

Producción de carbonato de litio:  
simulación mediante aspen plus

Production of lithium carbonate:  
simulation using aspen plus

Riveros Zapata, A.<sup>1,2</sup>  
Ale Ruiz, L.<sup>1</sup>  
Lezama, J.<sup>1</sup>  
Erdmann, E.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Consejo de Investigaciones de la U.N.Sa. (CIUNSa),  
Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5.150, 4.400, Salta, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Beneficios de Minerales, U.N. Sa., Av. Bolivia 5.150, 4.400, Salta,  
Argentina.

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Av. Madero 399, C1106ACD, C.A.B.A.,  
Argentina.

E-mail: ariveros@unsa.edu.ar



## RESUMEN

La producción de carbonato de litio a partir salmueras en la región del Noroeste Argentino ha cobrado suma importancia, contando a la fecha con plantas productoras y muchos proyectos para la instalación de nuevas plantas. El proceso convencional, inicia con la extracción de la salmuera desde el salar, luego la concentración del litio en la salmuera, por evaporación (solar), y la consecuente precipitación de sales de NaCl y KCl principalmente. Las impurezas de calcio, magnesio y boro, son removidas por precipitación química; finalmente el carbonato de litio se obtiene por precipitación en caliente con carbonato de sodio.

El trabajo presenta los resultados de una simulación estacionaria realizada en Aspen Plus (v. 8.8) que incluye las etapas de concentración, precipitación química de sales de calcio y magnesio (impurezas) y finalmente producción del carbonato de litio. La estrategia de simulación incluye para la etapa de concentración tres cristalizadores y tres filtros; para la remoción de impurezas un reactor del tipo estequiométrico y un reactor de Gibbs con un filtro; por último dos reactores (Gibbs y estequiométrico) para precipitar el carbonato de litio, con un filtro. Los componentes, iónicos y moleculares, empleados en la simulación fueron seleccionados de la base de datos del Aspen Plus, método de cálculo ENRTL-RK. La simulación permite conocer a partir de una dada composición de salmuera, la masa de cristales producidos y los requerimientos de reactivos precipitantes para una dada composición de salmuera cruda. Como resultados globales son calculadas las relaciones NaCl/Salmuera, NaCl+KCl/Salmuera,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /Salmuera y el rendimiento del proceso.

**Palabras Clave:** Litio, Aspen Plus, Salmuera, Simulación.

## ABSTRACT

The production of lithium carbonate from brines in the Northwest region of Argentina has become extremely important, counting to date with production plants and many projects for the installation of new plants. The conventional process begins with the extraction of the brine from the salt pan, then the concentration of lithium in the brine by (solar) evaporation, and the consequent precipitation of salts of NaCl

and KCl mainly. The calcium, magnesium and boron impurities are removed by chemical precipitation; finally, the lithium carbonate is obtained by precipitation with sodium carbonate at temperatures close to 90°C.

This paper presents the results of a stationary simulation performed in Aspen Plus (v. 8.8) that includes the stages of concentration, chemical precipitation of calcium and magnesium salts (impurities) and finally production of lithium carbonate. The simulation strategy includes three crystallizers and three filters for the concentration stage; for the removal of impurities a stoichiometric type reactor and a Gibbs reactor with a filter; lastly two reactors (Gibbs and stoichiometric) to precipitate the lithium carbonate, with a filter. The components, ionic and molecular, used in the simulation were selected from the Aspen Plus database, ENRTL-RK calculation method. The simulation allows to know from a given brine composition, the mass of crystals produced and the requirements of precipitating reagents for a given composition of raw brine. As overall results, the NaCl / Brine, NaCl + KCl / Brine,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / Brine and the yield of the process are calculated.

**Keywords:** Lithium, Aspen Plus, Brine, Simulation.

## INTRODUCCIÓN

Australia es el mayor productor mundial de Litio a partir de Espodumeno, Chile es el mayor productor mundial de Litio a partir de salmueras y Argentina el segundo productor de importancia en la región, cuya producción data de hace más de 20 años, siendo la empresa pionera Minera del Altiplano - FMC, localizada en el salar del Hombre Muerto (Catamarca), donde se produce carbonato de litio y otra planta de producción de cloruro de litio en la localidad de General Güemes (Salta). La figura 1, muestra la evolución de la producción argentina de productos de litio.

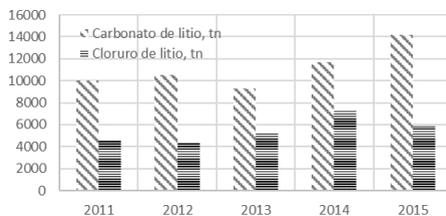


Figura 1. Producción Argentina de productos de litio. Fuente USGS [1]

Actualmente el litio cobró una enorme relevancia, registrando un importante incremento del consumo, debido a su empleo en baterías recargables, tanto en dispositivos de comunicación móvil, como en vehículos eléctricos de transporte. Resultado de este nuevo escenario, la región del Noroeste Argentino (NOA), en particular el altiplano de la Puna, junto con el sur de Bolivia y Norte de Chile, conforman el Triángulo del Litio, región que según los especialistas almacena más del 60% de Litio del planeta. Argentina alberga alrededor de 41 proyectos de exploración/explotación, en distintos niveles de avance, a saber, 2 en operación: MdA - FMC Lithium, en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) y Sales de Jujuy, del grupo Orocobre, en el Salar de Olaroz (Jujuy); en la provincia de Salta la empresa ADY Resources, de Enirgi Group, en el Salar de Rincón (Salta), posee una planta piloto y un proyecto de emplazamiento de una planta que producirá 50.000 tpa de carbonato de litio; además se encuentran otros 10 proyectos en estado avanzado de desarrollo y 28 en etapas iniciales. Los proyectos se concentran en las provincias de Jujuy, Catamarca y Salta [2].

### Proceso de obtención del carbonato de litio

En la figura 2 se presenta el diagrama de flujo del proceso de producción de carbonato de litio a partir de una salmuera. Luego de la extracción de la salmuera ( $S^a$ ) desde el salar, la misma es bombeada a enormes piletas para la concentración del litio, llevando el contenido de litio desde un valor medio de 600 mg/L en los salares de la puna, hasta los 5.000 - 10.000 mg/L. Consecuencia de la evaporación del agua, cristalizan en las piletas importantes cantidades de NaCl, luego cristaliza también KCl, junto con el NaCl y dependiendo de la composición de la salmuera, otras sales, tal como el  $CaSO_4$ .

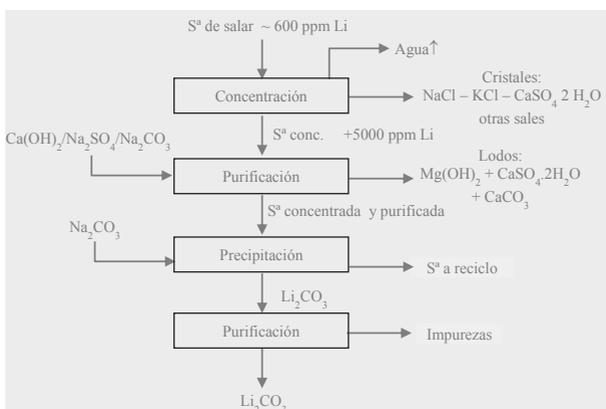
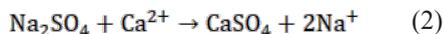
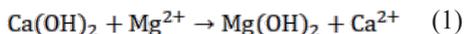
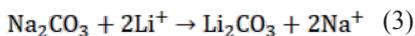


Figura 2. Esquema general de obtención de carbonato de litio a partir de una salmuera.

Previo a la precipitación del litio, es necesario reducir el contenido de calcio y magnesio, lo que se realiza por precipitación química (Ecuaciones 1 y 2), para ello se emplea hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). En el caso de boro, su remoción se logra por extracción por solventes y/o un intercambio iónico.



La etapa de precipitación del carbonato de litio, se realiza en caliente ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ), adicionando a la salmuera concentrada y purificada carbonato de sodio (Ecuación 3).



Una alternativa para la purificación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  precipitado es la disolución con  $\text{CO}_2$ , que produce bicarbonato de litio ( $\text{LiHCO}_3$ ), por filtración son separadas las impurezas insolubles y luego el bicarbonato se descompone térmicamente, produciendo carbonato de litio.

En el caso del proceso de FMC Lithium, a diferencia del resto, procesa la salmuera cruda por un proceso denominado Absorción Se-

lectiva, la salmuera residual retorna al salar, el litio es desorbido, concentrado, purificado por intercambio iónico y finalmente precipitado como carbonato de litio.

Recientemente otros proyectos de litio proponen precipitar fosfato de litio, luego por filtración eliminar las impurezas solubles en la salmuera, posteriormente el fosfato de litio es redissuelto y precipitado finalmente como carbonato de litio.

Los rendimientos de los procesos son bajos (30-50%), y esto se debe fundamentalmente a las pérdidas de litio, tanto en la salmuera que impregna los cristales y los lodos efluentes, como así también en la salmuera ocluida en los cristales.

Es importante tener presente que la composición de la salmuera es característica de cada salar, variando de uno a otro el contenido de las sales disueltas, inclusive en un mismo salar, existe un gradiente de concentraciones de litio, razón por la cual es necesario conocer en esta información en extremo, de manera de estimar el rendimiento del proceso, definir la producción de planta, el dimensionamiento del equipamiento, etc. Como se mencionó, la explotación del Litio en Argentina, salvo las 2 o 3 empresas con plantas productoras, el resto se encuentra en gran medida en etapas de desarrollo primario. Por tal motivo, resulta de especial interés para los proyectistas, contar con herramientas que predigan la respuesta del proceso productivo ante posibles cambios en las variables manipulables del mismo.

## **SIMULACIÓN**

En el presente trabajo se presenta la simulación estacionaria para la obtención de carbonato de litio a partir una salmuera mediante el proceso convencional; simulación desarrollada empleando el software Aspen Plus, versión 8.8.

El método de cálculo seleccionado fue ENRTL-RK, adecuado para la simulación con electrolitos mixtos, dado que utiliza un único marco termodinámico para los cálculos de coeficientes de actividad, la energía libre de Gibbs y la entalpía, en lugar de utilizar modelos separados como ocurre con ELECNRTL.

### **Estrategia de simulación**

Los componentes, seleccionados de la base de datos (Fig. 3), incluyen especies iónicas y moleculares. La carga de la composición

de la salmuera se realizó como especies iónicas, razón por la cual, la primera operación de la simulación corresponde a un reactor (RS-TOIC), donde se forman los compuestos salinos a partir de las especies iónicas.

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
CL-	Conventional	CL-	CL-
NA+	Conventional	NA+	NA+
K+	Conventional	K+	K+
CA++	Conventional	CA++	CA+2
LI+	Conventional	LI+	LI+
MG++	Conventional	MG++	MG+2
SO4--	Conventional	SO4--	SO4-2
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
NACL-S	Solid	SODIUM-CHLORIDE	NACL
KCL-S	Solid	POTASSIUM-CHLORIDE	KCL
CAL	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
CA(OH)2	Conventional	CALCIUM-HYDROXIDE	CA(OH)2
NA2CO3-S	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
MG(OH)2S	Solid	MAGNESIUM-HYDROXIDE	MG(OH)2
CASO4-S	Solid	CALCIUM-SULFATE-DIHYDRATE-GYPSUM	CASO4*2H2O
LI2CO3-S	Solid	LITHIUM-CARBONATE	LI2CO3
CACO3-S	Solid	CALCIUM-CARBONATE-CALCITE	CACO3
LICL	Conventional	LITHIUM-CHLORIDE	LICL

Figura 3. Componentes seleccionados de base de datos y composición de salmuera cargada como fracción másica

La concentración de la salmuera se realiza en tres etapas, cada una de las cuales está conformada por un CRYSTALLIZER y un filtro CFUGE. La primera etapa simula la cristalización de NaCl, la segunda la cristalización de NaCl y KCl, por último la de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En cada CRYSTALLIZER se incorporaron datos de solubilidad de la especie a cristalizar, para distintas temperaturas. Para los filtros, se considera una humedad del sólido filtrado, tal que se aproxime a la masa de salmuera impregnante y/u ocluida en los cristales obtenidos en las piletas de evaporación solar reales.



## Resultados y comparación con datos reales

La simulación calcula un rendimiento del proceso del 38% (Fig. 5), correspondiente al flujo alimentado de 24 t/d de salmuera, con 409 mg Li<sup>+</sup>/L, alcanzando una concentración de 12.700 mg Li<sup>+</sup>/L al final de la evaporación y una producción de 30 kg/d de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Main FlowSheet - R.UEC03 - HL705 (Fugg) - SECADO (PnaL) -	
@Jobtree   @Calculate   @Sequence   Teas   Stream Flash   Information	
Calculation method	
<input type="radio"/> Fortran <input checked="" type="radio"/> Excel <input type="button" value="Open Excel Spreadsheet"/>	
SALMUERA ALIMENTADA (LIQ):	1000,00 kg/h
SALMUERA ALIMENTADA (SOL):	0,00 kg/h
SALMUERA ALIMENTADA TOTAL:	1000,00 kg/h
LITIO EN SALMUERA:	0,60 kg/h
PRODUCTO FINAL (SOL):	1,58 kg/h
PRODUCTO FINAL (LIQ):	7,10 kg/h
PRODUCTO FINAL TOTAL:	8,68 kg/h
CARBONATO DE LITIO - PRODUCIDO:	1,23 kg/h
CARBONATO DE LITIO - TEÓRICO:	3,21 kg/h
<b>RELACIÓN SALMUERA - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:</b>	<b>814</b>
<b>RENDIMIENTO (%):</b>	<b>38</b>

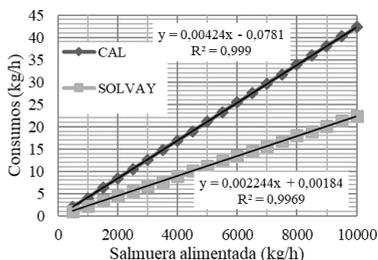


Figura 5. Resultados reportados por la simulación en Aspen Plus (v8.8). Correlación de los consumos en función de flujo de salmuera alimentada.

Los consumos de reactivos precipitantes (cal y soda Solvay) fueron calculados iterativamente, para distintas cantidades de salmuera alimentada, tomando como condición que las cantidades de Mg<sup>++</sup> y de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en la salmuera residual debían ser lo más cercanas a cero. A partir de los resultados de la simulación, se correlacionaron estos consumos, como se muestra en la figura 5, a fin de automatizar el cálculo al variar el flujo de alimentación del proceso.

Los resultados obtenidos en la simulación se aproximan satisfactoriamente a los datos de proyectos y/o plantas productivas que operan en la región NOA. La tabla 2 muestra un comparativo de los principales indicadores utilizados habitualmente por las empresas.

Tabla 2. Indicadores de performance del proceso de producción de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Relación / Indicador	Empresa 1	Empresa 2	Simulación
Salmuera/Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	501	697	814
Solvay/Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,34	1,91	1,83
Cal/Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	3,12	3,39
Salmuera/NaCl	38,5	6,27	16,8
Salmuera/KCl+NaCl	62,7	32,11	30,5

La simulación presenta resultados con advertencias y/o errores, cuando el análisis de laboratorio, de la salmuera, es incompleto por desbalance de cargas iónicas, situación que está siendo analizada a fin de salvar el inconveniente.

## REFERENCIAS

1. Jaskula B. W., (2015). “Minerals Yearbook - Lithium [Advance Release]”. U.S. Geological Survey. USA. 2017.
2. V. Delbuono. Ministerio de Energía y Minería. “Mercado del Litio – Situación actual y perspectivas”. Argentina, 2017.
3. Aspen Plus - Aspen Technology Inc. Getting Started Modeling Processes with Solids, Version Number V8.2, USA, 2011.
4. Aspen Plus - Aspen Technology Inc. Conceptual Solids Models in Aspen Plus V8.4+ Guide to the Demo. USA, 2013.
5. L. Ale Ruiz, A. Riveros, L. Benitez, J. Lezama, “Simulación mediante Aspen Plus de la producción de carbonato de litio a partir de una salmuera concentrada”. X CAIQ 2017.