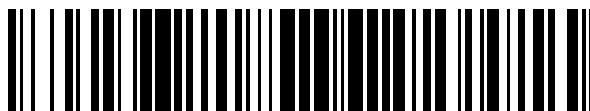


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 605**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/08** (2006.01)

**C22B 7/04** (2006.01)

**C22B 26/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2018 PCT/EP2018/057569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018 WO18184876**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2018 E 18722894 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.05.2021 EP 3607099**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de litio**

30 Prioridad:

**07.04.2017 EP 17165533**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.12.2021**

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)  
Rue du Marais 31  
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**OOSTERHOF, HARALD;  
DUPONT, DAVID y  
DROUARD, WENDY**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 882 605 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de litio

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la recuperación de litio a partir de composiciones que también contienen aluminio.

10 Un ejemplo de tales composiciones metalúrgicas es la escoria metalúrgica que se obtiene al reciclar baterías de ion litio o sus productos derivados usando un procedimiento de fundición pirometalúrgica. Las baterías y un fundente formador de escoria se funden juntos a alta temperatura. Se elige un potencial de oxígeno que da como resultado la formación de una fase metálica de cobalto-níquel-cobre, y una escoria. Los elementos más fácilmente oxidados, donde se encuentran en litio, se presentan en la escoria. La fracción orgánica en las baterías se pirolyza de forma efectiva y los componentes volátiles residuales se capturan en un sistema de purificación de gas residual.

15 Otros ejemplos de tales composiciones metalúrgicas relevantes son algunas aleaciones de litio y aluminio de alto rendimiento y fundentes de soldadura.

20 Se ha estudiado la recuperación de litio a partir de tales composiciones, pero sigue siendo compleja y costosa.

Según procedimientos conocidos, la escoria se lixivia en condiciones ácidas. A continuación se obtiene un lixiviado que contiene la mayor parte del litio. El aluminio en la escoria es parcialmente soluble, provocando problemas tales como la precipitación de aluminatos de litio y la formación de escamas de hidróxido de aluminio que tienden a adsorber litio. Estos fenómenos pueden degradar gravemente el rendimiento de recuperación de litio.

25 El documento CN105907983(A) también propone un método para extraer litio a partir de la escoria. La escoria se disuelve en ácido sulfúrico en condiciones diluidas para evitar la precipitación de aluminatos de litio cuando la disolución se neutraliza hasta un pH de aproximadamente 6. El filtrado debe concentrarse evaporando la mayor parte del agua antes de procesarse adicionalmente para la recuperación de litio. Aunque técnicamente factible, este procedimiento es por tanto particularmente caro. Además, las cantidades de reactivos necesarios para la neutralización y purificación son considerables y conducen a la producción de yeso que no puede valorarse.

30 El documento WO2011141297(A1) usa una escoria que contiene litio producida a partir del tratamiento pirometalúrgico de baterías de ion litio como un aditivo en hormigón. Este método aprovecha las propiedades beneficiosas del litio para reducir la reacción de metales alcalinos en el hormigón. Proporciona una utilización significativa del litio presente en la escoria como tal, pero que no conduce a la recuperación real de litio para su reutilización en otros ámbitos.

35 Por tanto, parece que para muchos materiales, y para las escorias pirometalúrgicas en particular, tanto el aluminio como el litio se lixivian juntos en medios ácidos. Además, ambos elementos tienden a coprecipitar durante la purificación de la disolución de lixiviación. Por tanto, el objetivo principal del procedimiento descrito es agotar aluminio de la disolución de lixiviación, mientras se deja intacto el litio. Entonces puede precipitarse el litio como componente relativamente puro de la lixiviación.

40 La presente invención divulga un procedimiento para la recuperación de litio a partir de materiales según las composiciones mencionadas anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 45 – reducir opcionalmente el tamaño del material, en particular cuando se trata de escorias;
  - 50 – lixiviar la composición metalúrgica al ponerla en contacto con una disolución acuosa de ácido sulfúrico a un pH de 3 o menos, obteniendo de ese modo un residuo que comprende compuestos insolubles, y un primer lixiviado que comprende litio y aluminio;
  - 55 – neutralizar opcionalmente el primer lixiviado que comprende litio y aluminio hasta un pH de 2 a 4, precipitando de ese modo un residuo que comprende una primera parte del aluminio, y obteniendo un segundo lixiviado que comprende litio;
  - 60 – añadir una fuente de iones fosfato al primer lixiviado que comprende litio y aluminio o, con la condición de que se realice la neutralización opcional del primer lixiviado, al segundo lixiviado que comprende litio y aluminio, precipitando de ese modo un residuo que comprende una segunda parte del aluminio, y obteniendo un tercer lixiviado que comprende litio;
  - 65 – neutralizar opcionalmente el tercer lixiviado que comprende litio y aluminio hasta un pH de 3 a 4, precipitando de ese modo un residuo que comprende una tercera parte del aluminio, y obteniendo un cuarto lixiviado que comprende litio;
- y,

– separar el residuo que comprende la segunda parte del aluminio del tercer lixiviado mediante filtración o, con la condición de que se realice la neutralización opcional del tercer lixiviado, separar el residuo que comprende la tercera parte del aluminio del cuarto lixiviado mediante filtración.

5 La reducción de tamaño opcional es ventajosa para mejorar la cinética de lixiviación. Pueden aplicarse diversas técnicas para reducir el tamaño de las escorias. Para lograr una cinética de lixiviación rápida, se desea un tamaño de partícula ( $d_{50}$ ) menor que 250  $\mu\text{m}$ . Un tamaño de partícula más grande aumentará el tiempo de lixiviación.

10 La lixiviación de la composición que contiene litio se realiza normalmente en condiciones suaves que tienen como objetivo maximizar el rendimiento de litio al tiempo que se evita la codisolución del aluminio. Se prefieren temperaturas mayores que 50  $^{\circ}\text{C}$ , ya que esto acelerará la cinética de disolución. Sin embargo, no es necesario realizar la lixiviación en un recipiente a presión. La etapa de lixiviación debe realizarse a un pH de 3 o menor, para garantizar buenos rendimientos de lixiviación para el litio. Dentro de un intervalo de pH de 1 a 3, pueden combinarse buenos rendimientos de litio con cierta selectividad hacia el aluminio.

15 Una neutralización opcional del primer lixiviado permite la precipitación de una primera parte del aluminio en un residuo. Los fosfatos son normalmente más caros que los agentes de neutralización habituales, tales como cal o piedra caliza. Por tanto, la retirada inicial de una parte del aluminio disuelto usando agentes de neutralización convencionales ofrece una ventaja económica en comparación con la precipitación del aluminio únicamente mediante la adición de fosfato en una etapa posterior. El aluminio comienza a precipitar a un pH de 2; sin embargo, no debe excederse un pH de 4 en esta etapa opcional, ya que esto daría como resultado la pérdida de litio por coprecipitación. La neutralización se realiza normalmente por debajo de pH 3, para evitar la coprecipitación de litio a valores de pH más altos. Cabe destacar que la neutralización de la disolución de lixiviación también puede realizarse usando, por ejemplo, la propia escoria que contiene litio, siempre que el pH de neutralización se seleccione de tal manera que se disuelva un porcentaje suficiente del litio presente en la escoria. Un pH menor que 3 es adecuado.

20 La retirada de una parte adicional del aluminio disuelto se realiza añadiendo una fuente de fosfato adecuada a la disolución que contiene litio. La cantidad de fosfato que ha de añadirse es preferiblemente estequiométrica con respecto a la cantidad de aluminio disuelto. Las fuentes de fosfato adecuadas son  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , así como fosfatos de  $\text{NH}_4$ , K y Ca, y lodo de fosfato.

25 Una neutralización opcional del tercer lixiviado permite la precipitación de una tercera parte del aluminio en un residuo. Esta opción es útil cuando la adición de fosfato se realiza a un pH demasiado bajo o cuando se usa una fuente ácida de fosfato tal como ácido fosfórico. Entonces, la precipitación de dicha segunda parte del aluminio durante la adición de fosfato no será completa porque la solubilidad del fosfato de aluminio depende en gran medida del pH. Este aluminio residual puede precipitarse elevando el pH de 3 a 4 usando un agente de neutralización habitual tal como anteriormente. Normalmente, menos de 1 mg/l de Al estará presente en la disolución después de la neutralización hasta pH de 3 a 4.

30 Como apreciará el experto, pueden intercalarse etapas adicionales de separación sólido-líquido después de cada etapa, lo que conduce a la formación de un precipitado, con el fin de separar los diversos residuos entre sí. Estas separaciones son totalmente opcionales y no alteran significativamente el procedimiento definido.

35 Por tanto, la esencia del procedimiento es añadir aniones fosfato a la lixiviación, en una cantidad que es al menos estequiométrica con respecto al aluminio disuelto, y controlar el pH de 2 a 4, preferiblemente de 3 a 4, precipitando de ese modo fosfato de aluminio, que puede separarse de la lixiviación.

40 La característica notable de la presente invención es claramente el hecho de que se favorece la formación de fosfato de aluminio sobre la precipitación no deseada de aluminatos de litio. Por tanto, pueden evitarse pérdidas significativas de litio al tiempo que se elimina esencialmente el aluminio de la disolución.

45 Después de retirar el aluminio, puede realizarse el refinado adicional de la disolución de litio mediante procedimientos conocidos. Estos podrían comprender hidrólisis, evaporación y concentración, retirada de magnesio y calcio por medio de precipitación de carbonato. Finalmente, puede prepararse carbonato de litio puro, por ejemplo, al hacer reaccionar la disolución purificada con carbonato de sodio.

50 El ejemplo 1 ilustra la codisolución de aluminio durante la lixiviación de escoria de litio.

55 Se sometió una escoria que contenía aproximadamente el 2,5 % de Li a una prueba de lixiviación para evaluar la capacidad de lixiviación del litio. Aproximadamente 300 g de escoria se redujeron de nuevo a pulpa en 1,0 l de agua y se calentó la suspensión hasta 70  $^{\circ}\text{C}$ . Después de alcanzar esta temperatura, se añadió lentamente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para acidificar la pulpa y disolver el litio. La dosificación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se realizó de tal manera que la acidez de la pulpa alcanzó un pH de 4. Después de equilibrar durante un período de 12 horas a pH 4, se tomó una primera muestra de suspensión. Posteriormente, se disminuyó adicionalmente el pH de la suspensión de manera gradual, y después de cada ajuste de pH, se equilibró la suspensión durante al menos 12 horas antes de tomar una muestra.

Se filtraron y se lavaron todas las muestras tomadas a pH 3, 2,5, 2 y 1. Se analizaron los filtrados, las aguas de lavado y los residuos para determinar el Li, así como para determinar los formadores de escoria típicos que son Ca, Si y Al. En la tabla 1 se muestra una visión general de las composiciones de filtrado y los rendimientos calculados de lixiviación de metal.

Los resultados revelan que la mayor parte del litio ya puede disolverse a pH 2,5. Desgraciadamente, la codisolución de Al ya es significativa a este pH. Como resultado de este comportamiento desfavorable del Al, los filtrados que se obtienen en la región de pH más bajo contienen considerablemente más Al que Li.

Puede extraerse la conclusión de que, con este tipo de escoria, no es posible combinar buenos rendimientos de lixiviación de Li con una buena selectividad hacia Al. Esto significa que altos rendimientos de lixiviación de Li dará como resultado necesariamente la presencia de grandes cantidades de Al no deseado en la disolución.

Tabla 1: Composiciones y rendimientos en función del pH cuando se lixivia una escoria

pH del muestreo	Filtrado (g/l)				Rendimiento de lixiviación (%)			
	Li	Ca	Si	Al	Li	Ca	Si	Al
4,0	2,6	0,62	0,29	0,07	30	1	1	0
3,0	3,7	0,72	0,28	3,5	46	1	1	7
2,5	5,8	0,73	0,29	27	96	1	1	60
2,0	5,5	0,62	0,38	31	97	1	1	73
1,0	5,3	0,59	0,53	26	98	1	2	86

El ejemplo 2 muestra cómo puede precipitar Al de la disolución de manera selectiva cuando se usan fosfatos.

Se preparó una disolución sintética que contenía 20 g/l de Li, 10 g/l de Al y 3 g/l de Fe<sup>2+</sup> mediante el uso de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y sales de sulfato de Al y Fe. Se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para obtener una disolución ácida a pH 1,5. Posteriormente, se añadieron 145 g de fosfato de sodio sólido (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O) en 1,0 l de la disolución de síntesis; esta adición representó una estequiometría de 100 % con respecto a la cantidad de Al en disolución.

Tabla 2: Composiciones en función del pH cuando se precipita con fosfato

		Li	Al	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fe
Disolución inicial (g/l)		20	10	0	3
pH del muestreo					
2,6	Filtrado (g/l)	16	8,6	31	2,6
	Residuo (%)	<0,05	17		1
3	Filtrado (g/l)	15	0,7	3,1	2,1
	Residuo (%)	<0,05	18		0,4
4	Filtrado (g/l)	14	0,005	<0,3	2,1
	Residuo (%)	<0,05	19		0,5

Después de la adición del fosfato de sodio, el pH aumentó ligeramente, pero se usó NaOH para neutralizar adicionalmente la disolución hasta pH 2,6, después de lo cual se tomó una primera muestra.

A continuación, se aumentó adicionalmente el pH hasta pH 3 y 4 para investigar el comportamiento de los diversos metales de interés. Cada una de las tres muestras se filtró y se lavó, después de lo cual se analizaron tanto los filtrados como los residuos. Los resultados analíticos se facilitan en la tabla 2.

A partir de estos resultados, se hace evidente que solo una cantidad limitada de Al precipita a pH 2,6. La retirada se vuelve más eficaz a un pH más alto y a un pH de 4,0 la concentración de Al residual es de tan solo 5 mg/l. El análisis químico de los residuos muestra que el contenido de Li permanece por debajo del límite de detección de 500 ppm en todos los casos. Esto es una clara indicación de que no se pierde Li en la torta que contiene alúmina. Finalmente, los diversos análisis de Fe muestran que menos del 10 % de ese metal presenta el residuo.

La conclusión importante que puede extraerse de esta prueba es la siguiente: cuando se retira Al de la disolución como un precipitado de AlPO<sub>4</sub>, no se encuentran pérdidas significativas de Li.

El **ejemplo 3** muestra cómo puede retirarse selectivamente el Al del filtrado de una operación de lixiviación de escoria cuando se aplica Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como fuente de fosfato.

5 La primera parte del ejemplo 3 se realiza de una manera similar a la del ejemplo 1: se redujeron de nuevo a pulpa aproximadamente 300 g de una escoria que contenía litio en 1,0 l de agua y se calentó la suspensión hasta 70 °C. Después de alcanzar esa temperatura, se añadió lentamente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para acidificar la pulpa y disolver el Li. La dosificación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se realizó para estabilizar el pH a 2,5. Después de 5 horas, no se consumió más ácido y se detuvo la operación de lixiviación. La suspensión se filtró y el análisis químico mostró que estaban presentes 6,8 g/l de Li y 24 g/l de Al en la disolución de lixiviación. Se calcularon los rendimientos de lixiviación del 94 % y el 47 % para Li y Al.

10 Se diluyeron ligeramente alrededor de 500 ml del filtrado y se calentaron hasta 90 °C y se añadió lentamente Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como una fuente de fosfato para la precipitación de Al. Se calculó que el requerimiento estequiométrico del Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> era de 73 g. Después de añadir esta cantidad, el pH aumentó hasta 3,9. Se dejó que la suspensión se equilibrara durante aproximadamente 3 horas antes de filtrarla. Posteriormente, se lavó el residuo y se analizaron tanto el filtrado como el residuo. Se encontró que el filtrado contenía menos de 10 mg/l de Al. A partir de los análisis químicos del residuo, se calculó una pérdida de litio menor del 1 %.

15 Los resultados de este ejemplo muestran que pueden precipitarse cantidades relativamente grandes de Al a partir de un filtrado de lixiviación de escoria con alta selectividad hacia litio cuando se usa una fuente de fosfato adecuada como agente de precipitación.

20 El **ejemplo 4** se presenta para mostrar cómo pueden usarse las escorias que contienen Li y una fuente de fosfato adecuada en un procedimiento.

25 Se calentó una disolución de síntesis que contenía 18 g/l de Li y 50 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta 70 °C y se neutralizó hasta pH 2,5 usando escoria molida que contiene litio. Después de retirar la fracción no disuelta por medio de filtración, se analizó que el filtrado contenía 19,1 g/l de Li y 6,2 g/l de Al.

30 Para precipitar todo el Al de la disolución, se añadió una cantidad estequiométrica de 38 g de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 1,0 l de la disolución de lixiviación. Posteriormente, se neutralizó adicionalmente la disolución hasta pH 4,1, y se realizó otra filtración. Se analizó que el filtrado contenía menos de 10 mg/l de Al.

Los resultados obtenidos con este experimento muestran que es posible usar una combinación de escorias de Li y una fuente de fosfato adecuada, que en este caso fue Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, para neutralizar eficazmente una disolución ácida que se encuentra normalmente en el procesamiento de espodumena.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la recuperación de litio a partir de una composición metalúrgica que contiene litio y aluminio, que comprende las etapas de:
- 5
- lixiviar la composición metalúrgica al ponerla en contacto con una disolución acuosa de ácido sulfúrico a un pH de 3 o menos, obteniendo de ese modo un residuo que comprende compuestos insolubles y un primer lixiviado que comprende litio y aluminio;
  - 10 - neutralizar opcionalmente el primer lixiviado que comprende litio y aluminio hasta un pH de 2 a 4, precipitando de ese modo un residuo que comprende una primera parte del aluminio y obteniendo un segundo lixiviado que comprende litio;
  - 15 - añadir una fuente de iones fosfato al primer lixiviado que comprende litio y aluminio o, con la condición de que se realice la neutralización opcional del primer lixiviado, al segundo lixiviado que comprende litio y aluminio, precipitando de ese modo un residuo que comprende una segunda parte del aluminio y obteniendo un tercer lixiviado que comprende litio;
  - 20 - neutralizar opcionalmente el tercer lixiviado que comprende litio y aluminio hasta un pH de 3 a 4, precipitando de ese modo un residuo que comprende una tercera parte del aluminio, y obteniendo un cuarto lixiviado que comprende litio; y,
  - separar el residuo que comprende la segunda parte del aluminio del tercer lixiviado mediante filtración o, con la condición de que se realice la neutralización opcional del tercer lixiviado, separar el residuo que comprende la tercera parte del aluminio del cuarto lixiviado mediante filtración.
- 25
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde, después de la etapa de lixiviación y antes de la etapa de adición de una fuente de fosfato, el primer lixiviado que comprende litio y aluminio se separa mediante filtración.
- 30
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde, después de la etapa opcional de neutralización del primer lixiviado y antes de la etapa de adición de una fuente de fosfato, el segundo lixiviado que comprende litio y aluminio se separa mediante filtración.
- 35
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el litio se precipita del cuarto lixiviado y se separa mediante filtración.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición metalúrgica es una escoria metalúrgica.