

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 721**

51 Int. Cl.:

**C22B 26/12** (2006.01)

**C01B 25/30** (2006.01)

**C01D 15/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2019 PCT/AU2019/050541**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2019 WO19227158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2019 E 19812583 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023 EP 3802892**

54 Título: **Proceso para la recuperación de fosfato de litio y sulfato de litio a partir de silicatos que contienen litio**

30 Prioridad:

**30.05.2018 AU 2018901929**

**21.12.2018 AU 2018904919**

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

**23.11.2023**

73 Titular/es:

**LITHIUM AUSTRALIA NL (50.0%)  
Level 1 675 Murray Street  
West Perth, Western Australia 6005, AU y  
AUSTRALIAN NUCLEAR SCIENCE &  
TECHNOLOGY ORGANISATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NAPIER, ANDREW y  
GRIFFITH, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 954 721 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

Proceso para la recuperación de fosfato de litio y sulfato de litio a partir de silicatos que contienen litio

## 5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un proceso para recuperar valores de litio, en particular a un proceso para recuperar fosfato de litio y sulfato de litio de materiales que contienen litio, en particular silicatos que contienen litio.

## 10 Antecedentes

La discusión de los antecedentes de la divulgación pretende facilitar la comprensión de la divulgación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la discusión no es un reconocimiento o admisión de que el material al que se hace referencia haya sido publicado, conocido o parte del conocimiento general común en la fecha de prioridad de la solicitud.

El suministro global de litio proviene actualmente de salmueras o depósitos de roca dura.

En el primero, el litio se concentra como sales solubles por evaporación solar. El litio producido a partir de salmueras es generalmente de baja ley y, si bien el insumo de capital para la producción de salmuera es alto, los costes operativos son bajos.

En el caso de depósitos de roca dura, se utilizan técnicas convencionales de extracción y beneficio para producir concentrado de espodumeno de alta ley u otros concentrados minerales en los que la ley es mayor que la del mineral original. Es posible obtener productos químicos de litio de grado técnico, batería (99.5 %) o carbonato de litio de alta pureza (>99.9 %) a partir de varios procesos de tostado con ácido y cal.

El método de tostado ácido implica en primer lugar la decrepitación (a 1070-1090 °C) para convertir a-espodumeno en la estructura  $\beta$  más reactiva, seguido de sulfatación usando ácido sulfúrico a 250 °C y lixiviación del calcinado a 90 °C para extraer litio en solución. El proceso de tostado de cal, por otro lado, se basa en el tostado de espodumeno y cal a 1030-1040 °C antes de lixiviar con agua el Clíinker producido para recuperar litio. También se han propuesto otras rutas utilizadas para extraer litio del espodumeno mediante lixiviación a presión con carbonato de sodio o tostado con cloración.

Todos estos procesos implican una etapa de tostado con un consumo de energía importante antes de la lixiviación. El alto coste de la energía asociado con el tostado de concentrados de litio de bajo grado ha demostrado ser un desafío.

Por lo tanto, existe la necesidad de procesos alternativos o mejorados para recuperar litio a partir de materiales de silicato.

El carbonato de litio y el hidróxido de litio pueden recuperarse de silicatos de litio tales como espodumeno y lepidolita o de salmueras, salares, lagos salados, minas de sal y recursos geotérmicos. Las soluciones que contienen litio de las que se recuperan las sales de carbonato de litio e hidróxido de litio también contienen otros cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos en concentraciones comparables, si no mayores, que conducen a dificultades de separación. Por ejemplo, en un proceso de evaporación, el calcio se concentrará con magnesio y ambos metales alcalinotérreos deben eliminarse antes de separar el carbonato de litio de la solución. De manera similar, las sales de sodio y potasio también son difíciles de separar de tales soluciones de metales mixtos. En consecuencia, los procesos de recuperación están diseñados para gestionar las proporciones relativas de magnesio, calcio, sodio y potasio de manera que las impurezas indeseables se rechacen durante el procesamiento o permanezcan en solución y se precipiten cantidades viables de las sales de litio deseadas con las puridades requeridas.

El documento WO2018/070726A1 divulga un proceso para preparar un compuesto de litio, que comprende preparar un fosfato de litio; mezclar el fosfato de litio con ácido sulfúrico para obtener una mezcla; convertir el fosfato de litio en sulfato de litio a través de una reacción en la mezcla; y separar el sulfato de litio en una fase sólida.

Sería económicamente beneficioso si los cationes de metales alcalinos y metales alcalinotérreos en las soluciones que contienen litio pudieran recuperarse como subproductos vendibles o reciclarse para su uso en el proceso aguas arriba.

Además, la solubilidad del carbonato de litio y del hidróxido de litio en agua es de 1.3 g/100 ml a 25 °C y de 12.7 g/100 ml a 25 °C, respectivamente. En consecuencia, la recuperación de estas sales como sólidos a partir de licores cargados puede requerir procesos complejos de múltiples etapas para concentrar las soluciones por encima de los límites de solubilidad de estas sales de litio. La evaporación para manejar el balance de agua o cristalizar sales solubles como el hidróxido en los circuitos de procesamiento de litio (Li) convencionales requiere mucha energía y capital. Este problema se agrava cuando el tenor o ley del litio es bajo en la fuente de interés.

De acuerdo con lo anterior, también existe la necesidad de procesos alternativos o mejorados para recuperar litio de materiales de silicato que permitirían la recuperación de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos como subproductos vendibles o reciclarlos para su uso en el proceso aguas arriba.

5 Resumen

La presente divulgación proporciona un proceso para recuperar valores de litio, en particular un proceso para recuperar fosfato de litio y sulfato de litio de un silicato que contiene litio.

10 El proceso para recuperar fosfato de litio y sulfato de litio de un silicato que contiene litio comprende las etapas de:

a) agregar de 800 kg/t a 1600 kg/t de ácido sulfúrico a una suspensión del silicato que contiene litio y de 40 kg/t a 600 kg/t de una fuente de fluoruro para producir una mezcla de lixiviación y calentar dicha mezcla de lixiviación;

15 b) separar una solución que contiene litio de la mezcla de lixiviación;

c) aumentar el pH de la solución que contiene litio separada secuencialmente a pH 3.5 a 4, pH 5.5 a 6 y luego pH 10.5 a 11 para precipitar, respectivamente, un primer, segundo y tercer conjunto de impurezas de la misma;

20 d) separar dichos conjuntos primero, segundo y tercero de impurezas de la solución que contiene litio producida en la etapa c);

e) agregar cal a la solución que contiene litio separada producida en la etapa d) para mantener una concentración de Ca soluble de al menos 30 mg/l;

25 f) agregar una primera cantidad de fosfato a la solución que contiene litio separada producida en la etapa e) para precipitar la fluorapatita, y separar y opcionalmente reciclar dicha fluorapatita a la etapa a) para usar como fuente de fluoruro;

30 g) agregar una segunda cantidad de fosfato a la solución que contiene litio separada después de la etapa f) para precipitar la apatita y separar dicha apatita;

h) agregar una tercera cantidad de fosfato a la solución que contiene litio separada después de la etapa g) para precipitar el fosfato de litio y producir una solución empobrecida en litio;

35 i) separar el precipitado de fosfato de litio de la solución empobrecida en litio producida en la etapa h);

j) precipitar sulfato de litio de una mezcla de digestión que comprende el precipitado de fosfato de litio separado y ácido sulfúrico y separar sulfato de litio de la mezcla de digestión; y

40 k) añadir hidróxido de metal alcalino a la solución separada de la etapa j) para producir una solución de fosfato de metal alcalino y reciclar la solución de fosfato de metal alcalino a una cualquiera de las etapas f), g) y h) para usar como fosfato.

45 En varias realizaciones, la suspensión del silicato que contiene litio y la fuente de fluoruro puede tener una densidad de sólidos en un rango de 20-50 % en peso, en particular 30-40 % en peso.

50 En una realización, la mezcla de lixiviación se puede calentar a una temperatura de 70 °C a un punto de ebullición de la mezcla de lixiviación, en particular de 90 a 105 °C. La mezcla de lixiviación se puede calentar durante un período de 1 a 36 h, en particular de 12 a 24 h.

55 En una realización, la fuente de fluoruro puede ser una sal de fluoruro, una sal que contiene fluoruro o ácido fluorhídrico. En una realización alternativa, la fuente de fluoruro puede ser una sustancia que contiene fluoruro que genera ácido fluorhídrico in situ por reacción con ácido sulfúrico. Tales sustancias que contienen fluoruro incluyen minerales naturales con fluoruro como anión principal en su red cristalina.

El proceso puede lograr la extracción de Li del silicato que contiene litio en la solución que contiene litio de > 80 %, > 85 %, > 90 %, > 95 % o incluso > 98 %.

60 En algunas realizaciones, antes de la etapa c), la solución que contiene litio puede sufrir una etapa de neutralización previa que comprende aumentar el pH de la solución que contiene litio a pH 1.0-1.5.

65 El aumento del pH de la solución que contiene litio puede comprender la adición de una base a la solución que contiene litio. En algunas realizaciones, la base puede comprender una sal de carbonato de metal alcalino, como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de litio, o una sal de carbonato de metal alcalinotérreo, como carbonato de

## ES 2 954 721 T3

calcio o carbonato de magnesio. Alternativamente, la base puede comprender un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo. En particular, la base puede ser hidróxido de calcio.

5 En una realización, el primer conjunto de impurezas comprende uno o más sólidos que contienen Al, F, Fe, Cs y/o Rb. Por ejemplo, el primer conjunto de impurezas puede comprender una o más alunitas de potasio, cesio de sodio y rubidio, trifluoruro de aluminio e hidróxidos de hierro.

10 En una realización, el segundo conjunto de impurezas comprende sólidos que contienen Al con coprecipitación de litio. Por ejemplo, el segundo conjunto de impurezas puede comprender una o más fases de trifluoruro de aluminio, hidróxido de aluminio y criolita. En consecuencia, en algunas realizaciones, el segundo conjunto separado de impurezas puede reciclarse a la etapa a) y agregarse a la suspensión para minimizar las pérdidas totales de litio.

15 En una realización, el tercer conjunto de impurezas comprende uno o más sólidos que contienen Al, Mg, Mn y/o Si. Por ejemplo, el tercer conjunto de impurezas puede comprender uno o más de  $Mg(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$  y otros hidróxidos metálicos.

En una realización, la cal y la primera cantidad de fosfato se pueden agregar simultáneamente a la solución que contiene litio producida en la etapa d).

20 Se puede agregar cal como una suspensión de cal (10-30 % en peso) para lograr una concentración de calcio soluble de al menos 30 mg/l, en particular una concentración de calcio soluble en un rango de 100 mg/l a 300 mg/l.

25 En una realización, la primera cantidad de fosfato añadida a la solución que contiene litio separada producida en la etapa e) es suficiente para producir fluorapatita y reducir el contenido de fluoruro de dicha solución que contiene litio a menos de 5 mg/l, en particular menos de 1 mg/l.

En una realización, la segunda cantidad de fosfato es suficiente para reducir el contenido de calcio soluble de dicha solución que contiene litio a menos de 25 mg/l, en particular a menos de 20 mg/l, o incluso a menos de 5 mg/l.

30 En una realización, la tercera cantidad de fosfato está en exceso estequiométrico, de modo que la solución empobrecida en litio tiene un contenido de Li inferior a 500 mg/l y/o un contenido de fosfato (P) residual superior a 100 mg/l. En algunas realizaciones, el litio soluble que queda en solución puede ser de 50 a 100 mg/l y el P que queda en solución puede ser de 500 a 3000 mg/l.

35 En una realización, antes de la etapa j), el precipitado de fosfato de litio se puede volver a precipitar a partir de ácido fosfórico. De esta forma, las principales impurezas como K, Na y S pueden reducirse en un orden de magnitud.

40 En una realización, la mezcla de digestión en la etapa j) puede comprender de 10-50 % en peso de sólidos de fosfato de litio con litio restante en solución hasta los límites de solubilidad de sulfato de litio en ácido fosfórico, en particular entre 30-35 g/l.

En algunas realizaciones, la mezcla de digestión se calienta a una temperatura desde ambiente hasta 80 °C durante 1-4 h, en particular durante 2 h.

45 En algunas realizaciones, la mezcla de digestión se puede concentrar para proporcionar una concentración de  $H_3PO_4$  de hasta el 70 % en peso, en particular, del 25 al 65 % en peso de  $H_3PO_4$ .

En algunas realizaciones, el proceso puede comprender además:

50 etapa l) recuperar el fosfato de la solución empobrecida en litio separada como fosfato tricálcico y/o apatita. En estas realizaciones, recuperar fosfato de la solución empobrecida en litio separada como fosfato tricálcico y/o apatita puede comprender agregar hidróxido de calcio a dicha solución empobrecida en litio y separar el fosfato tricálcico y/o apatita de la misma.

55 En realizaciones adicionales, el proceso puede comprender además:

etapa m) recuperar el potasio de la solución separada de la etapa l) como sulfato de potasio. En estas realizaciones particulares, recuperar potasio de la solución separada de la etapa l) como sulfato de potasio comprende concentrar y/o enfriar la solución separada de la etapa l) y posteriormente separar el sulfato de potasio.

60 Breve descripción de los dibujos

65 Sin perjuicio de cualquier otra forma que pueda caer dentro del alcance del proceso como se establece en el Resumen, ahora se describirán realizaciones específicas, solo a modo de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso que representa un proceso para producir fosfato de litio y sulfato de litio a partir de un silicato que contiene litio.

#### Descripción de realizaciones

5 La divulgación se refiere a un proceso para producir fosfato de litio y/o sulfato de litio a partir de un silicato que contiene litio.

#### Términos generales

10 A lo largo de esta especificación, a menos que se indique específicamente lo contrario o el contexto requiera lo contrario, la referencia a una sola etapa, composición de materia, grupo de etapas o grupo de composiciones de materia se considerará para abarcar uno y una pluralidad (es decir, uno o más) de esas etapas, composiciones de materia, grupos de etapas o grupos de composiciones de materia. Por lo tanto, como se usa aquí, las formas singulares  
15 “un”, “un” y “el” incluyen aspectos plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a “un” incluye tanto uno como dos o más; la referencia a “una” incluye tanto uno como dos o más; la referencia a “el” incluye uno solo así como dos o más y así sucesivamente.

20 Cada ejemplo de la presente divulgación descrita en el presente documento debe aplicarse mutatis mutandis a todos y cada uno de los demás ejemplos a menos que se indique específicamente lo contrario. La presente divulgación no debe limitarse en el alcance de los ejemplos específicos descritos en el presente documento, que están destinados únicamente a fines de ejemplificación. Los productos, composiciones y métodos funcionalmente equivalentes están claramente dentro del alcance de la divulgación tal como se describe en este documento.

25 El término “y/o”, por ejemplo, “X y/o Y” se entenderá que significa “X e Y” o “X o Y” y se considerará que proporciona apoyo explícito para ambos significados o para cualquiera de los dos significados.

30 A lo largo de esta especificación, la palabra “comprende”, o variaciones como “comprende” o “que comprende”, se entenderá que implica la inclusión de un elemento, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas, pero no la exclusión de cualquier otro elemento, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas.

35 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que entienden comúnmente los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí en la práctica o ensayo de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, prevalecerá la presente especificación, incluidas las definiciones.

40 Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

#### Términos específicos

45 El término “silicato que contiene litio” como se usa en el presente documento se refiere a un concentrado, mineral o relaves derivados de uno o más minerales de silicato que contienen valores de litio. Ejemplos de silicatos que contienen litio incluyen, pero no se limitan a, jadarita, espodumeno y otros piroxenos, trilitionita, petalita y otros silicatos que contienen litio del grupo de minerales nefelina, holmquistita y otros silicatos que contienen litio del grupo de minerales anfíboles, lepidolita, zinnwaldita, elbaita y otras turmalinas, cloritas, esmectitas, micas que contienen litio y arcillas que contienen litio. Varios metales, como Mn, Rb y Cs, y otros minerales como cuarzo, albita, feldespato, topacio y berilo también pueden estar asociados con estos minerales de litio. El término “silicato que contiene litio” abarca  
50 minerales y concentrados de alta ley, así como minerales de media a baja ley, concentrados, minerales no económicos y mezclas de los mismos.

55 El término ‘HF eq.’ como se usa en el presente documento se refiere a una cantidad de la fuente de fluoruro, distinta del ácido fluorhídrico (HF), que proporcionaría una cantidad equivalente de HF cuando se convierte en la forma de ácido libre por reacción con un ácido mineral tal como ácido sulfúrico.

Una referencia a ‘g/kg’ o ‘kg/t’ a lo largo de la especificación se refiere a la masa de una sustancia por kilogramo o tonelada, respectivamente, del silicato que contiene litio.

60 El término “punto de ebullición” se utiliza para referirse a la temperatura a la que hierve un líquido o una suspensión bajo la presión particular a la que se somete. Se apreciará que el punto de ebullición también puede variar según los diversos solutos en el líquido o suspensión y su concentración.

65 El término ‘apatita’ como se usa aquí se refiere a uno o más compuestos de fosfato de calcio de fórmula general  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  (unidad repetitiva) y puede incluir hidroxiapatita, fluorapatita, clorapatita o mezclas de las mismas.

## Proceso de recuperación de fosfato de litio y sulfato de litio

La presente divulgación se refiere a un proceso para recuperar fosfato de litio y sulfato de litio de materiales que contienen litio, en particular silicatos que contienen litio, incluidos, entre otros, piroxenos (como espodumeno), el grupo nefelina (como petalita), anfíboles (como homquistita), turmalinas\* como elbaita), micas\* como lepidolita y zinnwaldita), cloritas y esmectitas.

Antes de someterse a los procesos descritos en el presente documento, el silicato que contiene litio se puede triturar y moler a  $P_{100} < 150 \mu\text{m}$ . En ciertas realizaciones, el material que contiene litio puede tener un tamaño de partícula con  $P_{80}$  en un rango de 10-110  $\mu\text{m}$ , 38-106  $\mu\text{m}$ , o en el rango de 10-50  $\mu\text{m}$ . El material que contiene litio se puede triturar y moler hasta el tamaño de partícula deseado mediante técnicas convencionales bien conocidas en la técnica en un proceso de molienda en seco o en un proceso de molienda en húmedo.

En algunas realizaciones, se puede preparar un concentrado de flotación de acuerdo con técnicas convencionales.

Con referencia a la figura adjunta, los valores de litio pueden extraerse del silicato que contiene litio para producir una solución que contiene litio (LBS), también conocida como licor argado (PLS), al agregar (100) de 800 kg/t a 1600 kg/t de ácido sulfúrico, en particular de 1000 kg/t a 1400 kg/t de ácido sulfúrico, a una suspensión del silicato que contiene litio y de 40 kg/t a 600 kg/t de una fuente de fluoruro, en particular 100 kg/t a 180 kg/t de una fuente de fluoruro, para producir una mezcla de lixiviación.

En varias realizaciones, la suspensión puede tener una densidad de sólidos de 20-50 % en peso, en particular una densidad de sólidos de 30-40 % en peso.

La fuente de fluoruro puede ser una sal de fluoruro, en particular una sal de fluoruro de metal alcalino o una sal de fluoruro de metal alcalinotérreo, o ácido fluorhídrico. Los ejemplos ilustrativos de sales de fluoruro adecuadas incluyen fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de amonio, fluoruro de calcio, fluoruro de aluminio o mezclas de los mismos. Alternativamente, la fuente de fluoruro puede ser ácido fluorhídrico o una sal que contenga fluoruro tal como fluorapatita, fluorosilicatos de litio, etc.

Alternativamente, o adicionalmente, la fuente de fluoruro puede ser una sustancia que contiene fluoruro que genera ácido fluorhídrico por reacción con ácido sulfúrico. Dichas sustancias que contienen fluoruro incluyen minerales naturales con fluoruro como anión principal en su red cristalina, como hexafluoruro de aluminio, hexafluorosilicatos de sodio u otros complejos mixtos de fluoruro de aluminio o fluorosilicato. Se apreciará que cualquier precipitado que contenga fluoruro separado de la solución que contiene litio en una etapa posterior del proceso de eliminación de impurezas, en particular una impureza eliminada para producir una solución que contiene litio sin fluoruro, puede reciclarse y usarse como fuente de fluoruro en la etapa a) del proceso como se describe en este documento.

La mezcla de lixiviación se puede calentar durante un período de tiempo suficiente para lograr un nivel particular de extracción de litio en la mezcla de lixiviación. El período de tiempo depende de la mineralogía y el tamaño de las partículas del material que contiene litio, la concentración de la fuente de fluoruro, la concentración de ácido sulfúrico, la densidad de sólidos de la suspensión y la temperatura a la que se calienta la mezcla de lixiviación.

La mezcla de lixiviación se puede calentar a una temperatura de 70 °C a un punto de ebullición de la mezcla de lixiviación, en particular de 90 °C a 105 °C.

La mezcla de lixiviación se puede calentar durante un período de 1 a 36 h, en particular durante un período de 12 a 24 h.

La etapa a) del proceso puede llevarse a cabo en modo por lotes o en modo continuo. La elección particular de la operación dependerá del tiempo de residencia necesario para extraer la cantidad deseada de valores de litio de la mezcla de lixiviación y los volúmenes de producción de una planta de proceso.

La etapa a) del proceso puede lograr la extracción de Li del silicato que contiene litio en la mezcla de lixiviación de > 80 %, > 85 %, > 90 %, > 95 % o incluso > 98 %. En varias realizaciones de la divulgación, se entenderá que la concentración de litio en la solución que contiene litio puede ser superior a 0.5 g/l, en particular de 3 a 8 g/l.

Los sólidos se pueden eliminar de la mezcla de lixiviación para producir la solución que contiene litio mediante cualquier técnica convencional adecuada, como filtración, centrifugación, decantación, etc.

El experto en la materia apreciará que una o más impurezas pueden disolverse conjuntamente en la mezcla de lixiviación y, en consecuencia, informar a la solución que contiene litio. El término "impurezas", tal como se usa en este documento, se refiere a un valor de metal, distinto del litio, contenido en el silicato que contiene litio que es capaz de disolverse en la mezcla de lixiviación en las mismas condiciones de proceso de la etapa a). Los ejemplos de valores típicos de metales, además del litio, incluyen, entre otros, K, Na, Cs, Rb, Si, Al, Mg, Mn y Fe.

Antes de recuperar los valores de litio de las soluciones que contienen litio en forma de fosfato de litio y/o sulfato de litio, se pueden eliminar varios tipos de impurezas en una serie de etapas secuenciales donde el pH de la solución que contiene litio es aumentó a pH 3.5 a 4 (130), pH 5.5 a 6 (140) y luego pH 10.5 a 11 (150) para precipitar, respectivamente, un primer, segundo y tercer conjunto de impurezas.

5 El aumento del pH de la solución que contiene litio puede comprender la adición de base a la solución que contiene litio en una cantidad suficiente para ajustar el pH de la solución que contiene litio al pH deseado. La base puede comprender una sal de carbonato de metal alcalino como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de litio o una sal de carbonato de metal alcalinotérreo como carbonato de calcio o carbonato de magnesio.  
10 Alternativamente, la base puede comprender un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo. En particular, la base puede ser carbonato de calcio o hidróxido de calcio.

15 En algunas realizaciones, antes de eliminar el primer, segundo y tercer conjunto de impurezas, la solución que contiene litio puede pasar por una etapa de preneutralización (120) que comprende aumentar el pH de la solución que contiene litio a pH 1.0 - 1.5 al añadir una base, tal como carbonato de calcio, al mismo. La etapa previa a la neutralización consiste en neutralizar el ácido sulfúrico libre a granel en la solución que contiene litio y minimizar la coprecipitación de los valores de Li con el yeso corriente abajo.

20 Normalmente, el primer, segundo y tercer conjunto de impurezas se precipitan respectivamente como sales metálicas o sus respectivos hidróxidos metálicos.

Por ejemplo, el primer conjunto de impurezas comprende uno o más sólidos que contienen Al, F, Fe, Cs y/o Rb que incluyen, entre otros, alunitas de potasio, sodio, cesio y rubidio, trifluoruro de aluminio e hidróxidos de hierro.

25 En una realización, el segundo conjunto de impurezas comprende sólidos que contienen Al con coprecipitación de litio. El segundo conjunto de impurezas puede comprender una cualquiera o más fases de trifluoruro de aluminio, alunita y criolita. En consecuencia, en algunas realizaciones, el segundo conjunto separado de impurezas puede reciclarse a la etapa a) y agregarse a la suspensión para minimizar las pérdidas totales de litio.

30 En una realización, el tercer conjunto de impurezas comprende uno o más sólidos que contienen Al, Mg, Mn y/o Si que incluyen, entre otros,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$  e hidróxidos metálicos.

35 Típicamente, la solución que contiene litio puede tener un tiempo de residencia en cada intervalo de pH de entre 0.5 h a 8 h, en particular de 1 h a 4 h para garantizar un tiempo suficiente para que se formen y sedimenten los respectivos conjuntos de impurezas.

40 Posteriormente, el primer, segundo y tercer conjunto de impurezas pueden separarse respectivamente de las soluciones que contienen litio utilizando técnicas convencionales tales como filtración, centrifugación, separación por gravedad, decantación, etc. Dependiendo de la naturaleza de las impurezas, pueden convertirse en uno o más subproductos valiosos. Alternativamente, las impurezas separadas pueden someterse a procesos de purificación adicionales para recuperar subproductos valiosos. Como se discutió anteriormente, en realizaciones donde el primer, segundo o tercer conjunto de impurezas contienen sales o sustancias que contienen fluoruro, tales sales o sustancias que contienen fluoruro pueden reciclarse para usar en la etapa a) como una fuente adicional de fluoruro.

45 Se apreciará que en las realizaciones en las que la base comprende carbonato de calcio o hidróxido de calcio, la solución que contiene litio de la que se han separado el primer, segundo y tercer conjunto de impurezas puede tener una concentración de calcio indeseable. Es una práctica convencional agotar (o 'suavizar') posteriormente el licor de calcio cargado agregando carbonato de sodio para precipitar el carbonato de calcio. Sin embargo, la concentración de sodio en consecuencia también aumenta, lo que dificulta la separación de valiosos subproductos de potasio de la  
50 solución corriente abajo.

El presente proceso proporciona una etapa de proceso de ablandamiento alternativo para disminuir el contenido de calcio soluble de la solución que contiene litio de aproximadamente 500 mg/l a menos de 25 mg/l, en particular menos de 20 mg/l, incluso a menos de 5 mg/l. En ciertas realizaciones en las que la solución que contiene litio también  
55 contiene fluoruro, dicho proceso también puede ser ventajosamente empleado para disminuir el contenido de fluoruro a menos de 5 mg/l, en particular a un contenido de fluoruro en un rango de 1 - 3 mg/l.

60 La etapa alternativa del proceso de ablandamiento, como se describirá a continuación, se basa en la adición de fosfato para rechazar primero el fluoruro como fluorapatita ( $(Ca_5(PO_4)_3F)$ ) y luego el calcio del PLS como apatita. Los inventores han identificado, sin embargo, que en soluciones donde la concentración de calcio soluble es inferior a 30 mg/l, la fluorapatita puede volver a disolverse a temperaturas de alrededor de 70 °C y durante un período de tiempo de 1 a 4 horas, dando como resultado un aumento en concentración de fluoruro y, en consecuencia, una mayor precipitación de litio. Una mayor concentración de fluoruro tampoco es deseable, ya que puede reportar al fosfato de litio producido  
65 aguas abajo. En consecuencia, para permitir que el proceso se realice en un modo continuo donde estas condiciones de reacción están típicamente presentes, los inventores han propuesto una solución contraria a la intuición, a saber,

que la concentración de calcio soluble debe ser de al menos 30 mg/l. A una concentración de calcio soluble de al menos 30 mg/l, la disolución de fluorapatita es insignificante en las condiciones de modo continuo antes mencionadas.

5 De acuerdo con lo anterior, dicho proceso comprende la etapa opcional de agregar cal (155) a la solución que contiene litio separada para mantener una concentración de calcio soluble de al menos 30 mg/l, preferiblemente una concentración de calcio soluble en un rango de 100 mg/l a 300 mg/l. En una realización, se puede agregar cal como una suspensión de cal (10-30 % en peso) antes de agregar una primera cantidad de fosfato (160) a las LBS separadas o, en otra realización, se puede agregar cal como una suspensión de cal (10-30 % en peso) simultáneamente con la primera cantidad de fosfato. En algunas realizaciones, la primera cantidad de fosfato se agrega (160) a las LBS separadas para producir precipitados de calcio, en particular apatita, fluorapatita y otras fases apatíticas. Se puede añadir fosfato a la solución que contiene litio a una temperatura desde la ambiente hasta 90 °C, en particular hasta menos de 70 °C. La primera cantidad de fosfato añadida a las LBS separadas es proporcional a la adición de calcio (como cal) y se calcula en base a la fórmula teórica de la fluorapatita. Se apreciará que en algunas realizaciones, la apatita puede ser la fase dominante en comparación con la fluorapatita. No obstante, los inventores opinan que es la precipitación de fluorapatita lo que agota el LBS de fluoruro hasta las concentraciones deseadas.

En realizaciones en las que la solución que contiene litio contiene fluoruro restante, la gestión del fluoruro es importante porque algo de fluoruro puede reportarse al fosfato de litio producido corriente abajo, como se describirá más adelante. Los inventores han encontrado que además de disminuir el contenido de calcio al producir fosfato de calcio, la etapa de agregar una primera cantidad de fosfato a la solución que contiene litio también produce fluorapatita (fluorofosfatos de calcio,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). La producción de fluorapatita no solo reduce el contenido de calcio de la solución que contiene litio, sino que también reduce el contenido de fluoruro a menos de 5 mg/l, en particular 1 - 3 mg/l.

El fosfato se puede añadir como una solución acuosa. El fosfato se puede seleccionar del grupo que comprende ácido fosfórico, fosfato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de amonio o combinaciones de los mismos. Se apreciará que el fosfato también puede ser una corriente que contiene fosfato producida por uno o más procesos posteriores que pueden recircularse posteriormente en el proceso de ablandamiento descrito en el presente documento.

Por ejemplo, se puede agregar fosfato de potasio a la solución que contiene litio como una solución acuosa de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  de 100 g/l a 800 g/l en una o más alcuotas hasta una adición estequiométrica superior al 100 % (formación de fluorapatita en bruto), en particular 200 % a 500 % de adición estequiométrica (formación de fluorapatita en bruto). Hay ventajas en agregar una solución concentrada de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  porque reduce la dilución del flujo del proceso, maximiza la precipitación de fosfato de litio aguas abajo y minimiza el litio restante en solución en los páramos. Además, la mayor parte del fluoruro en la solución que contiene litio puede precipitarse como fluorapatita, disminuyendo así la concentración de fluoruro a menos de 5 mg/l, en particular 1 - 3 mg/l. En algunas realizaciones, si se aumenta la adición de cal a aproximadamente 7 g/l, junto con un aumento correspondiente en la primera cantidad de fosfato añadida a las LBS separadas, la concentración de fluoruro puede reducirse a menos de 1 mg/l. Los inventores opinan que el fluorofosfato de calcio es la fase principal que se produce durante la adición inicial de fosfato de potasio, con producción simultánea de apatita y/o hidroxiapatita. La cinética de precipitación de fluorapatita es extremadamente rápida (< 1 h) y la precipitación de Li puede minimizarse a < 2 % en esta etapa.

Posteriormente se puede añadir una segunda cantidad de fosfato (165) a la solución que contiene litio para precipitar el fosfato de calcio (apatita), reduciendo así la concentración de calcio soluble a menos de 20 mg/l, en particular a menos de 15 mg/l, o incluso menos de 5 mg/l. La segunda cantidad de fosfato que se agrega a las LBS separadas es proporcional a la cantidad de calcio que queda en la solución y se calcula en función de la estequiometría de la apatita para proporcionar una concentración de calcio soluble inferior a 20 mg/l o inferior a 15 mg/l o incluso menos de 5 mg/l, "ablandando" así la solución que contiene litio. En otras palabras, la primera cantidad de fosfato (160) añadida a la solución que contiene litio es suficiente para reducir la concentración de fluoruro a menos de 1 mg/l mediante la precipitación de fluorapatita, y la segunda cantidad de fosfato (165) añadida a la solución portadora de litio es suficiente para precipitar la apatita, reduciendo así adicionalmente la concentración de calcio de la solución a menos de 25 mg/l, preferiblemente a menos de 20 mg/l, incluso más preferiblemente a menos de 5 mg/l.

Se apreciará que los sólidos de fluorapatita e hidroxiapatita separados de estas etapas secuenciales de "ablandamiento" pueden reciclarse y usarse corriente arriba para reducir las pérdidas de litio a < 0.1 %.

El proceso como se divulga en este documento comprende además agregar una tercera cantidad de fosfato (170) a la solución ablandada que contiene litio para precipitar el fosfato de litio y producir una solución empobrecida en litio. El fosfato se puede agregar como una solución acuosa. El fosfato se puede seleccionar del grupo que comprende ácido fosfórico, fosfato de potasio, fosfato de sodio o una combinación de los mismos. Se apreciará que la concentración de la solución acuosa de fosfato estará prácticamente limitada por su solubilidad. Por ejemplo, la concentración de una solución acuosa de fosfato de potasio puede ser de 100 g/l a 800 g/l.

La tercera cantidad de fosfato se puede agregar a la solución ablandada que contiene litio en exceso estequiométrico para garantizar que el litio soluble que queda en la solución sea inferior a 100 mg/l y el P residual que permanece en la solución sea superior a 500 mg/l. en particular de 500 mg/l a 3000 mg/l.

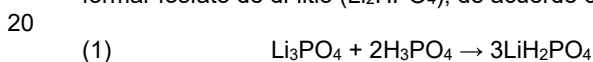
## ES 2 954 721 T3

La adición de una tercera cantidad de fosfato (170) a la solución ablandada que contiene litio para precipitar el fosfato de litio se puede realizar a una temperatura que oscila entre 50 °C y por debajo del punto de ebullición de la solución, en particular a más de 90 °C.

5 En realizaciones en las que el fosfato comprende ácido fosfórico, los iones de hidróxido (por ejemplo, KOH) se pueden agregar simultáneamente a la solución que contiene litio en una cantidad suficiente para mantener el pH de dicha solución por encima de un umbral de pH en el que el fosfato de litio se puede volver a disolver y elevar el litio soluble en solución a más de 100 mg/l.

10 El precipitado de fosfato de litio puede separarse de la solución mediante técnicas de separación convencionales y lavarse en varias etapas. Las técnicas de separación adecuadas incluyen, pero no se limitan a, filtración, separación por gravedad, centrifugación, decantación, etc. Las aguas madres y los filtrados de lavado pueden combinarse y someterse a una etapa (230) de desfosforilación como se describirá más adelante.

15 A continuación, el precipitado de fosfato de litio separado se puede secar y transportar opcionalmente para la venta. Alternativamente, o adicionalmente, en algunas realizaciones, el precipitado de fosfato de litio se puede tratar para volver a precipitar el fosfato de litio, reduciendo así las principales impurezas como K, Na y S. Esta etapa de tratamiento particular (175) comprende disolver al menos parcialmente el precipitado de fosfato de litio en ácido fosfórico para formar fosfato de di-litio ( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ ), de acuerdo con las Ecuaciones (1) y (2):



25 Los inventores opinan que aunque el fosfato de di-litio es la especie acuosa dominante y precipita al alcanzar la saturación, es termodinámicamente inestable y se convierte rápidamente en fosfato de litio, regenerando así ácido fosfórico y solubilizando las impurezas en el ácido fosfórico resultante.

30 Ventajosamente, la etapa de tratamiento (175) puede conducir a una reducción de al menos un orden de magnitud en K, Na y S. Un ejemplo particular de la reducción de impurezas del trabajo de prueba se muestra en la siguiente tabla:

	K (% p/p)	Na (% p/p)	S (% p/p)
Fosfato de litio	0.25 – 0.35	0.15 – 0.25	0.51 – 0.57
Fosfato de litio reprecipitado	0.008	0.005	0.027

35 En algunas realizaciones, el precipitado de fosfato de litio se puede mezclar con ácido fosfórico para producir una suspensión que tiene un % de sólidos en el rango de 15-40 % en peso. La cantidad de ácido fosfórico requerida puede ser inferior a la estequiométrica con respecto a la “disolución” completa del precipitado de fosfato de litio como  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ . Por ejemplo, la cantidad de ácido fosfórico requerida puede estar en el rango de 50 kg/t a 250 kg/t de precipitado de fosfato de litio.

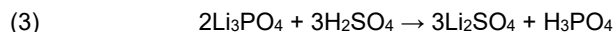
40 La etapa de volver a precipitar el fosfato de potasio se puede realizar a temperatura ambiente o alrededor de 30 °C. La etapa de reprecipitación del fosfato de litio se puede realizar por un período de entre 4 h a 24 h. Un tiempo de residencia de aproximadamente 24 h puede ser beneficioso para lograr el máximo rechazo de impurezas con adiciones estequiométricas más bajas de ácido fosfórico.

45 La recuperación de litio como fosfato de litio reprecipitado puede ser superior al 95 %. Se apreciará que la cantidad de fosfato de litio que queda soluble en el licor de la etapa de refinado puede ser una función del pH y del contenido de sólidos de la corriente del proceso. En una realización, el pH puede estar en un rango de pH 4 - 6, en particular pH 5 – 5.5.

50 El precipitado de fosfato de litio reprecipitado puede separarse de la solución mediante técnicas de separación convencionales y lavarse en varias etapas. Las técnicas de separación adecuadas incluyen, pero no se limitan a, filtración, separación por gravedad, centrifugación, decantación, etc. Posteriormente se puede añadir hidróxido de potasio al licor (185) separado para regenerar una corriente de fosfato de potasio. A continuación, al menos parte de la corriente de fosfato de potasio puede reciclarse para su uso en uno o más de las etapas e), f) y h) para su uso como fuente de fosfato.

55 El fosfato de litio seco y separado puede almacenarse y posteriormente transportarse para la venta, o utilizarse como materia prima para otros procesos. Como alternativa, o adicionalmente, en algunas realizaciones, al menos parte del fosfato de litio separado seco puede tratarse adicionalmente para producir sulfato de litio.

60 Ventajosamente, la producción de sulfato de litio puede eliminar el fluoruro residual u otros contaminantes. En estas realizaciones particulares, el precipitado de fosfato de litio separado puede digerirse en ácido sulfúrico (180) de acuerdo con la Ecuación (3):



El pH de la mezcla de digestión resultante puede ser inferior a 3, en particular alrededor de 1.5. La mezcla de digestión puede comprender hasta 50 % en peso, en particular 10-30 % en peso de sólidos de fosfato de litio con entre 30-35 g/l de litio en solución. Sorprendentemente, el grado de digestión con fosfato de litio y la conversión de sulfato de litio no parece verse afectado por el aumento del contenido de sólidos y puede ocurrir algo de cristalización de sulfato de litio durante la digestión sin afectar adversamente la pureza del sulfato de litio resultante.

Se apreciará que la velocidad de digestión dependerá de la temperatura y la concentración de sólidos de fosfato de litio en la mezcla de digestión. La digestión completa puede ocurrir a una temperatura en un rango de temperatura ambiente a 80 °C dentro de 1 h – 4 h, en particular 1 h – 2 h. Por lo general, la digestión puede ocurrir a 50 °C dentro de 2 h.

Aunque se apreciará que puede haber algo de cristalización de sulfato de litio durante la etapa de digestión, en diversas realizaciones, el aislamiento del sulfato de litio puede llevarse a cabo mediante una etapa adicional de cristalización por evaporación. El licor de digestión resultante se puede concentrar (190) por evaporación o presión de vacío para proporcionar una concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de hasta el 70 % en peso, en particular, del 25 al 65 % en peso. A una concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  superior al 60 % en peso, las mezclas resultantes son extremadamente viscosas y los inventores observan que entre el 55 y el 60 % en peso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  puede ser un límite superior práctico, en el que se alcanza aproximadamente el 80 % de cristalización de sulfato de litio. Al menos el 5 % del litio puede reportarse al licor de cristalización de sulfato de litio. Sin embargo, esto se puede reciclar a través de la generación de fosfato de potasio y regresar a la etapa de producción de fosfato (170) de litio como se describe más adelante.

El precipitado de sulfato (200) de litio puede separarse del licor de digestión concentrado mediante técnicas de separación convencionales. Las técnicas de separación adecuadas incluyen, pero no se limitan a, filtración, separación por gravedad, centrifugación, decantación, etc.

El filtrado restante (o sobrenadante) puede estar hasta en un 70 % en peso en ácido fosfórico, en particular en un 25-65 % en peso. Esta corriente particular puede luego reciclarse corriente arriba como fuente de fosfato para precipitar fosfato de litio. Alternativamente, el filtrado restante (o sobrenadante) puede neutralizarse (210) mediante la adición de hidróxido de potasio o una mezcla de carbonato de potasio e hidróxido de potasio. La solución de fosfato de potasio resultante puede, a su vez, reciclarse (220) corriente arriba como fuente de fosfato para precipitar el fosfato de litio de la solución que contiene litio.

En algunas realizaciones, el filtrado y/o el sobrenadante del que se ha separado el precipitado de fosfato de litio pueden sufrir un proceso de desfosforilación (230) en el que el fosfato soluble que queda en el filtrado o el sobrenadante se recupera como tri-calcio fosfato.

El proceso de desfosforilación (230) comprende agregar hidróxido de calcio al filtrado o al sobrenadante para producir fosfato tricálcico y/o apatita. El hidróxido de calcio se puede seleccionar de un grupo que comprende cal hidratada, cal viva, cal apagada y mezclas de los mismos.

El fosfato tricálcico y/o la apatita se pueden separar del licor resultante concentrado mediante técnicas de separación convencionales. Las técnicas de separación adecuadas incluyen, pero no se limitan a, filtración, separación por gravedad, centrifugación, decantación, etc. Se apreciará que en algunas realizaciones el carbonato de calcio puede coprecipitar con fosfato tricálcico y/o apatita.

Aunque el licor que queda después de la recuperación de fosfato tricálcico y/o apatita puede ser un licor rico en potasio, también puede contener niveles bajos de sodio (menos de 20 g/l Na). El sulfato de potasio puede recuperarse de dicho licor concentrando dicho licor para promover la cristalización del sulfato de potasio con la subsiguiente separación. El licor puede ser concentrado hasta el 10 % de su volumen original por evaporación del licor a una temperatura desde temperatura ambiente hasta menos de 120 °C. Alternativamente, o adicionalmente, se puede promover el crecimiento de cristales o el aumento del tamaño de partícula de sulfato de potasio enfriando el licor concentrado resultante a aproximadamente 10 °C.

El sulfato de potasio se puede separar del licor concentrado mediante técnicas de separación convencionales. Las técnicas de separación adecuadas incluyen, pero no se limitan a, filtración, separación por gravedad, centrifugación, decantación, etc.

En algunas realizaciones, en las que el licor que queda después de la recuperación de fosfato tricálcico y/o apatita es rico en potasio pero también contiene niveles más altos de sodio (más de 20 g/l Na), es probable que la glaserita ( $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ ) puede precipitar en lugar de sulfato de potasio. Si bien la precipitación de glaserita en general se puede considerar indeseable, si se forma, se puede separar y someter a un tratamiento adicional para aislar el sulfato de potasio.

En las reivindicaciones que siguen y en la descripción anterior de la invención, excepto cuando el contexto requiera lo contrario debido al lenguaje expreso o la implicación necesaria, la palabra "comprende" o variaciones como "comprende" o "que comprende" se usa en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas pero no para excluir la presencia o la adición de otras características en varias realizaciones de la invención.

5

**REIVINDICACIONES**

- 1 . Un proceso para recuperar fosfato de litio y sulfato de litio de un silicato que contiene litio comprende las etapas de:
- 5 a) agregar de 800 kg/t a 1600 kg/t de ácido sulfúrico a una suspensión del silicato que contiene litio y de 40 kg/t a 400 kg/t de una fuente de fluoruro para producir una mezcla de lixiviación y calentar dicha mezcla de lixiviación;
- 10 b) separar una solución que contiene litio de la mezcla de lixiviación;
- c) aumentar el pH de la solución que contiene litio separada secuencialmente a pH 3.5 a 4, pH 5.5 a 6 y luego pH 10.5 a 11 para precipitar, respectivamente, un primer, segundo y tercer conjunto de impurezas de la misma;
- 15 d) separar dichos conjuntos primero, segundo y tercero de impurezas de la solución que contiene litio producida en la etapa c);
- e) agregar cal a la solución que contiene litio separada producida en la etapa d) para mantener una concentración de calcio soluble de al menos 30 mg/l;
- 20 f) agregar una primera cantidad de fosfato a la solución que contiene litio separada producida en la etapa e) para precipitar la fluorapatita, y separar y opcionalmente reciclar dicha fluorapatita a la etapa a) para usar como fuente de fluoruro;
- 25 g) agregar una segunda cantidad de fosfato a la solución que contiene litio separada después de la etapa f) para precipitar la apatita y separar dicha apatita;
- h) agregar una tercera cantidad de fosfato a la solución que contiene litio separada después de la etapa g) para precipitar el fosfato de litio y producir una solución empobrecida en litio;
- 30 i) separar el precipitado de fosfato de litio de la solución empobrecida en litio producida en la etapa h);
- j) precipitar sulfato de litio de una mezcla de digestión que comprende el precipitado de fosfato de litio separado y ácido sulfúrico y separar sulfato de litio de la mezcla de digestión; y
- 35 k) añadir hidróxido de metal alcalino a la solución separada de la etapa j) para producir una solución de fosfato de metal alcalino y reciclar la solución de fosfato de metal alcalino a una cualquiera o más de las etapas f), g) y h) para usar como fosfato.
- 40 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión del silicato que contiene litio y la fuente de fluoruro tiene una densidad de sólidos en un rango de 20-50 % en peso.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la mezcla de lixiviación se calienta a una temperatura de 70 °C hasta el punto de ebullición de la mezcla de lixiviación y/o durante un período de 1 a 36 h.
- 45 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de fluoruro se selecciona de un grupo que comprende una sal de fluoruro, una sal que contiene fluoruro, ácido fluorhídrico o una sustancia que contiene fluoruro capaz de generar ácido fluorhídrico por reacción con ácido sulfúrico.
- 50 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de la etapa c), la solución que contiene litio puede sufrir una etapa de preneutralización que comprende aumentar el pH de la solución que contiene litio a pH 1.0-1.5.
- 55 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer conjunto de impurezas comprende uno o más sólidos que contienen Al, F, Fe, Cs y/o Rb.
- 60 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo conjunto de impurezas comprende sólidos que contienen Al con coprecipitación de litio, preferiblemente en el que el segundo conjunto de impurezas separado se recicla a la etapa a) y se agrega a la suspensión para minimizar las pérdidas generales de litio.
- 65 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tercer conjunto de impurezas comprende uno o más sólidos que contienen Al, Mg, Mn y/o Si.
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:

## ES 2 954 721 T3

la primera cantidad de fosfato agregada a la solución separada que contiene litio producida en la etapa e) es suficiente para producir fluorapatita y agotar un contenido de flúor de dicha solución que contiene litio a menos de 5 mg/l.

- 5 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda cantidad de fosfato añadida a la solución que contiene litio separada producida en la etapa f) es suficiente para reducir el contenido de calcio soluble de dicha solución que contiene litio a menos de 25 mg/l.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 10 la tercera cantidad de fosfato añadida a la solución que contiene litio separada producida en la etapa g) está en exceso estequiométrico para producir una solución empobrecida en litio que tiene un contenido de litio inferior a 500 mg/l y/o un contenido de P residual superior a 100 mg/l.
- 15 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de la etapa j), el precipitado de fosfato de litio se vuelve a precipitar a partir de ácido fosfórico.
13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla de digestión en la etapa j) se calienta a una temperatura desde ambiente hasta 80 °C durante 1-4 h.
- 20 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fosfato se selecciona de un grupo que comprende ácido fosfórico, fosfato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de amonio o una combinación de los mismos.
- 25 15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidróxido de metal alcalino y el fosfato de metal alcalino comprenden hidróxido de potasio y fosfato de potasio, respectivamente.

