

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 235**

51 Int. Cl.:

C22B 3/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2019 PCT/FI2019/050275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2019 WO19220004**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2019 E 19717505 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2022 EP 3793943**

54 Título: **Método para recuperar hidróxido de litio**

30 Prioridad:

18.05.2018 WO PCT/FI2018/050377

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

25.11.2022

73 Titular/es:

**METSO OUTOTEC FINLAND OY (100.0%)
Lokomonkatu 3
33900 Tampere, FI**

72 Inventor/es:

**TIIHONEN, MARIKA;
HAAVANLAMMI, LIISA;
KOLEHMAINEN, EERO;
KINNUNEN, SAMI y
SAVIKANGAS, JUHO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 929 235 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

Método para recuperar hidróxido de litio

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método y una configuración para recuperar hidróxido de litio.

5 Antecedentes de la invención

El documento CN102115101 divulga un método para producir carbonato de litio a partir de mineral de espodumeno mediante la realización de un tratamiento con ácido sulfúrico para obtener sulfato de litio, seguido de una etapa de preparación de aguas madres de carbonato de litio, a partir de las cuales se puede separar el producto de carbonato, y finalmente se obtiene hidróxido de litio a partir de las aguas madres mediante la adición de cal viva para caustificar dichas aguas madres. También se dice que hidróxido de bario es útil como hidróxido caustificante.

El documento CN 100455512 C divulga un proceso para preparar hidróxido de litio monohidratado mediante la adición de hidróxido de sodio a una disolución de sulfato de litio para obtener hidróxido de litio líquido, seguido de enfriamiento, filtración y separación de hidróxido de litio a partir del sulfato de sodio, después de lo cual se realizan una serie de etapas de recristalización para proporcionar hidróxido de litio puro monohidratado.

En el documento CN 1214981 C se describe un proceso similar, en el que se lleva a cabo la etapa de adición de hidróxido de sodio a la disolución de sulfato de litio, seguido de enfriamiento y separación para obtener hidróxido de litio líquido. A continuación, la disolución de hidróxido de litio se concentra y cristaliza, por lo que se puede separar un producto de hidróxido de litio monohidratado grueso. En la presente publicación, el hidróxido de litio monohidratado puro se obtiene haciendo reaccionar el producto grueso con hidróxido de bario, seguido de concentración y cristalización.

Sin embargo, todos estos procesos transcurren a través de sulfato de litio.

El documento US 3 343 910 A describe un proceso para recuperar LiOH de minerales que contienen litio.

Breve descripción de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método y una configuración para recuperar hidróxido de litio con alto rendimiento y alta pureza, normalmente de calidad de batería, sin necesidad de múltiples etapas de purificación.

En particular, es un objeto de la invención proporcionar un método y una configuración para recuperar hidróxido de litio con alto rendimiento y alta pureza, normalmente de calidad de batería, usando etapas simples de purificación y recirculaciones.

Hidróxido de litio de calidad de batería en la presente memoria significa cristales de hidróxido de litio monohidratado que tienen una pureza de un 56,5 % o más de hidróxido de litio.

Además, el concepto del proceso está exento de sulfatos y ácidos, sin la formación de subproductos cristalizados no deseados. Los objetos de la invención se logran mediante un método y una disposición que se caracteriza por lo que se establece en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se refiere a un método para recuperar hidróxido de litio a partir de una materia prima que contiene litio. El método comprende las siguientes etapas de

- convertir en pulpa la materia prima que contiene litio en presencia de agua y un carbonato de metal alcalino para producir una primera suspensión que contiene litio,

- lixiviar la primera suspensión que contiene litio en una primera etapa de lixiviación a temperatura elevada para producir una segunda suspensión que contiene carbonato de litio,

- lixiviar la segunda suspensión o una fracción de la misma en una segunda etapa de lixiviación en una disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalinotérreo para producir una tercera suspensión que contiene hidróxido de litio,

- separar la tercera suspensión en sólidos y una disolución que contiene hidróxido de litio mediante separación sólido-líquido y proporcionar una disolución purificada que contiene hidróxido de litio, y

- recuperar hidróxido de litio monohidratado por medio de cristalización a partir de la disolución purificada que contiene hidróxido de litio.

El método comprende además las etapas de

- purificar la disolución separada de los sólidos de la tercera suspensión en una etapa de purificación por separado, y
 - separar la disolución obtenida durante la cristalización del proceso y reciclarla a una o más de las etapas de proceso anteriores, o de nuevo a la cristalización, reciclando al menos una fracción de la disolución a la segunda etapa de lixiviación.
- 5 De acuerdo con una realización de la presente invención, la materia prima que contiene litio puede ser cualquier materia prima de la que se desee recuperar litio. Normalmente, la materia prima que contiene litio está seleccionada entre un mineral que contiene litio, preferentemente a partir de espodumeno, petalita o lepidolita o mezclas de los mismos, de la manera más apropiada a partir de espodumeno.
- 10 De acuerdo con una realización de la presente invención, la materia prima que contiene litio está seleccionada entre un mineral que contiene litio que se ha sometido a tratamiento térmico, siendo beta-espodumeno un material particularmente preferido.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, la primera disolución de lixiviación se separa de los sólidos después de la primera etapa de lixiviación, por lo que únicamente los sólidos se llevan a la segunda etapa de lixiviación.
- 15 De acuerdo con una realización de la presente invención, la primera disolución de lixiviación se separa de los sólidos después de la primera etapa de lixiviación y se recicla a la etapa de conversión en pulpa o a la primera etapa de lixiviación, o una fracción a cada una de ellas.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, los sólidos se separan de la disolución en la etapa de separación mediante cualquier método adecuado de separación sólido-líquido, normalmente mediante espesado y/o filtración.
- 20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de purificación llevada a cabo en la disolución obtenida a partir de la segunda etapa de separación sólido/líquido, preferentemente se lleva a cabo por medio de intercambio iónico, normalmente usando resina de intercambio catiónico.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, la cristalización de hidróxido de litio monohidratado se lleva a cabo mediante calentamiento y enfriamiento, o alternativamente, simplemente concentrando la disolución mediante calentamiento.
- 25 De acuerdo con una realización de la presente invención, la disolución de sangrado obtenida durante la cristalización de hidróxido de litio monohidratado se recupera y se recicla a una o más de las etapas de proceso anteriores, por ejemplo, la etapa de conversión en pulpa, una etapa de separación y/o vuelta a la etapa de cristalización.
- Opcionalmente, la disolución de sangrado obtenida a partir de la etapa de cristalización se somete a pretratamiento antes de reciclarla a etapas de proceso anteriores, por ejemplo, por medio de carbonatación, usando un carbonato o CO₂.
- 30 Al llevar a cabo una primera separación sólido-líquido opcional entre las etapas de lixiviación, es posible recuperar la disolución utilizada en la primera etapa de lixiviación, que contiene cualquier exceso de producto químico de lixiviación, es decir, carbonato de metal alcalino, y reciclar. Este reciclaje, a su vez, reduce la necesidad de un ajuste de pH por separado en las últimas etapas de proceso, y también reduce el consumo de productos químicos en el proceso.
- 35 Según una realización preferida de la presente invención, cuando se lleva a cabo una primera separación sólido-líquido entre las dos etapas de lixiviación, los sólidos obtenidos se recuperan parcialmente y se llevan a un proceso separado para recuperar carbonato de litio puro.
- Cuando se aplica esta realización preferida, el método también puede incluir las etapas de reciclado de carbonato de litio cristalizado a la segunda etapa de lixiviación con hidróxido.
- 40 La presente invención se refiere también a una configuración para recuperar hidróxido de litio a partir de una materia prima que contiene litio según el método anterior, configuración que comprende
- una unidad 1 de reducción a pulpa para convertir en pulpa la materia prima que contiene litio en presencia de agua y un carbonato de metal alcalino,
 - una primera unidad de lixiviación 2 para lixiviar una primera suspensión que contiene litio a temperatura elevada,
 - una segunda unidad de lixiviación 3 para lixiviar una segunda suspensión que contiene carbonato de litio, o una fracción de la misma, en presencia de agua y un hidróxido de metal alcalinotérreo,
 - una unidad de separación sólido-líquido 31 para separar una tercera suspensión que contiene hidróxido de litio para dar lugar a sólidos y una disolución que contiene litio, y
 - una unidad de cristalización 4 para recuperar hidróxido de litio monohidratado a partir de una disolución que contiene litio.
- 50

La configuración comprende además:

- 5 - una unidad de purificación 32 conectada a la unidad de separación sólido-líquido 31, para purificar la disolución obtenida a partir de dicha unidad de separación 31, y una línea 403, 414 para llevar una disolución desde la unidad de cristalización 4 hasta un punto aguas arriba de la unidad de cristalización (4), o de nuevo a la unidad de cristalización 4, y/o una sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4, y la segunda unidad de lixiviación 3.

De acuerdo con una realización de la invención, la configuración comprende también las líneas necesarias para transportar las disoluciones que se van a reciclar a sus unidades previstas.

Breve descripción de los dibujos

- 10 A continuación, la invención se describe con mayor detalle por medio de realizaciones preferidas con referencia a las Figuras 1, 2, 3, 4 y 5, que muestran diagramas de flujo generales y configuraciones de unidades de determinadas realizaciones de la invención.

Descripción detallada de la invención

- 15 La Figura 1 (que ilustra los detalles relacionados con algunas características incluidas en la invención) presenta esquemáticamente un método para recuperar hidróxido de litio a partir de una materia prima que contiene litio, incluyendo el método de la presente realización particular convertir en pulpa 1 la materia prima en presencia de carbonato de sodio, lixiviar la suspensión obtenida en una primera etapa de lixiviación 2, seguido de lixiviación en una segunda etapa de lixiviación 3, en presencia de hidróxido de calcio, después de lo cual la suspensión obtenida se separa 31 en sólidos y un líquido, de manera que el líquido se pueda llevar a una etapa de cristalización 4, para producir hidróxido de litio de alta pureza.

- 20 La Figura 2 (que ilustra detalles relacionados con algunas características incluidas en la invención) presenta esquemáticamente un método para recuperar hidróxido de litio a partir de una materia prima que contiene litio, especificando además esta realización que una primera separación sólido-líquido 21 se puede llevar a cabo después de la primera etapa de lixiviación 2, por lo que se puede reciclar al menos una fracción líquida a la etapa 1 de conversión en pulpa, a través de la línea 211, o a la primera etapa de lixiviación 2, a través de la línea 212.

- 25 En la Figura 3 se ilustra una realización de la invención, en la que la Figura 3 muestra una serie de detalles opcionales del método y la configuración de la invención, basados en una realización específica, y las Figuras 4 y 5 (que ilustran detalles relacionados con algunas características incluidas en la invención) muestran un par de opciones específicas relacionadas con la etapa de purificación 32. Todas estas opciones se describen con más detalle a continuación.

- 30 Las líneas de puntos de los dibujos indican que las unidades dentro de estas líneas de puntos se pueden combinar en determinadas realizaciones de la invención.

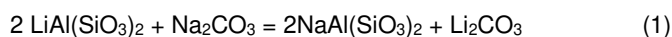
- 35 En la presente invención, la materia prima que contiene litio está seleccionada normalmente entre espodumeno, petalita, lepidolita o mezclas de los mismos. La materia prima es preferentemente un mineral que contiene litio en forma calcinada, más preferentemente obtenido por medio de tratamiento térmico de la materia prima, de la manera más apropiada usando una temperatura de aproximadamente 1050 °C.

Un mineral particularmente preferido es espodumeno, que proporciona beta-espodumeno en una etapa de calcinación.

- 40 El método de la invención comprende convertir en pulpa 1 la materia prima que contiene litio en presencia de agua y un carbonato de metal alcalino para extraer litio de la materia prima y producir una primera suspensión que contiene litio. La conversión en pulpa 1 se puede llevar a cabo en cualquier recipiente o reactor apropiado poniendo en contacto una alimentación que contiene mineral de litio con un carbonato de metal alcalino y agua para producir una primera suspensión que contiene litio.

- 45 El carbonato de metal alcalino está seleccionado preferentemente entre carbonato de sodio y potasio, y del modo más apropiado está compuesto al menos parcialmente por carbonato de sodio. Normalmente, el carbonato de metal alcalino está presente en exceso. Después de la conversión en pulpa, la primera suspensión que contiene litio se somete a lixiviación 2 por primera vez para producir una segunda suspensión que contiene carbonato de litio.

La presencia de carbonato de metal alcalino y las condiciones de proceso dan como resultado la formación de sólidos de carbonato de litio y analcima, que se pueden presentar en el caso de espodumeno y carbonato de sodio con la siguiente fórmula (1).



- 50 La primera lixiviación 2 de la primera suspensión que contiene litio se realiza normalmente en un autoclave adecuado o en una serie de autoclaves a temperatura elevada.

En una realización de la invención, la primera etapa de lixiviación se lleva a cabo a una temperatura de 160 a 250 °C,

preferentemente a una temperatura de 200 a 220 °C. Asimismo, la primera etapa de lixiviación se realiza preferentemente a una presión de $1,0 \cdot 10^4$ a $3,0 \cdot 10^4$ kPa (10 a 30 bar), preferentemente de $1,5 \cdot 10^4$ a $2,5 \cdot 10^4$ kPa (15 a 25 bar). Las condiciones adecuadas para la primera etapa de lixiviación generalmente se logran utilizando vapor a alta presión.

5 En otra realización, al menos una fracción de agua y carbonato de metal alcalino llevados a la etapa de conversión en pulpa son una disolución acuosa reciclada que contiene dicho carbonato de metal alcalino.

Se puede llevar a cabo una etapa opcional de separación sólido-líquido 21, en la que la disolución se puede separar de los sólidos después de la primera etapa de lixiviación 2 y los sólidos se pueden llevar a la segunda etapa de lixiviación 3.

10 En una realización, la disolución separada de los sólidos en la etapa opcional de separación 21 se recicla a una o más de las etapas anteriores.

Preferentemente, la disolución se recicla a la etapa de conversión en pulpa o a la primera etapa de lixiviación, o una fracción a cada una de ellas. Más preferentemente, la disolución se recicla a la etapa de conversión en pulpa.

15 En la segunda etapa de lixiviación 3, la fase que contiene litio (en la presente memoria normalmente los sólidos, o la segunda suspensión completa) se somete a lixiviado 3 por segunda vez utilizando un reactivo de hidróxido, es decir, un hidróxido de metal alcalinotérreo, seguido de separación de sólidos a partir de la disolución por medio de separación sólido-líquido 31 y por medio de la preparación de una disolución que contiene hidróxido de litio de pureza relativamente alta.

20 El hidróxido de metal alcalinotérreo utilizado en la segunda etapa de lixiviación 3 está seleccionado preferentemente entre hidróxido de calcio y bario, siendo más preferentemente hidróxido de calcio, opcionalmente preparado por medio de reacción de óxido de calcio (CaO) en la disolución acuosa.

En una realización de la invención, el hidróxido de metal alcalinotérreo usado en la segunda etapa de lixiviación 3 se mezcla con agua o una disolución acuosa antes de la adición a la segunda etapa de lixiviación 3.

25 Preferentemente, al menos una fracción de la disolución separada a partir de los sólidos en la etapa de separación 31, que contiene entre otros litio y sodio, se añade a dicha segunda etapa de lixiviación en forma de una disolución reciclada, preferentemente mezclada con hidróxido de metal alcalinotérreo nuevo antes de la adición a la segunda etapa de lixiviación, más preferentemente se mezcla con hidróxido de metal alcalinotérreo nuevo en una etapa de suspensión 30 por separado.

30 La segunda etapa de lixiviación 3 se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 10-100 °C, preferentemente 20-60 °C y del modo más apropiado 20-40 °C. Normalmente, la segunda etapa de lixiviación 3 se lleva a cabo a presión atmosférica.

La presencia de hidróxido de metal alcalinotérreo y las condiciones de proceso dan como resultado la formación de hidróxido de litio, que se puede presentar en el caso de analcima, carbonato de litio e hidróxido de calcio con la siguiente fórmula (2).



35 Después de que se hayan llevado a cabo las dos etapas de lixiviación 2, 3, la tercera suspensión que contiene hidróxido de litio obtenida se separa 31 en una fase sólida y una disolución. La separación 31 se puede llevar a cabo con cualquier método adecuado de separación sólido-líquido. Por ejemplo, la tercera suspensión se puede dirigir a un dispositivo de espesado, desde donde se puede dirigir la fracción superior sobrante directamente a la purificación y se puede filtrar la fracción inferior precipitada de forma adicional para recuperar todo el hidróxido de litio presente en la
40 disolución y separarlo de las impurezas sólidas, o se puede utilizar una técnica sencilla de filtrado. Normalmente, todas las separaciones sólido-líquido descritas en la presente memoria requieren un suministro de agua para el lavado de sólidos, aunque dicho suministro no se mencione por separado. Los sólidos obtenidos a partir de esta separación de la tercera suspensión para dar lugar a sólidos y una disolución normalmente están compuestos por residuos no deseados, que se pueden desechar, por ejemplo, desechos.

45 Como se ha indicado anteriormente, la tercera suspensión separada de la segunda etapa de lixiviación 3 se purifica 32 antes de llevarla a la etapa de cristalización. Esta etapa de purificación está basada preferentemente en la purificación de iones y componentes disueltos, y más preferentemente incluye un intercambio iónico o una separación por membrana, o ambos, del modo más apropiado usando una resina de intercambio catiónico, en particular una resina de intercambio catiónico selectiva.

50 El intercambio iónico se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante la utilización de un método divulgado en la patente finlandesa 121 785.

Normalmente, la purificación por intercambio iónico se lleva a cabo usando una resina de intercambio catiónico, en la que el grupo de intercambio catiónico es, por ejemplo, ácido iminodiacético (IDA) o ácido aminofosfónico (APA).

Las resinas de intercambio catiónico selectivo normalmente tienen un grupo funcional quelante unido a la matriz de resina. Estos grupos funcionales quelantes suelen tener una selectividad mucho mayor hacia los cationes de metal multivalente, tales como los cationes de metales pesados y alcalinotérreos, en comparación con los cationes de metal alcalino monovalente (Li, Na, K). Funcionalidades de resina adecuadas son, por ejemplo, iminodiacetato y aminofosfonato anteriormente mencionados. Estas resinas quelantes se pueden utilizar para purificar las típicas impurezas catiónicas, tales como iones de calcio (Ca^{2+}) a partir de disoluciones de hidróxido de litio.

En una realización, la etapa de purificación de la disolución obtenida a partir de la tercera suspensión se lleva a cabo al menos parcialmente utilizando una resina que se ha regenerado en una etapa de regeneración por separado.

Preferentemente, la etapa de regeneración se lleva a cabo usando una disolución reciclada a partir de una etapa de proceso posterior, separándose más preferentemente la disolución obtenida durante la cristalización, opcionalmente en forma purificada.

En una realización preferida, esta regeneración se lleva a cabo utilizando al menos una disolución ácida para la elución de metales, siendo preferentemente ácido clorhídrico (HCl), y una disolución alcalina para la neutralización, siendo preferentemente hidróxido de sodio (NaOH) o una disolución alcalina de hidróxido de litio, más preferentemente una disolución reciclada que contiene hidróxido de litio. Además, se puede alimentar agua a la etapa de regeneración. La resina regenerada se puede realimentar al intercambio iónico.

Sin embargo, estas etapas de purificación y regeneración también se pueden combinar y llevar a cabo en la misma unidad de purificación.

La separación por membrana se puede llevar a cabo utilizando una membrana semipermeable, que separa compuestos iónicos u otros compuestos disueltos a partir de disoluciones acuosas. Más precisamente, la separación por membrana se puede utilizar para separar los iones y compuestos disueltos por tamaño (dependiendo del tamaño de poro del material de membrana) y/o carga (dependiendo de la carga superficial del material de membrana). Una carga superficial positiva repele los cationes (con una acción repelente más fuerte para cationes multivalentes) y atrae los aniones, y viceversa. Estos fenómenos permiten la purificación de, por ejemplo, cationes de metal multivalente, especies complejadas (tales como complejos de hidróxido de aluminio), especies poliméricas (tales como sílice disuelta) y aniones más grandes (por ejemplo, iones de sulfato y carbonato) a partir de disoluciones de hidróxido de litio. Con la separación por membrana no se requiere regeneración.

Dado que el hidróxido de litio es un álcali fuerte que tiene una elevada concentración de iones de hidróxido, los metales que están fuertemente complejados por iones de hidróxido (tales como los iones de aluminio, Al^{3+}) no se pueden purificar por medio de las resinas de intercambio catiónico selectivas anteriormente mencionadas. Por tanto, estos iones se purifican usando las recirculaciones descritas en la presente memoria.

El intercambio catiónico selectivo se utiliza preferentemente en la eliminación por pulido de cationes metálicos multivalentes que forman compuestos de hidróxido poco solubles (normalmente hidróxido de calcio). Estos metales (o cationes metálicos) deben ser eliminados, o al menos se deben reducir sus concentraciones a niveles muy bajos en la disolución para llevar a cabo la cristalización, con el fin de evitar la contaminación del producto cristalizado de hidróxido de litio monohidratado. La eliminación de estos metales no es tan eficaz con las membranas y, por tanto, se lleva a cabo preferentemente mediante intercambio iónico, en particular con una resina de intercambio catiónico selectiva.

En caso de que llevar a cabo una separación por membrana, ya sea sola o combinada con intercambio iónico, se proporciona una corriente de reciclaje desde la separación por membrana, que es adecuada para llevar la segunda etapa de lixiviación 3.

En la separación por membrana, los iones y compuestos retenidos terminan en una fracción concentrada, normalmente denominada "fracción retenida", que se puede reciclar a la segunda etapa de lixiviación como se ha descrito con anterioridad. La otra fracción obtenida es la fracción líquida permeada, es decir, la "fracción permeada", que se alimenta a la cristalización, opcionalmente a través de la purificación por intercambio iónico, si se combinan estas purificaciones.

La fracción en la que cada ion y compuesto termina en la separación por membrana depende de sus características: por ejemplo, su carga y tamaño. Esta orientación de la retención se puede realizar en función de la selección del tipo de membrana deseado, en función de la carga superficial y/o el tamaño de poro.

Para la carga, las especies retenidas deseadas normalmente son cationes metálicos multivalentes, por ejemplo: iones de calcio (Ca^{2+}), iones de magnesio (Mg^{2+}) frente a cationes de metal alcalino monovalentes permeados (o retenidos de cero a negativamente), tales como iones de litio (Li^+) o iones de sodio (Na^+).

Para el tamaño, las especies retenidas normalmente son compuestos más grandes, por ejemplo: especies poliméricas (tales como sílice disuelta), iones complejados (tales como complejos de hidróxido de aluminio) y los tipos más grandes de aniones (tales como carbonato, CO_3^{2-} y sulfato, SO_4^{2-}), mientras que los tipos más pequeños de aniones (tales como hidróxido, OH^-) son permeados (o: tienen retención nula o negativa).

En base a lo anterior, se prefiere particularmente combinar una separación por membrana con un intercambio iónico, de la manera más adecuada llevando a cabo primero una separación por membrana y posteriormente un intercambio iónico para eliminar por pulido los cationes metálicos multivalentes.

5 Finalmente, los cristales de hidróxido de litio monohidratado se recuperan por medio de cristalización 4 a partir de la disolución que contiene litio purificada. La cristalización se lleva a cabo normalmente calentando la disolución purificada que contiene litio a una temperatura de aproximadamente el punto de ebullición de la disolución, para evaporar el líquido o mediante recristalización del monohidrato a partir de un disolvente adecuado.

En una realización de la invención, se utilizan dos o más unidades de cristalización, preferentemente dispuestas en forma secuencial.

10 El método de la invención permite la producción de hidróxido de litio monohidratado puro con excelente rendimiento y pureza en un proceso simple y continuo, normalmente proporcionando cristales de hidróxido de litio monohidratado de calidad de batería, que tienen una pureza de hidróxido de litio de un 56,5 % o superior.

15 En otra realización, la disolución purificada que contiene hidróxido de litio se mezcla con una o más disoluciones recicladas a partir de etapas posteriores del método antes de entrar en la etapa de cristalización 4, o estas disoluciones se pueden alimentar por separado a la cristalización 4.

Preferentemente, la etapa de cristalización 4 va seguida de una etapa de separación sólido-líquido 41.

20 La disolución de sangrado obtenida durante la cristalización 4 del hidróxido de litio monohidratado se recupera y se recicla a una o más de las etapas de proceso anteriores, por ejemplo, la etapa 1 de conversión en pulpa, una etapa 31 de separación y/o de vuelta a la etapa 4 de cristalización, reciclándose al menos una fracción de la disolución a la segunda etapa de lixiviación.

De este modo, al menos una fracción de la disolución separada de la etapa de cristalización se recicla a una etapa anterior con menor alcalinidad, o se envía de vuelta a la etapa de cristalización 4.

25 La ventaja que se logra al reciclar dicha fracción a una etapa anterior con menor alcalinidad es que algunas impurezas de los líquidos de cristalización (por ejemplo, aluminio y silicio) tienen una solubilidad que aumenta al aumentar la alcalinidad (por ejemplo, causada por el aumento de la concentración de hidróxido de litio), por lo que estas impurezas solubles en álcali se pueden eliminar mediante reciclado en disolución a una etapa de menor alcalinidad. Una alternativa preferida consiste en reciclar al menos una fracción de dicho líquido de cristalización, o disolución de sangrado, a la segunda etapa de lixiviación 3, o a una etapa anterior (normalmente la conversión en pulpa o primer lixiviado), a partir de la cual se pueden transportar a la segunda etapa de lixiviado 3. En dicho entorno de menor
30 alcalinidad, estas impurezas forman compuestos escasamente solubles (por ejemplo, hidróxido de aluminio) y se pueden desechar con los sólidos en la etapa de separación 31. También los iones de carbonato solubles se transportan a la segunda etapa de lixiviación 3, o a una etapa anterior (normalmente la conversión en pulpa 1 o el primer lixiviado 2, desde la cual se pueden transportar a la segunda etapa de lixiviación) usando esta opción de reciclaje. Los iones de carbonato forman compuestos escasamente solubles en la segunda etapa de lixiviación 3 y se pueden desechar
35 con los sólidos en la etapa de separación 31.

Según la invención, al menos una fracción de la disolución separada a partir de la etapa de cristalización se recicla a la segunda etapa de lixiviación y, opcionalmente, una fracción adicional a la etapa de conversión en pulpa. La ventaja de estas opciones de reciclaje es que las impurezas solubles que quedan en los líquidos después de la cristalización (las principales impurezas son iones de sodio, potasio, aluminio y carbonato, así como silicio y silicatos solubles)
40 pueden circular aguas arriba, donde puede tener lugar su eliminación. Particularmente en las etapas de lixiviación, estas impurezas forman compuestos escasamente solubles, que se pueden desechar como sólidos después de la segunda etapa de lixiviación. Sin esta opción de reciclaje, estas impurezas normalmente se concentran en la etapa de cristalización y se contaminan en el producto.

45 En otra realización, al menos una fracción de la disolución separada a partir de la etapa de cristalización se recicla de nuevo a la etapa de cristalización. En un proceso de cristalización típico, la suspensión de cristalización se mantiene en circulación continua, a partir de la cual los cristales del producto se separan de forma continua, y la ventaja de reciclar al menos una fracción del líquido madre restante es que aumenta el rendimiento del proceso.

Sin embargo, se prefiere particularmente reciclar la disolución a al menos la segunda lixiviación, o de manera ventajosa tanto a la segunda lixiviación como a la cristalización.

50 En una realización adicional, al menos una fracción de la disolución separada a partir de la etapa de cristalización se lleva a una etapa de precipitación de litio, que preferentemente se lleva a cabo como carbonatación, en la que la disolución se hace reaccionar con dióxido de carbono o un carbonato de metal alcalino para formar una suspensión de carbonato de litio.

55 Esta etapa opcional de precipitación de litio tiene la ventaja de hacer reaccionar el hidróxido de litio presente en la disolución de sangrado de cristalización para dar lugar al carbonato correspondiente. Es preferible que este hidróxido

de litio no se devuelva a las etapas de proceso de conversión en pulpa o primera lixiviación.

Después de la etapa opcional de precipitación de litio, la suspensión de carbonato de litio se somete preferentemente a una etapa de separación sólido-líquido, a partir de la cual al menos una fracción de los sólidos se introduce en una etapa de conversión. En esta etapa de conversión preferida, los sólidos se mezclan con una suspensión de metal alcalinotérreo, llevándose a cabo la etapa de conversión preferentemente a una temperatura cercana al punto de ebullición del agua, más preferentemente a una temperatura de 90 a 100 °C, por lo que el carbonato de litio de los sólidos se solubiliza como hidróxido de litio, formando también carbonato cálcico.

Después de la etapa opcional de precipitación de litio, la suspensión de carbonato de litio se somete preferentemente a una etapa de separación sólido-líquido, a partir de la cual al menos una fracción de los sólidos se introduce en una etapa de conversión, y posteriormente se recicla a una etapa de separación sólido-líquido siguiendo la segunda etapa de lixiviación.

Preferentemente, al menos una fracción de la disolución separada de los sólidos después de la etapa opcional de precipitación con litio se recicla a la etapa de conversión en pulpa, o a la primera etapa de lixiviación, o una fracción a cada una de ellas, más preferentemente al menos una fracción a la etapa de conversión en pulpa.

La ventaja que se logra reciclando dicha fracción a la conversión en pulpa o primera lixiviación es que algunas impurezas (por ejemplo, sodio y potasio) tienen una elevada solubilidad en los líquidos de cristalización, pero estas impurezas forman compuestos poco solubles (por ejemplo, analcima) en la etapa de conversión en pulpa y/o primera lixiviación y se pueden desechar en la etapa de separación 31.

En una realización de la invención, los sólidos obtenidos en la etapa de cristalización, que contienen cristales de hidróxido de litio monohidratado, se purifican utilizando una disolución de lavado antes de recuperarlos como producto.

Los cristales purificados de hidróxido de litio monohidratado se separan preferentemente de la disolución de lavado, se secan y a continuación se recuperan.

La disolución de lavado gastada, a su vez, se separa preferentemente de los cristales purificados de hidróxido de litio monohidratado, y se recicla a la etapa de lavado de cristales o a una etapa de regeneración de una resina destinada a la etapa de purificación, o a la etapa de cristalización, o una fracción de la disolución de lavado gastada se recicla a dos o tres de estas etapas.

Se prefiere particularmente reciclar al menos una fracción de esta disolución de lavado gastada (o líquido madre de cristalización) a la etapa de regeneración, ya que la disolución es relativamente pura y contiene hidróxido de litio sin cristalizar, que se debe reutilizar, en particular en una etapa aguas arriba del proceso a partir de la cristalización o en la cristalización. De este modo, la regeneración 33 es una opción para el reciclaje.

La presente invención también se refiere a una configuración para recuperar hidróxido de litio a partir de una materia prima que contiene litio según el método de la presente invención. Los números de referencia que se refieren a la Figura 1 en relación con la descripción del método corresponden a los números de referencia utilizados en relación con la descripción de la configuración, por lo que las etapas del método corresponden a las unidades de la configuración. La configuración comprende

- una unidad de conversión en pulpa 1 para convertir en pulpa la materia prima que contiene litio en presencia de agua y un carbonato de metal alcalino,

- una primera unidad de lixiviación 2 para lixiviar una primera suspensión que contiene litio a temperatura elevada,

- una segunda unidad de lixiviación 3 para lixiviar una segunda suspensión que contiene carbonato de litio, o una fracción de la misma, en presencia de agua y un hidróxido de metal alcalinotérreo,

- una unidad de separación sólido-líquido 31 para separar una tercera suspensión que contiene hidróxido de litio para dar lugar a sólidos y una disolución que contiene hidróxido de litio,

- una unidad de purificación 32 conectada a la unidad de separación sólido-líquido 31, para purificar la disolución obtenida a partir de dicha unidad de separación 31, y

- una unidad de cristalización 4 para recuperar hidróxido de litio monohidratado a partir de una disolución que contiene litio,

- que además comprende una línea 403, 414 para transportar una disolución desde la unidad de cristalización 4 a un punto aguas arriba de la unidad de cristalización 4, o de vuelta a la unidad de cristalización 4, y/o una sección líquida de la unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4 y la segunda unidad de lixiviación 3.

En una realización de la invención, la configuración comprende además una unidad de calcinación 10 para el tratamiento térmico de la materia prima destinada a ser transportada a la unidad de conversión en pulpa 1.

La unidad de conversión en pulpa 1 contiene también preferentemente una entrada de alimentación 101 para suministrar la materia prima que contiene litio a la unidad 1.

Además, se puede añadir una entrada 111, en conexión con la unidad de conversión en pulpa 1, para transportar una disolución acuosa reciclada que contiene carbonato de metal alcalino a la unidad de conversión en pulpa 1.

5 La primera unidad de lixiviación 2 es preferentemente un autoclave.

En una realización, la primera unidad de lixiviación 2 está conectada a la unidad de conversión en pulpa 1 a través de una línea de suspensión 102.

En una realización, una unidad de separación sólido-líquido 21 está dispuesta entre la primera unidad de lixiviación 2 y la segunda unidad de lixiviación 3.

10 Preferentemente, una línea de reciclaje 211, 212 conduce desde la primera unidad de lixiviación 2, o desde la sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido 21 conectada a dicha primera unidad de lixiviación 2, a una unidad aguas arriba de dicha primera unidad de lixiviación 2.

Más preferentemente, una línea de reciclaje 211, 212 conduce desde la primera unidad de lixiviación 2, o desde la sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido 21 colocada en conexión con dicha primera unidad de lixiviación 2, ya sea como línea 211 a la unidad de conversión en pulpa 1 o como línea 212 a la primera unidad de lixiviación 2, o una línea separada 211 y 212 a cada una de ellas.

Incluso más preferentemente, una línea de reciclaje 211 que va desde la primera unidad de lixiviación 2, o desde la sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido 21 conectada a dicha primera unidad de lixiviación 2, a la unidad de conversión en pulpa 1.

20 En una realización de la invención, la segunda unidad de lixiviación 3 es un reactor de tanque, preferentemente un reactor de tanque agitado.

Preferentemente, la segunda unidad de lixiviación 3 incluye una entrada 303 para hidróxido de metal alcalinotérreo o una suspensión acuosa del mismo.

25 En otra realización, la segunda unidad de lixiviación 3 está conectada a una unidad de suspensión 30 para mezclar un hidróxido de metal alcalinotérreo para dar lugar a una suspensión acuosa.

En otra realización, la segunda unidad de lixiviación 3 está conectada a la primera unidad de lixiviación 2, o a una unidad de separación sólido-líquido aguas abajo 21, por medio de una línea de suspensión 203.

30 La unidad de purificación 32 usada en la purificación de la disolución separada a partir de la tercera suspensión incluye preferentemente una unidad de separación por membrana o una unidad de intercambio iónico, o ambas, preferentemente una unidad de intercambio iónico, y más preferentemente una unidad de intercambio catiónico, siendo particularmente una unidad selectiva de intercambio catiónico.

35 En una realización preferida (véase Figura 3), en la que la unidad de purificación 32 es una unidad de intercambio iónico, está conectada a una unidad de regeneración 33 para regenerar una resina de purificación. Esta resina regenerada se puede alimentar a continuación a través de una línea de reciclaje 332 de vuelta a la unidad de intercambio iónico 32. Sin embargo, estas etapas de purificación y regeneración también se pueden llevar a cabo en una unidad individual 32 (véase la línea de puntos alrededor de las unidades 32 y 33 de la Figura 3).

40 No se requiere tal regeneración cuando la unidad de purificación 32 es una unidad de separación por membrana (véase Figura 4). Sin embargo, en caso de utilizar una unidad de separación por membrana, la unidad proporciona dos corrientes, una de las cuales es una disolución purificada, que se puede llevar directamente a la unidad de cristalización 4, mientras que la otra es una corriente de reciclaje, que resulta adecuada para su introducción en la segunda unidad de lixiviación 3, por ejemplo, por medio de una línea de reciclaje 323.

45 Según la Figura 5, la configuración puede incluir tanto una unidad de intercambio iónico 32a como una unidad de separación por membrana 32b y, de este modo, también una unidad de regeneración 33. Debido a la presencia de la unidad de separación de membrana 32b, se puede proporcionar una corriente de reciclaje, transportando una corriente de reciclaje a través de la línea 323 hasta la segunda unidad de lixiviación 3.

En dicha realización, se prefiere particularmente colocar la unidad de intercambio iónico 32a aguas abajo de la unidad de separación por membrana 32b.

En una realización de la invención, la configuración incluye dos o más unidades de cristalización 4, preferentemente dispuestas de forma secuencial.

50 Preferentemente, la unidad de cristalización 4, o una unidad de purificación aguas abajo 32, o una unidad de regeneración opcional 33, está conectada a la segunda unidad de lixiviación 3, o la unidad de separación sólido-líquido

aguas abajo 31 a través de la línea de líquido 304.

En una realización, la configuración comprende una unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4 para separar los cristales obtenidos en la unidad de cristalización 4 de la disolución gastada.

- 5 Se dispone una línea de reciclaje 403, 414 entre la unidad de cristalización 4 y/o la sección líquida de la unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4 y una unidad aguas arriba.

Según la invención, se dispone una línea de reciclaje 403 entre la unidad de cristalización 4 y/o la sección líquida de la unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4, y la segunda unidad de lixiviación 3, y opcionalmente una línea adicional dispuesta entre la unidad de cristalización 4, y/o la sección líquida de la unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4, y la unidad de conversión en pulpa 1.

- 10 En una realización de la invención, la configuración comprende una unidad de precipitación de litio 42 conectada a la unidad de cristalización 4 o la unidad de separación sólido-líquido 41 a través de una línea 421.

Preferentemente, la unidad de precipitación de litio 42 incluye una entrada de alimentación 422 para alimentar dióxido de carbono o un carbonato de metal alcalino a la unidad 42.

- 15 Más preferentemente, la configuración incluye una unidad de separación sólido-líquido 43 conectada a y aguas abajo de la unidad de precipitación de litio 42.

Incluso más preferentemente, la unidad de precipitación de litio 42, y/o una sección de sólidos de una unidad de separación sólido-líquido 43 conectada a dicha unidad de precipitación de litio 42, está conectada a través de una línea de reciclaje 434 a una unidad de conversión 44.

- 20 En una realización de la invención, la unidad de conversión 44 contiene una entrada 344 para hidróxido de metal alcalinotérreo o una suspensión acuosa del mismo.

Preferentemente, la unidad de conversión 44 está conectada a una unidad de suspensión 30 para mezclar un hidróxido de metal alcalinotérreo para dar lugar a una suspensión acuosa, a partir de la cual se puede alimentar la suspensión a la unidad de conversión 44.

- 25 Más preferentemente, la unidad de conversión 44 está conectada a través de la línea 443 a la segunda unidad de lixiviación 3 y/o a la unidad de separación sólido-líquido 31 conectada a la segunda unidad de lixiviación 3.

En una realización, la sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido 41, 43, preferentemente una unidad 43 que sigue a la unidad de precipitación opcional 42, está conectada a través de la línea 431 a la unidad de conversión en pulpa 1, de modo que al menos una fracción de la disolución obtenida en la unidad de separación 41, 43 se pueda reciclar a dicha unidad de conversión en pulpa 1.

- 30 Alternativamente, la sección líquida de dicha unidad de separación sólido-líquido 41, 43, preferentemente una unidad 43 que sigue a la unidad de precipitación opcional 42, está conectada a través de una línea de reciclaje adicional 432 a la primera unidad de lixiviación 2, de modo que al menos una fracción de la disolución obtenida en la unidad de separación 41, 43 se puede reciclar a dicha primera unidad de lixiviación 2.

- 35 Los sólidos obtenidos en la unidad de separación 41, 43, preferentemente una unidad 43 que sigue a la unidad de precipitación opcional 42, se pueden reciclar opcionalmente a una unidad de conversión 44 para la solubilización, en particular a través de una línea de reciclaje 434.

En una realización, la sección de líquido de la unidad de separación sólido-líquido 41 está conectada a la unidad de cristalización 4 a través de la línea de reciclaje 414, para reciclar la disolución gastada separada de la etapa de cristalización de vuelta a la unidad de cristalización 4.

- 40 En otra realización de la invención, la configuración incluye una unidad de purificación 45 conectada a la unidad de cristalización 4, y/o a una unidad de separación sólido-líquido 41 conectada a la unidad de cristalización 4, donde los sólidos obtenidos en la etapa de cristalización pueden ser purificados.

Preferentemente, la unidad de purificación 45 incluye una entrada de alimentación 451 para alimentar una disolución de lavado a la unidad de purificación 45.

- 45 En una realización, la configuración incluye una unidad de separación sólido-líquido 46 conectada a y aguas abajo de la unidad de purificación 45, para separar los cristales purificados de hidróxido de litio monohidratado de la disolución de lavado gastada.

Preferentemente, la unidad de purificación 45, o una unidad de separación sólido-líquido 46, conectada a y aguas abajo de la unidad de purificación 45 está conectada a través de una línea de reciclaje 452 a la unidad de purificación aguas arriba 32, o a una unidad de regeneración opcional 33.

50

Más preferentemente, una unidad de separación de sólido-líquido 46 conectada a y aguas abajo de la unidad de purificación 45 está conectada a través de una línea de reciclaje 464 a la unidad de cristalización 4.

Incluso más preferentemente, una unidad de separación de sólido-líquido 46 conectada a y aguas abajo de la unidad de purificación 45 está conectada a través de una línea de reciclaje 465 a la unidad de purificación 45.

- 5 En otra opción, la configuración de la invención comprende una unidad de purificación combinada 41, 45, 46 para purificar los cristales obtenidos en la unidad de cristalización 4 de la disolución gastada y separar los cristales purificados de la disolución de lavado gastada.

- 10 En esta opción alternativa, la línea de reciclaje 414 conecta la unidad combinada 41, 45, 46 a la unidad de cristalización. Asimismo, la entrada de alimentación 451 está conectada a la unidad de purificación combinada 41, 45, 46. Además, la línea de reciclaje 452 conecta la unidad de purificación combinada 41, 45, 46 a la unidad de purificación aguas arriba 32, o a una unidad de regeneración separada 33, y la línea de reciclaje 464 conecta la unidad de purificación combinada 41, 45, 46 a la unidad de cristalización (4). Finalmente, la línea de reciclaje 465 conecta una sección de sólidos de la unidad de purificación combinada 41, 45, 46 a la sección de líquidos de la misma unidad combinada 41, 45, 46.

- 15 En una realización de la invención, la configuración incluye una unidad de secado 47, conectada a la unidad de cristalización 4, o conectada a una sección de sólidos de una unidad de separación sólido-líquido 41, 46 aguas abajo de la unidad de cristalización 4, en la que los cristales obtenidos de hidróxido de litio monohidratado se pueden secar.

Preferentemente, la unidad de secado 47 incluye una salida de producto 471 a través de la cual se puede recuperar el producto final, de calidad de batería.

20 **Números de referencia**

Los números de referencia según una realización de la presente invención, tal como se utilizan en las Figuras 1 a 5, se muestran a continuación (algunas de estas unidades y líneas son opcionales):

- | | |
|----|---|
| 10 | unidad de calcinación |
| 1 | unidad de conversión en pulpa |
| 25 | 101 entrada de alimentación para el suministro de materia prima a la unidad de conversión en pulpa 1 |
| | 102 línea de suspensión para transportar un primer lodo de la unidad de conversión en pulpa 1 a la primera unidad de lixiviación 2 |
| | 111 entrada de alimentación para suministrar la disolución reciclada a la unidad de conversión en pulpa 1 |
| | 2 primera unidad de lixiviación |
| 30 | 203 línea de suspensión para transportar una segunda suspensión de la primera unidad de lixiviación 2 a la segunda unidad de lixiviación 3 |
| | 21 unidad de separación sólido-líquido |
| | 211 línea de reciclaje de la unidad de separación 21 a la unidad de conversión en pulpa 1 |
| | 212 línea de reciclaje de la unidad de separación 21 a la primera unidad de lixiviación 2 |
| 35 | 3 segunda unidad de lixiviación |
| | 30 unidad de suspensión para mezclar un hidróxido de metal alcalinotérreo en una suspensión acuosa |
| | 303 entrada para suministrar hidróxido de metal alcalinotérreo o una disolución acuosa del mismo a la segunda unidad de lixiviación 3 |
| 40 | 304 línea de líquido para transportar una tercera suspensión de la segunda unidad de lixiviación 3, o de la unidad de separación 31, a la unidad de purificación 32 o a la unidad de regeneración opcional 33 |
| | 31 unidad de separación sólido-líquido |
| | 313 línea de reciclaje para transportar una disolución obtenida de la unidad de separación 31 a la segunda unidad de lixiviación 3, o a la unidad de suspensión opcional 30 |
| 45 | 32 unidad de purificación aguas abajo de la unidad de separación S/L 31, y aguas arriba de la unidad de cristalización 4 |

	323	línea de reciclaje para transportar una corriente de reciclaje de la unidad de purificación 32 a la segunda unidad de lixiviación 3
	33	unidad de regeneración
5	332	línea de reciclaje para transportar una corriente regenerada de la unidad de regeneración 33 a la unidad de purificación 32
	4	unidad de cristalización
	401	línea de reciclaje de la unidad de cristalización 4 a la unidad de conversión en pulpa 1 (no se muestra en los dibujos)
10	403	línea de reciclaje de la unidad de cristalización 4, o la unidad de separación 41, a la segunda unidad de lixiviación 3
	41	unidad de separación sólido-líquido
	414	línea de reciclaje desde un punto aguas abajo de la unidad de cristalización 4, o desde la unidad de separación 41, de vuelta a la unidad de cristalización 4
	42	unidad de precipitación de litio
15	421	línea de suspensión para transportar una suspensión que ha reaccionado de la unidad de cristalización 4, o la unidad de separación 41, a la unidad de precipitación de litio 42
	422	entrada de alimentación para suministrar dióxido de carbono o un carbonato de metal alcalino a la unidad de precipitación 42
	43	unidad de separación sólido-líquido
20	431	línea de reciclaje para transportar una disolución de la unidad de precipitación 42, o la unidad de separación 43, a la unidad de conversión en pulpa 1
	432	línea de reciclaje para transportar una disolución de la unidad de precipitación 42, o la unidad de separación 43, a la primera unidad de lixiviación 2
25	434	línea de reciclaje para transportar una fracción de sólidos de la unidad de precipitación de litio 42, o la unidad de separación 43, a la unidad de conversión 44
	44	unidad de conversión
	344	entrada para suministrar a la unidad de conversión hidróxido de metal alcalinotérreo o una suspensión acuosa del mismo
30	443	línea de reciclaje para transportar la suspensión desde la unidad de conversión 44 a la segunda unidad de lixiviación 3 o la unidad de separación 31
	45	unidad de purificación o lavado
	451	entrada de alimentación para suministrar la disolución de lavado a la unidad de purificación o lavado 45
	452	línea de reciclaje para transportar la disolución de lavado gastada a la unidad de purificación aguas arriba 32, o a una unidad de regeneración opcional 33
35	46	unidad de separación sólido-líquido
	464	línea de reciclaje para transportar la disolución gastada desde la unidad de purificación 45 o la unidad de separación 46 a la unidad de cristalización 4
	465	línea de reciclaje para transportar la disolución gastada desde la unidad de purificación 45 o la unidad de separación 46 a la unidad de purificación o lavado 45
40	47	unidad de secado
	471	salida de producto para hidróxido de litio monohidratado cristalizado y opcionalmente purificado y secado

Resulta obvio para un experto en la materia que, a medida que avanza la tecnología, se puede implementar el concepto de la invención de varias maneras. La invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1 (que ilustra detalles relacionados con algunas características incluidas en la invención)

5 La lixiviación con sosa se llevó a cabo en una suspensión que contenía litio y se obtuvo mediante la conversión en pulpa de una muestra de mineral de beta-espodumeno. La lixiviación se llevó a cabo en autoclave con presencia de vapor de alta presión y a una temperatura de 220 °C con un tiempo de retención de 1,5 h, con un contenido inicial de sólidos de un 29,5 % en peso, un exceso de sodio con respecto a litio en la alimentación de un 10 %, dando un pH de aproximadamente 11,5.

10 Los sólidos se separaron de la disolución lixiviada obtenida mediante filtración, y la fracción de sólidos obtenida se transportó a un segundo recipiente de lixiviación, donde se realizaron ensayos de lixiviación como se muestra en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Ensayo	Tiempo h	Temperatura °C	pH	Li mg/l	Na mg/l	Al mg/l	Ca mg/l	Mn mg/l	Mg mg/L	P mg/l	K mg/l	Fe mg/l	Si mg/l	B mg/l	Be mg/l	S mg/l	Ti mg/l	Bi mg/l
CL1	1	38	10,9	6610	630	51	11	<1	<1	<50	30	<2	161	<2	<1	<20	<1	<5
CL1	2	35	10,9	6820	687	77	11	<1	<1	<50	31	<2	169	<2	<1	<20	<1	<5
CL2	1	22	11,4	6840	528	<5	34	<1	<1	<50	22	<2	16	<2	<1	<20	<1	<5
CL2	2	22	11,4	6870	528	8	25	<1	<1	<50	23	<2	26	<2	<1	<20	<1	<5

5 Estos ensayos mostraron que un exceso de ~10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado con respecto al contenido de litio fue suficiente para proporcionar el resultado final deseado, es decir, una disolución de hidróxido de litio con un bajo contenido de impurezas. También la temperatura de 20-40 °C fue suficiente. La temperatura más baja de 22 °C produjo una disolución más pura en general, en particular en relación con el contenido de aluminio y silicio. Además, aluminio y silicio se reducen eficazmente con ayuda de las etapas de reciclado de la presente invención.

La concentración de calcio en la disolución fue mayor a esta temperatura más baja en comparación con la concentración alcanzada a temperaturas más altas.

Ejemplo 2

10 El proceso de producción de LiOH se llevó a cabo como un piloto a escala de laboratorio según el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 3 (sin la línea de reciclaje 432). La etapa de purificación 32 se llevó a cabo con intercambio catiónico selectivo. La materia prima fue un concentrado de beta-espodumeno calcinado, con una concentración de Li_2O de un 6,5 %. En la segunda etapa de lixiviación 3, el residuo sólido obtenido después de la separación S/L 31 contenía principalmente analcima y carbonato cálcico, y tenía una concentración promedio de Li de un 0,2 %, lo que correspondía a una extracción de Li de un 91 %. Se produjeron cristales de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ de alta pureza con una sola
15 etapa de cristalización. Con el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 3 (sin la línea de reciclaje 432), el perfil promedio de impurezas de los cristales de producto se muestra en la Tabla 2. En la Tabla 2 se puede apreciar que se pueden lograr bajos contenidos de Al y Ca debido a la purificación selectiva por intercambio catiónico y la circulación de disoluciones aplicada.

Tabla 2: Análisis de impurezas de cristales de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ de producto

Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Cd	Pb	Be	B	Na	Mg	P	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Bi	SO ₄	C	Cl ⁻
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm	%	%
<20	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<5	<200	<1	<10	<50	<5	<10	<1	<5	<20	<10	<0,2	<0,005

REIVINDICACIONES

1.- Un método para recuperar hidróxido de litio a partir de un mineral que contiene litio, seleccionado entre espodumeno, petalita o lepidolita o mezclas de los mismos, en el que el método comprende

- 5 - convertir en pulpa la materia prima que contiene litio en presencia de agua y un carbonato de metal alcalino para producir una primera suspensión que contiene litio,
- lixiviar la primera suspensión que contiene litio en una primera etapa de lixiviación a temperatura elevada para producir una segunda suspensión que contiene carbonato de litio,
- 10 - lixiviar la segunda suspensión o una fracción de la misma en una segunda etapa de lixiviación para dar lugar a una disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalinotérreo para producir una tercera suspensión que contiene hidróxido de litio,
- separar la tercera suspensión para dar lugar a sólidos y una disolución que contiene hidróxido de litio mediante separación sólido-líquido y purificar la disolución obtenida, proporcionando de este modo una disolución purificada que contiene hidróxido de litio, y
- 15 - recuperar hidróxido de litio monohidratado por medio de cristalización a partir de la disolución purificada que contiene hidróxido de litio, y
- separar la disolución obtenida durante la cristalización del proceso y reciclarla a una o más de las etapas de proceso anteriores, o de vuelta a la cristalización, reciclando al menos una fracción de la disolución a la segunda etapa de lixiviación.

20 2.- El método según la reivindicación 1, en el que el carbonato de metal alcalino usado en la etapa de conversión en pulpa está seleccionado entre carbonato de sodio y potasio, estando compuesto preferentemente al menos de forma parcial por carbonato de sodio.

3.- El método según la reivindicación 1 o 2, en el que la disolución se separa de los sólidos después de la primera etapa de lixiviación, y la disolución se recicla bien a la etapa de conversión en pulpa o bien a la primera etapa de lixiviación, o una fracción de cada una de ellas, preferentemente al menos a la etapa de conversión en pulpa.

25 4.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidróxido de metal alcalinotérreo utilizado en la segunda etapa de lixiviación está seleccionado entre hidróxido de calcio y de bario, siendo preferentemente hidróxido de calcio.

30 5.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una fracción de la disolución separada a partir de los sólidos de la separación sólido-líquido de la tercera suspensión se añade a dicha segunda etapa de lixiviación en forma de disolución reciclada, preferentemente mezclada con hidróxido de metal alcalinotérreo nuevo antes de la adición a la segunda etapa de lixiviación, más preferentemente mezclado con hidróxido de metal alcalinotérreo nuevo en una etapa de suspensión separada.

35 6.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de purificación de la disolución obtenida a partir de la tercera suspensión incluye una purificación basada en la purificación de iones y componentes disueltos, preferentemente un intercambio iónico o una separación por membrana, o ambos, más preferentemente llevando a cabo primero una separación por membrana y transportando la disolución purificada de este modo a una etapa de intercambio iónico, para una purificación adicional.

40 7.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una fracción de la disolución separada a partir de la etapa de cristalización se transporta a una etapa de precipitación de litio, que preferentemente se lleva a cabo en forma de carbonatación, en el que la disolución se hace reaccionar bien con dióxido de carbono o bien con un carbonato de metal alcalino para formar una suspensión de carbonato de litio.

45 8.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los sólidos obtenidos en la etapa de cristalización, que contienen cristales de hidróxido de litio monohidratado, se purifican usando una disolución de lavado antes de recuperarlos como producto, y la disolución de lavado gastada se separa de los cristales purificados de hidróxido de litio monohidratado, y se recicla a la etapa de lavado de cristales o a la etapa de purificación de la disolución separada a partir de la tercera suspensión.

9.- Una configuración para recuperar hidróxido de litio a partir de una materia prima que contiene litio de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo la configuración

- 50 - una unidad de conversión en pulpa (1) para convertir en pulpa la materia prima que contiene litio en presencia de agua y un carbonato de metal alcalino,
- una primera unidad de lixiviación (2) para lixiviar una primera suspensión que contiene litio a temperatura elevada,

- una segunda unidad de lixiviación (3) para lixiviar una segunda suspensión que contiene carbonato de litio, o una fracción de la misma, en presencia de agua y un hidróxido de metal alcalinotérreo,
 - una unidad de separación sólido-líquido (31) para separar una tercera suspensión que contiene hidróxido de litio en sólidos y una disolución que contiene hidróxido de litio,
- 5 - una unidad de purificación (32) conectada a la unidad de separación sólido-líquido (31), para purificar la disolución obtenida a partir de dicha unidad de separación (31), y
- 10 - una unidad de cristalización (4) para recuperar hidróxido de litio monohidratado a partir de una disolución que contiene litio,
- 10 ◦ que además comprende una línea (403, 414) para transportar una disolución desde la unidad de cristalización (4) hasta un punto aguas arriba de la unidad de cristalización (4), o de vuelta a la unidad de cristalización (4), que comprende una línea de reciclaje (403) dispuesta entre la unidad de cristalización (4), y/o una sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido (41) conectada a la unidad de cristalización (4), y la segunda unidad de lixiviación (3).
- 15 10.- La configuración según la reivindicación 9, que incluye una línea de reciclaje (211, 212) que va desde la primera unidad de lixiviación (2), o desde la sección líquida de una unidad de separación sólido-líquido (21) ubicada en conexión con dicha primera unidad de lixiviación (2), ya sea como línea (211) a la unidad de conversión en pulpa (1) o como línea (212) a la primera unidad de lixiviación (2), o una línea separada (211) y (212) a cada una de ellas, preferentemente al menos a la unidad de conversión en pulpa (1).
- 20 11.- La configuración según la reivindicación 9 o 10, en la que la segunda unidad de lixiviación (3) está conectada a una unidad de suspensión (30) para mezclar un hidróxido de metal alcalinotérreo para dar lugar a una suspensión acuosa.
- 25 12.- La configuración según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, cuya unidad de purificación (32) incluye una unidad de intercambio iónico o una unidad de separación por membrana, preferentemente una unidad de intercambio catiónico, que contiene particularmente una resina selectiva de intercambio catiónico, y en la que la unidad de purificación (32), de la manera más apropiada, es una combinación de una unidad de separación por membrana y una unidad de intercambio iónico, en la que la unidad de separación por membrana tiene una salida que está conectada a una entrada de la unidad de intercambio iónico.
- 30 13.- La configuración según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que la unidad de cristalización (4), o una unidad de purificación aguas abajo (32) o una unidad de regeneración aguas abajo (33), está conectada a la segunda unidad de lixiviación (3), o la unidad de separación sólido-líquido aguas abajo (31) a través de una línea de líquido (304).
- 35 14.- La configuración según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, que comprende una unidad de precipitación de litio (42) conectada a la unidad de cristalización (4) o la unidad de separación sólido-líquido (41) a través de una línea (421), cuya unidad (42) a su vez incluye preferentemente una entrada de alimentación (422) para alimentar dióxido de carbono o un carbonato de metal alcalino a la unidad (42).
- 15.- La configuración según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, que incluye una unidad de purificación (45) conectada a la unidad de cristalización (4), y/o a una unidad de separación sólido-líquido (41) conectada a la unidad de cristalización (4), en la que se pueden purificar los sólidos obtenidos en la etapa de cristalización.

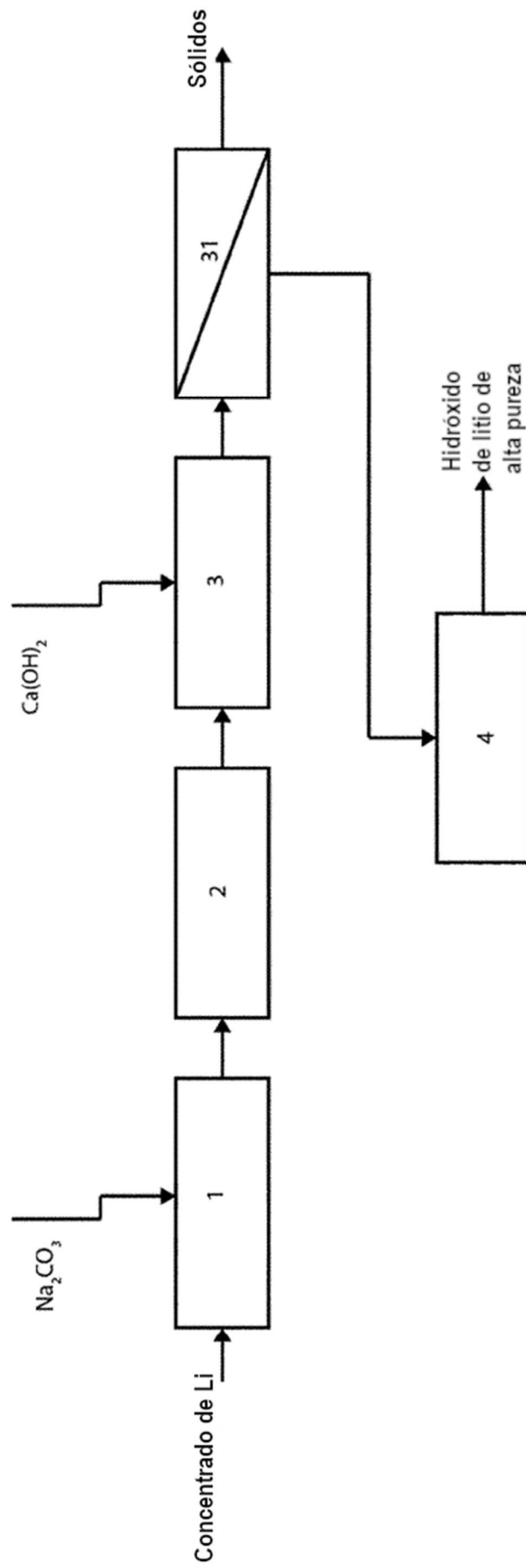


Fig. 1

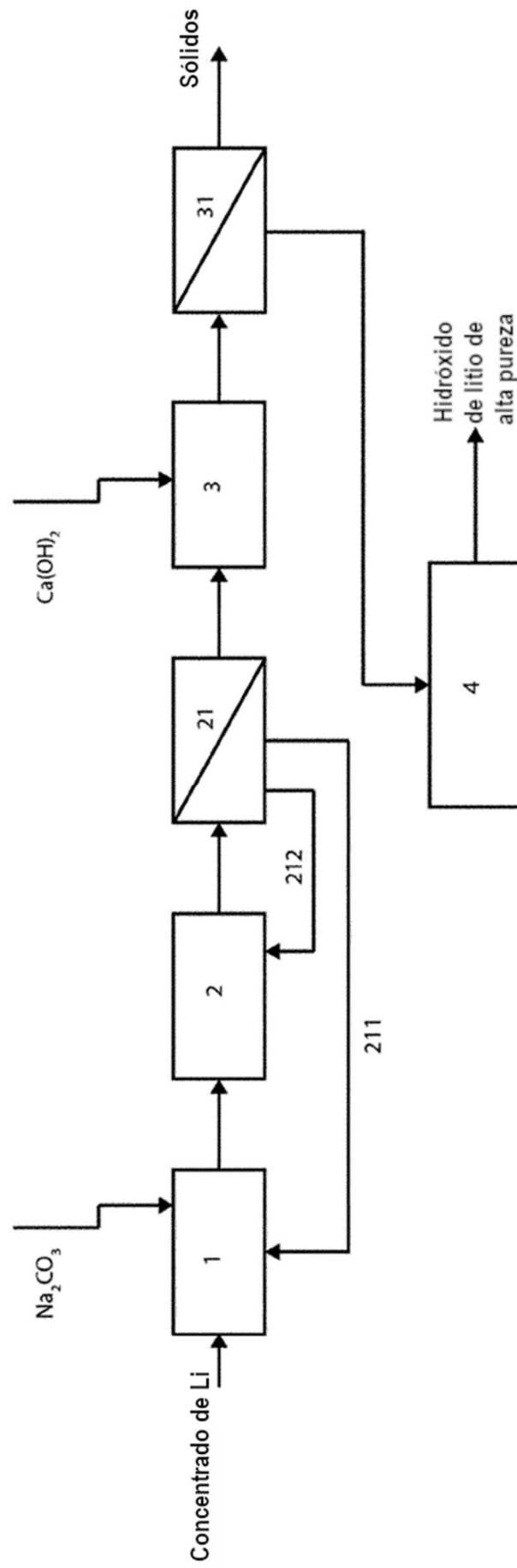


Fig. 2

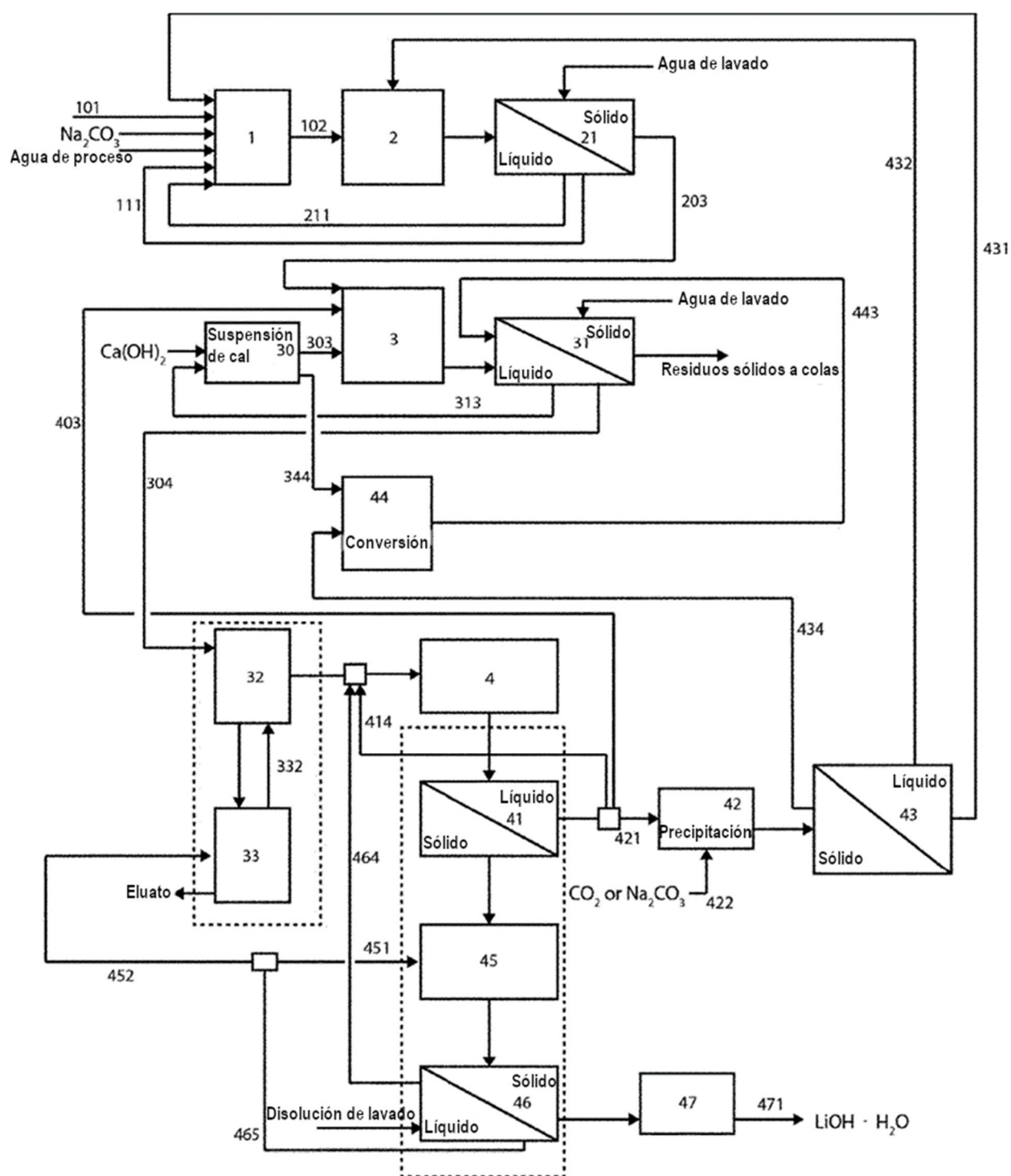


Fig. 3

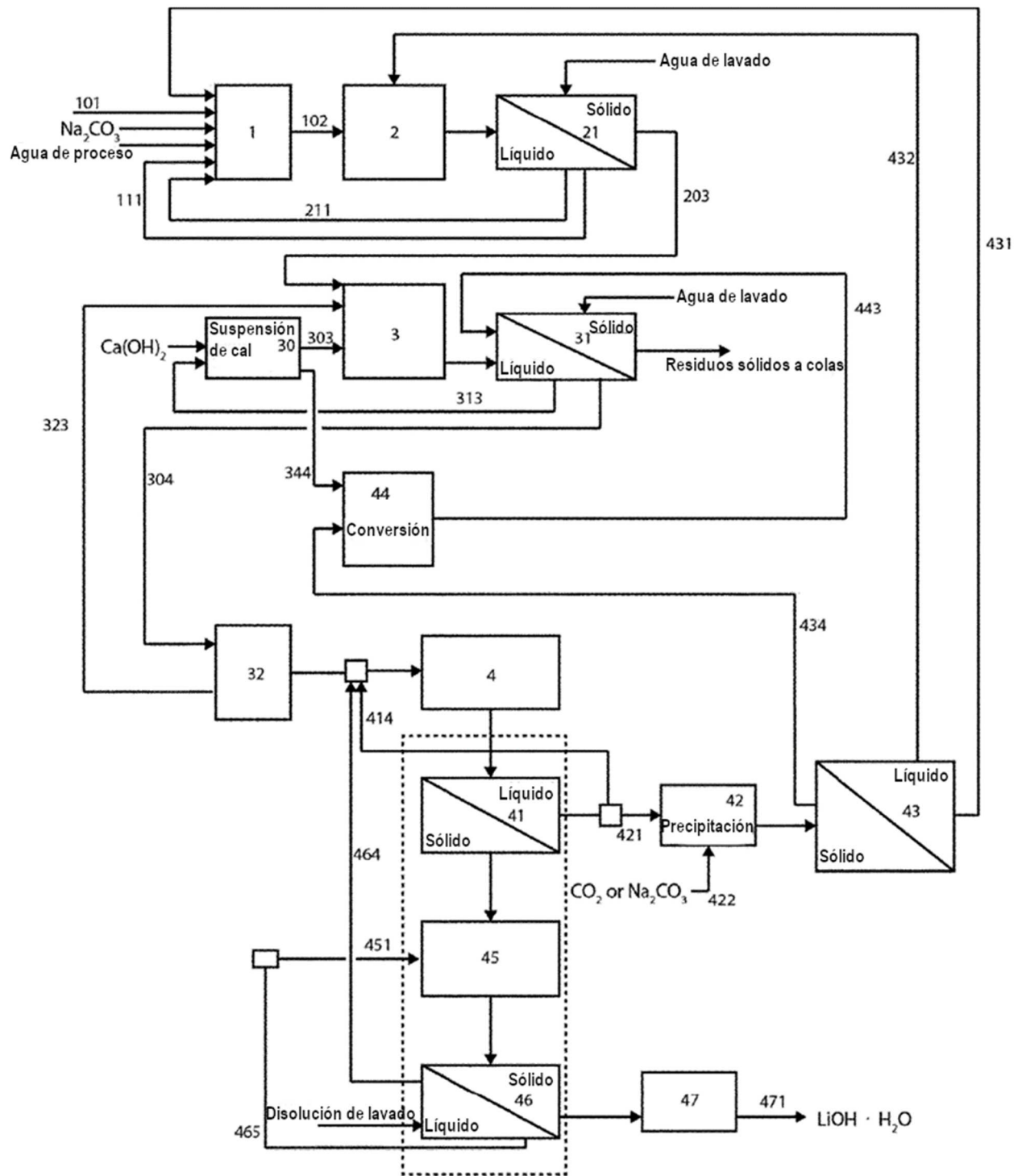


Fig. 4

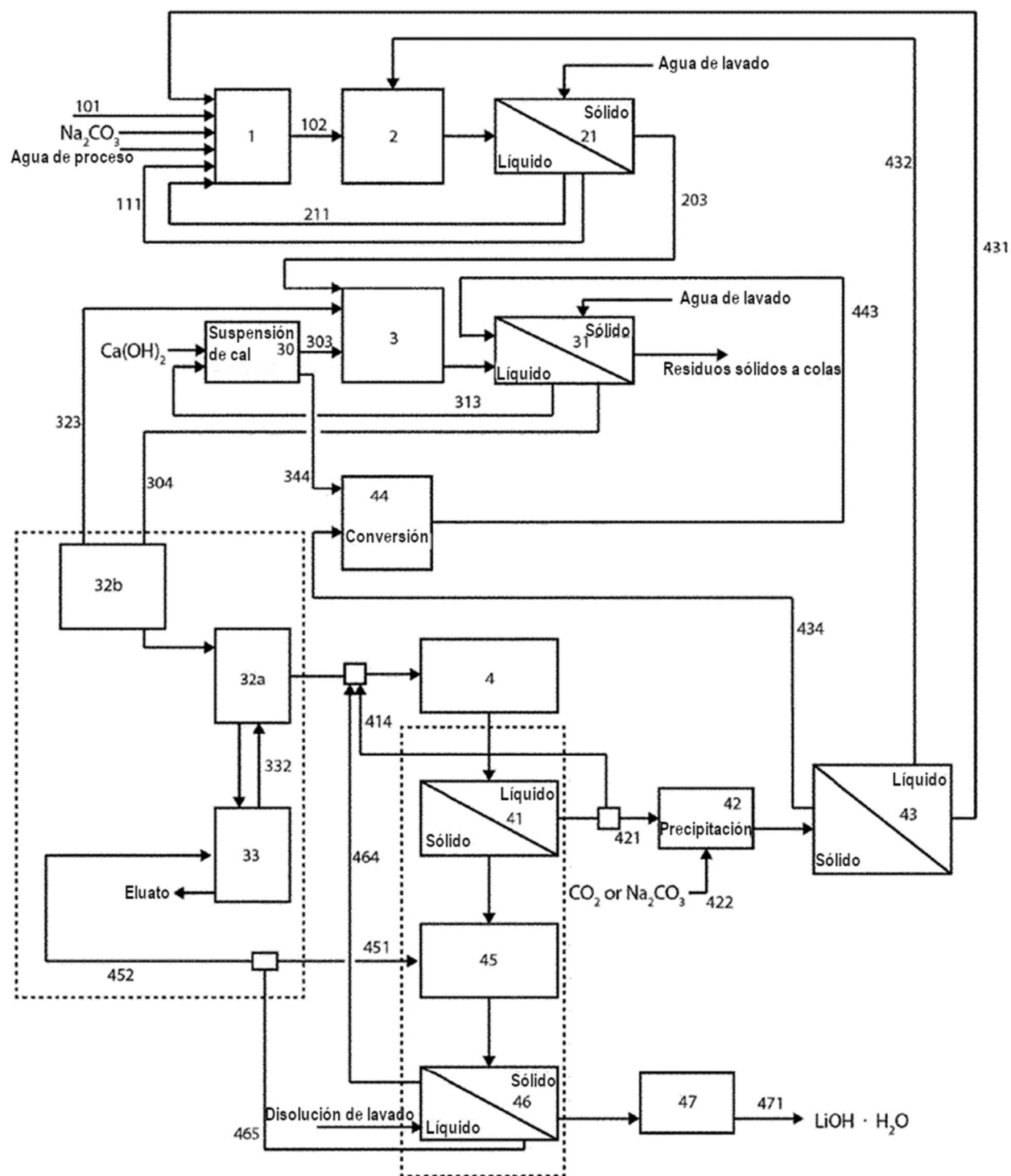


Fig. 5