

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 012**

51 Int. Cl.:

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2017 PCT/AU2017/050808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18023159**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2017 E 17836093 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.09.2021 EP 3494240**

54 Título: **Procedimiento de digestión cáustica**

30 Prioridad:

02.08.2016 AU 2016903041

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

15.03.2022

73 Titular/es:

**LITHIUM AUSTRALIA NL (100.0%)
Level 1 677 Murray Street
West Perth, Western Australia 6005, AU**

72 Inventor/es:

CATOVIC, ENEJ

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 900 012 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de digestión cáustica

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un procedimiento de digestión cáustica, para la recuperación de valores de litio de materiales que portan litio. En particular, la presente divulgación se refiere a un procedimiento de digestión cáustica para la recuperación de carbonato de litio y/o hidróxido de litio de silicatos que portan litio.

10

Antecedente

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

15 En las primeras, el litio es concentrado como sales solubles mediante la evaporación solar. El litio producido de salmueras es generalmente de baja calidad y, mientras la entrada de capital para la producción de salmuera es elevada, los costes operacionales son bajos.

20 En el caso de depósitos de roca dura, se usan técnicas convencionales de minería y beneficio para producir concentrado de espodumena de alta calidad. Es posible obtener sustancias químicas de litio de calidad técnica para baterías (99.5 %) o de alta pureza (>99.9 %) de carbonato de litio, a partir de diferentes procedimientos de tostadura con ácido y tostadura con cal.

25 El procedimiento de tostadura con ácido involucra en primer lugar la decrepitación (a 1070-1090 °C) para convertir α -espodumena a la estructura β más reactiva, seguida por sulfuración usando ácido sulfúrico a 250 °C y lixiviación con agua del producto calcinado a 90 °C, para extraer litio hacia la solución. El procedimiento de tostadura con cal, por otro lado, descansa en la tostadura de espodumena y cal a 1030-1040 °C antes de la lixiviación con agua del clínker producido, para recuperar litio. Se han propuesto también otras rutas usadas para extraer litio de espodumena, a través de lixiviación a presión con carbonato de sodio o tostadura con cloración.

30

Todos estos procedimientos involucran un paso de tostadura con consumo significativo de reactivo, antes de la lixiviación. El elevado coste de energía asociado con tostadura de concentrados de baja calidad de litio, ha probado ser no económico.

35 Por ello existe una necesidad por procedimientos alternativos o mejorados para recuperar litio de materiales de silicatos.

40 El documento US 2006/171869 A1 se refiere a un procedimiento para la extracción de litio de un mineral que porta litio, que comprende: reacción de un mineral que porta litio con el material básico de suficiente fortaleza para disolver el mineral, para fabricar una mezcla de producto que contiene litio; y recuperación del litio de la mezcla de producto.

45 Debe entenderse que si en esta memoria se relaciona cualquier publicación de la técnica previa, tal referencia no constituye una admisión de que la publicación forma parte del conocimiento general común en la técnica, en Australia o cualquier otro país.

50

Resumen

La presente divulgación suministra un procedimiento para la extracción de valores de litio de un silicato de litio, en particular de silicatos que portan litio, tales como espodumena y lepidolita. La presente divulgación también suministra un procedimiento para la recuperación de valores de litio, carbonato de litio y/o hidróxido de litio de un silicato de litio.

De acuerdo con un primer aspecto de la divulgación, se suministra un procedimiento para la extracción de valores de litio de un silicato de litio, que comprende los pasos de:

55 a) calentamiento de una mezcla del silicato de litio y una solución concentrada de hidróxido de sodio con una concentración en un intervalo de 40-80 % en peso hasta 350 °C;
 b) dilución de la mezcla calentada del paso a) a fuerza cáustica de 5-20 % p/p; y
 c) remoción de aluminatos y silicatos de la mezcla diluida calentada del paso a)
 b) para producir una solución gestante de litio.

60

En una realización alternativa, el calentamiento de dicha mezcla comprende el horneado de dicha mezcla a una temperatura en un intervalo de 250 °C a 350 °C a presión atmosférica.

65 En una realización alternativa, el calentamiento de dicha mezcla comprende el calentamiento en un intervalo de 200 °C a 300 °C en un autoclave.

La mezcla calentada del paso a) es diluida a una fuerza cáustica de 5-20 % p/p.

En una realización, el retiro de aluminatos y silicatos de la mezcla calentada diluida del paso c) comprende la adición de cal a la mezcla calentada diluida, en una cantidad suficiente para producir sólidos de aluminato de calcio y silicato de calcio, y separación de allí de dichos sólidos.

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, se suministra un procedimiento para la recuperación de valores de litio de un silicato de litio, que comprende los pasos de:

- a) extracción de los valores de litio de un silicato de litio, para producir una solución gestante de litio de acuerdo con los pasos definidos en el primer aspecto de la divulgación;
- b) evaporación de la solución gestante de litio para incrementar una concentración de litio de la misma; y,
- c) recuperación de carbonato de litio y/o hidróxido de litio de la solución gestante de litio evaporada.

En una realización, la recuperación de carbonato de litio comprende el contacto de la solución gestante de litio evaporada con dióxido de carbono, para producir sólidos de carbonato de litio y una solución vacía de litio.

En una realización alternativa, la recuperación de hidróxido de litio comprende la disminución de la temperatura de la solución gestante de litio evaporada, para producir sólidos de hidróxido de litio y una solución vacía de litio. La solución vacía de litio puede ser tratada adicionalmente con dióxido de carbono, para recuperar de allí carbonato de litio.

Dichos sólidos pueden ser separados de la solución vacía de litio. En una realización, la solución vacía de litio puede ser reciclada mezclándola con la mezcla de silicato de litio y cáustico en el paso a). De la solución vacía de litio pueden producirse otros subproductos, tales como hidróxido de potasio, antes de reciclar dicha solución al paso a)

En una realización, la evaporación de la solución gestante de litio incrementa la concentración de litio de la misma a 8-10 g/l.

Breve descripción de los dibujos

A pesar de cualesquiera otras formas que pueden caer dentro del alcance del procedimiento como se describe en el Resumen, ahora se describirán realizaciones específicas, a modo de ejemplo solamente, haciendo referencia a las figuras acompañantes en las cuales:

La Figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento, que representa un proceso para la recuperación de carbonato de litio a partir de silicatos de litio.

Descripción de las realizaciones

La presente invención es descrita en las siguientes diferentes realizaciones no limitantes, que se refieren a un proceso para la recuperación de valores de litio, en particular carbonato de litio o hidróxido de litio, a partir de silicatos de litio.

Términos generales

A través de esta memoria, a menos que se declare específicamente de otro modo o el contexto lo requiera de otro modo, se tomará referencia a un paso individual, composición de material, grupo de pasos o grupo de composiciones de material, para abarcar uno y una pluralidad (es decir, uno o más) de aquellos pasos, composiciones de material, grupos de pasos o grupos de composiciones de material. Así, como se usa en esta memoria, las formas singulares "un", "uno/a" y "el/la" incluyen aspectos plurales a menos que el contexto lo dicte claramente de otro modo. Por ejemplo, la referencia a "un" incluye un individual así como dos o más; la referencia a "uno/a" incluye un individual así como dos o más; la referencia a "el/la" incluye un individual así como dos o más, y así sucesivamente.

Cada ejemplo de la presente divulgación descrito en esta memoria debe ser aplicado *mutatis mutandis* a todos y cada uno de los ejemplos, a menos que se declare específicamente en otro sentido. La presente divulgación no está limitada en alcance por los ejemplos específicos descritos en esta memoria, de los que se pretende tengan el propósito de servir de ejemplo únicamente. Los productos, composiciones y procedimientos funcionalmente equivalentes están claramente dentro del alcance de la divulgación, como se describe en esta memoria.

Debe entenderse que el término "y/o", por ejemplo, "X y/o Y" significará "X y Y" o "X o Y" y deberá ser tomado para suministrar soporte explícito de ambos significados o de cualquier significado.

A través de esta memoria, se entenderá que la palabra "comprender", o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", implica la inclusión de un elemento, entero o paso, o grupo de elementos, enteros o pasos declarados, pero no la exclusión de cualquier otro elemento, entero o paso, o grupo de elementos, enteros o pasos.

Se entenderá claramente que, aunque en esta memoria se hace referencia a varias publicaciones de la técnica previa, esta referencia no constituye una admisión de que cualquiera de estos documentos forma parte del conocimiento común general en la técnica, en Australia o en cualquier otro país.

5 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en esta memoria tienen el mismo significado al entendido comúnmente por alguien de destreza ordinaria en la técnica a la cual pertenece esta invención. Aunque en la práctica o prueba de la presente invención pueden usarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en esta memoria, abajo se describen procedimientos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente invención, incluyendo definiciones, controlará. Adicionalmente, los materiales, procedimientos y ejemplos son solamente ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

Términos específicos

15 Como es usado en esta memoria, el término "material que porta litio" se refiere a cualquier sustancia que contiene litio. El término puede ser usado predominantemente para hacer referencia a minerales que ocurren de modo natural que contienen valores de litio incluyendo, pero sin limitarse a, silicatos, fluorofosfatos, borosilicatos, silicatos de aluminio, fosfatos tales como ambligonita, micas que contienen litio, y arcillas que contienen litio.

20 Aquellos expertos en la técnica notarán que el material que porta litio puede comprender uno o más minerales de litio que ocurren de modo natural, porque frecuentemente ellos ocurren juntos, por ejemplo en cuerpos de pegmatita. Varios metales, tales como Mn, Rb y Cs, y otros minerales tales como cuarzo, albita, feldespato, topacio y berilio pueden estar asociados también con estos minerales de litio. De acuerdo con ello, el término "material que porta litio" abarca menas y concentrados de alta calidad, así como menas, concentrados de calidad media a baja, y mezclas de los mismos.

25 Como se usa en esta memoria, el término "silicato que porta litio" se refiere a un concentrado, mena, o cola derivados de uno o más minerales de silicato que contienen valores de litio. Los ejemplos de silicatos que portan litio incluyen, pero no están limitados a, jadarita, espodumena y otros piroxenos, trilitionita, petalita y otros silicatos que portan litio del grupo de minerales de nefelina, holmquistita y otros silicatos que portan litio del grupo de minerales del anfíbol, lepidolita, zinwaldita, elbaita y otras turmalinas, cloritas, esmectitas, micas que contienen litio, y arcillas que contienen litio.

30 Una referencia a "g/kg" o "kg/t" a través de esta memoria se refiere a la masa de una sustancia por kilogramo o por tonelada, respectivamente, del material que porta litio.

35 Procedimiento para la extracción de valores de litio

El procedimiento para la extracción de valores de litio de materiales que portan litio, como se describe en esta memoria, es un procedimiento para la extracción de valores de litio a partir de silicatos de litio. La extracción de litio lograda mediante el procedimiento puede ser > 85 %, > 90 %, > 95 %, o incluso > 98 %.

45 Antes de ser sometido a los procedimientos descritos en esta memoria, el silicato de litio puede ser triturado y molido a $P_{100} < 160 \mu\text{m}$. En ciertas realizaciones, el silicato de litio puede tener un tamaño de partícula con P_{80} en un intervalo de 20-160 μm , 40-100 μm , o en el intervalo de 40-50 μm . El silicato de litio puede ser triturado y molido hasta el tamaño deseado de partícula, mediante métodos convencionales bien conocidos en la técnica, en un proceso de molienda en seco o un proceso de molienda en húmedo.

El procedimiento para la extracción de valores de litio desde un silicato de litio comprende los pasos de:

- 50 a) calentamiento de una mezcla del silicato de litio y una solución concentrada de hidróxido de sodio con una concentración en un intervalo de 40-80 % en peso, hasta 350 °C;
- b) dilución de la mezcla calentada del paso a) hasta una fuerza cáustica de 5-20 % p/p; y
- c) remoción de aluminatos y silicatos desde la mezcla calentada diluida del paso b) para producir una solución gestante de litio.

55 En una realización preferida, la solución concentrada de hidróxido de sodio (NaOH) tiene una concentración en un intervalo de 40-60 % en peso o 40-50 % en peso.

La mezcla resultante puede ser agitada o agitada mecánicamente durante el paso de calentamiento.

60 La mezcla puede ser calentada por un período de tiempo suficiente para lograr un nivel particular de extracción de valores de litio. El tiempo requerido para la extracción depende de la mineralogía y tamaño de partícula del silicato de litio, la concentración de la solución de hidróxido de sodio, la densidad de sólidos de la mezcla, y las condiciones de temperatura.

65

Aquellos expertos en la técnica notarán que, con las otras cosas iguales, cuanto más alta sea la temperatura, menor será el tiempo de reacción para lograr el nivel deseado de extracción.

En general, la mezcla puede ser calentada por un período de 1 h a 6 h, en particular 1 h a 2 h.

El procedimiento puede ser llevado a cabo en modo de lote o en modo continuo. La escogencia particular de operación dependerá de un tiempo de residencia necesario para extraer la cantidad deseada de valores de litio.

En diferentes realizaciones, el silicato de litio puede ser mezclado con la solución concentrada de hidróxido de sodio con una concentración en un intervalo de 40-80 % en peso, para producir una mezcla que contiene un contenido de sólidos en un intervalo de 10-50 % en peso, preferiblemente de 10-25 % en peso o de 40-50 % en peso.

Las mezclas que tienen un contenido de sólidos en el extremo inferior del intervalo (10-25 % en peso) pueden soportar "digestión cáustica" en un autoclave, mientras las mezclas que tienen un contenido de sólidos en el extremo superior del intervalo (40-50 % en peso) pueden soportar un "horneo cáustico" a presión atmosférica.

En algunas realizaciones, la mezcla que tiene un contenido de sólidos de 10-40 % en peso puede ser calentada en un autoclave a una temperatura en un intervalo de 200 °C a 300 °C por un periodo de 1 a 6 horas. Por ejemplo, aproximadamente 99 % de la extracción de litio podría ser lograda mediante calentamiento de la mezcla en un autoclave a 240 °C durante 2-4 h con por lo menos 2800 kg/t de cáustico.

Alternativamente, en otras realizaciones la mezcla que tiene un contenido de sólidos de 40-50 % en peso puede ser horneada a una temperatura en un intervalo de 250 °C a 350 °C a presión atmosférica por un periodo de 1 a 6 horas. En esta realización particular, la extracción de > 90 % de litio desde silicatos de litio tales como espodumena y lepidolita ($P_{90} \sim 45 \mu\text{m}$) puede ser lograda después de 1-2 h a 300 °C usando un exceso de cáustico de entre 2600 kg/t a 4800 kg/t.

La mezcla calentada resultante es luego diluida a 5- 20 % p/p respecto a la concentración de solución cáustica.

La pasta líquida resultante puede después soportar una técnica de separación convencional, para separar sólidos de líquidos. Las técnicas convencionales de separación adecuadas incluyen, pero no están limitadas a, filtración, separación por gravedad, centrifugación y demás. Aquellos expertos en la técnica notarán que los aditivos tales como agentes clarificantes y/o espesantes pueden ser mezclados dentro de la pasta líquida resultante, antes de la separación de los sólidos de los líquidos, para facilitar la separación eficiente de ellos.

Una persona experta en el campo notará que una o más impurezas pueden estar codisueeltas con litio en el líquido separado. Como se usa en esta memoria, el término "impurezas" se refiere a un valor de metal, diferente a litio, contenido en el material que porta litio, que es capaz de disolverse bajo las mismas condiciones de proceso. Los ejemplos de valores típicos de metal, diferentes a litio incluyen, pero no están limitados, K, Na, Cs, Rb, Si, Al y Fe.

Los aluminatos y silicatos solubles presentes en el líquido separado son luego retirados de allí mediante tratamiento con un exceso de cal del líquido separado, para precipitar de la solución aluminatos de calcio, silicatos de calcio y aluminosilicatos de calcio y producir una solución gestante de litio. Los precipitados son retirados mediante una técnica convencional de separación, como se describió anteriormente.

Proceso para la recuperación de valores de litio desde materiales que portan litio

Después de la extracción de los valores de litio desde el silicato de litio como se describió en los párrafos precedentes, los valores de litio pueden ser recuperados a continuación desde la solución que porta litio, como carbonato de litio o hidróxido de litio.

Adicionalmente a la remoción de aluminatos de calcio, silicatos de calcio y aluminosilicatos de calcio, en algunas realizaciones la solución gestante de litio puede ser pasada a través de una resina de intercambio iónico, para retirar de ella el calcio soluble.

La solución gestante de litio es luego sometida a evaporación para incrementar una concentración de litio de la misma. La concentración de litio puede ser incrementada de 1.5-2 g/l a 8-10 g/l o más. La evaporación de la solución gestante de litio puede ser ejecutada mediante ebullición de la solución gestante de litio, o mediante paso de la solución gestante de litio a través de un evaporador que opera a presión reducida.

El carbonato de litio puede ser recuperado desde la solución gestante de litio que tiene incremento en la concentración de litio, mediante contacto de dicha solución gestante de litio con dióxido de carbono, para producir sólidos de carbonato de litio y una solución vacía de litio. En algunas realizaciones, a dicha solución gestante de litio se le hace burbujear dióxido de carbono a una rata estable de aproximadamente 0.8 l/min. La temperatura de dicha solución gestante de litio puede estar en el intervalo de 90 °C -100 °C.

Los sólidos resultantes de carbonato de litio pueden ser separados de la solución vacía de litio resultante, mediante técnicas convencionales de separación descritas en los párrafos precedentes.

5 En una realización alternativa, el hidróxido de litio puede ser recuperado de la solución gestante de litio que presenta incremento en la concentración de litio, disminuyendo la temperatura de dicha solución gestante de litio para producir sólidos de hidróxido de litio y una solución vacía de litio. Típicamente, dicha solución gestante de litio puede ser enfriada a aproximadamente 10 °C para favorecer la precipitación de sólidos de hidróxido de litio. La solución vacía de litio puede ser tratada adicionalmente con dióxido de carbono, como se describió anteriormente, para recuperar de ella carbonato de litio.

10 Alternativamente, la solución vacía de litio puede ser reciclada mediante mezcla con la solución cáustica y material que porta litio.

15 Se notará que los sólidos de carbonato de litio pueden ser vendidos como tales o pueden ser refinados adicionalmente para producir un carbonato de litio o hidróxido de litio de pureza más alta.

20 En las reivindicaciones que siguen y en la descripción precedente de la invención, excepto cuando el contexto lo requiera de otro modo debido a lenguaje expreso o implicación necesaria, la palabra "comprender" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende" es usada en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de los rasgos declarados, pero no para excluir la presencia o adición de rasgos adicionales en diferentes realizaciones de la invención.

25 Las personas expertas en la técnica notarán que pueden hacerse numerosas variaciones y/o modificaciones a las realizaciones descritas anteriormente, sin apartarse del alcance general amplio de la presente invención. Por ello, las realizaciones presentes deben ser consideradas en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas.

Ejemplos

30 La invención es ilustrada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos con referencia a la figura. Los ejemplos son suministrados solamente para propósitos ilustrativos. No se pretende que de alguna manera limiten el alcance o contenido de la invención.

Ejemplo 1a. Digestión cáustica - Lepidolita

35 Se mezclaron (20) cuatro muestras (CL-1, CL-2, CL-3 y CL-4) de lepidolita (P_{80} 157 μm) con una solución de hidróxido de sodio de diferentes concentraciones, para suministrar una mezcla que tenía un contenido de sólidos de 10 % en peso.

40 Las muestras CL-1 y CL-2 fueron calentadas (30) a 148-154 °C durante 6 horas a presión atmosférica en reactores convencionales con deflector, y las muestras CL-3 y CL-4 fueron calentadas a 220 °C y 240 °C, respectivamente, durante 4 horas en un autoclave a presión de vapor ("digestión cáustica"). En la Tabla 1 se suministran las condiciones de operación de las pruebas de digestión cáustica, junto con los resultados de extracción de metal resultante.

45 La digestión cáustica atmosférica de las muestras CL-1 y CL-2 mostró extracción de hasta 50 % de Li.

50 Respecto a las muestras CL-3 y CL-4, que soportaron digestión cáustica bajo condiciones de autoclave, se logró elevada extracción de litio (99 %) en CL-4, junto con todos los otros metales alcalinos tales como K, Rb y Cs. El perfil de concentración para Li a través de la prueba para CL-3 mostró que durante las etapas iniciales, la concentración de Li alcanzó 2200 mg/l, sin embargo la concentración de Li en solución disminuyó y progresivamente a 1400 mg/l, junto con una disminución en las concentraciones de Al y Si. Esto sugiere que el Li fue precipitado nuevamente con un cilicio en esta prueba.

Ejemplo 1b. Digestión cáustica – Espodumena

55 Se examinó la extracción de Li de espodumena mediante digestión cáustica bajo condiciones de autoclave de presión (presión de vapor únicamente) y temperatura elevadas con un tiempo de residencia de 4 h, bajo condiciones similares a las emprendidas para lepidolita.

60 La extracción de Li de espodumena con P_{80} 76 μm fue de 77 % la cual fue significativamente mayor que para espodumena con P_{80} 100 μm (40-57 %).

Ejemplo 2. Horneo cáustico

65 Se examinó la extracción de Li de mena de lepidolita (P_{80} 157 μm) en dos (2) pruebas de intento CB-1 y CB-2 usando un exceso de cáustico abajo y por encima del punto de fusión del cáustico (p.f. ~ 330 °C). En la Tabla 2 se presenta un resumen de los resultados de estas dos pruebas.

Se observó que la extracción de Li incrementaba con un aumento en la temperatura de horneado durante 1 h, de 68 % a 250 °C a 86 % a 350 °C. Las condiciones más agresivas, donde el cáustico funde y ocurre una fusión “típica”, incrementaron la extracción total de los elementos mayores.

5 Las mezclas calentadas resultantes fueron después diluidas (40) a 20 % en peso respecto a la fuerza cáustica, con subsiguiente separación de sólidos y líquidos.

10 Ejemplo 3. Remoción de impurezas

Pueden retirarse el aluminio y Si solubilizados durante la digestión cáustica (u horneado cáustico), mediante la adición de cal (“encalado”) para precipitar aluminato de calcio y silicato de calcio. Se realizó una serie de pruebas de ensayo de retiro de Al y Si, usando licores de las pruebas digestión atmosférica CL-1 (digestión atmosférica). En la Tabla 3 se presenta un resumen de las pruebas realizadas y los resultados.

15 Se añadió (50) un exceso de cal que variaba desde aproximadamente 30 g/l de alimentación a 150 g/l de alimentación, al líquido separado para retirar Al y Si como precipitados de aluminato de calcio y silicato de calcio. Aproximadamente 50 % de las impurezas de Al y Si fueron retiradas como sólidos separados, dejando una solución gestante de litio.

20 La concentración de litio de la solución gestante de litio aumentó a 8-10 g/l por evaporación (60).

Ejemplo 4. Precipitación de carbonato de litio

25 El carbonato de litio fue precipitado (70) desde la solución gestante de litio evaporada a 90 °C a 100 °C, mediante la introducción de una corriente estable de dióxido de carbono a la misma, a una rata de aproximadamente 0.8 l/min. El dióxido de carbono introducido fue casi completamente absorbido por la solución gestante de litio (que es altamente cáustica) de modo que casi no se observó burbujeo.

30 Aproximadamente 70 % del litio fue precipitado como carbonato de litio bajo estas condiciones (véase Tabla 4). La concentración final de litio en la solución gestante de litio depende de la fuerza cáustica. Esto demuestra la importancia de la operación a la concentración más alta de litio en la alimentación, para la precipitación de carbonato de litio.

35 La pureza del carbonato de litio producido fue de 98 % siendo las impurezas mayores KOH, NaOH y Si (presumiblemente como silicato). El carbonato de litio puede ser usado como una alimentación para un paso adicional de refinación para producir carbonato de litio de alta pureza, o en un proceso de conversión de hidróxido de litio.

El licor vacío es reciclado (80) de vuelta al autoclave, con objeto de minimizar las pérdidas de litio.

40 Resumen del trabajo de prueba de ensayo de digestión cáustica – Lepidolita

Tabla 1

Prueba		CL-1	CL-2	CL-3	CL-4						
Tipo		Atmosférica									
P ₈₀ M/C		157									
Temperatura		148-154 °C									
Tiempo de residencia		6	6	220	240						
Sólidos iniciales		10	10	4	4						
NaOH inicial		60	50	60	10						
Adición de NaOH (kg/t)		5400	4482	5396	40						
Consumo estequ. de NaOH (kg/t)		900									
Consumo* de NaOH (kg/t)		388	264	638	641						
Dilución cáustica (l/kg)		5.0	5.8	-	-						
Pérdida de masa		30	30	65	63						
Elemento	Alimentación (% en peso)	Residuo	Extracción	Residuo	Extracción	Residuo	Extracción	Residuo	Extracción		
		(% en peso)	(%)	(% en peso)	(%)	(% en peso)	(%)	(% en peso)	(%)		
Al	14.9	16.15	16	15.53	22	11.90	22	16.52	34	2355	15
Ca	0.001	0.001	0	0.001	0	0.001	0	0.001	0	10	0
Cs	0.281	0.138	64	0.240	36	0.002	64	0.003	98	0	99
Fe	0.031	0.182	0	0.032	23	0.036	0	0.021	0	13	-16
K	7.22	3.649	63	6.569	32	0.043	63	0.043	100	12695	100
Li	1.790	0.899	63	0.635	74	0.888	63	0.020	63	2552	99
Mg	0.010	0.010	0	0.005	0	0.010	0	0.010	0	10	63
Mn	0.403	0.239	0	0.373	0	0.393	0	0.170	0	336	75
Na	0.400	9.809	0	2.419	0	22.59	0	20.79	0	297700	0
Rb	1.74	1.281	46	1.758	25	0.016	46	0.009	100	0	100
S	0.001	0.006	0	0.004	0	0.001	0	0.001	0	100	0
Si	23.6	19.73	38	22.36	29	17.89	38	17.08	45	16874	45
F	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	1520	-

ES 2 900 012 T3

Resumen de trabajo de prueba de ensayo de horneado cáustico - Lepidolita

Tabla 2

# de prueba	LA-CB01				LA-CB02		
Horneo cáustico							
Tiempo de horneado (h)	1				1		
Temperatura de horneado (°C)	250				350		
Adición de NaOH (kg/t de mena)	2611				2597		
Consumo de NaOH (kg/t de mena)	324				890		
Ganancia de masa en el horneado (%)	263				240		
Lixiviación con agua							
Tiempo de lixiviación (min./lavado)	20				20		
Temperatura (°C)	60				60		
Tipo de lavado	Repulpeo						
Número de lavados	4						
Relación de lavado (~ l/kg/lavado)	6						
Relación total de lavado (l/kg)	24				24		
Pérdida de masa por lixiviación (%)	77				75		
Pérdida de masa total (%)	15				16		
Elemento	Alimentación	Residuo de lixiviación	PF	Extracción	Residuo de lixiviación	PF	Extracción
	(% en peso)	(% en peso)	(mg/l)	(%)	(% en peso)	(mg/l)	(%)
Al	14.9	15.59	1849	12	15.82	983	11
Cs	0.281	0.18	271	45	0.194	nd	42
K	7.22	2.30	11150	73	0.99	13460	88
Li	1.790	0.68	2180	68	0.292	2560	86
Mn	0.403	0.30	186	38	0.438	10	9
Rb	1.74	0.86	4133	58	0.384	nd	81
Si	23.6	20.09	10880	28	17.98	14420	36

Resumen de trabajo de prueba de ensayo de remoción cáustica de impurezas

Tabla 3

Prueba		CR-1				CR-2				
Licor de alimentación		CL1 PF								
Temperatura (°C)		85		90		90		130		
Tiempo acumulado de residencia (h)		3		2		2		3		
Adición de cal (g/l de alimentación)		80		33		58		141		
Adición de cal (kg/kg LC de alimentación)		15		6.2		11		26		
Dilución (~ %)		-		100		100		100		
[Na] (g/l de alimentación)		271		125		129		130		
Elemento	Alimentación (mg/l)	Residuo (% en peso)	PF (mg/l)	Precip. (%)	PF (mg/l)	Precip. (%)	PF (mg/l)	Precip. (%)	PF (mg/l)	Precip. (%)
Al	2311	0.128	2378	4	788	29	633	43	565	42
Ca	15	51.12	10	0.2	12	-	14	-	20	-
Cs	-	0.001	-	-	-	83	-	88	-	91
Fe	315	0.142	53	-	26	-	18	-	10	-
K	5395	0.016	5490	-	2385	7	2440	6	2392	2
Li	998	0.020	999	2	476	0	478	0	472	2
Mg	7	0.268	10	-	10	-	10	-	10	-
Mn	241	0.019	107	6	26	78	31	74	10	36
Na	270700	0.480	267000	0.1	125500	3	128700	1	129800	2
Rb	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
S	100	0.001	100	7	100	40	100	69	100	72
Si	8879	0.801	9076	-	2523	-	1334	-	847	-
F	36	0.000	29	-	-	-	-	-	-	-

Resumen de precipitación de LC

Tabla 4

Prueba		P-1		
Licor de alimentación		CR-3		
Temperatura (°C)		100-90		
Tiempo acumulado de residencia (h)		2		
Fuente de carbonato		CO2		
Adición de CO ₂ (g) (kg/kg LC)		2.6		
Adición estequ. (n-veces)		3.3		
Elemento	Alimentación	Residuo	PF	Precip.
	(mg/l)	(% en peso)	(mg/l)	(%)
Al	328	0.009	330	0.9
Ca	16	0.025	11	31
Cs	-	0.001	-	-
Fe	10	0.001	10	0.3
K	45970	0.437	41650	-
Li	9000	18.36	2672	69
Mg	10	0.005	10	-
Mn	10	0.001	10	0.3
Na	110000	0.940	105000	-
Rb	-	0.006	-	-
S	100	0.010	100	-
Si	2284	0.300	2150	1.3
F	-	0.058	-	-

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la extracción de valores de litio de un silicato de litio, que comprende los pasos de:
 - 5 a) calentamiento de una mezcla de silicato de litio y una solución concentrada de hidróxido de sodio con una concentración en un intervalo de 40-80 % en peso, hasta 350 °C;
 - b) dilución de la mezcla calentada del paso a) hasta una fuerza cáustica de 5-20 % p/p; y
 - c) remoción de los aluminatos y silicatos de la mezcla calentada diluida del paso
- 10 b) para producir una solución gestante de litio.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el calentamiento de dicha mezcla comprende el horneado de dicha mezcla a una temperatura en un intervalo de temperatura de 250 °C a 350 °C a presión atmosférica.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la mezcla tiene un contenido de sólidos de 40-50 %
15 en peso y es horneada a una temperatura en un intervalo de 250 °C a 350 °C a presión atmosférica, por un periodo de 1 a 6 horas.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el calentamiento de dicha mezcla comprende el calentamiento de dicha mezcla en un intervalo de temperatura de 200 °C a 300 °C en un autoclave.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la mezcla tiene un contenido de sólidos de 10-40 % en peso y es calentada en un autoclave a una temperatura en un intervalo de 200 °C a 300 °C por un periodo de 1 a 6 horas.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el silicato es mezclado con la solución cáustica para producir una mezcla que tiene un contenido de sólidos en un intervalo de 10-50 % en peso.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la remoción de los aluminatos y silicatos de la mezcla calentada diluida del paso c) comprende la adición de cal a la mezcla calentada diluida, en una cantidad suficiente para producir sólidos de aluminato de calcio y de silicato de calcio, y separación de dichos sólidos de la misma.
- 30 8. Un procedimiento para la recuperación de valores de litio de un silicato de litio, que comprende los pasos de:
 - 35 a) extracción de valores de litio de un silicato de litio para producir una solución gestante de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
 - b) evaporación de la solución gestante de litio para incrementar una concentración de litio de la misma; y,
 - c) recuperación de carbonato de litio y/o hidróxido de litio de la solución gestante de litio evaporada.
- 40 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la recuperación de carbonato de litio comprende el contacto de la solución gestante de litio evaporada con dióxido de carbono, para producir sólidos de carbonato de litio y una solución vacía de litio.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la recuperación de hidróxido de litio comprende la
45 disminución de la temperatura de la solución gestante de litio evaporada, para producir sólidos de hidróxido de litio y una solución vacía de litio.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde la solución vacía de litio es tratada con dióxido de carbono para recuperar carbonato de litio de la misma.
- 50 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde dichos sólidos son separados de la solución vacía de litio.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde la solución vacía de litio es reciclada mediante mezcla con dicha mezcla de silicato de litio y cáustico.
- 55 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en donde la evaporación de la solución gestante de litio incrementa la concentración de litio de la misma a 8-10 g/l.

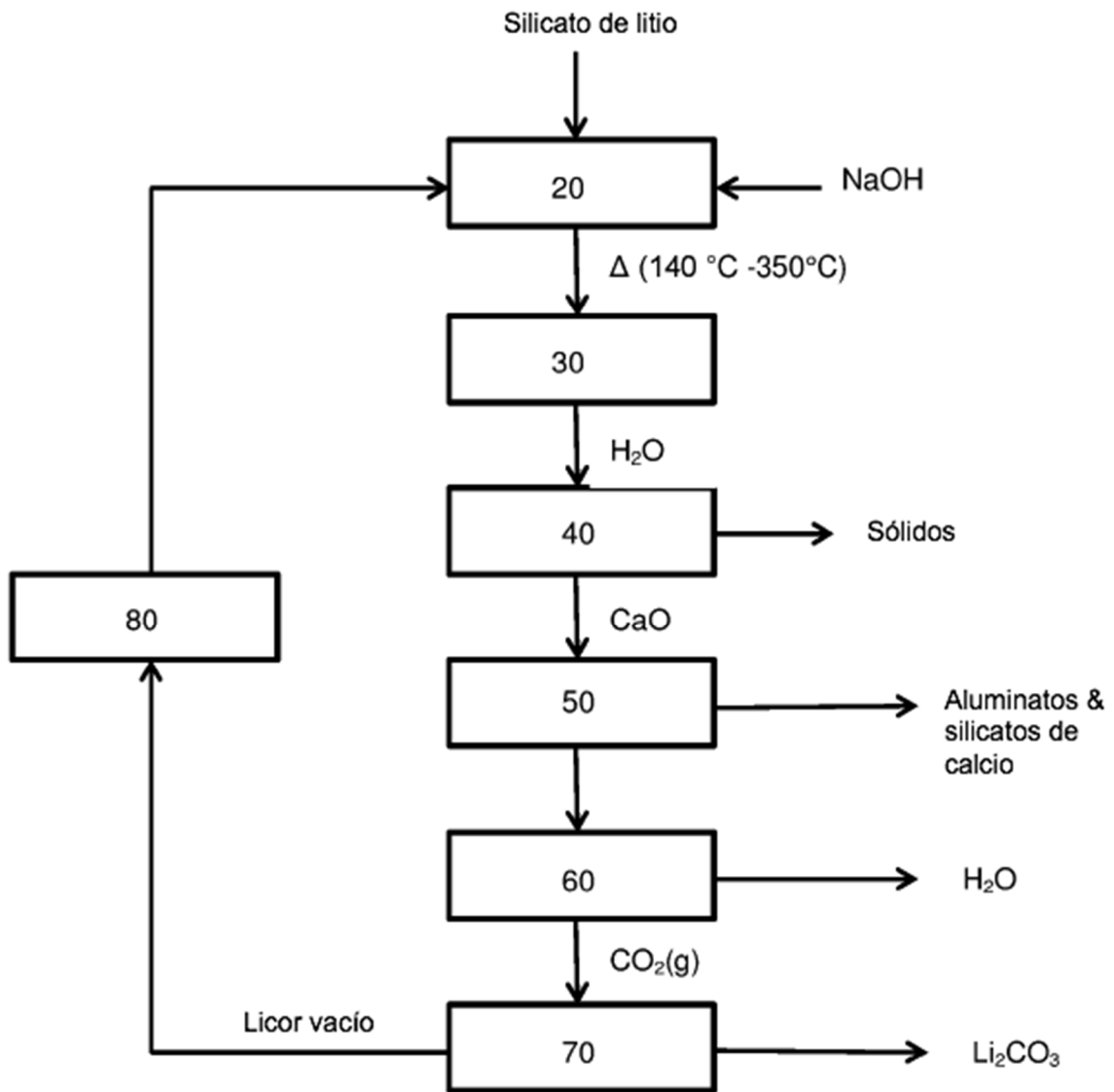


Figura 1