

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 057**

51 Int. Cl.:

**C22B 26/12** (2006.01)

**C01D 15/02** (2006.01)

**C01D 15/08** (2006.01)

**C22B 3/22** (2006.01)

**C22B 3/24** (2006.01)

**C22B 3/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2019 PCT/US2019/030634**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2019 WO19221932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2019 E 19803715 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 3793945**

54 Título: **Proceso y sistema de adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de salmueras naturales y sintéticas**

30 Prioridad:

**15.05.2018 US 201862671489 P**

**15.06.2018 US 201816010286**

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

**10.04.2025**

73 Titular/es:

**ILIAD IP COMPANY, LLC (100.00%)**

**2524 Gateway Road  
Carlsbad CA 92009, US**

72 Inventor/es:

**MARSTON, CHARLES R. y  
GARSKA, MICHAEL J.**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 3 013 057 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso y sistema de adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de salmueras naturales y sintéticas

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere en general a un proceso para la adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de salmueras naturales y sintéticas, y más en particular a un proceso para recuperar litio a partir de una solución de salmuera natural o sintética poniendo en contacto la solución de salmuera con un adsorbente selectivo de litio mediante el uso de un proceso continuo de adsorción y desorción en contracorriente ("CCAD").

**Descripción de la técnica relacionada**

- 10 El agua de mar contiene aproximadamente 0,17 mg/kg, y las salmueras subsuperficiales pueden contener hasta 4.000 mg/kg, más de cuatro órdenes de magnitud más que el agua de mar. Las concentraciones comerciales típicas de litio se sitúan entre 200 y 1.400 mg/kg. En 2015, las salmueras del subsuelo produjeron cerca de la mitad de la producción mundial de litio.

- 15 El Área de Recursos Geotérmicos Conocidos del Mar Salton ("SSKGRA") tiene el mayor potencial de capacidad geotérmica de Estados Unidos. La energía geotérmica, el aprovechamiento del calor que irradia el subsuelo de la Tierra, es un recurso renovable capaz de generar grandes cantidades de energía de forma rentable. Además, el SSKGRA tiene potencial para convertirse en la principal fuente de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición de Norteamérica, tales como litio, potasio, rubidio, hierro, cinc y manganeso.

- 20 Las salmueras del Área de Recursos Geotérmicos Conocidos del Mar Salton son inusualmente calientes (hasta al menos 390°C a 2 km de profundidad), hipersalinas (hasta 26 % en peso) y metalíferas (hierro (Fe), cinc (Zn), plomo (Pb), cobre (Cu)). Las salmueras son principalmente cloruros de sodio (Na), potasio (K) y calcio (Ca) con hasta un 25% de sólidos disueltos totales. Aunque la química y la alta temperatura de las salmueras del Mar Salton han provocado los principales problemas para el desarrollo del SSKGA, el litio y otros elementos de las salmueras suelen mantener un alto valor como materias primas y se utilizan en una serie de aplicaciones industriales y tecnológicas.

- 25 El "triángulo del litio" de Chile, Argentina y Bolivia es de donde procede aproximadamente el 75% del litio del mundo. Chile es actualmente el segundo productor mundial de carbonato e hidróxido de litio, materias primas fundamentales para la fabricación de baterías de iones de litio, sólo por detrás de Australia. El Salar de Atacama es uno de los lugares más calurosos, secos, ventosos e inhóspitos de la Tierra, y las mayores explotaciones se encuentran en la salmuera poco profunda situada bajo el lecho del lago seco del Salar de Atacama, en Chile, que en 2015 produjo alrededor de un tercio del suministro mundial. La región chilena de Atacama es ideal para la extracción de litio porque los estanques de salmuera que contienen litio se evaporan rápidamente y la solución se concentra en productos de litio de alta calidad, tales como carbonato de litio e hidróxido de litio. La extracción de litio en los salares de Chile y Argentina es mucho más rentable que la minería de roca dura, en la que el litio se extrae de yacimientos de pegamita granítica que contienen espodumeno, apatita, lepidolita, turmalina y ambligonita. Se cree que las salmueras poco profundas del Salar de Uyuni, en Bolivia, contienen el mayor yacimiento de litio del mundo, a menudo estimado en la mitad o más de los recursos mundiales; sin embargo, hasta 2015 no se había llevado a cabo ninguna extracción comercial, salvo una planta piloto. La extracción de litio a partir de salmueras en el "triángulo del litio" depende históricamente del fácil acceso a grandes cantidades de agua dulce y de tasas de evaporación muy elevadas. Con la disminución de la disponibilidad de agua dulce y el cambio climático, la ventaja económica de las técnicas de transformación convencionales está desapareciendo.

- Los sistemas de intercambio iónico en contracorriente ("CCIX") de lecho fijo y continuo se han utilizado para recuperar metales, tales como níquel (Ni) y cobalto (Co), de soluciones de lixiviación de minerales. Aunque los sistemas de lecho fijo suelen utilizarse en proyectos de recuperación, se sabe que requieren cantidades relativamente grandes de agua y productos químicos y que su rendimiento suele ser inferior al de los sistemas CCIX.

- 45 La utilización de equipos de tipo CCIX en la adsorción de litio de salmueras con adsorbentes selectivos de litio en un circuito CCAD aportará una mayor eficiencia del proceso frente al procesamiento clásico en lecho fijo. La eficiencia en agua y reactivos de un circuito/proceso CCAD debería ser el sustituto preferente de las balsas de evaporación en las operaciones de extracción de salmuera en los salares del "triángulo del litio", ahorrando millones de acres-pie de agua por pérdida evaporativa.

- 50 Por lo tanto, es deseable proporcionar un proceso mejorado para la adsorción selectiva y la recuperación de litio a partir de salmueras naturales y sintéticas.

- Es deseable además proporcionar un proceso continuo de adsorción y desorción en contracorriente para la recuperación selectiva de litio a partir de salmueras naturales y/o sintéticas, que normalmente se consideran económicamente inviables mediante el uso de membranas convencionales, extracción con disolventes o disposiciones de lecho fijo de tecnologías de adsorbentes selectivos de litio.

Es aún más deseable proporcionar un proceso para recuperar litio de una solución de salmuera natural o sintética tratando la solución de salmuera con un adsorbente selectivo de litio en un sistema de tipo CCIX mediante el uso de un proceso CCAD. El documento US 2013/001168A1 desvela un procedimiento de adsorción/desorción de iones de litio, que emplea un proceso de decantación en contracorriente (CCD) en la adsorción/desorción de iones de litio.

- 5 El documento WO 02/30570 A1 desvela un dispositivo de tratamiento de fluidos, que contiene una serie de recipientes a través de los cuales se conduce el fluido, al menos dos tuberías de alimentación y al menos dos tuberías de descarga y un dispositivo distribuidor para controlar el flujo de fluido desde las tuberías de alimentación a través de los recipientes y hacia las tuberías de descarga.

- 10 Antes de proceder a una descripción detallada de la invención, sin embargo, debe observarse y recordarse que la descripción de la invención que sigue, junto con los dibujos que la acompañan, no debe interpretarse como limitativa de la invención a los ejemplos (o realizaciones) mostrados y descritos. Los expertos en la técnica a la que pertenece la invención podrán idear otras formas de esta invención dentro del ámbito de las reivindicaciones.

### Sumario de la invención

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 15 En general, en un primer aspecto, la invención se refiere a un proceso para la recuperación selectiva de litio a partir de una solución de salmuera de alimentación. El proceso incluye concentrar el litio en la solución de salmuera haciendo fluir cíclica y secuencialmente la solución de salmuera a través de un circuito continuo de adsorción y desorción en contracorriente para formar una corriente de producto de litio mejorada, y recuperar el litio de la corriente de producto de litio mejorada.

- 20 El proceso también puede incluir las etapas de eliminar impurezas de la solución de salmuera para formar una solución de salmuera pulida, y a continuación concentrar el litio en la solución de salmuera pulida haciendo fluir cíclica y secuencialmente la solución de salmuera pulida a través de un circuito continuo de adsorción y desorción en contracorriente para formar una corriente de producto de litio mejorada. A continuación, el litio se recupera del flujo de producto de litio mejorado.

- 25 El proceso también puede incluir la etapa de obtener la solución de salmuera que tiene cloruro de litio. El cloruro de litio en la solución de salmuera puede concentrarse mediante el uso del circuito continuo de adsorción y desorción en contracorriente para formar la corriente de producto de litio mejorado y, a continuación, el cloruro de litio puede convertirse selectivamente en carbonato de litio, hidróxido de litio o ambos.

- 30 El circuito continuo de adsorción-desorción en contracorriente tiene una pluralidad de zonas de proceso, teniendo cada una de las zonas de proceso un lecho o columna de adsorbente que contiene un adsorbente selectivo de litio. El adsorbente selectivo de litio puede ser un intercalado de alúmina de litio preparado a partir de alúmina hidratada, un cloruro de doble hidróxido estratificado de aluminio de litio, una alúmina activada modificada con doble hidróxido estratificado, una resina o copolímero de intercambio iónico imbuido con doble hidróxido estratificado o tamiz molecular o zeolita, mezclas de polímeros de aluminato estratificado, un óxido de manganeso de litio, un óxido de titanio, un éter corona inmovilizado o una combinación de los mismos. Las zonas de proceso pueden incluir una zona de desplazamiento de salmuera situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de una zona de carga de salmuera, que está situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de y en comunicación de fluido con una zona de rechazo de arrastre, que está situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de y en comunicación de fluido con una zona de elución, que está en comunicación de fluido con la zona de desplazamiento de salmuera. La solución de salmuera se hace pasar por la zona de carga durante un tiempo de contacto predeterminado.

- 35 El proceso también puede incluir deshidratar la corriente de producto de litio mejorado mediante el uso de una separación de membrana, tal como ósmosis inversa o nanofiltración, para producir una corriente de producto de litio mejorado de alta concentración de litio y una solución eluyente de reciclado. La corriente de producto de litio mejorado, la corriente de producto de litio mejorado de alta concentración de litio, o ambas, pueden entonces pasarse o suministrarse a un proceso de extracción por disolvente y electroobtención de litio, a un proceso de extracción por disolvente y electrólisis de membrana, o a un proceso de recuperación para la producción de hidróxido de litio de alta pureza y carbonato de litio para la producción de baterías.

- 45 La solución de salmuera puede ser una salmuera natural, una salmuera sintética, o una combinación de las mismas, tal como una salmuera continental, una salmuera geotérmica, una salmuera de yacimiento petrolífero, una salmuera de minería de litio de roca dura, o una combinación de las mismas.

- 50 En general, en un segundo aspecto, la invención se refiere a un circuito continuo de adsorción-desorción en contracorriente configurado para la adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de una solución de salmuera rica en litio. El circuito tiene una pluralidad de zonas de proceso, con cada una de las zonas de proceso que comprenden una pluralidad de camas o columnas adsorbentes que tienen un adsorbente selectivo de litio. Las zonas de proceso incluyen una zona de desplazamiento de salmuera situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de una zona de carga de salmuera, que está situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de y en comunicación fluida con una zona de rechazo de arrastre. La zona de rechazo de arrastre está situada corriente arriba

con respecto al flujo de fluido y en comunicación fluida con una zona de elución, y la zona de elución en comunicación fluida con la zona de desplazamiento de salmuera.

La solución de salmuera rica en litio puede ser una salmuera natural, una salmuera sintética, o una combinación de las mismas, tal como una salmuera continental, una salmuera geotérmica, una salmuera de yacimiento petrolífero, una salmuera de minería de litio de roca dura, o una combinación de las mismas. El adsorbente selectivo de litio puede ser un intercalado de alúmina de litio preparado a partir de alúmina hidratada, un cloruro de doble hidróxido estratificado de aluminio de litio, una alúmina activada modificada con doble hidróxido estratificado, una resina o copolímero de intercambio iónico imbuido con doble hidróxido estratificado o tamiz molecular o zeolita, mezclas de polímeros de aluminato estratificado, un óxido de manganeso de litio, un óxido de titanio, un éter corona inmovilizado o una combinación de los mismos.

El procedimiento puede incluir las etapas de:

- a) desplazar una solución de salmuera de alimentación que contenga litio de un lecho o columna adsorbente recién cargado mediante el uso de un eluido de producto de litio y hacer pasar una solución de licor de desplazamiento a una entrada de alimentación de salmuera de una zona de adsorción de litio;
- b) incorporar la solución de licor de desplazamiento a la solución de salmuera de alimentación para formar una solución combinada de licor y salmuera de alimentación;
- c) hacer pasar la solución combinada de licor/salmuera de alimentación a través de una zona de carga de litio en la que el litio se adsorbe en uno o más lechos o columnas adsorbentes de carga y se forma un raffinato de salmuera empobrecido en litio;
- d) desplazar una solución eluida de los lechos adsorbentes de carga con una porción de la salmuera empobrecida en litio desde la zona de carga de litio hacia una zona de elución;
- e) hacer fluir una solución de eluyente fresco a través de la zona de elución, eliminando una parte del litio adsorbido en los lechos o columnas adsorbentes; y
- f) recoger una porción del eluyente con alta concentración de litio como solución de producto de litio mejorada.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso continuo de adsorción y desorción para la recuperación de litio a partir de una solución de salmuera de alimentación. Una solución eluyente pasa a través de una zona de elución y extrae la mayor parte del litio del adsorbente cargado de litio. Una parte de la solución del producto de litio se captura como concentrado de litio purificado, y una segunda parte se emplea para desplazar la salmuera latente del adsorbente recién cargado. Una parte de la solución de producto de litio junto con la salmuera desplazada se dirige a la entrada de alimentación de salmuera y esta recirculación de litio a través de la corriente de desplazamiento aumenta la concentración efectiva de litio en la corriente de alimentación de salmuera. La solución de alimentación de salmuera, junto con el producto reciclado y la salmuera desplazada, pasa a través de una pluralidad de lechos adsorbentes que contienen adsorbente selectivo de litio, de forma que el litio se carga selectivamente en el adsorbente y produce un raffinato de salmuera empobrecido en litio. Una porción de la salmuera agotada de litio se introduce en la zona de elución, desplazando la solución eluyente latente para que no se pierda en la salmuera cuando el primer lecho adsorbente de la zona de elución pase de la zona de elución a la zona de carga. Además, el proceso puede incluir la deshidratación por membrana del eluido del producto de litio para concentrar el producto de litio y reponer la solución eluyente de litio de baja concentración.

Lo anterior ha esbozado en términos generales algunas de las características más importantes de la invención divulgada en el presente documento para que la descripción detallada que sigue pueda entenderse más claramente, y para que la contribución de los inventores instantáneos al arte pueda apreciarse mejor. La presente invención no debe limitarse en su aplicación a los detalles de construcción y a las disposiciones de los componentes expuestos en la siguiente descripción o ilustrados en los dibujos. Más bien, la invención es capaz de otras realizaciones y de ser practicada y llevada a cabo de varias otras maneras no específicamente enumeradas en el presente documento. Por último, debe entenderse que la fraseología y la terminología empleadas en el presente documento tienen por objeto la descripción y no deben considerarse limitativas, a menos que la especificación limite específicamente la invención.

### **Breve descripción de los dibujos**

Estos y otros aspectos de la invención se describen en detalle en los siguientes ejemplos y dibujos adjuntos.

La Figura 1 es un diagrama de proceso de un ejemplo de un proceso conocido de clarificador con reactor cristalizador para operaciones de centrales eléctricas en el Área de Recursos Geotérmicos Conocidos del Mar Salton;

La figura 2 es un diagrama de flujo de un ejemplo de proceso de recuperación de carbonato de litio de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención divulgada en la presente memoria;

La figura 3 es un diagrama de flujo de un ejemplo de proceso de recuperación de hidróxido de litio de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención divulgada en la presente memoria;

La figura 4A es un diagrama de flujo de un sistema y proceso para la recuperación de minerales selectos y litio de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención divulgada en la presente memoria;

La Figura 4B es una continuación del diagrama de flujo del proceso mostrado en la Figura 4A;

La figura 5 es un diagrama de flujo de un ejemplo de unidad de recuperación de litio CCAD de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención divulgada en la presente memoria;

La figura 6 es un diagrama de flujo de un ejemplo de circuito de extracción por disolvente de cinc y manganeso de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención divulgada en la presente memoria; y

5 La figura 7 es una representación gráfica que ilustra las concentraciones de litio y calcio tomadas en un flujo inferior de cada columna de adsorción de una unidad de recuperación de litio CCAD bajo una condición de funcionamiento en estado estacionario de onda estacionaria de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención divulgada en la presente memoria.

**Descripción detallada de la invención**

10 Aunque esta invención es susceptible de realización en muchas formas diferentes, se muestran en los dibujos, y se describirán en detalle en lo sucesivo, algunas realizaciones específicas de la presente invención. Debe entenderse, sin embargo, que la presente divulgación debe considerarse una ejemplificación de los principios de la invención y no pretende limitar la invención a las realizaciones específicas de este modo descritas.

15 La presente invención se refiere en general a un proceso de adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de salmueras naturales y sintéticas mediante el uso de CCAD. Aunque la invención es particularmente adecuada para salmueras geotérmicas, la fuente de la salmuera de alimentación no está tan limitada. La fuente de salmuera de alimentación puede proceder de cualquier depósito de salmuera de litio, tales como fuentes continentales, fuentes geotérmicas, fuentes de yacimientos petrolíferos o salmuera procedente de la actividad minera de litio en roca dura. La salmuera de alimentación puede someterse a diversas etapas de tratamiento preliminar, incluida la eliminación de  
20 sólidos y de determinados metales problemáticos o metales de comercio (*por ejemplo*, hierro, manganeso, cinc, silicio, etc.). Justo antes del tratamiento por medio del proceso inventivo, la salmuera de alimentación tiene preferentemente un pH comprendido entre 5,0 y 7,0 aproximadamente. La salmuera de alimentación incluye generalmente grandes cantidades de sales de cloruro de sodio, potasio y calcio. Las salmueras a temperaturas más altas (entre 50 °C y 100 °C) mejoran la respuesta cinética del adsorbente selectivo de litio; sin embargo, también pueden tratarse con éxito salmueras a temperaturas más bajas (entre 5 °C y 50 °C) por medio del proceso inventivo.

30 Como se ilustra de forma general en la Figura 1, las operaciones de la central eléctrica existente 1000 generalmente implican un flujo de salmuera líquida procedente de los pozos de producción geotérmica 1012 que se convierte parcialmente en vapor debido a las pérdidas de presión a medida que la salmuera líquida se abre camino por el revestimiento del pozo de producción. La mezcla bifásica de salmuera y vapor se dirige a un separador de alta presión 1014 donde se separan la salmuera líquida y el vapor a alta presión. El vapor de alta presión 1016 se encamina desde el separador 1014 a un lavador de vapor de tipo centrífugo (no mostrado) que elimina el arrastre de salmuera del vapor, y desde allí el vapor de alta presión lavado 1016 se encamina al generador de turbina 1020. La salmuera líquida del separador de alta presión 1014 se inyecta en un cristalizador de presión estándar 1022, y el vapor de presión estándar 1024 del cristalizador de presión estándar 1022 pasa a través de un depurador de vapor (no mostrado) y  
35 luego el vapor de presión estándar depurado 1024 se encamina a la turbina 1020. Los sólidos precipitados de los clarificadores se mezclan con la salmuera en el cristalizador de presión estándar 1022 y entran en contacto con los materiales incrustantes, lo que reduce significativamente la tendencia a la formación de incrustaciones en la salmuera.

40 Una mezcla de lodo de salmuera procedente del cristalizador de presión estándar 1022 se flashea en un cristalizador de baja presión 1018. El vapor de baja presión 1025 procedente del cristalizador de baja presión 1018 fluye a través de un lavador de vapor (no mostrado) y después o bien a una turbina de baja presión o bien al lado de baja presión de una turbina de doble entrada 1020. La mezcla de lodo de salmuera se descarga a presión atmosférica en un tanque de descarga atmosférica 1026 y luego fluye hacia los clarificadores.

45 Un clarificador primario 1028 que comprende un clarificador de tipo reactor de recirculación interna precipita sílice hasta valores cercanos al equilibrio para los diversos constituyentes de incrustación a la temperatura de funcionamiento de la salmuera, por ejemplo, aproximadamente 229 °F. El desbordamiento del clarificador primario ("PCO") se refiere a la salmuera clarificada que fluye fuera del clarificador primario 1028, y el desbordamiento del clarificador primario ("PCU") se refiere al lodo que fluye fuera de la parte inferior del clarificador primario 1028. Los sólidos precipitados se floculan y sedimentan en el fondo del tanque clarificador primario 1028. Una salmuera relativamente clara PCO pasa del clarificador primario 1028 a un clarificador secundario 1030 que elimina sólidos en suspensión adicionales de la salmuera. El desbordamiento del clarificador secundario ("SCO") 1038 se refiere a la salmuera clarificada que fluye fuera del clarificador secundario 1030, y el subdesbordamiento del clarificador secundario ("SCU") se refiere al lodo que fluye fuera del fondo del clarificador secundario 1030.

55 El floculante y el inhibidor de incrustaciones se añaden entre el clarificador primario 1028 y el clarificador secundario 1030 para mejorar la sedimentación de sólidos y evitar la precipitación de sales alcalinotérmicas radiactivas. El SCO estable 1038 del clarificador secundario 1030 se bombea a los pozos de inyección 1032. Una porción de los sólidos precipitados de la PCU y la SCU se recicla corriente arriba al cristalizador de presión estándar 1022 como material de siembra 1034. Los sólidos acumulados tanto en el decantador primario 1028 como en el decantador secundario 1030 se dirigen a un filtro de banda horizontal ("HBF") 1036 para la eliminación de sólidos.

5 El HBF 1036 separa el líquido de los sólidos en los purines procedentes de la PCU y la SCU. El líquido puede separarse de los sólidos mediante vacío y pasa a través de una tela filtrante que descansa sobre la cinta transportadora. La primera etapa del HBF es un lavado ácido de pH 1,0 de la pasta con ácido clorhídrico para eliminar cualquier precipitado de plomo de la torta de filtración. La segunda etapa es un lavado con agua condensada de pH 9,5 para neutralizar cualquier ácido residual en la torta de filtración. La tercera etapa del vapor HBF seca la torta de filtración. La torta de filtración se transporta a un vertedero local para su eliminación.

Las concentraciones de sílice y hierro en la salmuera en los pozos de PCO, SCO e inyección de las operaciones de la central eléctrica se resumen como sigue en la Tabla 1:

Tabla 1.							
Ubicación	Si como SiO <sub>2</sub> (mg/kg)	Fe (mg/kg)	As (mg/kg)	K (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Li (mg/kg)
OPC	167 ± 25	1.579 ± 123	17,0 ± 4,0	20.600 ± 2.200	625 ± 42	1.705 ± 101	264 ± 24
SCO	159 ± 19	1.560 ± 88	16,9 ± 4,0	20.600 ± 2.600	639 ± 41	1.693 ± 134	265 ± 23
Pozos de inyección	160 ± 19	1.557 ± 87	16,9 ± 4,0	20.400 ± 2.500	621 ± 45	1.696 ± 92	265 ± 22

10 La salmuera pulida 1038 que sale del SCO de la central eléctrica 1000 con cantidades reducidas de constituyentes de incrustación es muy adecuada para la extracción de minerales, y en lugar de inyectar la salmuera pulida 1038 en el pozo de inyección 1032, se pone a disposición del sistema y proceso 200 y/o del proceso CCAD 400 para la recuperación selectiva de litio y/u otros minerales de la salmuera pulida 1038.

**Recuperación de carbonato de litio:**

15 Como se ilustra en la Figura 2, una salmuera de alimentación, tal como una salmuera geotérmica o la salmuera 1038 que sale de la SCO de la central eléctrica 1000 que tiene cantidades reducidas de constituyentes de incrustación pasa al sistema y proceso 200 para la extracción de mineral y/o litio. La salmuera de alimentación pasa al circuito de eliminación de impurezas 300 que tiene un primer conjunto de tanques de reacción 302 y un primer clarificador 304 para eliminar el hierro y la sílice, seguido de un segundo conjunto de tanques de reacción 306 y un segundo clarificador 308 para eliminar principalmente el manganeso y el cinc. Una primera etapa o etapa de precipitación de hierro/sílice 20 300A del circuito de eliminación de impurezas 300 incluye la adición de piedra caliza 310A y la inyección de aire 310B en la salmuera. El aire provoca la oxidación del hierro disuelto y el descenso del pH. Una solución de pH bajo reduce la velocidad de reacción, por lo que se utiliza piedra caliza para neutralizar este efecto y mantener el pH en torno a 5,5. El primer clarificador 304 se sitúa corriente abajo del primer conjunto de tanques de reacción 302 para sedimentar la sílice y el hierro de la salmuera. Los sólidos precipitados se sedimentan en el fondo del primer tanque clarificador 304. La primera etapa 300A del circuito 300 de eliminación de impurezas reduce la concentración de hierro en el 25 desbordamiento de salmuera de aproximadamente 1.600 partes por millón (ppm) a menos de aproximadamente 5 ppm y reduce la concentración de sílice en el desbordamiento de salmuera de aproximadamente 60 ppm a menos de aproximadamente 5 ppm. Un rebosadero de salmuera relativamente clara pasa del primer clarificador 304 a una segunda etapa o etapa de precipitación de cinc/manganeso 300B del circuito de eliminación de impurezas 300.

30 La segunda etapa 300B del circuito 300 de eliminación de impurezas incluye añadir piedra caliza 312A y/o cal 312B a la salmuera en el segundo conjunto de tanques 306 de reacción. Esto hace que el pH de la salmuera se eleve a alrededor de 8. El segundo clarificador 308 está situado corriente abajo del segundo conjunto de tanques de reacción 306 y permite que los metales en forma de óxidos y/o hidróxidos (principalmente cinc y manganeso) sedimenten. Durante la segunda etapa 300B del circuito 300 de eliminación de impurezas, la concentración de manganeso en la salmuera se reduce de aproximadamente 1700 ppm a menos de aproximadamente 10 ppm, mientras que la 35 concentración de cinc se reduce de aproximadamente 600 ppm a menos de 5 ppm en la segunda etapa 300B del circuito 300 de eliminación de impurezas. Los sólidos acumulados en el primer decantador 304 y en el segundo decantador 308 se dirigen respectivamente a un filtro de neumapresión HBF para preparar una torta de filtración 314 de Fe/Si y una torta de filtración 316 de Mn/Zn.

40 A continuación, se añade ácido 318 a la salmuera del segundo clarificador 308 para reducir el pH de nuevo a entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 6,0, con una temperatura de la salmuera entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 100°C, que es adecuada para el circuito CCAD 400. Los sólidos disueltos en la salmuera pulida en este punto del proceso comprenden principalmente sales (como cloruros) con altas concentraciones de sodio, potasio y calcio. La concentración de litio es comparativamente baja, sólo ±250 ppm.

45 La salmuera pulida (corriente 54 en la Figura 4A) puede entonces pasar al circuito CCAD 400, que concentra el litio en la salmuera pulida en aproximadamente 10 veces y separa simultáneamente el litio de las otras sales (el calcio es

de particular interés para las operaciones corriente abajo). El resultado deseado es una corriente mejorada de cloruro de litio 342 en las Figuras 2 y 3 (corriente 57 en la Figura 4A) (corriente 417 o corriente 420 en la Figura 5) (con algunas impurezas residuales) de aproximadamente 2.500 a 3.000 ppm de litio. La salmuera residual puede devolverse para su reinyección a través de los pozos de inyección 320.

5 Si el sistema CCAD inventivo se utiliza con salar, salmueras continentales u otras salmueras no geotérmicas, la materia prima de salmuera puede pasar directamente al circuito CCAD 400 con un pretratamiento mínimo, tal como filtración de medios granulares (GMF) y, si es necesario, eliminación orgánica residual. Las salmueras de salar o continentales con bajo contenido en hierro y sílice pueden requerir sólo un pretratamiento mínimo antes de pasar al circuito CCAD 400 para concentrar el litio en comparación con las salmueras del Área de Recursos Geotérmicos Conocidos del Mar Salton (SSKGRA). El proceso de pretratamiento puede incluir la dilución con agua para evitar la precipitación de sólidos a partir de salmueras próximas a la saturación. Además, la GMF puede utilizarse para reducir el total de sólidos en suspensión (TSS) por debajo de 10 ppm antes de introducir la solución de salmuera. Las salmueras de yacimientos petrolíferos pueden requerir un tratamiento previo para eliminar cualquier materia orgánica residual antes de pasarlas al circuito CCAD 400. La mayor parte de la materia orgánica puede eliminarse por medio de un dispositivo como un separador de aceite y agua API. Los materiales orgánicos restantes pueden eliminarse con un GMF de lecho mixto que incluya carbón activado como parte del lecho mixto.

En referencia ahora a la Figura 5, el circuito CCAD 400 incluye una serie de etapas secuenciales en un proceso cíclico. El circuito CCAD 400 tiene una pluralidad de lechos o columnas de adsorción 402, cada uno de los cuales contiene un adsorbente selectivo de litio. Los lechos de adsorción 402 se someten secuencialmente a zonas de proceso individuales (A, B, C, D) como parte del circuito CCAD 400. Cada una de las zonas de proceso A, B, C y D incluye uno o más de los lechos adsorbentes 402 configurados en paralelo, en serie o en combinaciones de paralelo y serie, que fluyen en modo de flujo ascendente o descendente. Las zonas de proceso del circuito CCAD 400 incluyen una zona de desplazamiento de adsorción A, una zona de carga de adsorción B, una zona de rechazo de arrastre (ER) C, y una zona de elución D. El flujo de fluido de salmuera a través del circuito CCAD 400 se controla por medio de caudales de bombeo y/o indexación predeterminada de un sistema central de válvulas multipuerto o de los lechos de adsorbente 402, creando un proceso en el que los lechos de adsorción 402 ciclan continuamente a través de las zonas de proceso individuales A, B, C y D.

A fin de eliminar la posibilidad de que salmuera de alimentación residual 413 y sales de salmuera entren en la zona de elución D, un volumen de elución de salmuera de alimentación 412 se desplaza del lecho o lechos adsorbentes 402 de la zona de desplazamiento de salmuera A mediante el uso de una porción de eluido de producto de alta concentración de litio 411 de la zona de elución D. El volumen de elución de la salmuera de alimentación de desplazamiento 412 extraída de la zona de elución D a la zona de desplazamiento de salmuera A es al menos suficiente para desplazar una fracción vacía del lecho adsorbente durante un tiempo índice (el intervalo de tiempo entre los índices de la válvula rotativa).

35 La salmuera de materia prima 413, que puede ser la salmuera geotérmica pulida (corriente 54 en la Figura 4A) o una salmuera de salar, continental u otra salmuera de materia prima no geotérmica, se bombea al lecho o lechos adsorbentes 402 en la zona de carga B con un tiempo de elución predeterminado suficiente para agotar completamente o casi completamente el adsorbente selectivo de litio, y la salmuera agotada que sale de la zona de carga B se envía al raffinate 414. La zona de carga B está dimensionada de tal forma que, en condiciones de funcionamiento estacionario del circuito CCAD 400, toda la zona de transferencia de masa de adsorción de litio queda capturada dentro de la zona B. El funcionamiento estacionario trata la salmuera de alimentación 413 de forma que se consigue la máxima carga de litio sin que salga una cantidad significativa de litio con el refinado 414 empobrecido en litio en forma de colas.

45 A continuación, una porción de raffinate 414A se bombea a la zona de rechazo de arrastre (ER) C para desplazar la solución de eluido latente 415, que se arrastra como fluido arrastrado dentro de la columna en transición desde la zona de carga C a la zona de elución D en el proceso cíclico, de vuelta a la entrada de la zona de elución D. El volumen de elución del fluido de desplazamiento 414A extraído del refinado 414 para desplazar la solución de eluato latente 415 de vuelta a la zona de carga C es al menos suficiente para desplazar una fracción vacía del lecho adsorbente durante el tiempo de indexación de la válvula rotativa.

50 A continuación, un eluyente (solución de despojamiento) 416 se bombea en contracorriente con el avance del adsorbente (el flujo de fluido se ilustra de derecha a izquierda, mientras que el movimiento de los lechos de adsorbente se ilustra de izquierda a derecha) hacia la zona de elución D para producir una corriente de producto de litio mejorado 417. El eluyente 416 comprende un eluyente de producto de litio de baja concentración (tal como sales neutras, generalmente cloruro de litio) en agua a una concentración de aproximadamente 0 mg/kg a aproximadamente 1000 mg/kg de litio y a temperaturas de aproximadamente 5°C a aproximadamente 100°C. Correctamente ajustada, la corriente de producto de litio 417 mejorada tendrá una concentración de litio de 10 a 20 veces la del eluyente 416 y un rechazo superior al 99,8% de los iones de dureza de la salmuera y de la mayoría de los demás componentes de la salmuera. La porción de eluato de producto de alta concentración de litio 411 que se recicla y desplaza la salmuera de alimentación de desplazamiento 412 de la zona de desplazamiento A es suficiente fluido para desplazar completamente las sales de salmuera del adsorbente antes de que el adsorbente entre en la zona de elución D. Esto significa que la salmuera de alimentación de desplazamiento 412 puede reciclarse introduciéndose en la zona de carga

B con la salmuera de alimentación 413. Dependiendo de los parámetros de ajuste del circuito CCAD 400, la baja concentración de litio en la salmuera de alimentación de desplazamiento reciclada 412 podría aumentar significativamente la concentración efectiva de litio que entra en la zona de carga B. Esta concentración de alimentación mejorada se traduce en un aumento significativo de la capacidad de litio y una mayor eficiencia de recuperación de litio, especialmente en el caso de salmueras de alimentación con bajas concentraciones de litio (por debajo de 200 mg/kg).

Una separación de membrana opcional 418 puede insertarse en la corriente 417, que incluye pero no se limita a, ósmosis inversa o nanofiltración, para deshidratar y concentrar la solución de producto de litio 417 produciendo un eluido de producto con mayor concentración de litio 420, mientras se produce una corriente de reciclado 419 adecuada para su uso como reposición para el eluyente fresco 416. La deshidratación por membrana opcional de la corriente 417 del producto de litio mejorado reciclaría una parte del agua 419 utilizada en la preparación de la solución eluyente 416. Dependiendo de la permeabilidad de la membrana, una porción del litio podría pasar a través de la membrana sin pasar los componentes multivalentes de la salmuera y convertirse en la composición de litio para el eluyente fresco 416.

El circuito CCAD 400 recupera entre aproximadamente el 90% y aproximadamente el 97% del litio de la salmuera de alimentación y produce la corriente de producto de cloruro de litio mejorada 342 de las Figuras 2 y 3 (corriente 57 de la Figura 4A) (corriente 417 o corriente 420 de la Figura 5) que tiene una concentración de 10 a 50 veces la de la salmuera de alimentación (por ejemplo, corriente de salmuera pulida 54 de la figura 4A u otra salmuera natural o sintética de alimentación) con un rechazo superior al 99,9% de los iones de dureza de la salmuera. La producción de este litio de alta pureza, directamente a partir de la salmuera, sin necesidad de agua de enjuague adicional, es un proceso extremadamente rentable de obtención de cloruro de litio comercialmente valioso y sustancialmente puro, adecuado para su conversión en carbonato o hidróxido de grado batería.

El adsorbente selectivo de litio en los lechos adsorbentes 402 puede ser intercalados de alúmina de litio preparados a partir de alúmina hidratada, cloruro de doble hidróxido estratificado de aluminio de litio (LDH), alúmina activada modificada con LDH, resinas o copolímeros de intercambio iónico impregnados de LDH o tamices moleculares o zeolitas, mezclas de polímeros de aluminato estratificado, óxidos de manganeso de litio (LMO), óxidos de titanio, éteres de corona inmovilizados u otro material aglutinante selectivo de iones de litio.

El proceso de adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de salmueras naturales y sintéticas divulgado en el presente documento se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, que se proporcionan con fines de demostración y no de limitación.

Un circuito CCAD 400 ejemplar se configuró de acuerdo general con la Figura 5 mediante el uso de treinta (30) columnas de adsorción individuales 402 dispuestas en un patín piloto de carrusel giratorio con un diseño de válvula giratoria central con cada columna que tiene un diámetro interior de 1,0 pulgadas y 35 pulgadas de longitud, cada una empaquetada con 355 mL de resina macroporosa imbuida con intercalado de alúmina de litio. Todos los análisis de metales se realizaron por medio de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). La velocidad de avance del lecho adsorbente se fijó en 4,33 minutos por etapa de avance del carrusel giratorio. La torreta de las columnas de adsorción se mantuvo en un recinto cerrado a 70-80°C. Todas las soluciones de alimentación se introdujeron en el circuito a 85°C. La zona de desplazamiento de la salmuera (zona A) comprendía cuatro (4) columnas en serie y el caudal se fijó en 80 mL/min. La zona de adsorción (zona B) comprendía seis (6) conjuntos de tres (3) columnas paralelas dispuestas en serie. La salmuera de alimentación comprendía una salmuera geotérmica tratada del Mar Salton a pH 5,6 en la que la sílice, el hierro, el manganeso y el cinc se habían eliminado selectivamente en un protocolo de pretratamiento y el caudal de salmuera se fijó en 660 mL/min, gravedad específica 1,18. A continuación, la zona ER (zona C) comprendía dos (2) columnas en serie y el raffinato de salmuera empobrecido en litio entraba en la zona ER a un caudal de 50 mL/min. La zona de elución (zona D) comprendía tres (3) pares de columnas paralelas dispuestas en serie y se alimentaba con 80 mL/min de litio de baja concentración (300 mg/L) en agua como eluido. El litio de producto se tomó del último de los tres (3) pares de columnas paralelas a un caudal de 53 mL/min y el resto del caudal entró en la zona A para desplazar la salmuera al puerto de alimentación de salmuera a un caudal de 80 mL/min (como se ha indicado anteriormente).

El circuito CCAD 400, tras alcanzar el funcionamiento en estado estacionario, proporcionó excelentes resultados para la recuperación de litio. La salmuera de alimentación tenía una concentración media de litio de 216 mg/L, mientras que la corriente del producto de litio tenía una concentración media de litio de 2.500 mg/L, por lo que, en este ejemplo, se recuperó más del 93% del litio de la salmuera de alimentación.

Además, el proceso inventivo proporciona excelentes resultados para la preparación de un producto de cloruro de litio que tiene bajas concentraciones de calcio y magnesio, que es particularmente adecuado como materia prima para un proceso de extracción por disolvente y electroobtención (SX/EW), un proceso de extracción por disolvente y electrolisis de membrana (SX/EL), u otro proceso de tecnología de recuperación para la producción de hidróxido de litio de alta pureza y carbonato de litio para la producción de baterías. La salmuera de alimentación contenía 27.880 mg/L de calcio y, sin embargo, la corriente de producto de litio contenía sólo 300 mg/L de calcio, lo que representa un rechazo del 99,98% del calcio de la salmuera de alimentación a la corriente de producto de litio.

Otro circuito CCAD 400 ejemplar se configuró de acuerdo en general con la Figura 5 mediante el uso de treinta (30) columnas de adsorción individuales dispuestas en un patín piloto de carrusel giratorio con un diseño de válvula giratoria central con cada columna que tiene un diámetro interior de 2,0 pulgadas y 48 pulgadas de longitud, cada una empacada con 2,8 L de resina macroporosa imbuída con intercalado de alúmina de litio. Todos los análisis de metales se realizaron por medio de análisis ICP. La velocidad de avance del lecho adsorbente se fijó en 6,00 minutos por etapa de avance del carrusel giratorio. La torreta de columnas se mantuvo en un recinto cerrado a unos 40°C. Todas las soluciones de alimentación se introdujeron en el sistema a 77°C. La zona A de desplazamiento de salmuera comprendía cuatro (4) columnas en serie y el caudal se fijó en 340 mL/min. La zona de adsorción B comprendía seis (6) conjuntos de tres (3) columnas paralelas dispuestas en serie. La salmuera de alimentación comprendía salmuera geotérmica tratada del Mar Salton a pH 5,6, en la que se había eliminado la sílice, el hierro, el manganeso y el cinc en un protocolo de pretratamiento, y el caudal de salmuera se fijó en 3.050 mL/min, gravedad específica 1,18. A continuación, la zona ER C comprendía dos (2) columnas en serie y el refinado de salmuera empobrecida en litio entraba en la zona ER C a un caudal de 250 mL/min. La zona de elución D comprendía tres (3) pares de columnas paralelas dispuestas en serie y se alimentaba con 580 mL/min de litio de baja concentración (100 mg/kg) en agua como eluido. El litio de producto se tomó del último de los tres (3) pares de columnas paralelas a un caudal de 240 mL/min y el resto del caudal entró en la zona A para desplazar salmuera al puerto de alimentación de salmuera a un caudal de 340 mL/min.

En este ejemplo, el circuito CCAD 400, después de alcanzar el funcionamiento en estado estacionario, proporcionó excelentes resultados para la recuperación de litio. La salmuera de alimentación tenía una concentración media de litio de 240 mg/kg, mientras que la corriente del producto de litio tenía una concentración media de litio de 3.270 mg/kg, y la concentración media de litio en el refinado era de 8 mg/kg, por lo que, en este ejemplo, la recuperación de litio fue superior al 93% del litio de la salmuera de alimentación. La Tabla 2 muestra el rendimiento en estado estacionario del proceso inventivo tal como se ejemplifica en este ejemplo. La corriente de producto CCAD representaba el 7,9% del volumen de la corriente de alimentación de salmuera tratada del Mar Salton. Las cantidades de metales se expresan en mg/kg y se corrigen para tener en cuenta las diferencias en la gravedad específica de la salmuera de alimentación frente al producto CCAD.

**Tabla 2: Volumen de producto CCAD = 9,3% de la salmuera de alimentación**

Elemento	Salmuera para piensos (mg/kg)	Salmuera de alimentación (mg/L)	Producto CCAD (mg/L)	% Informes a la CCAD Producto	% Rechazo del producto CCAD
Li	240	283	3.250	93,70 %	6,3 %
Ca	43.130	50.893	407	0,09 %	99,91 %
Mg	86,4	102	1,64	0,17 %	99,83 %
Na	64.760	76.417	117	0,02 %	99,98 %
K	19.180	22.632	39	0,02 %	99,98 %

Además, de forma similar al primer ejemplo y como se ilustra en la Figura 7, el circuito CCAD inventivo 400 proporciona excelentes resultados para la preparación de un producto de cloruro de litio que tiene bajas concentraciones de calcio y magnesio, que es particularmente adecuado como materia prima para un proceso SX/EW, un proceso SX/EL u otro proceso de tecnología de recuperación para la producción de hidróxido de litio de alta pureza y carbonato de litio para la producción de baterías. La salmuera de alimentación contenía 29.770 mg/kg de calcio, pero la corriente del producto de litio contenía sólo 403 mg/kg de calcio, lo que representa un rechazo del 99,98% del calcio de la salmuera de alimentación a la corriente del producto de litio. El rechazo de magnesio fue similar al rechazo de calcio, lo que indica que el proceso inventivo podría ser adecuado para salmueras salinas, continentales, petroquímicas o de otras materias primas no geotérmicas.

El circuito CCAD 400 que tiene sólo una válvula multipuerto es mucho más simple de operar que los sistemas clásicos de lecho fijo continuo que tienen 50-60 válvulas. Además de los elevados rendimientos de litio, el circuito CCAD 400 también utiliza el absorbente, el agua y los reactivos de forma más eficiente que los sistemas de lecho fijo. En los ejemplos anteriores, el circuito CCAD 400 requiere sólo la mitad del volumen de absorbente que un sistema clásico comparable de lecho fijo.

Volviendo ahora a la Figura 2, después de salir del circuito CCAD 400, la corriente de producto de cloruro de litio mejorada 342 (corriente 57 en la Figura 4A) (corriente 417 o corriente 420 en la Figura 5) se pasa al circuito de conversión de cloruro de litio 500 donde la concentración de litio se aumenta aún más hasta por encima de aproximadamente 3.000 ppm. El circuito de conversión de cloruro de litio 500 elimina las impurezas restantes seleccionadas y concentra aún más el litio en la corriente de producto de cloruro de litio 342 antes de la cristalización o electrólisis.

5 El circuito de conversión de cloruro de litio 500 elimina inicialmente cualquier impureza restante 502, concretamente calcio, magnesio y boro, de la corriente de producto de cloruro de litio 342. En primer lugar, se añade hidróxido de sodio (sosa cáustica) para precipitar los óxidos de calcio y magnesio de la corriente de producto 342 de cloruro de litio. Los sólidos precipitados pueden producir una torta de filtración de Ca/Mg 504. A continuación, se elimina el boro haciendo pasar la corriente de producto de cloruro de litio 342 a través de un circuito de intercambio iónico de boro (IX) 528. El circuito IX de boro se llena con un adsorbente que atrae preferentemente el boro, y los iones divalentes (esencialmente calcio y magnesio) se eliminan además en un circuito 530 de intercambio de iones divalentes (IX). Esta etapa de "pulido" 502 asegura que estos contaminantes de calcio, magnesio y boro no terminen en los cristales de carbonato de litio o hidróxido de litio.

10 A continuación, el circuito de conversión de cloruro de litio 500 utiliza una etapa de membrana de ósmosis inversa 506 para concentrar inicialmente el litio en la corriente de producto de litio 342 (estimación objetivo de aproximadamente 3.000 ppm a 5.000 ppm). A continuación, se utiliza un evaporador de triple efecto 508 para eliminar el contenido de agua y concentrar aún más la corriente del producto de litio. El evaporador de triple efecto 508 utiliza vapor 510 de operaciones geotérmicas y/o caldera de combustible para funcionar. Después del procesamiento a través del evaporador 508, la concentración de litio en la corriente de producto aumenta de aproximadamente 5.000 ppm a aproximadamente 30.000 ppm.

20 Las siguientes etapas en el circuito de conversión de cloruro de litio 500 convierten el cloruro de litio en solución en un cristal de carbonato de litio. Se añade carbonato sódico 512 a la corriente de producto de cloruro de litio 342 para precipitar carbonato de litio 514. La lechada de carbonato de litio 514 se envía a una centrifugadora 516 para eliminar cualquier exceso de humedad dando lugar a la torta de carbonato de litio. La torta de carbonato de litio se redisuelve 518, pasa por una etapa final de purificación o eliminación de impurezas 520, y se recristaliza 522 con la adición de dióxido de carbono 524. A continuación, el producto de carbonato de litio cristalizado es apto para el envasado 527.

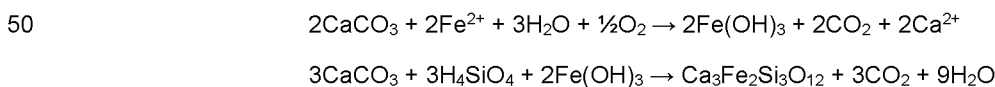
**Recuperación de hidróxido de litio:**

25 La Figura 3 ilustra otra realización ejemplar del sistema y proceso 200 para la recuperación de litio. Después de salir del circuito CCAD 400, en lugar de utilizar la evaporación 508 ejemplificada en la Figura 2, un proceso de extracción por disolvente 702 concentra el litio en la corriente de producto de cloruro de litio mejorado 342 de las Figuras 2 y 3 (corriente 57 de la Figura 4A) (corriente 417 o corriente 420 de la Figura 5) mediante el uso de separación líquido-líquido, y después de la extracción por disolvente 702 y la electrólisis 708, el litio se cristaliza posteriormente 710 en el producto de hidróxido de litio 712.

30 Similar a la realización ilustrada en la Figura 2, el circuito de conversión de cloruro de litio 500 precipita primero calcio y magnesio 502 por medio de la adición hidróxido de sodio (sosa cáustica) resultando con una torta de filtración Ca/Mg se produce 504. El pH de la corriente de producto de cloruro de litio 342 se reduce a aproximadamente 2,5 en la etapa 700 y, a continuación, la corriente de producto de cloruro de litio 342 acidificada se introduce en la etapa de extracción con disolvente 702 en columnas pulsadas (recipientes de reacción verticales altos). El flujo se lava 704 y luego se despoja 706 con ácido sulfúrico produciendo un producto de sulfato de litio. El producto de sulfato de litio pasa por una unidad de electrólisis 708 produciendo cristales de hidróxido de litio 710. A continuación, los cristales de hidróxido de litio se secan y se envasan 712.

**Recuperación selectiva de cinc, manganeso y litio:**

40 Volviendo ahora a las Figuras 4 que ilustran otra realización ejemplar del proceso para la recuperación de litio, la fuente de alimentación es una salmuera entrante (por ejemplo, una salmuera geotérmica o la salmuera pulida 1038) (corriente 1) y agua de dilución (corriente 2). El agua de dilución entrante (corriente 2) se mezcla con el filtrado (corriente 25) procedente de un filtro de precipitado de Fe/Si 322 y, a continuación, se divide; una parte (corriente 21) se utiliza como lavado del filtro de precipitado de Fe/Si 322 y el resto (corriente 3) se añade a la salmuera entrante (corriente 1). La salmuera combinada, el agua de dilución y el filtrado de Fe/Si (corriente 4) se bombean (corriente 5) a la etapa de precipitación de Fe/Si 300A del circuito de eliminación de impurezas 300. La piedra caliza 310A (corriente 169) se mezcla con salmuera estéril reciclada (corriente 168). La lechada de salmuera estéril caliza/reciclada se añade (corriente 6) al primer conjunto de tanques de reacción 302 junto con la semilla de precipitado reciclada (corriente 18). Se inyecta aire (flujo 7/8) en el primer depósito 302 por medio de un soplador 324. El hierro se oxida y el hierro y la sílice se precipitan según la siguiente estequiometría:



55 El aire gastado se ventila (corriente 9) desde los primeros tanques 302, y la lechada de salida (corriente 10) se bombea (corriente 11) a un espesador o clarificador 304 donde se añade floculante (corriente 12/13) y se sedimentan los sólidos. El flujo inferior del clarificador 304 (corriente 15) se bombea (corriente 16) de vuelta al primer conjunto de tanques de reacción 302 como semilla (corriente 17) y (corriente 19) al tanque de alimentación del filtro 326. Se añade precipitado procedente de la etapa de precipitación de Ca/Mg 540 del circuito de eliminación de impurezas 502 (corriente 73) y la suspensión combinada (corriente 20) se filtra en el filtro Fe/Si 322. La torta de filtración de Fe/Si

## ES 3 013 057 T3

resultante se lava con agua de dilución (corriente 22) y la torta de filtración lavada 328 (corriente 23) abandona el circuito 300. El filtrado (corriente 24) se bombea (corriente 25) al depósito de agua de dilución 330.

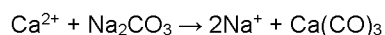
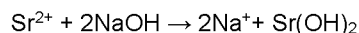
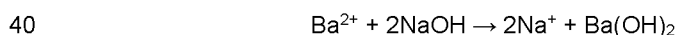
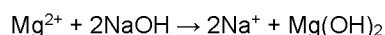
5 El rebosadero del clarificador (corriente 14) de la etapa de precipitación de Fe/Si 300A se combina con el filtrado de un filtro de precipitado de Zn/Mn 332 (corriente 45) en un depósito de alimentación 338 y la solución combinada (corriente 26) se bombea (corriente 27) a la etapa de precipitación de Zn/Mn 300B. El precipitado reciclado (corriente 38) se añade como semilla y la cal 312B (corriente 173) se apaga con la solución estéril reciclada (corriente 172). El gas liberado se purga (flujo 174). La cal/solución estéril reciclada se añade (corriente 28) al segundo conjunto de tanques de reacción 306 para elevar el pH a poco más de 8 y precipitar los óxidos/hidróxidos de cinc, manganeso y plomo.

10 Cualquier gas liberado se ventila (corriente 29) desde el segundo conjunto de tanques de reacción 306. El lodo de salida (corriente 30) se bombea (corriente 31) al clarificador 308. Se añaden sólidos reciclados de un filtro de pulido posterior 334 (corriente 47) y floculante (corriente 32/33) y se sedimentan los hidróxidos precipitados. El flujo inferior del clarificador (corriente 35) se bombea (corriente 36) al reciclado de semillas (corriente 37) y al filtro de precipitado de Zn/Mn 332 (corriente 39). La torta de filtración de Zn/Mn resultante se lava con agua de proceso (corriente 41) y la  
15 torta de filtración lavada 336 (corriente 43) abandona el circuito 300. El filtrado (corriente 44) se bombea (corriente 45) al tanque de alimentación 338 antes de la etapa de precipitación de Zn/Mn 300B. El rebosadero del clarificador (corriente 34) se mezcla con el licor madre (corriente 134) de una primera precipitación de carbonato de litio 514 y la solución combinada (corriente 49) se bombea (corriente 50) a través del filtro de pulido 334 para capturar los sólidos residuales. Los sólidos capturados se lavan a contracorriente (corriente 46) y se envían al clarificador 308 de  
20 precipitados de Zn/Mn.

El filtrado del filtro de pulido 334 (corriente 51) se mezcla con el eluyente gastado del circuito de IX divalente (corriente 95) y se añade ácido clorhídrico 338 (corriente 52/53) para reducir el pH a aproximadamente 5,5. La solución resultante se enfría a aproximadamente 185°F en el tanque mezclador 340 y la solución enfriada (corriente 54) pasa a través del  
25 circuito CCAD 400 en el cual el cloruro de litio es capturado selectivamente en el adsorbente selectivo de litio. La solución estéril resultante (corriente 55) se bombea (corriente 48) a un tanque de retención 343 desde donde se distribuye de la siguiente manera:

para llevar la piedra caliza a la etapa de precipitación de Fe/Si 300A (corriente 167);  
enviar la cal a la etapa de precipitación de Zn/Mn 300B (flujo 171); y  
el saldo (flujo 165) se bombea (flujo 166) para ser reinyectado en los pozos de inyección 320.

30 El adsorbente cargado se eluye con agua de proceso (corriente 56) y el eluido resultante (corriente 57) se bombea (corriente 58) a un tercer conjunto de tanques de reacción 532 para la eliminación de impurezas de adición 502, inicialmente precipitación de calcio y magnesio. El hidróxido de sodio 554 (corriente 179) se disuelve en agua de proceso (corriente 181) y se añade (corriente 59) a los tanques 532. El carbonato de sodio 536 (corriente 176) se  
35 disuelve en agua de proceso (corriente 177) bombeada desde un depósito de agua de proceso 538 y se añade (corriente 60). En la sección de precipitación de Ca/Mg del circuito de conversión de cloruro de litio 500 también se tratan una purga de licor madre (corriente 156) de una segunda precipitación de carbonato de litio 524 y el regenerante usado del circuito de boro IX 528 (corriente 192). Los iones alcalinotérreos (principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) se precipitan según la siguiente estequiometría:



45 Cualquier vapor evolucionado se ventila (corriente 61). El lodo de salida (corriente 62) se bombea (corriente 63) a un espesador o clarificador 540, se añade floculante (corriente 64/65) y se sedimenta el precipitado. El desbordamiento (flujo 68) se bombea (flujo 69) a través de un filtro de pulido 542. El flujo inferior (corriente 66) se bombea (corriente 67) a un tanque de mezclado 544 donde se une a los sólidos (corriente 70) del filtro de pulido 542 y el lodo combinado (corriente 72) se bombea (corriente 73) de vuelta al tanque de alimentación 326 antes del filtro Fe/Si 322. El filtrado (corriente 71) del filtro de pulido 542 se bombea (corriente 74) a un tanque de alimentación 546 antes del circuito de boro IX 528.

50 El filtrado (corriente 75) de la sección de precipitación de Ca/Mg del circuito de conversión de cloruro de litio 500 se bombea (corriente 76) a través del circuito de boro IX 528 en el que el boro se extrae sobre una resina de intercambio iónico. La resina cargada se decapa con ácido clorhídrico diluido (corriente 78) que se obtiene a partir de ácido clorhídrico concentrado (corriente 185), agua de proceso (corriente 186) y eluato reciclado (corriente 80). El primer 50% del ácido gastado (corriente 79), que se supone que contiene el 80% del boro eluido de la resina cargada, se  
55 mezcla con ácido gastado similar procedente del circuito 530 del IX divalente y se recicla a la alimentación del circuito 400 del CCAD (corriente 94). El resto del ácido gastado (corriente 80) se recicla al tanque de reposición de eluyente y se recicla (corriente 77). La resina despojada se regenera con hidróxido de sodio diluido (corriente 82) que se hace

a partir de hidróxido de sodio fresco (corriente 188), agua de proceso (corriente 189) y regenerante reciclado (corriente 84). El primer 50% del regenerante gastado (corriente 83) se recicla a la sección de precipitación de Ca/Mg y el resto (corriente 84) vuelve a un tanque de reposición de regenerante 548 y se recicla (corriente 81).

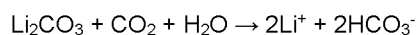
5 La solución de producto libre de boro (corriente 85) se bombea (corriente 86) a través del circuito IX divalente 530 en el que el 99 por ciento de cualquier ion divalente restante (esencialmente sólo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) es capturado por la resina. La resina cargada se decapa con ácido clorhídrico diluido (corriente 88) que se obtiene a partir de ácido clorhídrico fresco (corriente 182), agua de proceso (corriente 184) y ácido usado reciclado (corriente 93). El primer 50% del ácido gastado (corriente 91) se une a la primera mitad del ácido gastado del circuito de boro IX 528 y la solución combinada (corriente 94) se envía de vuelta al tanque de alimentación 340 antes del circuito CCAD 400. El resto del ácido gastado (flujo 93) vuelve a un tanque de reposición de eluyente 550 y se recicla (flujo 87). La resina despojada se convierte de nuevo en la forma sódica mediante regeneración con hidróxido sódico diluido (corriente 89). El primer 50% del regenerante usado (corriente 92), que se supone que ha regenerado el 80% de la resina, se une al regenerante usado (corriente 83) de la etapa de intercambio iónico de boro y vuelve (corriente 191) a la sección de precipitación de Ca/Mg. El resto del regenerante usado (flujo 90) vuelve al depósito de reposición de regenerante 548.

15 La solución purificada (corriente 96) se bombea (corriente 97) a un depósito de alimentación 552 antes de la ósmosis inversa 506 y se mezcla con centrado de lavado (corriente 131) procedente de una primera centrifugadora de carbonato de litio 554. La solución combinada se divide, una parte (corriente 162) se utiliza para disolver carbonato sódico y el resto (corriente 98) se bombea (corriente 99) a través de una etapa de ósmosis inversa en la que la eliminación de agua se manipula para dar una saturación del 95 por ciento de carbonato de litio en el concentrado (corriente 101). El permeado va al depósito de agua de proceso (corriente 100).

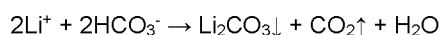
25 La solución parcialmente concentrada de ósmosis inversa 506 se concentra adicionalmente en una evaporación de triple efecto 508. La solución ex ósmosis inversa (corriente 101) se evapora parcialmente mediante el intercambiador de calor 556 con vapor entrante (corriente 103). El condensado de vapor (corriente 104) va al depósito de agua de proceso 538, y la mezcla de vapor/líquido al intercambiador de calor 556 (corriente 105) se separa en un recipiente de derribo 558. La fase líquida (corriente 109) pasa a través de una reducción de presión 560 (corriente 110) y se evapora adicionalmente en un intercambiador de calor 562 con vapor (corriente 106) procedente del primer recipiente de derribo 558. El condensado (corriente 107) se bombea (corriente 108) al depósito de agua de proceso 538. La mezcla vapor-líquido (corriente 111) se separa en un segundo recipiente de expulsión 564. El líquido (corriente 115) pasa por otra etapa de reducción de presión 566 (corriente 116) y se evapora aún más otro intercambiador de calor 568 con vapor (corriente 112) del segundo recipiente de expulsión 564. El condensado (corriente 113) se bombea (corriente 114) al depósito de agua de proceso 538. La mezcla vapor-líquido (corriente 117) se separa en un tercer recipiente de expulsión 570. El vapor (corriente 118) es condensado (corriente 119) por el intercambiador de calor 572 con agua de refrigeración y bombeado (corriente 120) al depósito de agua de proceso 538.

35 La solución concentrada (corriente 121) se bombea (corriente 122) a la sección de cristalización de carbonato de litio 514. El carbonato de sodio 536 (corriente 175) se disuelve en solución diluida de litio (corriente 163) desde el tanque de alimentación 552 antes de la ósmosis inversa 506 y se añade (corriente 123/124) para precipitar el carbonato de litio. El vapor desprendido se evacua (flujo 125). El lodo resultante (corriente 126) se bombea (corriente 127) a una centrifugadora en la que se elimina la solución, dejando una torta con alto contenido de sólidos. Una pequeña cantidad (flujo 129) de agua de proceso se utiliza para lavar los sólidos. El centrado de lavado (corriente 130) se devuelve al tanque de alimentación antes de la ósmosis inversa 506. El centrado primario (flujo 133) se recicla a un tanque de alimentación 336 antes del filtro de pulido 334 antes del circuito CCAD 400.

45 Los sólidos lavados (corriente 135) procedentes de la primera centrífuga 554 se mezclan con el lavado (corriente 136) y el centrado primario (corriente 153) procedentes de una segunda centrífuga 576. El lodo resultante (flujo 137) se bombea a 15 bar abs. (corriente 138) y se pone en contacto con dióxido de carbono presurizado 526 (corriente 139) para disolver completamente el carbonato de litio de acuerdo con la siguiente estequiometría:



50 La cantidad de centrado primario se manipula para dar una saturación del 95 por ciento de carbonato de litio en la solución (corriente 141) que sale de la etapa de redisolución 518. Las demás especies (Ca, Mg) permanecen como carbonatos no disueltos. La temperatura de esta etapa se mantiene a 80°F por intercambio de calor con agua enfriada 578 (corriente 194 de entrada, corriente 193 de salida). La solución resultante de bicarbonato de litio (corriente 141) se filtra 580 y las impurezas sólidas salen del circuito 500 (corriente 142). El filtrado (corriente 143) se calienta mediante inyección de vapor vivo (corriente 144), para descomponer el bicarbonato de litio disuelto en carbonato de litio sólido y dióxido de carbono gaseoso:



55 El dióxido de carbono formado (corriente 145) se enfría mediante el enfriador 582 (corriente 157) y se mezcla con dióxido de carbono excedente (corriente 140) de la etapa de redisolución 518 y dióxido de carbono de reposición 528 (corriente 158) en un recipiente de noqueo 586 del que se elimina el agua condensada (corriente 159) y el dióxido de carbono (corriente 160) se comprime 584 y se devuelve (corriente 139) a la etapa de redisolución de litio 518. La

lechada de carbonato de litio purificado (corriente 146) se bombea (corriente 147) a la segunda centrifugadora 576 en la que se separa y se lava con agua de proceso (corriente 148). El centrado de lavado (flujo 152) se devuelve a la etapa de redisolución 518. El centrado primario (corriente 150) se bombea (corriente 151) de vuelta a la sección de precipitación de Ca/Mg (corriente 155) y a la etapa de redisolución del litio (corriente 136). Los sólidos lavados (corriente 154) salen del circuito como el producto carbonato de litio.

El condensado procedente del recipiente de eliminación de dióxido de carbono 586 (corriente 159) y el condensado procedente del compresor de dióxido de carbono 584 (corriente 161) se combinan y se envían (corriente 195) al depósito de agua de proceso 538. El permeado de la ósmosis inversa 506 (corriente 100) y los condensados de la secuencia de evaporación 508 (corrientes 104, 108, 14) también van al depósito de agua de proceso 538. El agua de reposición (flujo 164) se añade al depósito de agua de proceso 538, si es necesario, para equilibrar las siguientes necesidades de agua de proceso:

lavado al filtro de precipitado de Zn/Mn 332 (corriente 40);  
 eluido al circuito CCAD 400 (flujo 149);  
 agua de lavado de la centrifugadora 554/576 (flujos 128/132); y  
 agua de reposición de reactivos (flujos 178/181/183/187/190).

#### **Recuperación selectiva de cinc y manganeso:**

La Figura 6 muestra un ejemplo ilustrativo de recuperación de minerales como parte del sistema y proceso 200 divulgado en el presente documento. Tras el circuito de eliminación de impurezas 300, la recuperación de metales de la segunda torta de filtración 316 es posible a través de un circuito de extracción por disolvente (SX) 600. El circuito SX lixivia el manganeso y el cinc de la torta de filtración por medio de la aplicación de un ácido y, a continuación, extrae selectivamente el manganeso y el cinc mediante el uso de un disolvente en diferentes condiciones de pH. Los productos intermedios resultantes son el licor de sulfato de cinc y el licor de sulfato de manganeso, que pueden venderse como productos agrícolas, seguir procesándose por medio de electroobtención para obtener una forma metálica o servir de materia prima para productos alternativos tales como el dióxido de manganeso electrolítico, entre otros.

El circuito SX 600 comienza con la lixiviación 604 de la segunda torta de filtración 316 en un reactor de repulsión agitado 602 con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o ácido clorhídrico (HCl) para reducir el pH hasta aproximadamente 2,5 (606). Un agente reductor como NaHS o  $SO_2$  se añade al reactor 602 para asegurar que todo el manganeso está en el estado de valencia +2 para la lixiviación. Esto mejora la cinética y el rendimiento de la lixiviación ácida. La descarga del reactor de lixiviación 602 tendrá su pH elevado a aproximadamente 5 - 6 con cal para precipitar cualquier hierro residual. A continuación, el lodo se bombeará a un filtro de pulido (no mostrado) seguido de un ajuste del pH a aproximadamente 2 a aproximadamente 3. Esto se convierte en la solución acuosa 614 de alimentación de Zn/Mn al circuito SX 600.

El circuito SX 600 incluye una etapa de extracción de cinc 608, una etapa de lavado de cinc 610, y una etapa de decapado de cinc 612. La solución acuosa de alimentación 614 de Zn/Mn y un disolvente orgánico 616 (por ejemplo, Cytex 272) se introducen en contracorriente en un contactor de primera etapa en el que se mezclan las dos fases y el Zn se transfiere de la fase acuosa a la fase orgánica. Después de la sedimentación, se separa el refinado acuoso 618 y se ajusta el pH entre 4,5 y 5,5 aproximadamente. Tras el ajuste del pH 620, el refinado que contiene Mn 618 se envía para la recuperación de un licor de producto de sulfato de manganeso 622.

Desde la etapa de extracción de cinc 608, el disolvente cargado de cinc 624 se introduce en un contactor de segunda etapa donde se lava con una solución acuosa adecuada 626 para eliminar pequeñas cantidades de impurezas restantes. Después de asentarse en la etapa de lavado de cinc 610, el refinado de lavado se reciclará a una corriente apropiada 628. A continuación, el disolvente cargado 630 se bombea a la etapa de extracción de cinc 612 y se introduce en un contactor de tercera etapa en el que el Zn se extrae de la fase orgánica por medio de una solución de ácido sulfúrico. El licor de producto acuoso concentrado de  $ZnSO_4$  en tira 632 se destina a continuación a un tratamiento posterior en función de la forma de producto deseada. El disolvente despojado 616 se recicla de nuevo a la etapa de extracción de cinc 608.

El circuito SX 600 incluye una etapa de extracción de manganeso 634, una etapa de lavado de manganeso 636, y una etapa de despojamiento de manganeso 638. De forma similar al circuito SX de cinc, el refinado que contiene Mn 618 y un disolvente orgánico 648 (por ejemplo, Cytex 272) se introducen en contracorriente en un contactor de primera etapa en el que las dos fases se mezclan y el Mn se transfiere de la fase acuosa a la fase orgánica. El disolvente 640 cargado de manganeso se introduce en un contactor de segunda etapa donde se lava con una solución acuosa 642 adecuada para eliminar las pequeñas cantidades de impurezas restantes. Después de asentarse en la etapa de lavado de manganeso 636, el refinado de lavado se reciclará a una corriente apropiada 644. A continuación, el disolvente cargado 646 se bombea a la etapa de extracción de manganeso 638 y se introduce en un contactor de tercera etapa en el que el Mn se extrae de la fase orgánica por medio de una solución de ácido sulfúrico. El licor de producto acuoso concentrado de  $MnSO_4$  en tira 622 se destina a continuación a un tratamiento posterior en función de la forma de producto deseada. El disolvente despojado 648 se recicla de nuevo a la etapa de extracción de manganeso 634.

Debe entenderse que los términos "incluyendo", "que comprende", "que consiste en" y sus variantes gramaticales no excluyen la adición de uno o más componentes, características, etapas o enteros o grupos de los mismos y que los términos deben interpretarse como especificación de componentes, características, etapas o enteros.

5 Si la especificación o las reivindicaciones se refieren a "un elemento adicional", eso no excluye que haya más de uno del elemento adicional.

Debe entenderse que cuando las reivindicaciones o la especificación se refieren a "un" o "una" elemento, dicha referencia no debe interpretarse como que sólo hay uno de dicho elemento.

10 Debe entenderse que cuando la especificación establece que un componente, rasgo, estructura o característica "puede", "podría", "puede" o "podría" incluirse, no se requiere que ese componente, rasgo, estructura o característica particular esté incluido.

En su caso, aunque pueden utilizarse diagramas de estados, diagramas de flujo o ambos para describir realizaciones, la invención no se limita a dichos diagramas o a las descripciones correspondientes. Por ejemplo, no es necesario que el flujo se mueva a través de cada casilla o estado ilustrado, o exactamente en el mismo orden que se ilustra y describe.

15 Los sistemas y procesos de la presente divulgación pueden implementarse realizando o completando manualmente, automáticamente, o una combinación de los mismos, etapas o tareas seleccionados.

El término "proceso" puede referirse a maneras, medios, técnicas y procedimientos para llevar a cabo una tarea dada incluyendo, pero sin limitarse a, aquellas maneras, medios, técnicas y procedimientos conocidos o fácilmente desarrollados a partir de maneras, medios, técnicas y procedimientos conocidos por los practicantes del arte al que pertenece la invención.

20 A efectos de la presente divulgación, el término "al menos" seguido de un número se utiliza en el presente documento para denotar el inicio de un intervalo que comienza con dicho número (que puede ser un intervalo que tiene un límite superior o no tiene límite superior, dependiendo de la variable que se defina). Por ejemplo, "al menos 1" significa 1 o más de 1. El término "como máximo" seguido de un número se utiliza en la presente memoria para denotar el final de un intervalo que termina con ese número (que puede ser un intervalo que tiene 1 o 0 como límite inferior, o un intervalo que no tiene límite inferior, dependiendo de la variable que se defina). Por ejemplo, "como máximo 4" significa 4 o menos de 4, y "como máximo 40%" significa 40% o menos de 40%. Los términos de aproximación (por ejemplo, "aproximadamente", "sustancialmente", "aproximadamente", etc.) deben interpretarse de acuerdo con sus significados ordinarios y habituales en la técnica correspondiente, a menos que se indique lo contrario. A falta de una definición específica y de un uso ordinario y habitual en la técnica asociada, dichos términos deben interpretarse como  $\pm 10\%$  del valor base.

30 Cuando, en este documento, un intervalo se da como "(un primer número) a (un segundo número)" o "(un primer número) - (un segundo número)", esto significa un intervalo cuyo límite inferior es el primer número y cuyo límite superior es el segundo número. Por ejemplo, de 25 a 100 debe interpretarse como un intervalo cuyo límite inferior es 25 y cuyo límite superior es 100. Además, debe tenerse en cuenta que cuando se indica un intervalo, todos los posibles subintervalos o intervalos dentro de ese intervalo también están específicamente previstos, a menos que el contexto indique lo contrario. Por ejemplo, si la especificación indica un intervalo de 25 a 100, dicho intervalo también debe incluir subintervalos como 26-100, 27-100, etc., 25-99, 25-98, etc., así como cualquier otra combinación posible de valores inferiores y superiores dentro del intervalo indicado, por ejemplo, 33-47, 60-97, 41-45, 28-96, etc. Obsérvese que en este párrafo se han utilizado valores de intervalo entero únicamente con fines ilustrativos y que los valores decimales y fraccionarios (por ejemplo, 46,7 - 91,3) también deben entenderse como posibles puntos finales de subintervalo, a menos que se excluyan específicamente.

35 Debe tenerse en cuenta que cuando se hace referencia en el presente documento a un proceso que comprende dos o más etapas definidas, las etapas definidos pueden llevarse a cabo en cualquier orden o simultáneamente (excepto cuando el contexto excluye esa posibilidad), y el proceso también puede incluir uno o más otras etapas que se llevan a cabo antes de cualquiera de las etapas definidos, entre dos de las etapas definidos, o después de todos las etapas definidos (excepto cuando el contexto excluye esa posibilidad).

40 De este modo, la invención está bien adaptada para llevar a cabo los objetos y alcanzar los fines y ventajas mencionados anteriormente, así como los inherentes a los mismos. Si bien el concepto inventivo se ha descrito e ilustrado en el presente documento haciendo referencia a determinadas realizaciones ilustrativas en relación con los dibujos adjuntos al mismo, los expertos en la técnica pueden realizar en ellos diversos cambios y modificaciones adicionales, aparte de los mostrados o sugeridos en el presente documento, sin apartarse del alcance de las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para recuperar litio de una solución de salmuera natural o sintética, dicho proceso comprende las etapas de:

5 concentrar el litio en la solución de salmuera haciendo fluir cíclica y secuencialmente la solución de salmuera a través de un circuito continuo de adsorción y desorción en contracorriente (CCAD) para formar una corriente mejorada de producto de litio, y  
 recuperar el litio del flujo de producto de litio mejorado,  
 en el que dicho circuito CCAD comprende un sistema central de válvulas multipuerto, donde dicho circuito CCAD que comprende dicho sistema central de válvulas multipuerto comprende además una pluralidad de  
 10 zonas de proceso, en el que cada zona de proceso comprende un lecho o columna de adsorbente que contiene un adsorbente selectivo de litio, en el que dicha pluralidad de zonas de proceso comprende además:

una zona de desplazamiento de salmuera situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de una zona de carga de salmuera;  
 dicha zona de carga de salmuera situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido y en comunicación fluida con una zona de rechazo de arrastre;  
 15 dicha zona de rechazo de arrastre situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido y en comunicación fluida con una zona de elución; y  
 dicha zona de elución en comunicación fluida con dicha zona de desplazamiento de salmuera, y

en el que dicho proceso comprende además las etapas de:

20 a) desplazar una solución de salmuera de alimentación que contenga litio de un lecho o columna adsorbente recién cargado mediante el uso de un eluido de producto de litio y hacer pasar una solución de licor de desplazamiento a una entrada de alimentación de salmuera de una zona de adsorción de litio;  
 b) incorporar dicha solución de licor de desplazamiento a dicha solución de salmuera de alimentación para formar una solución combinada de licor/salmuera de alimentación;  
 25 c) hacer pasar dicha solución combinada de licor/salmuera de alimentación a través de una zona de carga de litio en la que el litio se adsorbe en uno o más lechos o columnas adsorbentes de carga y se forma un raffinato de salmuera empobrecido en litio;  
 d) desplazar una solución eluida de dichos lechos adsorbentes de carga con una porción de dicho raffinato de salmuera empobrecida en litio desde dicha zona de carga de litio y hacia una zona de elución;  
 30 e) hacer fluir una solución eluyente fresca a través de dicha zona de elución, eliminando una parte del litio adsorbido en dichos lechos o columnas adsorbentes; y  
 f) recoger una porción del eluido con alta concentración de litio como solución de producto de litio mejorada.

2. El proceso de la reivindicación 1 comprende además la etapa de  
 35 recuperar dicho litio de dicha corriente de producto de litio mejorado mediante el uso de una solución eluyente, preferentemente en la que dicha solución eluyente comprende LiCl, preferentemente en la que dicha solución eluyente comprende LiCl y agua a una concentración de hasta aproximadamente 1000 mg/kg de litio y a temperaturas de aproximadamente 5°C a aproximadamente 100°C.

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2 comprende además las etapas de:

40 eliminar las impurezas de dicha solución de salmuera para formar una solución de salmuera pulida;  
 concentrar dicho litio en dicha solución de salmuera pulida haciendo fluir cíclica y secuencialmente dicha solución de salmuera pulida a través de un circuito continuo de adsorción y desorción en contracorriente para formar una corriente mejorada de producto de litio; y  
 recuperando dicho litio de dicha corriente de producto de litio mejorado.

4. El proceso de las reivindicaciones 1 a 3 comprende además la etapa de obtener dicha solución de salmuera, dicha  
 45 solución de salmuera que comprende cloruro de litio, preferentemente comprende además las etapas de:

concentrar dicho cloruro de litio en dicha solución de salmuera mediante el uso de dicho circuito continuo de adsorción y desorción en contracorriente para formar dicha corriente mejorada de producto de litio, y  
 a continuación, convertir selectivamente dicho cloruro de litio en dicha corriente mejorada de producto de litio en carbonato de litio, hidróxido de litio, o ambos.

50 5. El proceso de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho adsorbente selectivo de litio es un intercalado de alúmina de litio preparado a partir de alúmina hidratada, un cloruro de doble hidróxido estratificado de aluminio de litio, una alúmina activada modificada con doble hidróxido estratificado, una resina o copolímero de intercambio iónico o tamiz molecular o zeolita imbuidos con doble hidróxido estratificado, mezclas de polímeros de aluminato estratificado, un óxido de manganeso de litio, un óxido de titanio, un éter de corona inmovilizado o una combinación  
 55 de los mismos.

6. El proceso de las reivindicaciones 1 a 5 comprende además la etapa de hacer pasar dicha solución de salmuera a través de dicha zona de carga durante una cantidad predeterminada de tiempo de contacto.
7. El proceso de las reivindicaciones 1 a 5 comprende además las etapas de deshidratar dicha corriente de producto de litio mejorado mediante el uso de una separación por membrana.
- 5 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que dicha separación por membrana comprende ósmosis inversa o nanofiltración, y/o comprende además la etapa de deshidratar y concentrar dicha corriente de producto de litio mejorado para producir una corriente de producto de litio mejorado de alta concentración de litio y una solución eluyente de reciclado, preferentemente, comprende además la etapa de proporcionar dicha corriente de producto de litio mejorado, dicha corriente de producto de litio mejorado de alta concentración de litio, o ambas, a un proceso de extracción por disolvente y electroobtención de litio, a un proceso de extracción por disolvente y electrólisis de membrana, o a un proceso de recuperación para la producción de hidróxido de litio y carbonato de litio de alta pureza para la producción de baterías.
- 10 9. El proceso de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha solución de salmuera comprende una salmuera natural, una salmuera sintética o una combinación de las mismas, o en el que dicha solución de salmuera comprende una salmuera continental, una salmuera geotérmica, una salmuera de yacimiento petrolífero, una salmuera de minería de litio de roca dura o una combinación de las mismas.
- 15 10. Un circuito continuo de adsorción-desorción en contracorriente configurado para la adsorción selectiva y recuperación de litio a partir de una solución de salmuera rica en litio, dicho circuito comprende:
- 20 un sistema central de válvulas multipuerto que tiene una pluralidad de zonas de proceso, cada una de dichas zonas de proceso que comprende una pluralidad de lechos o columnas de adsorbente que tienen un adsorbente selectivo de litio; en el que dicha pluralidad de zonas de proceso comprende además:
- 25 una zona de desplazamiento de salmuera situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido de una zona de carga de salmuera;
- dicha zona de carga de salmuera situada corriente arriba con respecto a dicho flujo de fluido y en comunicación fluida con una zona de rechazo de arrastre;
- dicha zona de rechazo de arrastre situada corriente arriba con respecto al flujo de fluido y en comunicación fluida con una zona de elución; y
- dicha zona de elución en comunicación fluida con dicha zona de desplazamiento de salmuera.
- 30 11. El circuito de la reivindicación 10 en el que dicho adsorbente selectivo de litio es un intercalado de alúmina de litio preparado a partir de alúmina hidratada, un cloruro de doble hidróxido estratificado de aluminio de litio, una alúmina activada modificada con doble hidróxido estratificado, una resina o copolímero de intercambio iónico imbuido con doble hidróxido estratificado o tamiz molecular o zeolita, mezclas de polímeros de aluminato estratificado, un óxido de manganeso de litio, un óxido de titanio, un éter de corona inmovilizado o una combinación de los mismos.
- 35 12. El circuito de las reivindicaciones 10 u 11, en el que los lechos o columnas adsorbentes pueden ciclar continua y secuencialmente a través de dichas zonas de proceso.
13. El circuito de las reivindicaciones 10 a 12 en el que dichos lechos o columnas adsorbentes están configurados para funcionar en paralelo, en serie, o en combinaciones de paralelo y serie, fluyendo en modo de flujo ascendente o descendente.
- 40 14. El circuito de las reivindicaciones 10 a 13 en el que dicho flujo de fluido a través de dicho circuito puede ser controlado por el bombeo de caudales, indexación predeterminada, o ambos, de dicho sistema central de válvulas multipuerto o de dichos lechos o columnas adsorbentes.

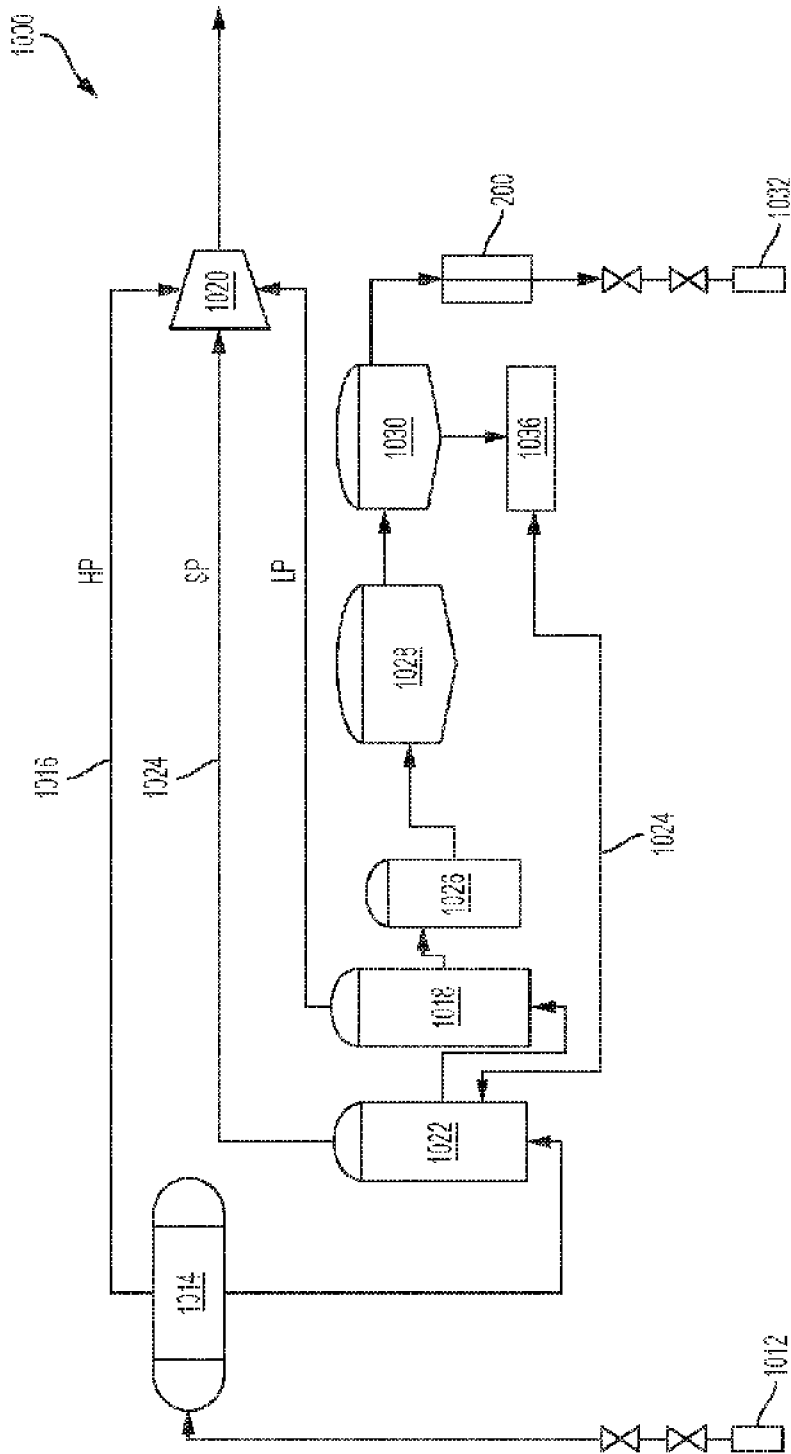


FIG. 1  
TÉCNICA ANTERIOR

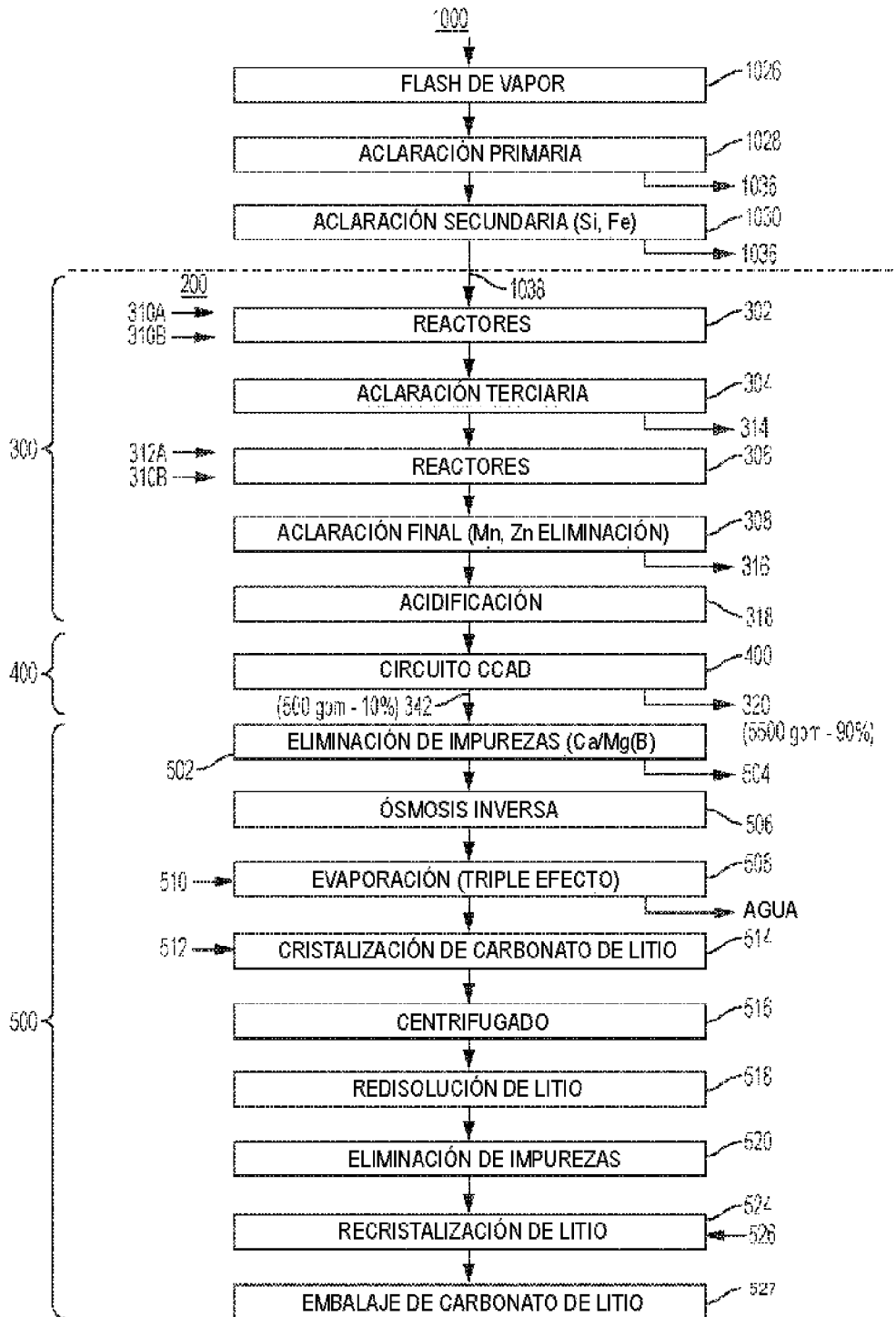


FIG. 2

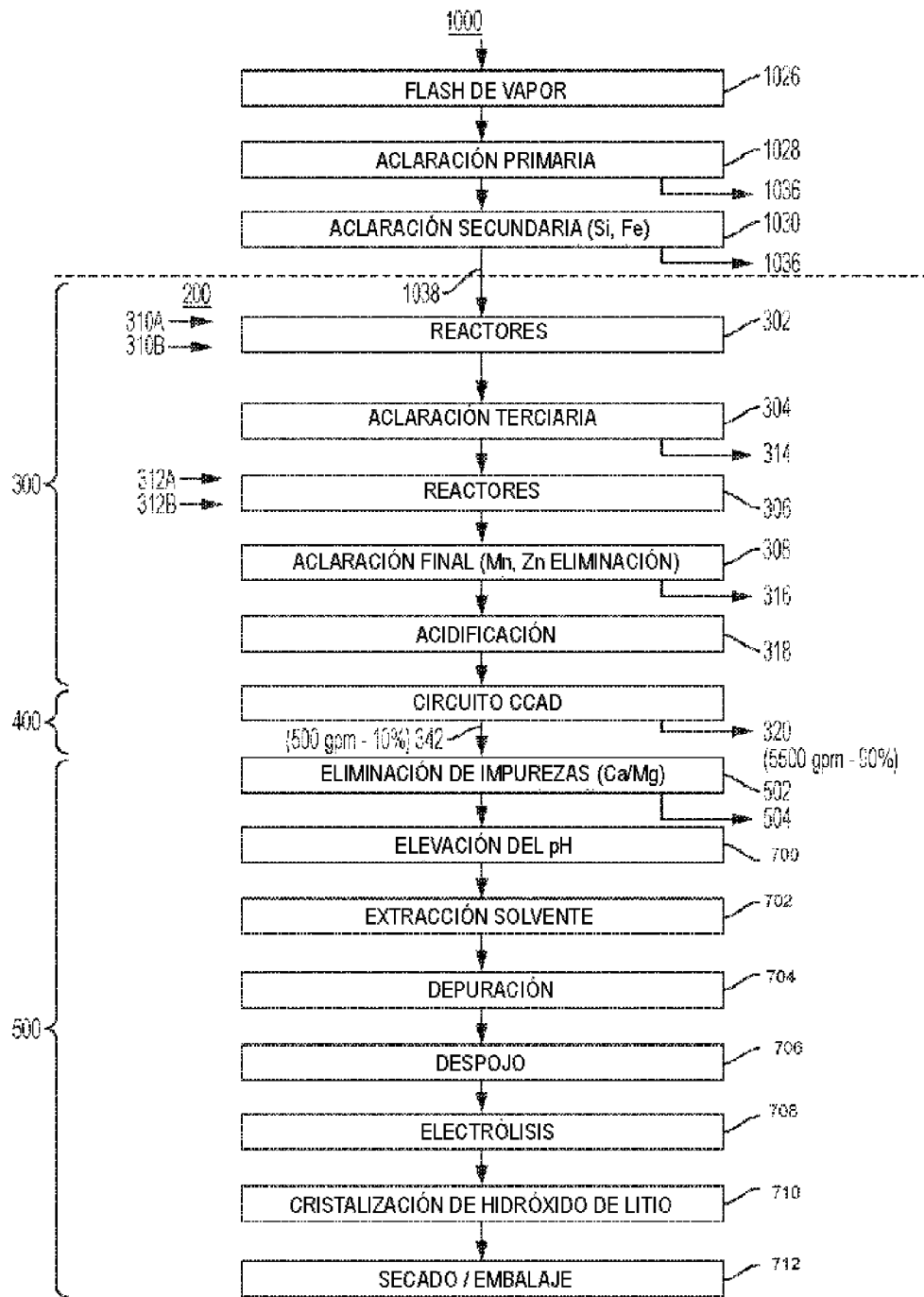
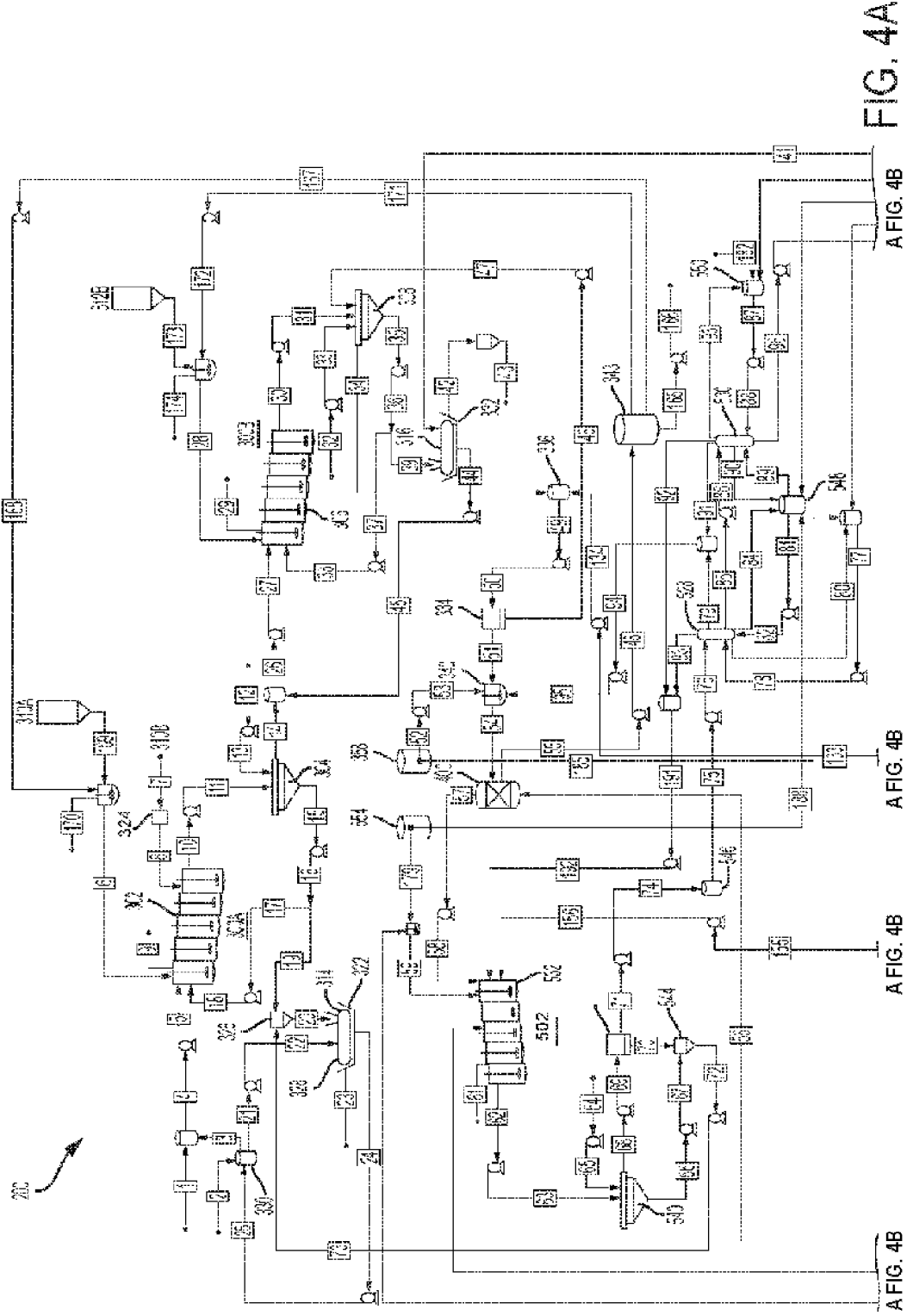


FIG. 3



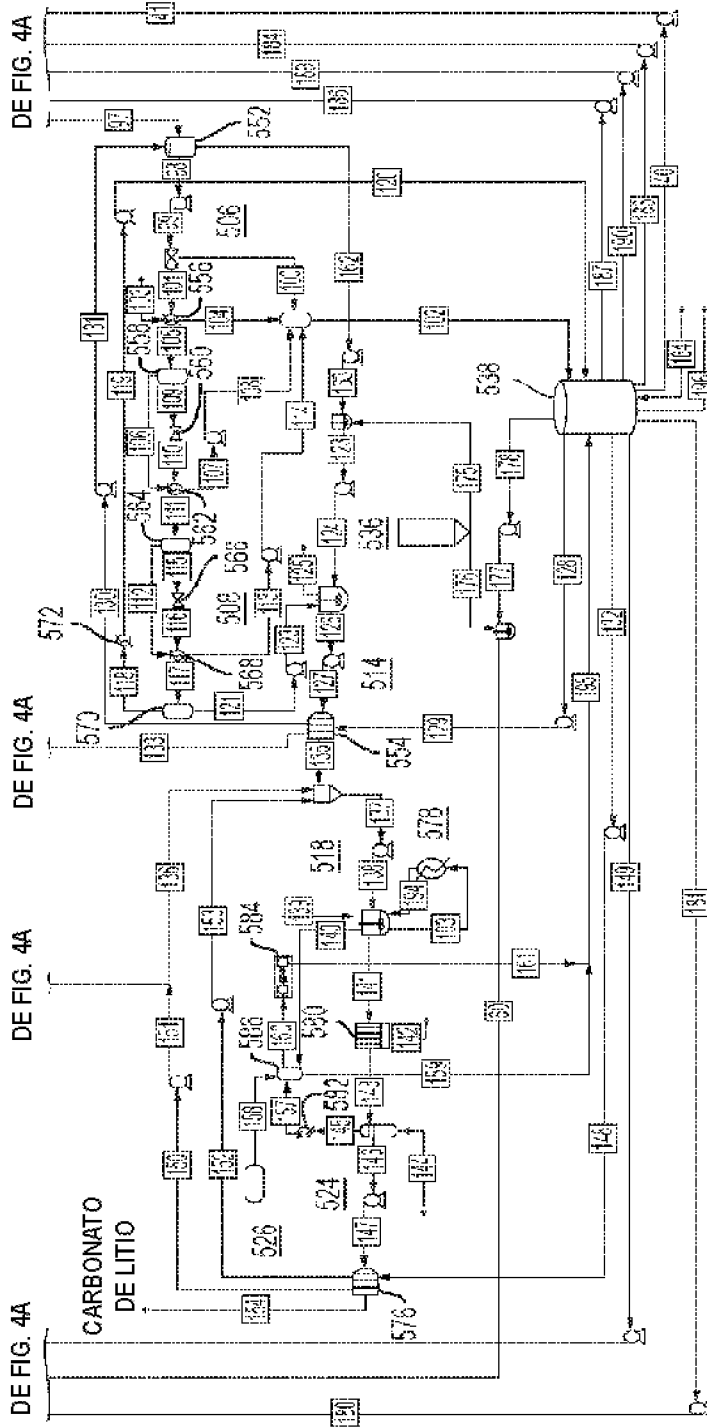


FIG. 4B

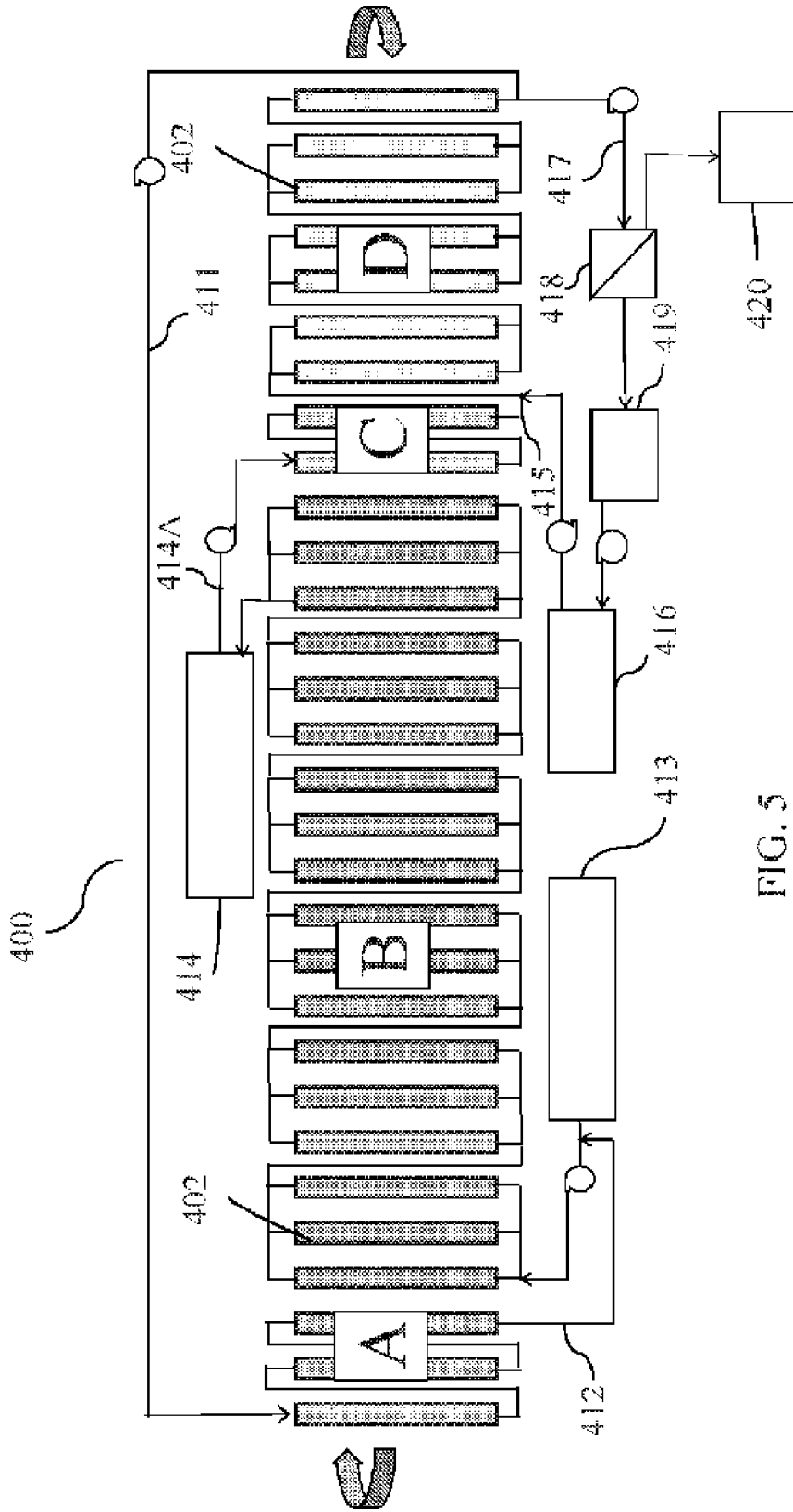


FIG. 5



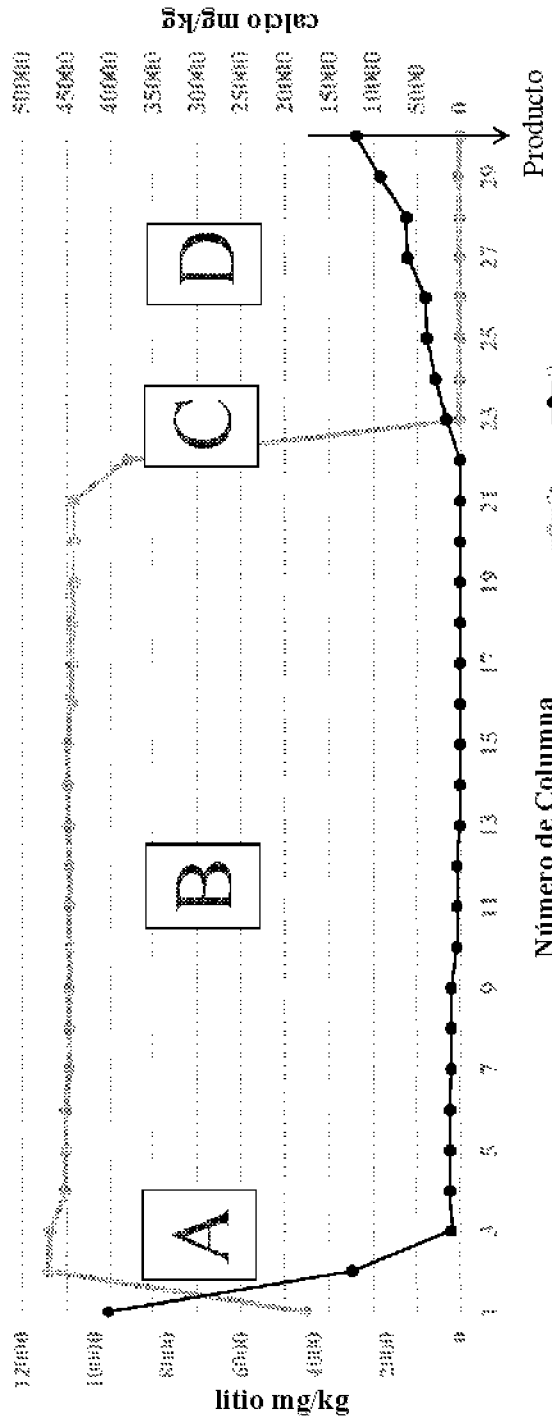


FIG. 7