

Recuperação de Lítio de Minérios Portugueses de Lepidolite

Carlos Nogueira

LNEG

UPCS - Unidade de Produção-Consumo Sustentável



Mini-Fórum CYTED-IBEROEKA

“Valorização de Pegmatitos Litíferos (Lítio)”

26 de Maio de 2011



1 Introdução

Enquadramento

- A procura crescente de Lítio para produtos de aplicações “tecnológicas”, como as LIB’s, confere a este elemento o rótulo de “metal estratégico”. É assim urgente o desenvolvimento de soluções tecnológicas para a recuperação de Lítio de todos os recursos disponíveis.

Sumário

- Minérios de Lítio e Processos Metalúrgicos mais relevantes
- Química dos Processos Metalúrgicos
- Alguns Resultados de I&DT no LNEG na área da Recuperação Metalúrgica de Lítio

2 Minérios de Lítio

Fontes primárias de Lítio

Minérios Pegmatíticos

Nome do mineral	Fórmula	Teor em Li (%)		Observ.
		Máx./Teórico	Gama aprox.	
Espodumena	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ou $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3.7	1.3 - 3.6	Inossilicato, grupo dos piroxenos
Lepidolite	$\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH},\text{F})_4$ ou $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$	3.6	1.4 - 1.9	Filossilicato, grupo das micas
Petalite	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ou $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.3	1.4 - 2.2	Tectossilicato, grupo dos feldspatóides
Eucryptite	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou LiAlSiO_4	5.5	2.8 - 4.6	Nesosossilicato, grupo da fenacite
Ambligonite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	4.7	3-7 - 4.2	Fosfato

Minérios utilizados nos trabalhos de I&D realizados:

Ref	Composição elementar(%)									
	Li	Na	K	Rb	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Mn
Lep. rica	1.20	1.8	4.7	0.50	0.14	0.002	9.4	0.19	64	0.16
Lep. pobre	0.55	3.4	2.5	0.23	0.14	0.006	9.4	0.06	68	0.08

Principais fases: lepidolite, albite, quartzo

3 Processamento Metalúrgico de Minérios Pegmatíticos

Problema principal:

- Os minérios pegmatíticos são silicatos, normalmente pouco reactivos.

Solução habitual:

- Calcinação a 850-1100 °C

▷ Abertura da estrutura;

▷ Transformação de fases:

α -espodumena/lepidolite → β -espodumena;

▷ A fase β é bastante mais reactiva quimicamente.

Condicionalismos:

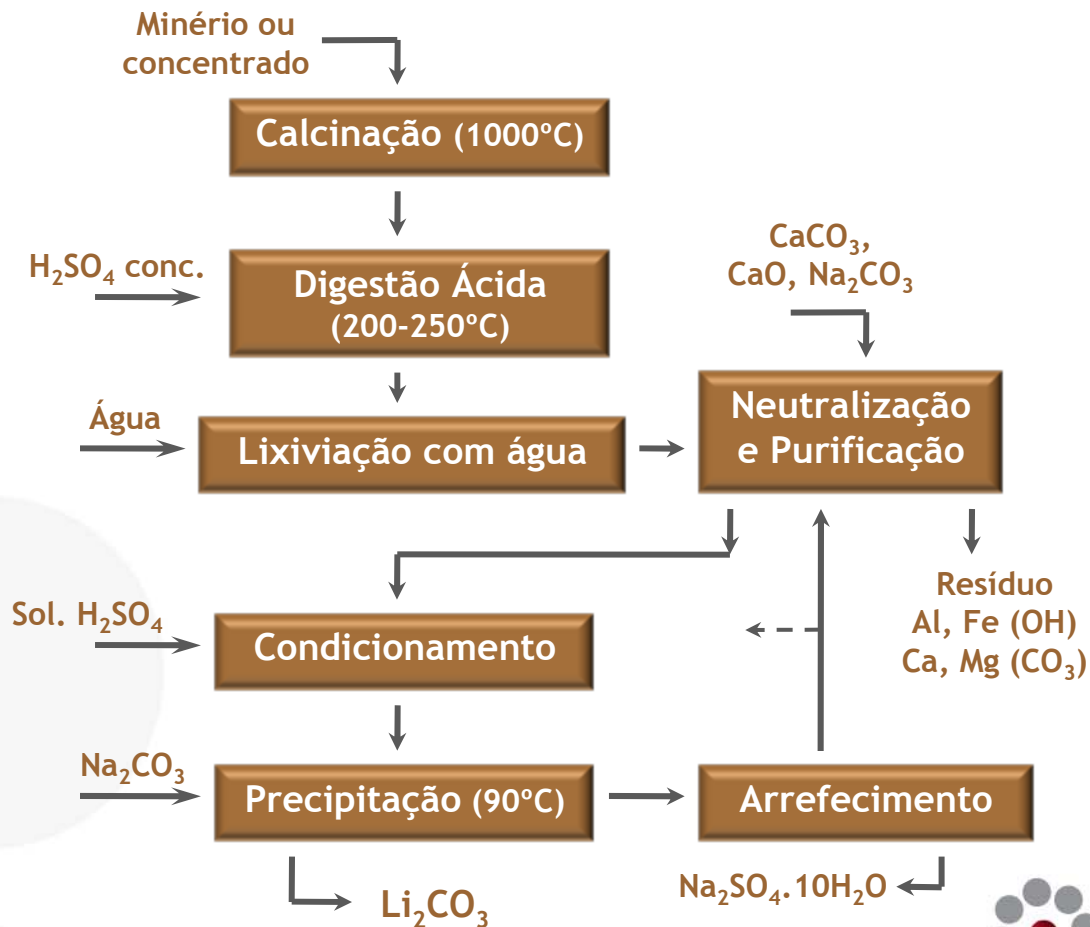
A calcinação é um processo energeticamente dispendioso, por isso a recuperação de lítio a partir de minérios pegmatíticos é normalmente pouco competitiva quando comparada com as salmouras.

3 Processamento Metalúrgico de Minérios Pegmatíticos

Principais processos metalúrgicos

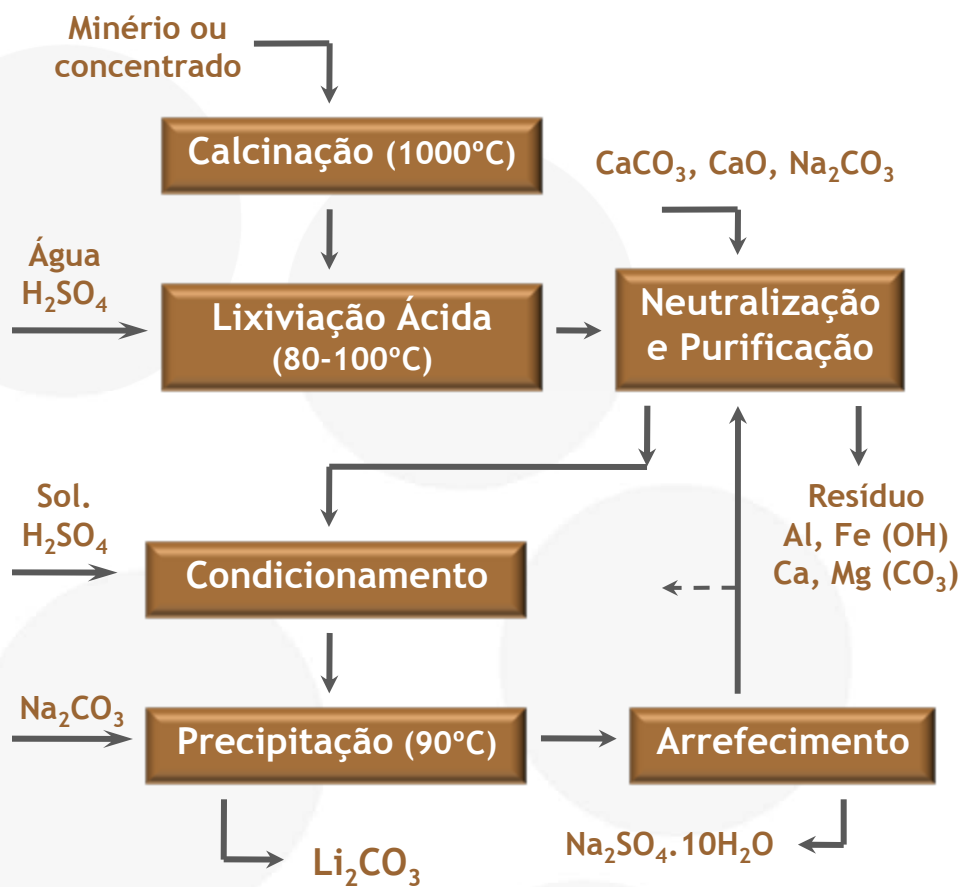


Ustulação ou Calcinação/Digestão

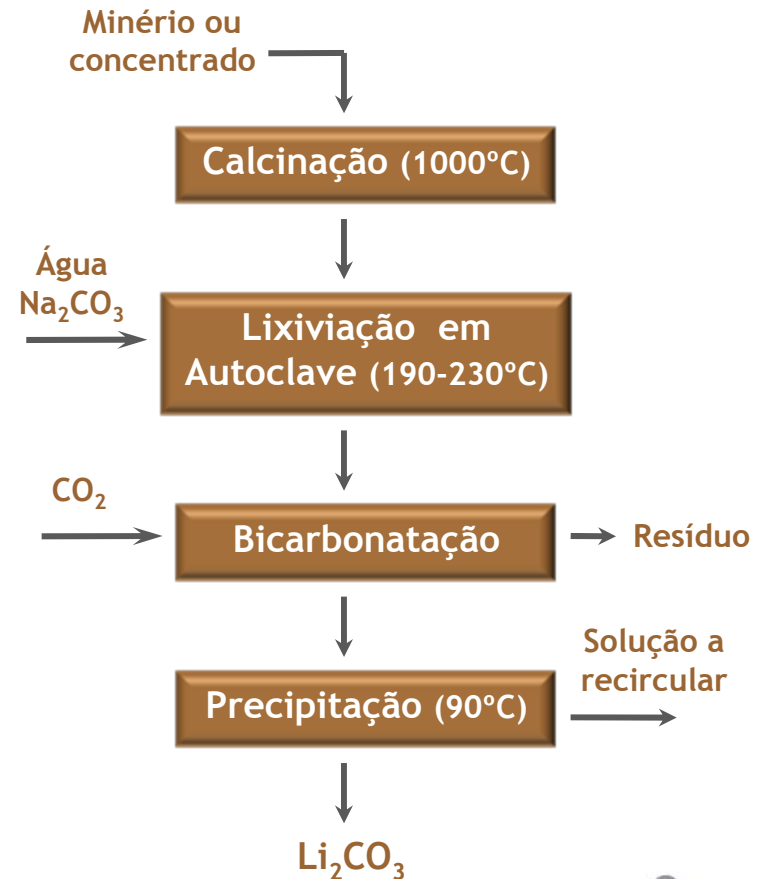


3 Processamento Metalúrgico de Minérios Pegmatíticos

Principais processos



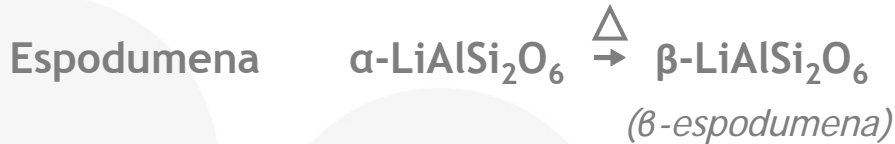
Calcinação e Lixiviação



3 Processamento Metalúrgico de Minérios Pegmatíticos

Transformações: a “Química” dos processos

Calcinação

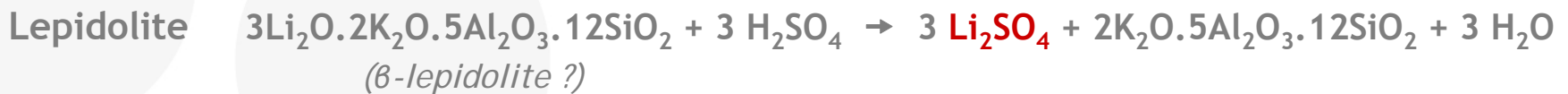
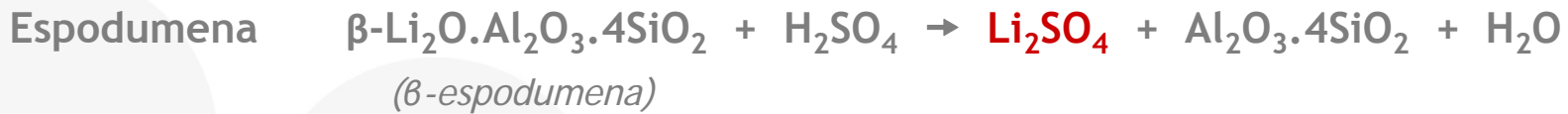


Obs: algumas das equações apresentadas não estão estequiometricamente acertadas, pretendem apenas representar transformações propostas por alguns autores.

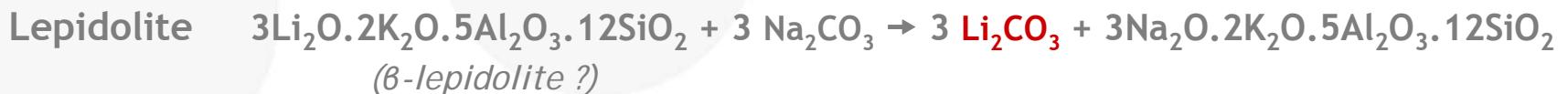
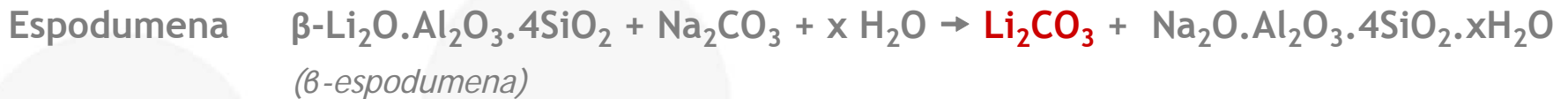
3 Processamento Metalúrgico de Minérios Pegmatíticos

Transformações: a “Química” dos processos

Digestão ou Lixiviação ácida



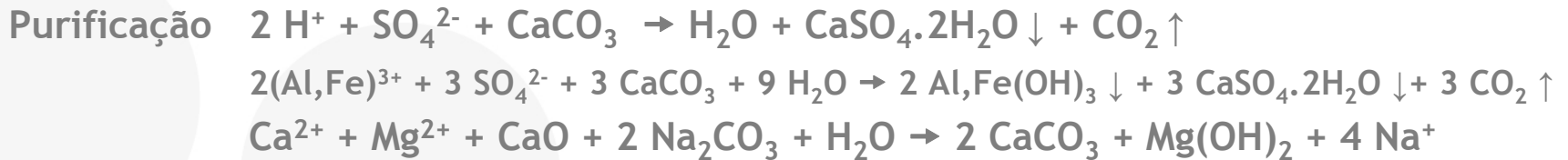
Lixiviação com carbonato (carbonatação) em autoclave



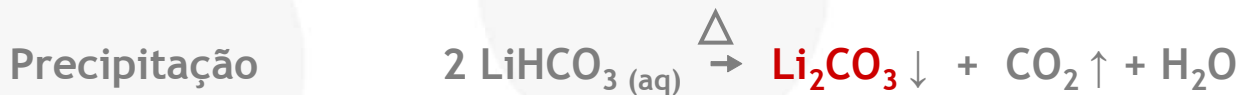
3 Processamento Metalúrgico de Minérios Pegmatíticos

Transformações: a “Química” dos processos

Recuperação do Lítio de soluções de lixiviação ácida



Recuperação do Lítio no processo de carbonatação



Obs: RL = resíduo de lixiviação (insolúveis)

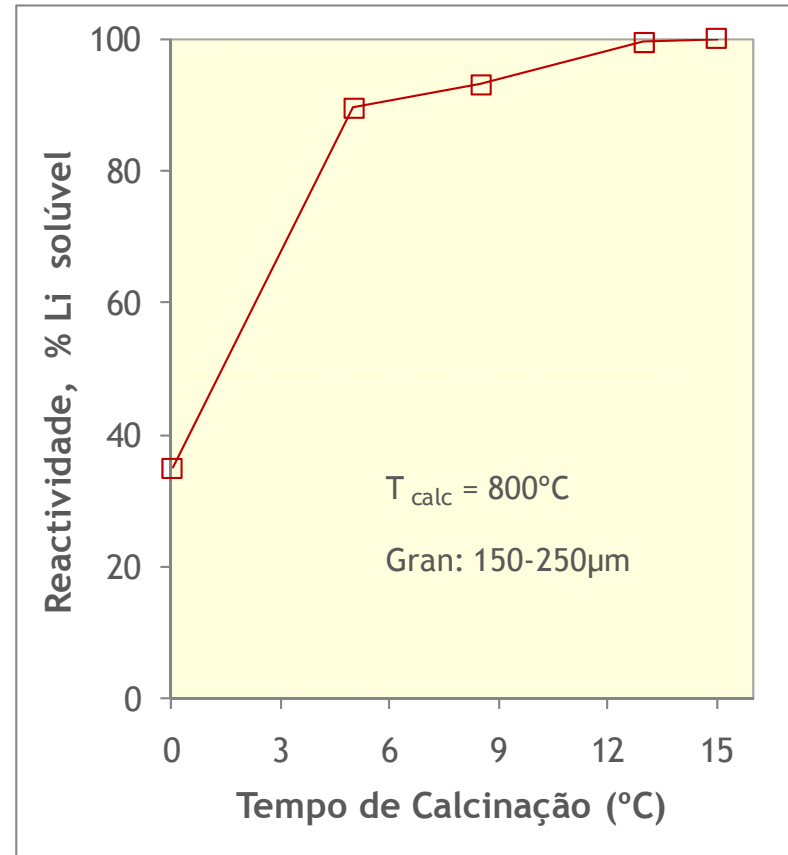
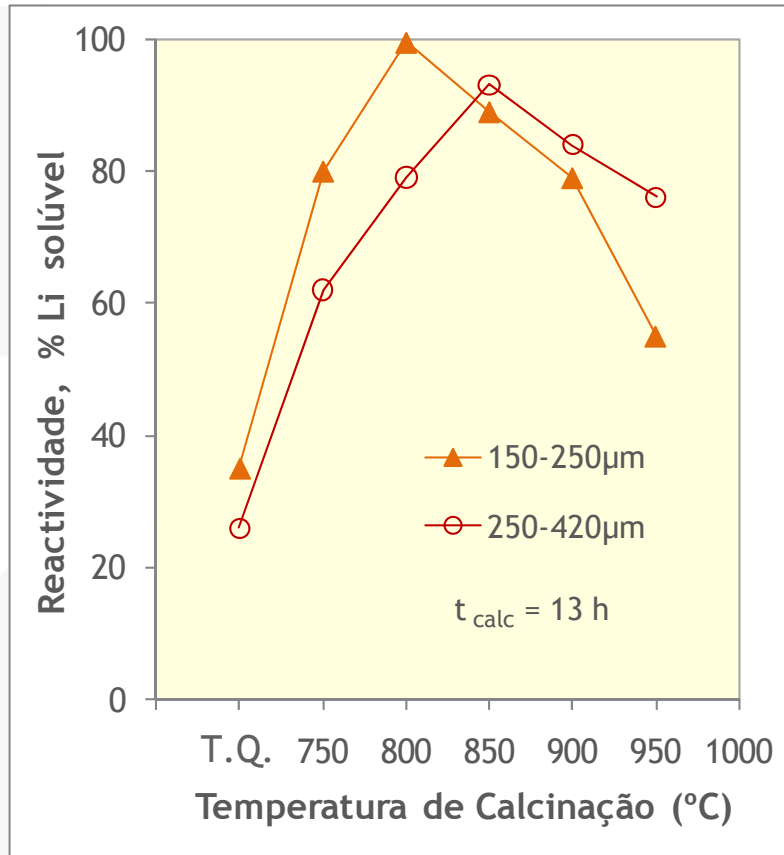
4 Resultados de I&D no LNEG

- ▷ Efeito da Calcinação na Reactividade da Lepidolite
- ▷ Digestão com Ácido Sulfúrico
- ▷ Lixiviação em Autoclave com Carbonato

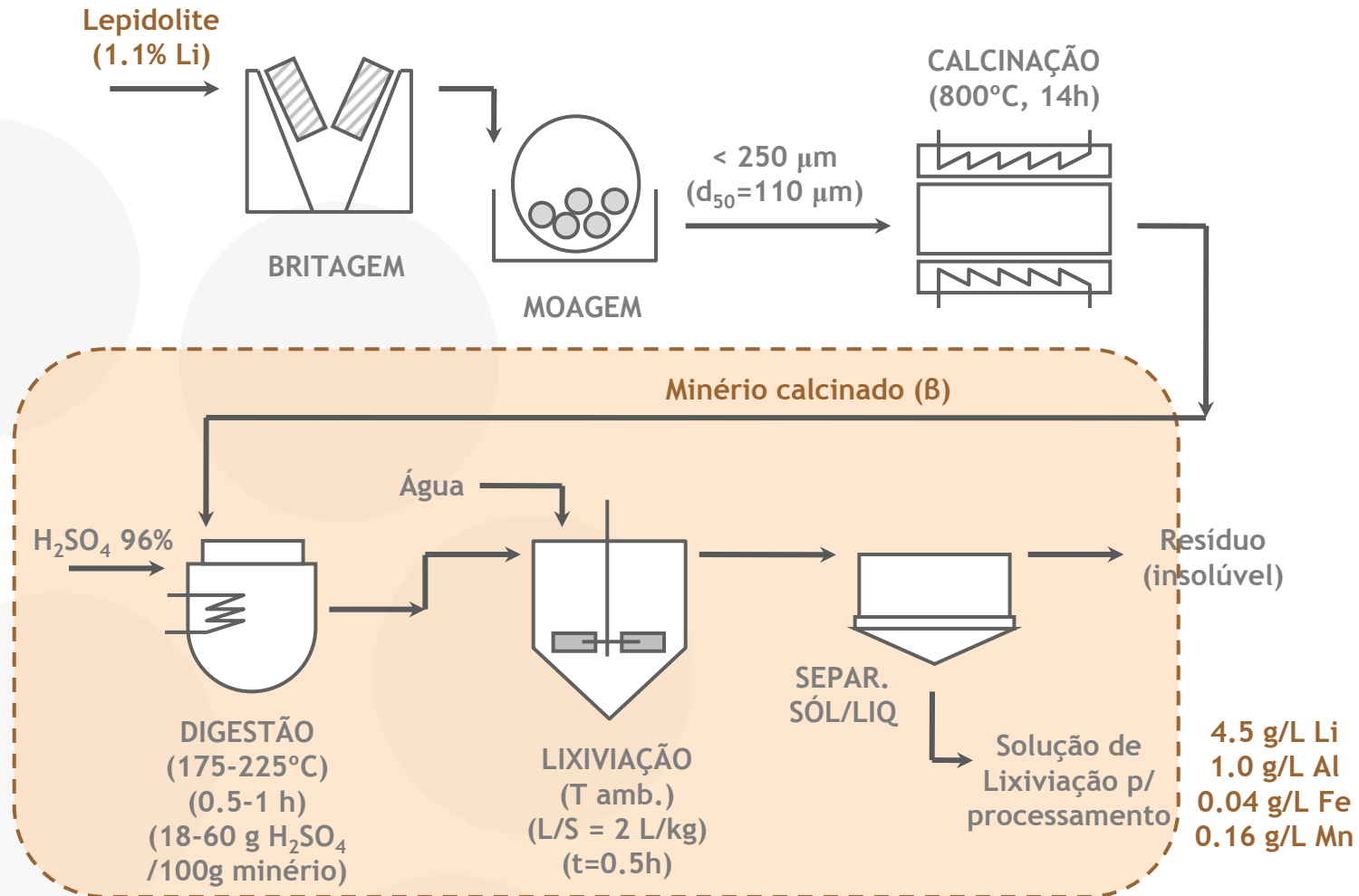
4.1 Resultados de I&D no LNEG - Calcinação

Avaliação da Reactividade do minério após calcinação (Li solúvel)
(Lixiviação com soluções de HCl)

Condições da Lixiviação
HCl 300 g/L; t = 4 h; L/S=1.5 L/kg



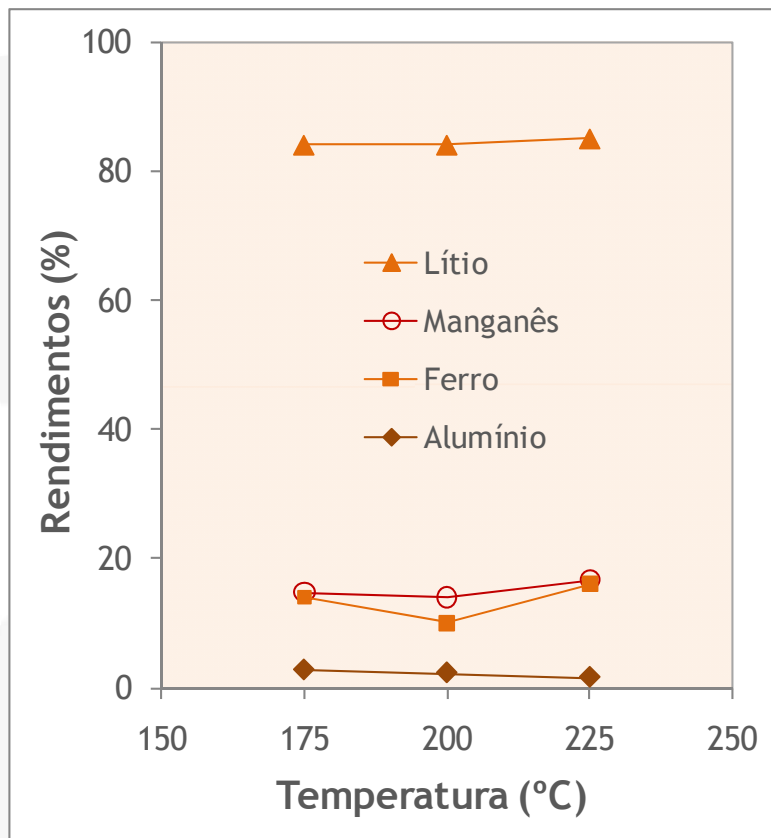
4.2 Resultados de I&D no LNEG - Digestão ácida



4.2 Resultados de I&D no LNEG - Digestão ácida

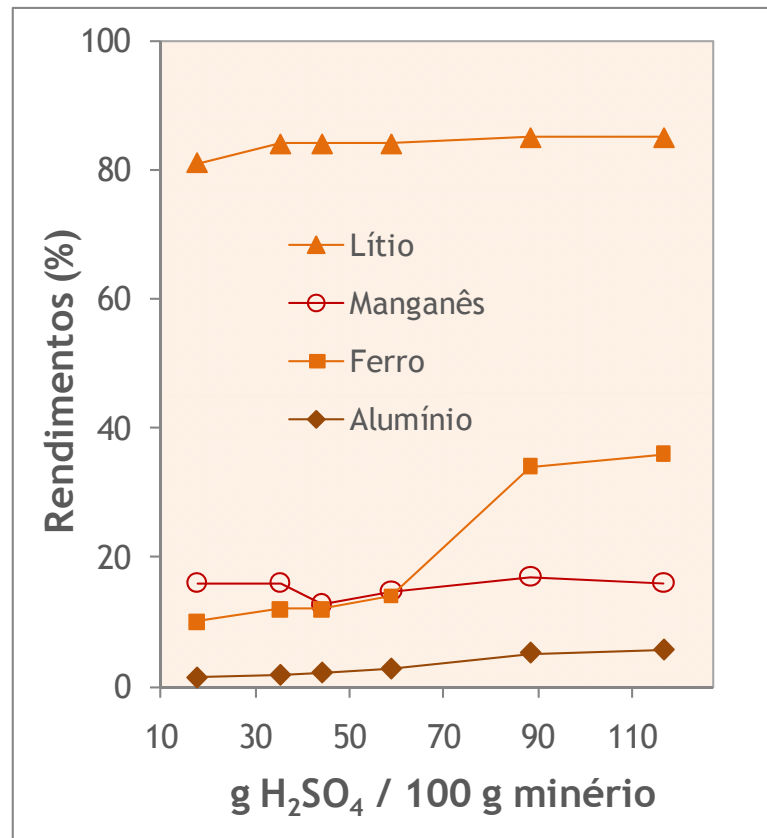
Rendimentos de Lixiviação

Efeito da temperatura de digestão



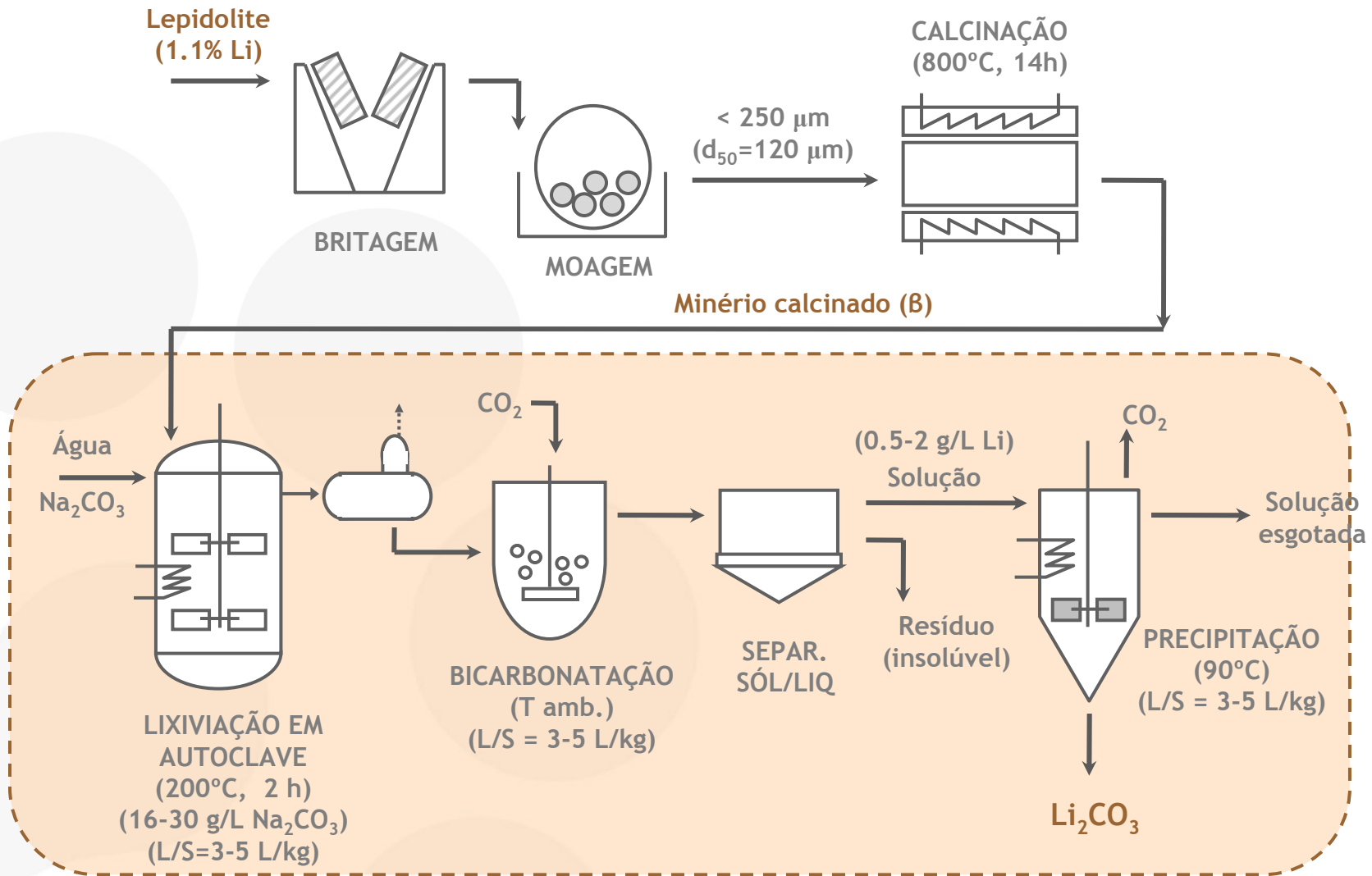
$\text{g H}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ g minério} = 59$
 $t = 0.5\text{h}$; $\text{L/S (lixiv.)} = 2 \text{ L/kg}$

Efeito do teor de ácido sulfúrico



$T = 175^\circ\text{C}$; $t = 0.5\text{h}$;
 $\text{L/S (lixiv.)} = 2 \text{ L/kg}$

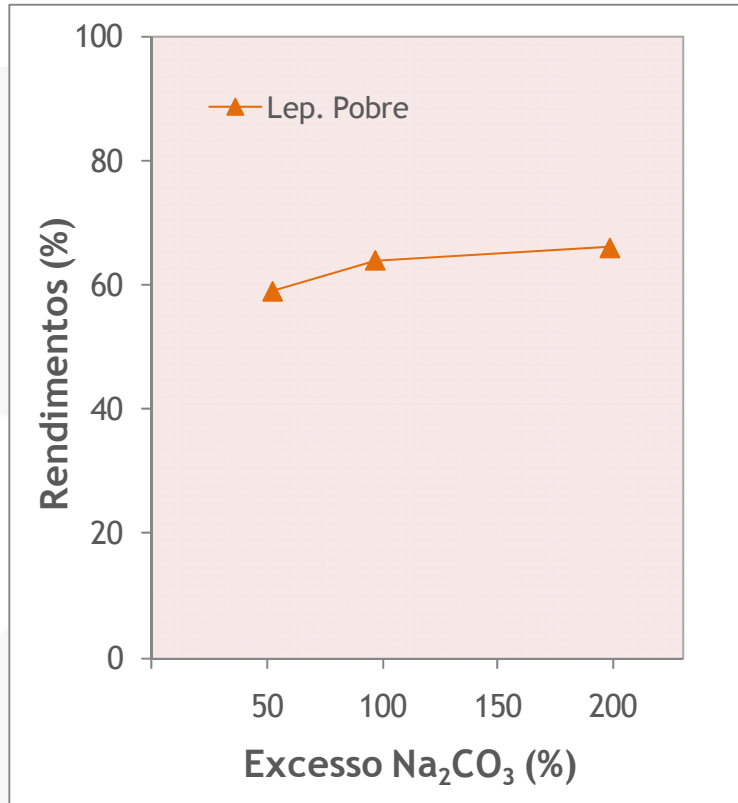
4.3 Resultados de I&D no LNEG - Lixiviação em Autoclave



4.3 Resultados de I&D no LNEG - Lixiviação em Autoclave

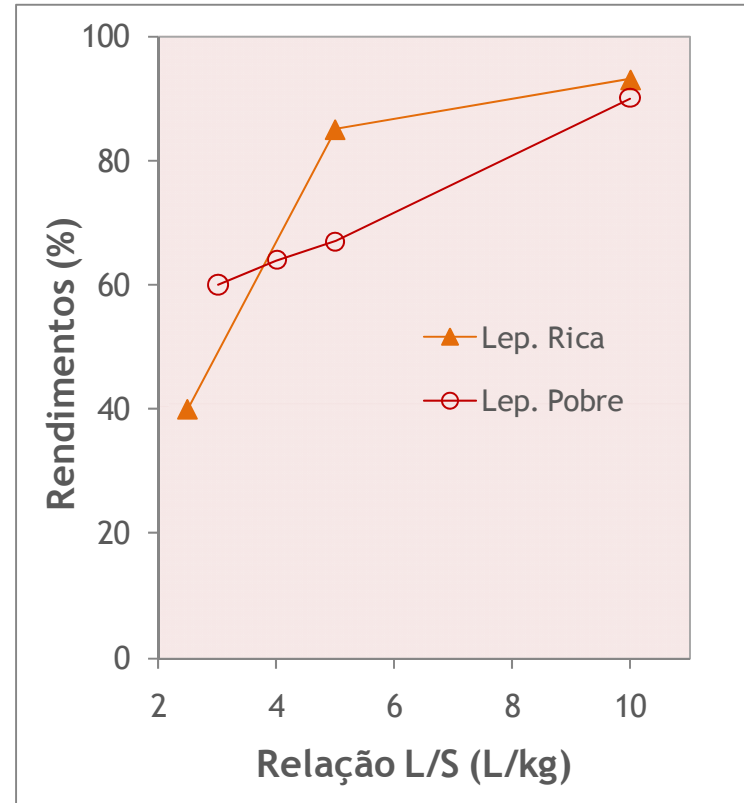
Rendimentos de Lixiviação

Efeito da relação L/S



L/S = 4 L/kg
Conc. Na_2CO_3 variável: 16-31 g/L
t=2h; Temper.=200°C

Efeito do excesso de Na_2CO_3



% Excesso Na_2CO_3 ~ 200%
Conc. Na_2CO_3 variável: 13-107 g/L
t=2h; Temper.=200°C

4.3 Resultados de I&D no LNEG - Lixiviação em Autoclave

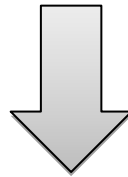
Especificação de alguns Carbonatos de Lítio produzidos

Ref	Composição elementar(%)										
	Li	Na	K	Rb	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Mn	%Li
P1	17.4	0.26	0.06	<0.01	0.08	0.026	<0.10	0.03	0.01	0.16	95.9
P2/1°	18.0	0.15	0.02	<0.01	0.26	0.013	<0.10	0.01	0.01	0.04	96.7
P2/2°	16.9	0.25	0.10	<0.01	0.12	0.002	<0.10	0.03	0.01	0.01	96.4
P3	17.3	0.23	0.14	<0.01	0.03	0.005	<0.10	<0.01	0.01	0.01	96.9
P3/Rlav	17.5	0.03	0.052	<0.01	0.03	0.006	<0.10	<0.01	0.01	0.01	98.5

5 Conclusões

- Testaram-se com sucesso vários processos para o processamento metalúrgico de minérios portugueses de lepidolite, objectivando recuperar o Li contido;
- O calcinação do minério a 800-900°C é fundamental para o tornar reactivo ao processamento químico-metalúrgico;
- O processo de digestão com H_2SO_4 permite solubilizar mais de 80% do lítio, com relativa selectividade, podendo este metal ser depois purificado e recuperado;
- A lixiviação em autoclave com Na_2CO_3 é um processo simples e selectivo para o lítio, permitindo recuperar mais de 90% do Li na forma de carbonato de lítio com boa pureza;
- A viabilidade económica vai depender da procura de Lítio no mercado e dos preços que se estabeleçam para as *commodities* de Li.

**Na gestão SUSTENTÁVEL do Lítio,
não esquecer todo o CICLO de VIDA**



**RECICLAGEM DE PRODUTOS EM FIM DE VIDA
(Baterias de Iões-Li)**

LNEG - LEN

UPCS - Unidade de Produção-Consumo Sustentável

**Soluções Tecnológicas para a
Gestão Sustentável dos Recursos**



www.lneg.pt

meid
Ministério da Economia,
da Inovação e do Desenvolvimento