforo en el residuo final).

2o Pérdida de fosfato en las aguas de lavado de R; en parte arrastrada por las aguas de lavado que no pueden incorporarse en S para no diluir esta solución, y en parte reprecipitado y retenido en el filtro al bajar el pH durante el lavado de R.

Naturalmente, lo dicho para el fósforo vale para el aluminio.

La "mezcla para abono" R<sub>3</sub> es muy pobre en fósforo y deja suficiente Ca<sup>+</sup> en solución para impurificar considerablemente el carbonato de litio.

### 3er Ensayo

En este ensayo se trató de corregir las condiciones del ataque para mejorar la recuperación de fósforo y aluminio. Se molió el mineral para pasar totalmente por tamiz IRAM No 200 y se prolongó el tiempo de digestión a 3 horas, manteniendo las cantidades y concentración de soda de los ensayos anteriores. Antes de proceder al lavado de R con agua se hicieron dos lavados con 25 ml de NaOH al 15% que quedaron incorporados en S.

El ataque ácido se hizo con 5 ml de ácido sulfúrico diluido al 30% y se mantuvo la digestión durante 30 minutos. El filtrado resultó de pH 6 y se procedió a la precipitación del CO<sub>3</sub>Li<sub>2</sub> sin más separaciones ya que a este pH el aluminio y el fósforo quedarían retenidos en el filtro.

Productos obtenidos:

- a) 53 g fosfato trisódico dodecahidratado
- b) 5 g carbonato lítico (CaO menos del 0,5 %)
- c) 250 ml de solución de aluminato sódico cuya densidad es 1,13  
y la relación molar  $Al_2O_3:Na_2O::1:4$

Discusión:

En este ensayo mejoró considerablemente la recuperación de fósforo y aluminato y aumentó también la relación molar de la solución de aluminato, acercándola a la requerida para el proceso Bayer.

Mejoró la calidad del carbonato lítico obtenido, y también el rendimiento, el cual se trató de incrementar en los ensayos siguientes manteniendo más bajo el pH en el líquido de extracción ácida.

#### 4o Ensayo

En este ensayo se introdujo una modificación en la marcha para evitar la pérdida que producen las aguas de lavado, arrastrando gran cantidad de soda cáustica y algo de fosfato.

Después de efectuar el ataque alcalino como en el ensayo anterior, en vez de lavar con agua se suspendió la torta de filtrado R en 50 ml de agua y se trató con solución de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$  llevando la solución hasta pH 8, con lo cual el fosfato y la soda se recuperaron como  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ .

Después de terminar la digestión ácida con ácido sulfúrico, se precipitó la sal de litio sin más separaciones para dosar las impurezas en el producto. Se obtuvo un fosfato de litio casi puro de la siguiente composición:

$\text{P}_2\text{O}_5$	61,4 %
$\text{Li}_2\text{O}$	37,5 "
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5 "
$\text{CaO}$	0,3 "
$\text{Na}_2\text{O}$	0,2 "

Productos obtenidos:

a) 6,5 g fosfato trilitico, que representa una recuperacion del 76 % del  $\text{Li}_2\text{O}$  presente en el mineral.

b) 52,0 g fosfato trisodico dodecahidratado

c) 37,0 g fosfato disodico " "

d) 200 ml solucion aluminato de densidad 1,19 y relacion molar 1:4,2

Alumina total recuperable 10,6 g (31,4 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en el mineral.)

Discusion:

La modificacion introducida en la marcha permitio la recuperacion de la soda caustica pero no mejoro la recuperacion del fosphoro, pues la cantidad de fosfato disodico obtenido corresponde estequiometricamente a la de fosfato monosodico usado.

La recuperacion del oxido de litio fue mejor que en los ensayos anteriores (76,0 % del total presente en el mineral.)

### 5o Ensayo

En este ensayo se trabajó con 100 g de ambligonita de la misma finura que en los ensayos anteriores. El ataque se realizó con 100 g de hidróxido de sodio disueltos en 250 g de agua, a ebullición incipiente durante 4 horas. Se llevó la solución a 500 ml antes de filtrar a 95 °C y lavar con 100 ml de hidróxido de sodio al 20 % caliente, que quedan incorporados en el filtrado S.

El residuo R se suspendió en 200 ml de agua fría y se trató con 20 g de ácido fosfórico industrial ( $d = 1,670$ ) para llevar la solución a pH 8. Se filtró y lavó abundantemente con agua tibia (60 °C). Del filtrado se recuperó  $PO_4HNa_2 \cdot 12H_2O$  por cristalización.

El residuo de esta filtración se trató con 7,5 ml de ácido sulfúrico diluido a 50 ml de solución, con lo cual el pH de la suspensión se mantuvo en 4 durante los 30 minutos de digestión. Se filtró al vacío por doble tela incorpo-

rando al filtrado las aguas del primer lavado. Las aguas del segundo lavado se guardaron aparte.

Los 235 ml de filtrado  $S_2$  tienen pH 5, y se encontraron en él por análisis 0,026 g de  $P_2O_5$  por ml de solución. Se agregó la cantidad necesaria de  $SO_4Al.18H_2O$  para precipitar todo el fosfato presente, disuelta en las aguas del segundo lavado del residuo sulfúrico. Con 10 g de  $CO_3Na_2$  industrial en solución al 10% se llevó el pH a 5,5; se filtró el fosfato de aluminio formado y se lavó con agua caliente. Los 300 ml de filtrado se concentraron a la mitad de su volumen y se precipitó el carbonato lítico con 5 g de  $CO_3Na_2$  que llevaron la solución hasta pH 11,5.

Productos obtenidos:

a) 114 g fosfato trisódico dodecahidratado crudo

(22,5 %  $P_2O_5$ )

b) 77 g fosfato disódico dodecahidratado crudo

c) 24,5 g fosfato de aluminio (57,4 %  $P_2O_5$ )

d) 5 g carbonato de litio que contienen



$\text{Li}_2\text{O}$  40,1 %

$\text{Na}_2\text{O}$  0,1 %

$\text{P}_2\text{O}_5$  vestigios

$\text{Al}_2\text{O}_3$  "

- e) 400 ml solución de aluminato sódico de densidad 1,16 y relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:1:2,56$ .
- f) 1,5 g fosfato trilítico en las aguas madres del carbonato lítico.

#### Discusión:

En este ensayo mejoró el rendimiento en fosfato trisódico, probablemente debido al ataque más prolongado, y a la mayor concentración de hidróxido de sodio en el líquido madre de la cristalización del fosfato trisódico, (S).

En el diagrama de fases del sistema  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$  (pag.41) el punto  $\text{P}_2$  representa aproximadamente el sistema durante la cristalización del dodecahidrato. Del gráfico se puede deducir que la fase líquida será más pobre en fosfato que

---

la que resulta de la cristalización del sistema  $P_1$  (primer ensayo), es decir que el sistema  $P_2$  dará mejor rendimiento en la separación del dodecahidrato.

También la recuperación del fosfato disódico se produjo con mejor rendimiento pues la cantidad obtenida es superior a la que corresponde estequiométricamente al ácido fosfórico agregado.

La solución de aluminato se acerca mucho a la requerida para el proceso Beyer lo cual se aprecia pues la separación espontánea de hidróxido de aluminio comienza pocas horas después de la filtración del fosfato trisódico.

La relación molar 1:2,56 está dentro de los límites establecidos para el citado proceso y llegará probablemente al valor óptimo (1:1,8), si durante la digestión alcalina del mineral se agrega el fosfato de aluminio obtenido en la neutralización fraccionada.

El rendimiento de la recuperación del óxido lítico es

bajo, comparado con los ensayos anteriores. En 5 g de carbonato y 1,5 g de fosfato lítico, hay en total 2,6 g de óxido lítico, lo cual significa sólo 39,5 % del total que contiene el mineral.

Se encontraron 0,7 g de  $\text{Li}_2\text{O}$  en el precipitado de  $\text{PO}_4\text{Al}$  retenidos por deficiencias en el lavado del precipitado gelatinoso. Una mayor cantidad probablemente se perdió por disolución al agregar el ácido fosfórico, pues en este proceso se produjo una momentánea bajada de pH.

Estos inconvenientes podrán evitarse estudiando detalladamente las mejores condiciones para realizar estas operaciones.

La recuperación del  $\text{P}_2\text{O}_5$  ha sido casi total como puede apreciarse en el cuadro siguiente:

Producto	cantidad	% $\text{P}_2\text{O}_5$	cant. $\text{P}_2\text{O}_5$
fosfato trisódico	114,0 g	18,0	20,5 g
fosfato disódico	15,2 g	17,1	2,6 g
fosfato de aluminio	24,5 g	57,4	14,1 g

total de  $P_2O_5$  que contiene el mineral 38,3 g

total " " recuperado 37,2 g

o sea 97,2 % del que contiene el mineral.

La solución de aluminato sódico tiene 23,8 g de  $Al_2O_3$   
lo cual significa una extracción del 70,5 % de la alúmina  
total.

## 6) Conclusiones.

Como resultado del presente trabajo se da un método, en escala de laboratorio, que permite separar los tres componentes principales de la ambligonita: litio, aluminio y fósforo.

El procedimiento consta de

- 1) Ataque de la ambligonita con solución de hidróxido de sodio a ebullición para disolver el fosfato de aluminio y recuperar el fósforo como fosfato trisódico y el aluminio como solución de aluminato de sodio.
- 2) Tratamiento del residuo del ataque alcalino con soluciones ácidas para disolver el fosfato lítico en forma de sulfato lítico y fosfato monolítico.
- 3) Neutralización fraccionada de la solución de sulfato y fosfato lítico con miras a la recuperación lo más completa posible del hidróxido de sodio proveniente del ataque alcalino y del fosfato en forma de fosfato disódico y fosfato de aluminio.

4) Precipitación del litio en forma de carbonato lítico.

Como puntos de partida para los puntos 1) y 4) del proceso sirvió la patente francesa No 1.136.412 (21), y para los puntos 2) y 3) la patente norteamericana No 2.624.026 (20)

Procediendo de acuerdo con las indicaciones de estas patentes se obtuvieron rendimientos extremadamente bajos, y la solución de aluminato sódico obtenida no tenía las condiciones requeridas para la autoprecipitación del hidróxido de aluminio.

Se estudió la influencia de las condiciones del ataque alcalino (granulometría del mineral, concentración de la lejía, duración del ataque, condiciones del lavado), y se establecieron las condiciones de trabajo que permiten en esta operación, la recuperación del 70% del fosfato de aluminio que contiene el mineral; este último en forma de una solución de aluminato de sodio que cumple con las condiciones de composición y densidad requeridas para su ulte-

rior procesamiento por el método Beyer (autoprecipitación del hidróxido de aluminio).

En cuanto al punto 2), en vez de lavar el residuo según indica la bibliografía citada, para luego acidular con ácido sulfúrico, se trató la torta de filtración sin lavar, con ácido fosfórico industrial para separar, a pH 8, todo el exceso de soda en forma de fosfato disódico cristalizado de pureza superior a 95%.

Fue necesario ajustar las condiciones de la neutralización fraccionada para llevar la recuperación del óxido de litio a 76,0 % como fosfato de litio y a 39,5 % como carbonato de litio.

Se justifica continuar el estudio de este método en planta piloto, quedando planteados a la investigación los siguientes problemas.

- a) Si bien la extracción del litio es satisfactoria como lo demuestra el buen rendimiento en la recu-

peración como fosfato, la recuperación como carbonato puede perfeccionarse.

- b) Es posible que al prolongar el tiempo de ataque con soda cáustica para mejorar la recuperación de fosfato se pierdan cantidades crecientes de litio en la solución de aluminato sódico.

Si se dispone de un buen espectrofotómetro de llama, se podría controlar el contenido en litio, aún en presencia del enorme exceso de sodio que tiene esta solución y en esta forma establecer condiciones de ataque convenientes tanto desde el punto de vista de la recuperación del litio como de la del aluminio.



V METODOS DE ANALISIS USADOS

1) Análisis de ambligonitas.

a) Sílice.

Dosada como es habitual, esto es por evaporación con ácido clorhídrico, se obtienen valores bajos debido a pérdidas ocasionadas por el fluor presente durante la evaporación clorhídrica. Se procedió entonces de acuerdo con el método explicado por Guntz y Benoit (28), hirviendo con carbonato diamónico el extracto acuoso de la fusión alcalina. Precipitan los óxidos de aluminio, hierro y manganeso y la mayor parte de sílice. Lo que de esta última pasa al filtrado se precipita con solución amoniacal de óxido de cinc. Ambos precipitados se disuelven en ácido clorhídrico y se procede a la insolubilización de la sílice a 110°C.

b) Oxidos conjuntos.

Los óxidos de aluminio, hierro, manganeso y fósforo se

separaron por precipitación con amoníaco del filtrado de la evaporación clorhídrica de la sílice. Se hizo sobre una muestra aparte para evitar la interferencia del cinc introducido en la determinación de la sílice. En las muestras de ambligonitas utilizadas los constituyentes principales del precipitado de óxidos eran alúmina y anhídrido fosfórico, mientras que de los demás sólo había vestigios que no influían en la marcha del trabajo. Se precindió entonces de la marcha habitual para la separación de los óxidos y en cambio se hicieron dos determinaciones gemelas. Uno de los precipitados se disolvió en ácido nítrico para separar el anhídrido fosfórico como fosfomolibdato y dosarlo como fosfato amónico magnésico. Se obtuvo el dato de alúmina como diferencia entre el dato de óxidos conjuntos y anhídrido fosfórico. En todos los casos, la determinación de óxidos debió hacerse por doble precipitación, pues el litio tiene gran tendencia de ser arrastrado por

el precipitado de hidróxido de aluminio (26).

c) Óxido de calcio.

El calcio se precipitó en el filtrado de óxidos como oxalato (doble precipitación para evitar la contaminación por el litio) y se pesó como óxido de calcio.

d) Metales alcalinos.

El óxido de litio se dosó gravimétricamente. La ambligonita molida para pasar totalmente por tamiz IRAM No 200, se disgregó por el método de Lawrence Smith de acuerdo a la técnica dada por Hillebrand y Lundell (25). Del conjunto de cloruros alcalinos se separaron los de litio, rubidio y cesio con una mezcla de eter y alcohol (método de Rammelsberg) y se pesaron como sulfatos. No se hizo el dosaje por separado de rubidio y cesio.

Los óxidos de sodio y potasio se dosaron con fotómetro de llama marca Crudo Caamaño, siguiendo la técnica recomendada por Osborn y Johns (30).

e) Agua.

El agua no puede dosarse por simple calcinación de la amblygonita pues se elimina al mismo tiempo el fluor. Para evitar esto se calcinó con 2 g de cal viva por gramo de mineral.

2) Análisis de los productos intermedios y finales  
del proceso.

a) Carbonato de litio.

En esta sal, que es el producto principal de la operación, se dosó el litio por fotometría de llama, y como contaminantes más probables óxido de calcio, óxido de sodio, alúmina y anhídrido fosfórico.

El óxido de calcio se separó por doble precipitación como oxalato, dada la gran tendencia del litio a contaminar este precipitado y se pesó como óxido de calcio.

El óxido de sodio se dosó por fotometría de llama de una solución convenientemente diluida del producto. Al comprobar

que el litio, presente en enorme exceso, influya en los resultados, se introdujeron cantidades correspondientes de ion litio en las soluciones testigo.

La presencia de alúmina se controló por precipitación con amoníaco pero en ningún caso se encontraron más que vestigios.

El anhídrido fosfórico se separó de la solución nítrica del producto en forma de fosfomolibdato de amonio dosándose por volumetría del fosfomolibdato o por gravimetría del fosfato amónico magnésico de acuerdo con la cantidad que se encontraba presente.

b) Fosfatos sódicos.

Para la identificación de los fosfatos se dosaron  $P_2O_5$  y agua de cristalización. El primero se determinó por gravimetría del fosfato amónico magnésico. El segundo se dosó llevando la sal a constancia de peso a  $600^\circ C$ .

c) Solución de aluminato sódico.

En la solución de aluminato sódico se controlaron la densidad, y el contenido en óxidos de sodio y aluminio. El óxido de sodio se dosó por alcalimetría. El óxido de aluminio se separó acidulando la solución de aluminato sódico con cloruro de amonio para dosarlo luego por gravimetría.

La densidad se determinó con densímetro.

3) Aplicación del fotómetro de llama "Crudo Caamaño"  
a la determinación de metales alcalinos.

a) Generalidades.

Para abreviar la determinación analítica de los metales alcalinos, cuyo dosaje gravimétrico es muy engorroso, se usó un fotómetro de fabricación nacional marca Crudo Caamaño, del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Físicas y Naturales.

Se trata de un instrumento de lectura directa cuyo funcionamiento se basa en:

la producción de un espectro de emisión, introduciendo

la solución atomizada, en una llama de gas y aire comprimido;

la selección de la línea espectral deseada mediante

un filtro de vidrio;

la medida de la intensidad de la luz transmitida por

la excitación de una celda fotoeléctrica que se

mide con un galvanómetro de escala adecuada.

El fotómetro Crudo Caamaño fué diseñado originariamente para determinaciones de sodio, potasio, calcio y bario (o sulfatos) en líquidos fisiológicos y se ha aplicado últimamente al análisis de minerales, cementos y otros productos. A pedido de algunos industriales, los fabricantes habían preparado un filtro para litio, el que se usó en el presente trabajo.

b) Determinación de litio con el fotómetro de llama

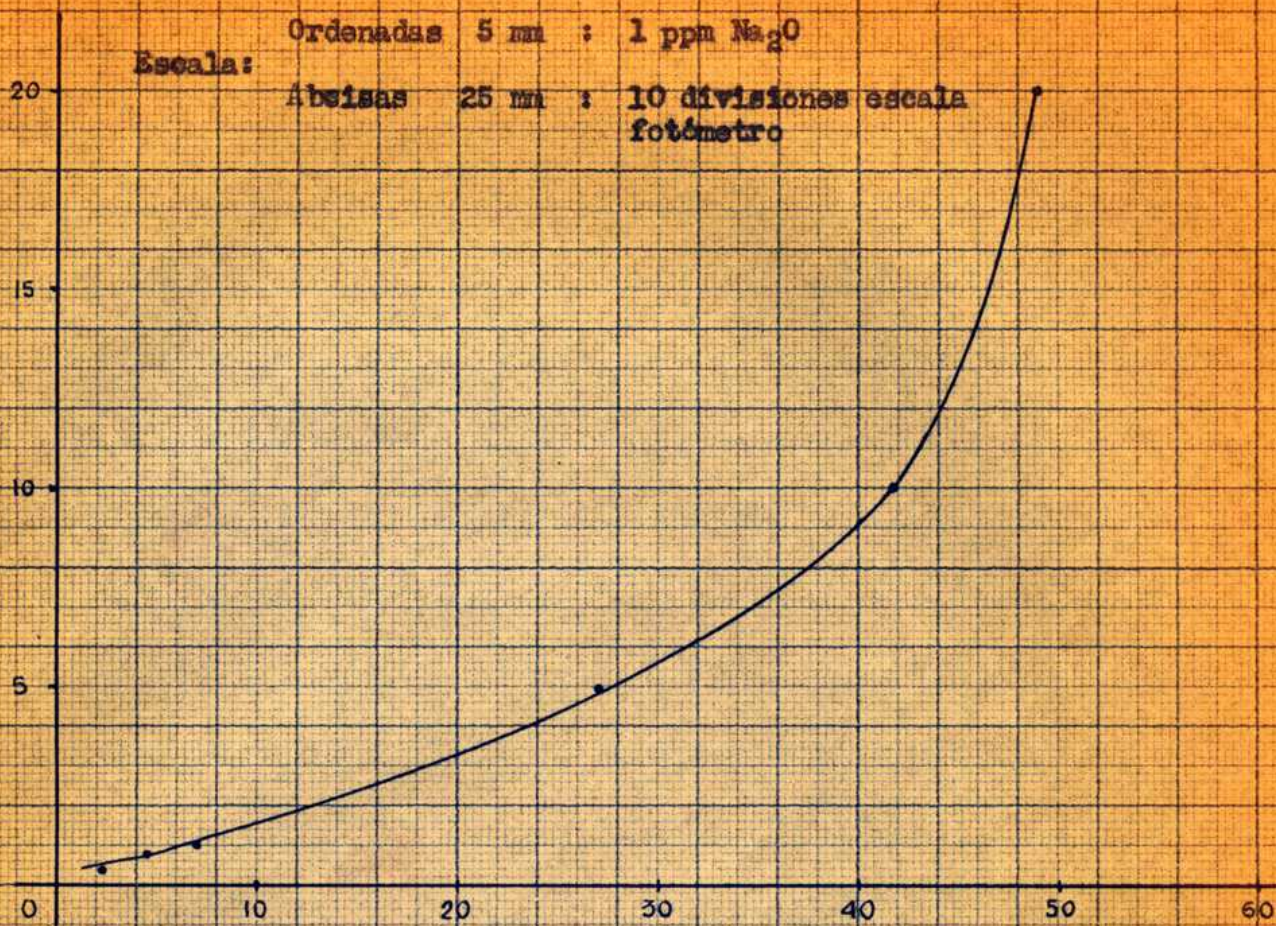
Crudo-Caamaño.

No habiendo experiencias previas publicadas con este aparato, fué necesario hacer una serie de ensayos para determinar su rango de aplicación, sensibilidad, selectividad del filtro, influencia de otros iones, etc.

De las curvas de calibración que figuran a continuación, se desprende que la sensibilidad del aparato para el litio es muy inferior a la que posee para el sodio y potasio,



CURVA DE CALIBRACION PARA  $\text{Na}^+$



CURVA DE CALIBRACION PARA  $\text{K}^+$

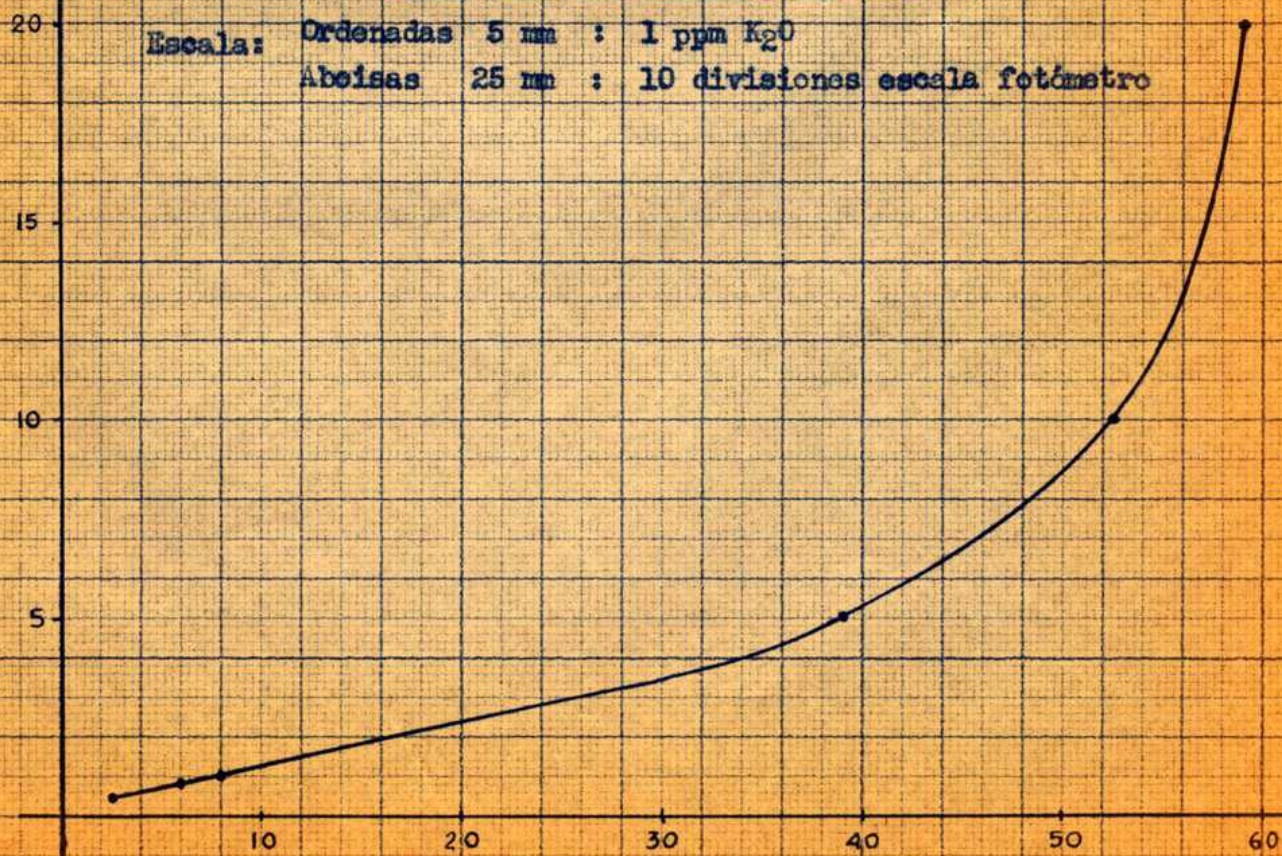


FIG. 4

CURVA DE CALIBRACION PARA Li

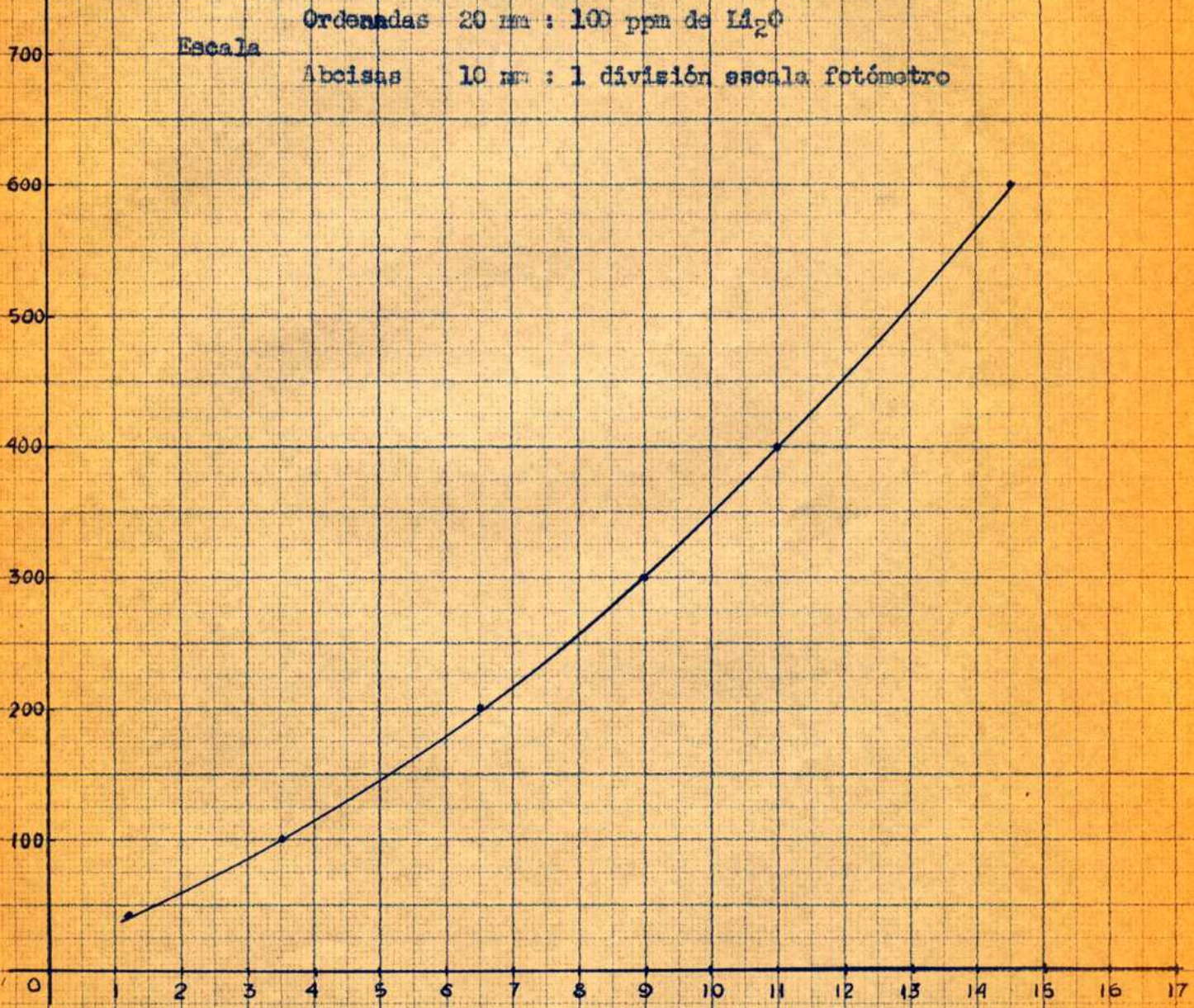


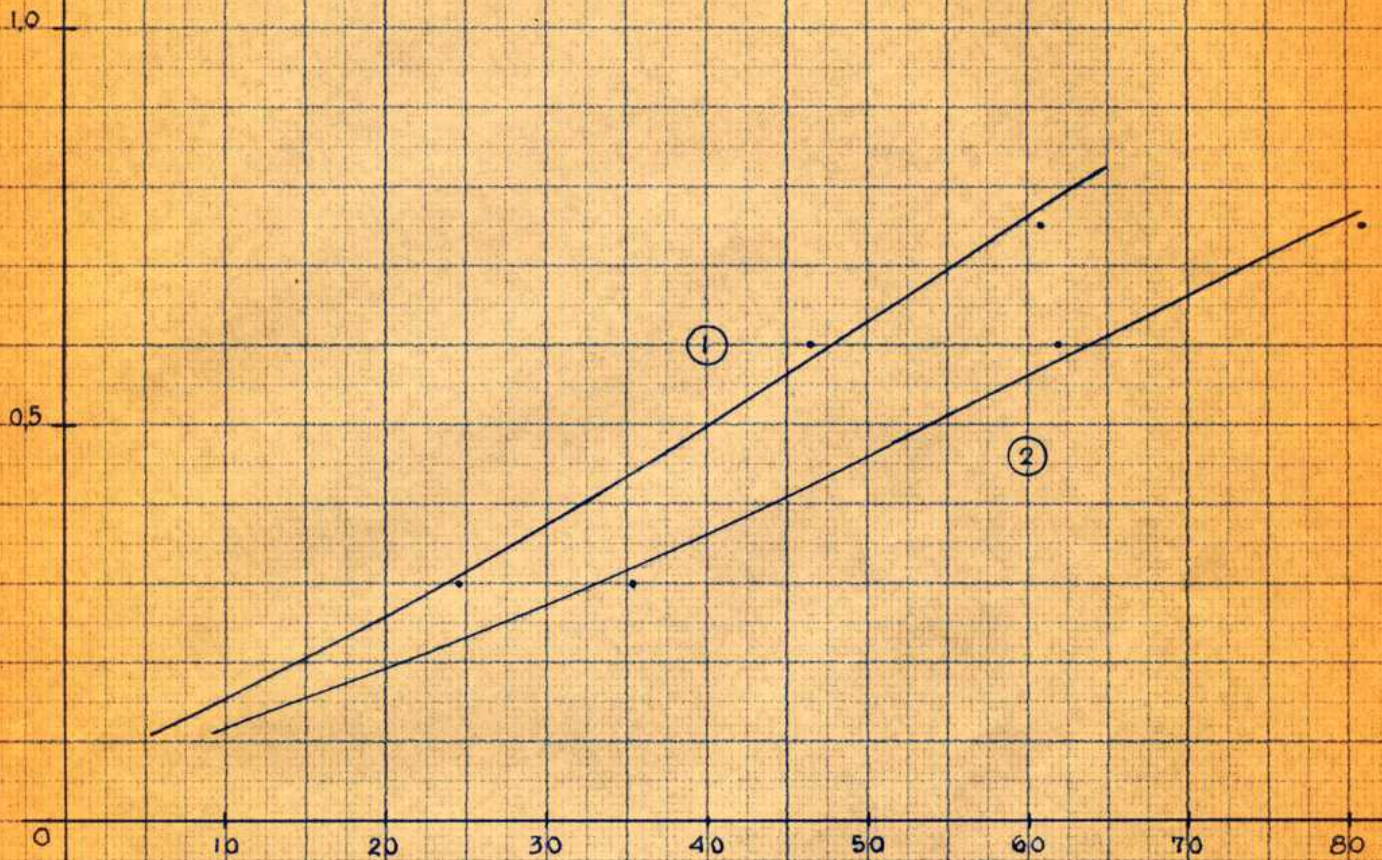
FIG. 5

pues concentraciones menores que 40 ppm no son medibles, aún trabajando con la sensibilidad máxima y la menor diferencia de concentraciones que se puede apreciar con seguridad es de 10 ppm.

La parte aproximadamente recta del gráfico termina en 200 ppm, de modo que la concentración de las soluciones a analizar debe mantenerse entre 40 y 200 ppm.

Al hacer determinaciones fotométricas de litio en espodumenos y ambligonitas disgregadas por el método de Berzelius (ataque sulfúrico fluorhídrico), de acuerdo con el procedimiento redomendado por P.W. Sykes (29), se notaron algunas irregularidades, probablemente debidas a falta de selectividad en el filtro para litio. Como no era objeto del presente trabajo indagar en este problema, se decidió aplicar el fotómetro de llama para determinar litio sólo para el análisis de productos manufacturados, de composición menos compleja y más fácil de controlar.

INFLUENCIA DEL Li EN LA DETERMINACION  
FOTOMETRICA DEL Na<sup>+</sup>



CURVA 1      Soluciones testigo de Na<sup>+</sup>  
 CURVA 2      Soluciones testigo de Na<sup>+</sup> en presencia de Li<sup>+</sup>  
                   (Na<sub>2</sub>O : Li<sub>2</sub>O :: 1 : 100)

Escala:      Ordenadas 10 cm : 1 ppm Na<sub>2</sub>O  
                   Abcisas      2 cm : 10 divisiones escala fotómetro

FIG. 6

c) Determinación fotométrica de sodio en presencia de un gran exceso de litio.

El caso de la determinación de sodio en presencia de un gran exceso de litio se presentó para el control de sodio en el carbonato de litio. La proporción  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}$  fué de aproximadamente 1 en 100 partes. El gráfico No 6 muestra la influencia del litio en la curva de calibración del sodio en estas condiciones.

Para eliminar la ~~interferencia~~, las soluciones problema se compararon con testigos que tenían una cantidad equivalente de sal de litio, ajustándose el 0 de la escala con la solución de litio.



VI BIBLIOGRAFIA

- 1 Angelelli Victorio, Recursos Minerales de la República Argentina. Edit. Museo de Ciencias Naturales, Bs. As. 1952.
- 2 Shand, S. James; Rocks for Chemists.
- 3 Dana Hurlbut; Manual de Mineralogía.
- 4 Baud, Paul; Traité de Chimie Industrielle. Tomo II Masson y Cía París 1951.
- 5 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Verlag Chemie Weinheim 1960 (8a edición) Litio, tomo II; Aluminio, tomo 35 parte B (Método Beyer para obtener alúmina).
- 6 Schreck, Albert; Lithium, A Chapter from Mineral Facts and Problems. Boletín No 585 del U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1960.
- 7 Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry.
- 8 Fremy, M; Encyclopédie Chimique. Tomo 14, Paris 1884
- 9 Ullmans Encyclopädie der Technischen Chemie, Vol. 11

Urban & Schwarzenberg Munich 1960.

10 Análisis de Minerales de Litio de San Luis Realizados  
para la Dirección de Minas de esta Provincia.

Comunicación Personal del Dr. J. Valerdi, Director de  
Minería, San Luis.

11 Kirk, R.E. y Othmer, D.F.; Encyclopedia of Chemical  
Technology N.Y. 1953.

Acido Fosfórico y Fosfatos, Vol. 10

Compuestos de Litio Vol 8.

12 Mellor, J.W.; A Comprehensive Treatise on Inorganic and  
Theoretical Chemistry. Vol. II Londres 1922.

13 Van Wazer, John; Phosphorus and its Compounds. Vol I

14 C. McI. Nicholson; Production of Lithium Compounds.

U.S. P. 2.413.644 feb. 1943

15 Norden R.B.; into the Big Time. Chem. Eng. 63 No 2 p.294

16 Norden, R.B.; New Entry in LiOH Race. " 63 No 3 p.288

17 Mazza, Cohen, Schäfer; Use of Ambligonite as an Additive  
in Lime Roasting of Lithium Aluminosilicate Ores.

U.S.P. 2.776.201

18 Reader, J. Lawrence; Lithium Hidroxide from Lithium  
Phosphate. U.S.P. No 2,931.703

19 Motock, G.T.; Extraction and Uses of Lithium in Germany.  
Circular No 7361 U.S. Department of the Interior 1946.

20 Coleman, John H.; Recovering Lithium Compounds.

U.S.P. 2.024.026

21 Saint Léon Langles et Legrand; Procédé de Traitement de  
l'Amblygonite en Vue d'en Séparer les Divers Constituants.

Pat. Franc. No. 1.136.412

22 Mehmel, M; Die Bedeutung des Lithiums in Keramischen  
Massen und Glasuren.

Sprechsaal für Keramik-Glas-Email, Marzo 1957, pag111.

23 Mc Culloug; Processing of High Aluminum Phosphate Ore.

U.S.P. No 2.905.526



- 24 Porter; Calcium Aluminate and Alumina from Phosphate  
Ore. U.S.P. No 2.903.338
- 25 Hillebrand y Lundell; Applied Inorganic Analysis.
- 26 Scholler y Powell; Analysis of Minerals and Ores of the  
Rarer Elements.
- 27 Weinig, Schoder, Low; Technical Methods of Analysis.
- 28 Guntz y Bénéoit; Sur l'Analyse de Quelques Minéraux de  
Lithium. B.S. de Chimie de France 1925.
- 29 Sykes, P. W.; Investigations into Methods of Determination  
of Lithium in its Ores. Anal. Chem. Mayo 1956 pag. 283
- 30 Osborn y Johns; The Rapid Determination of Sodium and  
Potassium in Rocks and Minerals by Flame Photometry.
- 31 Ceramic Materials, a Complete Directory.  
Ceramic Industry, enero 1950 pag. 65

A P E N D I C E

Estudio de las condiciones de ataque  
de la ambligonita por soluciones de hidróxido de sodio.

Para precisar las condiciones más favorables para el ataque de la ambligonita por soluciones de hidróxido sódico, se investigó la influencia de dos factores en el proceso:

- a) Concentración de la lejía alcalina y
- b) duración del ataque.

Condiciones experimentales.

Se trabajó con el mismo mineral utilizado en los ensayos anteriores, molido para pasar totalmente por tamiz IRAM No 100. Las muestras, de 50 g en todos los casos, se trataron con igual peso de hidróxido de sodio en soluciones de diferente concentración y se mantuvieron en digestión en baño de agua a 100 C durante el tiempo requerido.

Al término de la digestión se llevó el volumen de la suspensión a 400 ml, se filtró al vacío por doble tela de filtro prensa y embudo Büchner calentado a 95 C y se lavó con 50 ml de hidróxido de sodio al 20%. Se mantuvo la aspiración de aire hasta no filtrar más de 2 gotas por minuto.

El líquido filtrado se dejó enfriar agitando de vez en cuando. Después de doce horas de reposo, los cristales se separaron por filtración al vacío, a 17-18 C. Se mantuvo la aspiración de aire hasta no filtrar más de 2 gotas por minuto.

No habiendo datos sobre la tensión de descomposición del  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH}$ , no se sometieron las tortas de filtrado a ningún otro proceso de secado y se pesaron inmediatamente.

Resultados

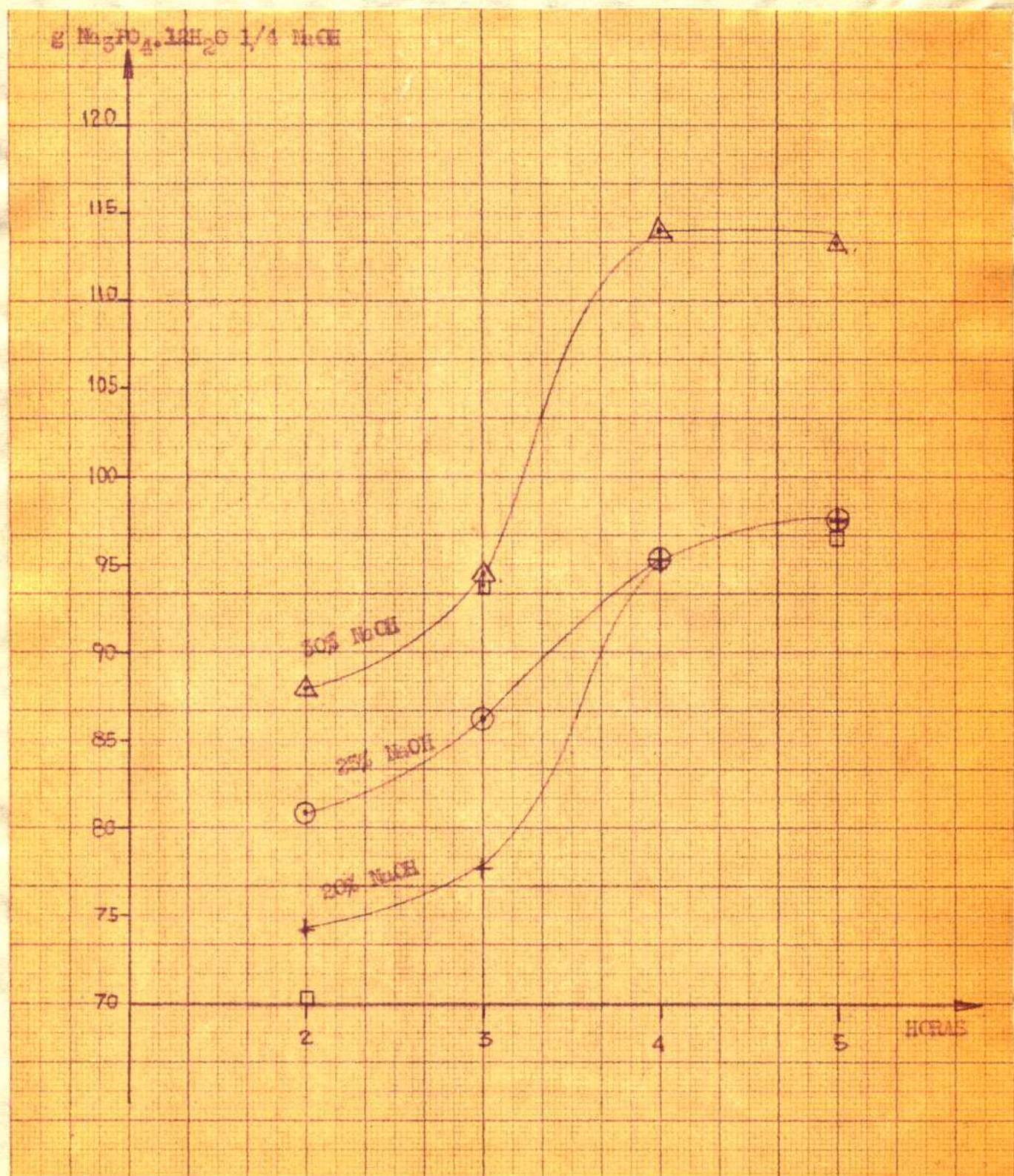
Se hicieron 4 series de ensayos con soluciones de 20, 25, 30 y 35 % de hidróxido de sodio (p/psolución) haciéndose variar en cada serie la duración del ataque entre 2 y 5 horas.

En la tabla siguiente se dan los pesos de fosfato trisódico obtenidos, referidos a 100 g de muestra.

Las curvas de la figura 1 representan gráficamente estos mismos resultados.

Concentración	Duración del ataque en horas			
gNaOH/100g soluc.	2	3	4	5
20	74,4	77,8	95,4	98,0
25	81,0	86,4	95,2	97,8
30	88,2	94,4	114,0	113,2
35	70,2	94,2	--	96,2

Figura 1



Identificación del producto obtenido

El porcentaje de  $P_2O_5$  hallado por análisis resultó persistentemente superior al del hidrato que se formaría de acuerdo con el gráfico debido a Wendrow y Kobe que figura en la pág. 41 de este trabajo.

La observación microscópica de los cristales permitió reconocer en todas las muestras las siguientes dos especies cristalinas:

a) Prismas de extinción paralela, similares a los prismas hexagonales que describen y reproducen en sus trabajos Mason & Ashcraft (32), R.N. Bell (33) y Wendrow & Kobe (34), como correspondientes al  $n(Na_3PO_4 \cdot xH_2O)NaOH$  (fosfato trisódico dodecahidratado del comercio), donde  $n$  varía de 4 a 7 y  $x$  es 11 ó 12.

Estos autores suponen que no se obtiene una especie química sino soluciones sólidas entre el hidróxido de sodio y el fosfato hidratado.

b) Octaedros regulares similares a los descritos por Mason & Ashcraft (32) como correspondientes al  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ .

Si bien la presencia del segundo compuesto explica un porcentaje más elevado de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , la presencia del fluor obligó a repetir los análisis previa eliminación de este elemento, lo que se hizo por repetida evaporación de la muestra con ácido nítrico. Los valores obtenidos oscilaron en  $\pm 0,3$  al rededor del valor promedio 18,8 %.

#### Conclusiones

Las curvas trazadas por los puntos obtenidos con hidróxido de sodio al 20 y 25% convergen en un valor constante, variando solamente la velocidad del ataque. Los rendimientos con solución de 30 % son bastante más favorables.

Los valores obtenidos con solución de 35 % (en cuadrados), no se han unido con una curva. Se tuvo la

---

la impresión que los rendimientos bajos así obtenidos no se deben a falta de ataque, sino que en estas condiciones el residuo mineral y el barro rojo adquieren una estructura fina que dificulta enormemente la filtración, haciéndola muy lenta y obligando a repetirla al pasar sólido por las telas. Es probable que este aumento de manipulaciones haya causado pérdidas.

Aún así este fracaso parece significativo. Es indicio de que trabajando con solución de hidróxido de sodio la concentración de 30% en peso de solución es óptima. También indican los resultados que no tiene objeto prolongar el ataque más allá de cuatro horas.

Con todo, en esta primera etapa del proceso y considerando los resultados obtenidos con la solución de 30%, se recuperaron 56% del  $P_2O_5$  del mineral, un resultado que probablemente pueda mejorarse ajustando las condiciones de cristalización.



La presencia del complejo fluorurado en el fosfato trisódico significa que, contrariamente a lo que afirma la patente francesa No 1.136.412, el fluor presente en la ambligonita se disuelve por lo menos parcialmente durante el ataque alcalino. Este hecho, por otra parte es ventajoso ya que en la fabricación del fosfato trisódico comercial por otros métodos, se agrega a menudo pequeñas cantidades de fluoruro de sodio para evitar el afieltramiento de las tortas de fosfato trisódico (32).

Disolución del óxido de litio durante el

ataque alcalino

Para aclarar uno de los interrogantes que quedaron en las conclusiones del trabajo anterior se analizaron con espectrofotómetro de llama "Beckman" diluciones de los cristales de fosfato trisódico y de las soluciones de aluminato de sodio.

Se comprobó que en ningún caso se disolvieron más de 0,2 g de  $\text{Li}_2\text{O}$  por 100 g de muestra o sea 1,5% del  $\text{Li}_2\text{O}$  del mineral.

---

Bibliografía.

- 32 C.W Mason & E.B. Ashcraft; Trisodium Phosphate-Sodium Fluoride - Phase Studies and Analytical Methods. Ind. Eng. Chem. 31, 768.
  - 33 Russel N. Bell; Hydrates of Trisodium Orthophosphate. Ind. Eng. Chem. 41, 2901.
  - 34 Bernard Wendrow 7 Kenneth Kobe; The System Sodium Oxide-Phosphorus Pentoxide- Water. Ind. Eng. Chem. 44, 1439.
-