

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 863 453**

51 Int. Cl.:

C25C 1/02	(2006.01)	B01D 61/58	(2006.01)
B01D 61/42	(2006.01)	C25B 1/16	(2006.01)
C01D 15/00	(2006.01)	C25B 9/18	(2006.01)
C01D 15/02	(2006.01)	C22B 3/08	(2006.01)
C01D 15/06	(2006.01)		
C22B 1/02	(2006.01)		
C22B 3/04	(2006.01)		
C22B 3/20	(2006.01)		
C22B 26/12	(2006.01)		
B01D 61/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2015** **E 19152415 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020** **EP 3492632**

54 Título: **Procedimientos para tratar materiales que contienen litio**

30 Prioridad:

24.02.2014 US 201461943700 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2021

73 Titular/es:

**NEMASKA LITHIUM INC. (100.0%)
450 rue de la Gare-du-Palais, 1er étage
Québec, Québec G1K 3X2, CA**

72 Inventor/es:

**MAGNAN, JEAN-FRANÇOIS;
BOURASSA, GUY;
LAROCHE, NICOLAS;
PEARSE, GARY;
MACKIE, STEPHEN CHARLES;
GLADKOVAS, MYKOLAS;
SYMONS, PETER;
GENDERS, J.DAVID;
CLAYTON, GENEVIÈVE y
BOUCHARD, PIERRE**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 863 453 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

Procedimientos para tratar materiales que contienen litio

5 La presente invención se refiere a procedimientos para extraer litio a partir de materiales que contienen litio.

Se conocen procedimientos para extraer litio a partir de materiales que contienen litio que comprenden lixiviar un material que contiene litio tostado (del inglés, "roasted") con ácido. Por ejemplo, en tales procedimientos se tuesta el material que contiene litio en presencia de un ácido, tal como ácido sulfúrico, para obtener el material que contiene litio tostado con ácido a partir del que a continuación puede extraerse el litio.

La patente US nº 8.431.005 divulga la extracción de hidróxido de litio mediante electrólisis de membrana a partir de cristales de carbonato de litio que son introducidos en un reactor, acidificados y solubilizados mediante un tratamiento con el anolito ácido a partir de un electrolizador.

15 Ryabsteb et al. (Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, p. 1108-1116) divulga la conversión de una disolución de LiSO_4 en una disolución de LiOH mediante electrólisis de membrana. La corriente de disolución $\text{LiSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ es a continuación reciclada al proceso de electrólisis de membrana tras la neutralización y la purificación.

20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo dicho procedimiento:

someter una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones adecuadas para la conversión por lo menos parcial de dicho sulfato de litio en hidróxido de litio y obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio;

incrementar la concentración de ácido en dicha segunda composición acuosa; y

30 recuperar el sulfato de litio en forma de monohidrato de sulfato de litio a partir de dicha segunda composición acuosa y reutilizarlo para el proceso de electromembrana.

Según un aspecto de la presente divulgación, se describe un procedimiento para extraer litio a partir de un material que contiene litio, comprendiendo el procedimiento lixiviar un material que contiene litio tostado con bisulfato de litio, bajo condiciones aptas para obtener una composición acuosa que comprende un compuesto de litio.

35 Según otro aspecto de la presente divulgación se describe un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

40 obtener una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio mediante un procedimiento para extraer litio a partir de un material que contiene litio según un procedimiento de la presente divulgación, y

45 someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para como mínimo la conversión parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio.

Según otro aspecto de la presente divulgación se describe un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

50 obtener una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio mediante un procedimiento para extraer litio a partir de un material que contiene litio según un procedimiento de la presente divulgación,

55 someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para como mínimo la conversión parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio y para obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio, y

60 utilizar la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio como la composición acuosa que comprende bisulfato de litio y un procedimiento según la presente divulgación.

Según otro aspecto de la presente divulgación se describe un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

65 mezclar un material que contiene litio con una composición acuosa que comprende bisulfato de litio y obtener de esta manera una mezcla,

tostar la mezcla bajo condiciones aptas para obtener un material tostado con bisulfato de litio que contiene litio,

5 lixiviar el material que contiene litio tostado con bisulfato de litio bajo condiciones aptas para obtener una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio,

10 someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para como mínimo la conversión parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio y para obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio, y

15 utilizar la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio como la composición acuosa que comprende bisulfato de litio para mezclar con el material que contiene litio y para obtener la mezcla.

15 Se encontró que, mediante la utilización de los procedimientos de la presente invención, resultaba posible sustituir el ácido sulfúrico por bisulfato de litio. Se encontró además que, por ejemplo, resultaba posible reducir los costes asociados a la utilización del reactivo ácido, es decir, ácido sulfúrico. De hecho, bajo determinadas circunstancias, resultó posible reciclar el bisulfato de litio obtenido en un proceso de electromembrana (p.ej., la conversión parcial de sulfato de litio en hidróxido de litio) para extraer el litio de un material que contiene litio. Se encontró que,

20 mediante la utilización de los procedimientos de la presente invención, resultaba posible recuperar fácilmente ácido sulfúrico en la forma de una composición ácida que puede utilizarse para tratar un material que contiene litio y/ recuperar sulfato de litio a partir de la segunda composición acuosa y reutilizarla para un proceso de electromembrana. Por ejemplo, mediante la utilización de dichos procedimientos, puede precipitarse de manera sustancialmente selectiva monohidrato de sulfato de litio ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y de esta manera recuperarse y reutilizarse.

25 Según otro aspecto de la presente divulgación se describe un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

30 someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para la conversión por lo menos parcial del sulfato de litio en hidróxido de litio y obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio,

opcionalmente incrementar la concentración de ácido en la segunda composición acuosa, y

35 utilizar la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio para hacer reaccionar con un material que contiene litio.

Según otro aspecto de la presente divulgación se describe un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

40 mezclar un material que contiene litio con una composición acuosa ácida que comprende opcionalmente sulfato de litio y obtener de esta manera una mezcla,

45 tostar la mezcla bajo condiciones aptas para obtener un material tostado que contiene litio,

lixiviar el material tostado bajo condiciones aptas para obtener una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio,

50 someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para la conversión por lo menos parcial del sulfato de litio en hidróxido de litio y obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio, y

opcionalmente incrementar la concentración de ácido en la segunda composición acuosa, y

55 utilizar la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio como la composición acuosa ácida que comprende opcionalmente sulfato de litio para mezclar con el material que contiene litio y para obtener la mezcla.

60 Según otro aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para la conversión por lo menos parcial del sulfato de litio en hidróxido de litio y obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio,

65 incrementar la concentración de ácido en la segunda composición acuosa, y

recuperar sulfato de litio en forma de monohidrato de sulfato de litio a partir de la segunda composición acuosa y reutilizarlo para el proceso de electromembrana.

5 Se encontró que, mediante la utilización de los procedimientos de la presente invención, resultaba posible recuperar fácilmente ácido sulfúrico en la forma de una composición ácida que puede utilizarse para tratar un material que contiene litio y/ recuperar sulfato de litio a partir de la segunda composición acuosa y reutilizarla para un proceso de electromembrana. Por ejemplo, mediante la utilización de dichos procedimientos, puede precipitarse de manera sustancialmente selectiva monohidrato de sulfato de litio ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y de esta manera recuperarse y reutilizarse.

10 Según otro aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para tratar una composición acuosa de proceso de electromembrana que comprende sulfato de litio, comprendiendo el proceso eliminar agua de la composición acuosa de proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para precipitar de manera sustancialmente selectiva monohidrato de sulfato de litio.

15 Según otro aspecto de la presente divulgación, se describe un procedimiento para extraer un álcali a partir de un material que contiene un álcali, comprendiendo el procedimiento lixiviar un material que contiene litio tostado con bisulfato de álcali, bajo condiciones aptas para obtener una composición acuosa que comprende un compuesto de álcali.

20 En el dibujo siguiente, que representa a título de ejemplo únicamente, diversas formas de realización de la invención:

25 la figura 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento según una forma de realización de la presente invención,

30 las figuras 2 y 3 son gráficos de eficiencia acumulada de la corriente como función de las cargas transferidas para la producción de hidróxido de álcali,

la figura 4 es un diagrama esquemático de un procedimiento según otra forma de realización de la presente invención,

35 las figuras 5 y 6 son el análisis de XRD de cristales precipitados recuperados en la etapa de separación, y

la figura 7 es un gráfico de la eficiencia de recuperación del sulfato de litio en la etapa de separación como función del agua eliminada a presión atmosférica sobre la base de la masa.

40 A menos que se indique lo contrario, las definiciones y ejemplos descritos en la presente memoria pretenden ser aplicables a todas las formas de realización y aspectos de la presente invención descritos en la presente memoria para los que resultan adecuados, tal como entendería el experto en la materia.

45 Tal como se utiliza en la presente invención, las formas singulares “un”, “una” y “el” o “la” incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, una forma de realización que incluye “un material que contiene litio” debe entenderse que presenta determinados aspectos de un material que contiene litio, o de dos o más materiales adicionales que contienen litio.

50 En formas de realización que comprenden un componente “adicional” o “segundo”, tal como un material que contiene litio adicional o segundo, el segundo componente tal como se utiliza en la presente memoria es diferente de los otros componentes o del primer componente. Un “tercer” componente es diferente de los otros, primer y segundo componentes, y los componentes adicionalmente enumerados o “adicionales” son, de manera similar, diferentes.

55 Para entender el alcance de la presente invención, el término “comprendiendo” y sus derivados, tal como se utiliza en la presente memoria, pretenden ser términos abiertos que especifican la presencia de las particularidades, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas indicados, pero no excluyen la presencia de otras particularidades, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas no indicados. Lo anterior se aplica además a términos que presentan significados similares, tales como los términos “incluyendo”, “presentando” y sus derivados. El término “consistiendo” y sus derivados, tal como se utilizan en la presente memoria, pretenden ser términos cerrados que especifican la presencia de las particularidades, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas indicados, pero no excluyen la presencia de otras particularidades, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas no indicados. La expresión “consistiendo esencialmente en”, tal como se utiliza en la presente memoria, pretende especificar la presencia de las particularidades, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas indicados, así como los que no afectan materialmente a la característica o características básicas y nuevas de particularidades, elementos, componentes, grupos, números enteros y/o etapas.

5 Los términos de grado, tales como “aproximadamente” tal como se utiliza en la presente memoria se refieren a una cantidad razonable de desviación del término modificado, de manera que el resultado final no se modifique significativamente. Estos términos de grado deben interpretarse como incluyendo una desviación de por lo menos $\pm 5\%$ o de por lo menos $\pm 10\%$ del término modificado en el caso de que esta desviación no niegue el significado del término que modifica.

10 El término “adecuado” tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a que la selección de las condiciones particulares dependería de la manipulación u operación específica que debe llevarse a cabo, aunque la selección se encontraría perfectamente dentro de los conocimientos del experto en la materia. Todos los procedimientos descritos en la presente memoria deben llevarse a cabo bajo condiciones suficientes para proporcionar el producto deseado. El experto en la materia entenderá que todas las condiciones de reacción, incluyendo, en caso aplicable, por ejemplo, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la presión de reacción, la proporción de reactivos, el caudal, la pureza de los reactivos, la densidad de corriente, el voltaje, el material o materiales del electrodo o electrodos, la concentración, el pH, el potencial de oxidación-reducción, la superficie celular, el tipo de membrana utilizado y las tasas de reciclado pueden modificarse para optimizar el rendimiento del producto deseado y se encuentra comprendido en los conocimientos del experto en la materia el hacerlo.

20 La expresión “proceso de electromembrana”, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere, por ejemplo, a un proceso que utiliza una o más membranas de intercambio iónico y una diferencia de potencial eléctrico como la fuerza motriz de las especies iónicas. El proceso de electromembrana puede ser, por ejemplo, una electrodiálisis (de membrana) o una electrólisis (de membrana). Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede ser una electrólisis de membrana.

25 La expresión “se mantiene por lo menos sustancialmente” tal como se utiliza en la presente memoria en referencia a un valor de un pH o de un intervalo de pH que se mantiene durante un proceso de la invención o una parte de la misma (por ejemplo, un proceso de electromembrana) se refiere a mantener el valor del pH o el intervalo de pH por lo menos 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o 99% del tiempo durante el proceso o parte del mismo.

30 La expresión “se mantiene por lo menos sustancialmente” tal como se utiliza en la presente memoria en referencia a un valor de un voltaje o un intervalo de voltaje que se mantiene durante un procedimiento de la invención o una parte de la misma (por ejemplo, un proceso de electromembrana) se refiere a mantener el valor del voltaje o el intervalo del voltaje por lo menos 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o 99% del tiempo durante el procedimiento o parte del mismo.

35 La expresión “se mantiene por lo menos sustancialmente” tal como se utiliza en la presente memoria en referencia a un valor de una eficiencia de corriente o un intervalo de eficiencia de corriente que se mantiene durante un procedimiento de la invención o una parte de la misma (por ejemplo, un proceso de electromembrana) se refiere a mantener el valor de la eficiencia de corriente eléctrica o el intervalo de eficiencia de corriente eléctrica por lo menos 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o 99% del tiempo durante el procedimiento o parte del mismo.

45 La expresión “se mantiene por lo menos sustancialmente” tal como se utiliza en la presente memoria en referencia a un valor de concentración o un intervalo de concentración que se mantiene durante un procedimiento de la invención o una parte de la misma (por ejemplo, un proceso de electromembrana) se refiere a mantener el valor de la concentración o el intervalo de concentración por lo menos 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o 99% del tiempo durante el procedimiento o durante parte del mismo.

50 La expresión “se mantiene por lo menos sustancialmente” tal como se utiliza en la presente memoria en referencia a un valor de temperatura o intervalo de temperatura que se mantiene durante un procedimiento de la invención o una parte de la misma (por ejemplo, un proceso de electromembrana) se refiere a mantener el valor de la temperatura o el intervalo de temperatura por lo menos 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o 99% del tiempo durante el procedimiento o parte del mismo.

55 Se muestra un diagrama de flujo ejemplificativo para un procedimiento de la presente invención en la figura 1. El procedimiento 10 ejemplificado en el mismo está destinado a la preparación de hidróxido de litio. En referencia a la figura 1, en el procedimiento ejemplificado en la misma, un material que contiene litio 12, tal como un mineral que contiene litio, tal como β -espodumeno, puede mezclarse con una composición acuosa que comprende bisulfato de litio y/o sulfato de litio de manera que se obtiene una mezcla. En las etapas de tueste ácido y lixiviación 14, la mezcla seguidamente puede tostarse bajo condiciones aptas para obtener un material que contiene litio tostado con bisulfato de litio, y/o un material que contiene litio tostado que seguidamente puede lixivarse bajo condiciones aptas para obtener una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio 16, tal como una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio. La primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio 16 seguidamente puede purificarse 18, por ejemplo para eliminar por lo menos una parte de una impureza metálica o una impureza no metálica (por ejemplo Si y derivados del mismo) que se ha filtrado al interior de la primera composición acuosa, y después se ha sometido a un proceso de electromembrana 20 (tal como un proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de dos

compartimientos, un proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, o una combinación de un proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, y un proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos) bajo condiciones aptas para la conversión por lo menos parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio 22 y para obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio 24. A continuación, puede utilizarse la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio 24 como la composición acuosa que comprende bisulfato de litio para mezclar con el material que contiene litio 12, tal como mineral que contiene litio, tal como β -espodumeno, con el fin de obtener la mezcla. Tal como puede observarse en la figura 1, puede añadirse cierta cantidad adicional de H_2SO_4 . Por ejemplo, puede añadirse H_2SO_4 a la segunda composición. Por ejemplo, puede añadirse H_2SO_4 inmediatamente antes de llevar a cabo el tueste ácido al utilizar la segunda composición como fuente de ácido y bisulfato de litio.

Por ejemplo, la purificación 18 puede llevarse a cabo tal como se indica en la solicitud de patente PCT n° WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

Se muestra otro diagrama de flujo ejemplificativo para un procedimiento de la presente invención en la figura 4. El procedimiento 110 ejemplificado en el mismo está destinado a la preparación de hidróxido de litio y es similar al procedimiento 10 ejemplificado en la figura 1. Varias etapas en el procedimiento de la figura 4 (112, 114, 116, 118, 120, 122 y 124) son similares a las encontradas en el procedimiento de la figura 1 (12, 14, 16, 18, 20, 22 y 24). El contenido de la primera composición (ver 16 vs. 116) y de la segunda composición (ver 24 vs. 124) puede opcionalmente variar ligeramente. Por ejemplo, en la etapa 116, la primera composición obtenida comprende sulfato de litio y opcionalmente bisulfato de litio. Además, la segunda composición obtenida en la etapa 124 comprende sulfato de litio y opcionalmente bisulfato de litio. Con la excepción de dichas particularidades del contenido de la primera y segunda composiciones y de las etapas 126, 128 y 130 que no presentan un equivalente en el procedimiento de la figura 1, estos procedimientos son bastante similares. Con respecto a la etapa de separación 126, se encontró que dicha etapa era una alternativa en lugar de simplemente reutilizar la segunda composición en la etapa de tueste ácido 114 (ver la línea de puntos entre las etapas 124 y 114). En la etapa de separación 126, se eliminó el agua con el fin de obtener una composición ácida más concentrada 130. Se encontró que dicha composición ácida más concentrada que comprendía ácido sulfúrico era eficiente para llevar a cabo la etapa de tueste ácido en 114. El experto en la materia entenderá que pueden utilizarse varios procesos en la etapa 126 con el fin de eliminar agua de la segunda composición. Por ejemplo, la segunda composición puede calentarse; la segunda composición puede pasarse por un proceso de deshidratación a través de una membrana o columna. La segunda composición también puede enfriarse con el fin de favorecer la precipitación del sulfato de litio y después llevar a cabo una separación sólido-líquido, recuperando de esta manera sulfato de litio 128. La segunda composición también puede sembrarse con sulfato de litio para favorecer la precipitación del sulfato de litio 128. De esta manera, existen diversas maneras posibles de llevar a cabo las etapas 126, 128 y 130. Tal como puede observarse en la figura 4, puede añadirse cierta cantidad adicional de H_2SO_4 . Por ejemplo, puede añadirse H_2SO_4 inmediatamente antes o después de llevar a cabo la etapa de separación 26. Por ejemplo, puede añadirse H_2SO_4 inmediatamente antes de llevar a cabo el tueste ácido 114 al utilizar la composición ácida 130 como fuente de ácido.

Por ejemplo, la segunda composición puede calentarse en la etapa de separación 126 a una temperatura comprendida entre aproximadamente $100^\circ C$ y aproximadamente $135^\circ C$, o entre aproximadamente $100^\circ C$ y aproximadamente $125^\circ C$ con el fin de eliminar el agua de la misma. Lo anterior puede llevarse a cabo mediante un proceso de destilación que puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica o al vacío. Se observó que, durante dicho proceso, resultaba posible concentrar el ácido sulfúrico y obtener la composición ácida 130 que puede utilizarse finalmente para el tueste ácido 114. Además, durante el calentamiento de la segunda composición, se observó que se estaba produciendo una precipitación sustancialmente selectiva de monohidrato de sulfato de litio ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$). También se observó que, al mantener una temperatura inferior a aproximadamente $125^\circ C$ o $130^\circ C$, se evitaba la formación de sulfato de litio anhidro. A continuación, se llevó a cabo una separación sólido-líquido y el sulfato de litio precipitado podía recuperarse en la etapa 128, por ejemplo, en forma de ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$). Se encontró que éste último era más cristalino que el sulfato de litio anhidro. De hecho, el monohidrato es más fácil de recuperar al encontrarse en una forma del cristal de tipo acicular y presentar una menor tendencia a retener agua y/o ácido. Resultó significativamente más fácil llevar a cabo la etapa de separación sólido-líquido en el caso de que el sólido fuese monohidrato de sulfato de litio (en comparación con sulfato de litio anhidro). De esta manera, el sulfato de litio recuperado puede reutilizarse en el proceso de electromembrana 120.

Los ejemplos presentados posteriormente son no limitativos y se utilizan para ejemplificar mejor los procedimientos de la presente invención.

La presente divulgación incluye un procedimiento para extraer litio a partir de un material que contiene litio, comprendiendo el procedimiento lixiviar un material que contiene litio tostado con bisulfato de litio, bajo condiciones aptas para obtener una composición acuosa que comprende un compuesto de litio.

Por ejemplo, el material que contiene litio tostado con bisulfato de litio puede prepararse mediante un procedimiento que comprende.

mezclar el material que contiene litio con una composición acuosa que comprende bisulfato de litio y obtener de esta manera una mezcla, y

5 tostar la mezcla bajo condiciones aptas para obtener un material que contiene litio tostado con bisulfato de litio.

10 El material que contiene litio tostado con bisulfato de litio puede prepararse, por ejemplo, utilizando medios conocidos para tostar material que contiene litio. La selección de condiciones aptas para obtener el material que contiene litio tostado con bisulfato de litio puede realizarla el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente divulgación. Por ejemplo, se dan a conocer procedimientos que comprenden tostar un material que contiene litio con un ácido en la solicitud de patente PCT nº WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

15 El material que contiene litio tostado puede prepararse, por ejemplo, utilizando medios conocidos para tostar material que contiene litio. La selección de condiciones aptas para obtener el material que contiene litio tostado puede realizarla el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente divulgación. Por ejemplo, se dan a conocer procesos que comprenden tostar un material que contiene litio con un ácido en la solicitud de patente PCT nº WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

20 Por ejemplo, la proporción molar de bisulfato de litio entre la composición acuosa que comprende bisulfato de litio y el litio en el material que contiene litio puede estar comprendida entre aproximadamente 0.1:1 y aproximadamente 10:1, entre aproximadamente 0.1:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 0.2:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 0.5:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1 o de aproximadamente 1:1.

25 Por ejemplo, la proporción molar entre sulfato de litio en la composición acuosa que comprende sulfato de litio y el litio en el material que contiene litio puede estar comprendida entre aproximadamente 0.1:1 y aproximadamente 10:1, entre aproximadamente 0.1:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 0.2:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 0.5:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1 o de aproximadamente 1:1.

30 Por ejemplo, la composición acuosa que comprende bisulfato de litio puede comprender además un ácido, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico.

35 Por ejemplo, la composición acuosa que comprende sulfato de litio puede comprender además un ácido, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico.

40 Por ejemplo, el ácido puede ser ácido sulfúrico.

Por ejemplo, la proporción molar entre el ácido en la composición acuosa que comprende bisulfato de litio y el litio en el material que contiene litio puede estar comprendida aproximadamente 0.5:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1 o entre aproximadamente 1.1:1 y aproximadamente 1.25:1.

45 Por ejemplo, la proporción molar entre el ácido en la composición acuosa que comprende sulfato de litio y el litio en el material que contiene litio puede estar comprendida entre aproximadamente 0.5:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1 o entre aproximadamente 1.1:1 y aproximadamente 1.25:1.

50 Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendido entre aproximadamente 1% y aproximadamente 100%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.

Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendida entre aproximadamente 30% y aproximadamente 100%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.

55 Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendida entre aproximadamente 20% y aproximadamente 50%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.

Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendida entre aproximadamente 10% y aproximadamente 50%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.

60 Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendida entre aproximadamente 20% y aproximadamente 45%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.

65 Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendida entre aproximadamente 10% y aproximadamente 30%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.

ES 2 863 453 T3

- Por ejemplo, el ácido puede encontrarse presente en un exceso estequiométrico comprendida entre aproximadamente 55% y aproximadamente 60%, sobre la base de la cantidad de litio en el material que contiene litio.
- 5 Por ejemplo, la primera composición acuosa puede comprender potasio y/o sodio.
- Por ejemplo, la segunda composición acuosa puede comprender potasio y/o sodio.
- Por ejemplo, la segunda composición acuosa puede comprender menos iones Li^+ que ion HSO_4^- .
- 10 Por ejemplo, la segunda composición acuosa puede comprender H_2SO_4 libre.
- Por ejemplo, la segunda composición acuosa puede comprender H_2SO_4 libre que se ha generado durante el proceso de electromembrana.
- 15 Por ejemplo, la segunda composición puede comprender bisulfato de litio y ácido sulfúrico.
- Por ejemplo, la segunda composición puede comprender sulfato de litio y ácido sulfúrico.
- 20 Por ejemplo, la segunda composición puede comprender bisulfato de litio, sulfato de litio y ácido sulfúrico.
- Por ejemplo, la segunda composición puede comprender ácido sulfúrico.
- 25 Por ejemplo, la mezcla puede tostarse a una temperatura de tueste comprendida entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 400°C. Por ejemplo, la mezcla puede tostarse a una temperatura de tueste comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C, entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 325°C, entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 300°C, entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 350°C, o entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 300°C. Por ejemplo, la mezcla puede tostarse a una temperatura de tueste de aproximadamente 250°C o de aproximadamente 300°C.
- 30 Por ejemplo, la mezcla puede tostarse durante un tiempo de entre aproximadamente 1 minuto aproximadamente 24 horas a la temperatura de tueste. Por ejemplo, la mezcla puede tostarse durante un tiempo de entre aproximadamente 1 minuto aproximadamente 2 horas a la temperatura de tueste. Por ejemplo, la mezcla puede tostarse durante un tiempo de entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 2 horas a la temperatura de tueste. Por ejemplo, la mezcla puede tostarse durante un tiempo de aproximadamente 30 minutos a la
- 35 temperatura de tueste.
- Por ejemplo, el monohidrato de sulfato de litio puede precipitarse de manera sustancialmente selectiva y/o formarse de manera sustancialmente selectiva a partir de la segunda composición.
- 40 Por ejemplo, el sulfato de litio anhidro puede precipitarse de manera sustancialmente selectiva y/o formarse de manera sustancialmente selectiva a partir de la segunda composición.
- Por ejemplo, el procedimiento puede comprender además recuperar sulfato de litio a partir de la segunda composición acuosa y reutilizar el sulfato de litio en el proceso de electromembrana.
- 45 Por ejemplo, el procedimiento puede comprender además recuperar por lo menos parcialmente sulfato de litio a partir de la segunda composición acuosa, antes de utilizar la segunda composición acuosa para la reacción con el material que contiene litio, y reutilizar el sulfato de litio en el proceso de electromembrana.
- 50 Por ejemplo, el procedimiento puede comprender incrementar la concentración de ácido en la segunda composición acuosa mediante la eliminación de agua de la segunda composición acuosa.
- Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido mediante el calentamiento de la segunda composición acuosa.
- 55 Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido mediante el calentamiento de la composición acuosa.
- 60 Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido en la segunda composición acuosa mediante la adición de algo más de ácido concentrado o algo de ácido que presente una concentración más elevada.
- 65 Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido en la segunda composición acuosa mediante la adición de algo más de ácido concentrado o algo de ácido que presente una concentración más elevada.

Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido en la composición ácida mediante la adición de algo más de ácido concentrado o algo de ácido que presente una concentración más elevada.

5 Por ejemplo, la segunda composición acuosa puede calentarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 135°C, entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 300°C, entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C, entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 250°C, entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 130°C, entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 130°C, entre aproximadamente 115°C y aproximadamente 125°C, o entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 125°C.

10 Por ejemplo, la composición ácida puede calentarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 135°C, entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 300°C, entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C, entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 250°C, entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 130°C, entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 130°C, entre aproximadamente 115°C y aproximadamente 125°C, o entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 125°C.

15 Por ejemplo, puede eliminarse el agua mediante el calentamiento de la composición acuosa del proceso de electromembrana a una temperatura tal como se ha comentado anteriormente.

20 Por ejemplo, la segunda composición acuosa puede calentarse a presión atmosférica.

Por ejemplo, la composición acuosa puede calentarse a presión atmosférica.

25 Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido mediante un proceso de deshidratación con membrana.

30 Por ejemplo, puede llevarse a cabo una concentración creciente del ácido mediante un proceso de membrana de ósmosis inversa.

Por ejemplo, en el que la eliminación del agua de la composición acuosa puede causar la precipitación de monohidrato de sulfato de litio.

35 Por ejemplo, en el que la eliminación del agua de la composición acuosa puede causar la precipitación sustancialmente selectiva de monohidrato de sulfato de litio.

Por ejemplo, en el que la eliminación del agua de la composición acuosa puede causar la cristalización de monohidrato de sulfato de litio.

40 Por ejemplo, el procedimiento puede comprender incrementar la concentración de ácido en la composición acuosa mediante la eliminación de agua de la composición acuosa, precipitando de esta manera, de manera sustancialmente selectiva, sulfato de litio.

45 Por ejemplo, en el que la eliminación del agua de la segunda composición acuosa puede causar la precipitación de monohidrato de sulfato de litio.

Por ejemplo, la eliminación del agua de la segunda composición acuosa puede causar la precipitación sustancialmente selectiva de monohidrato de sulfato de litio.

50 Por ejemplo, la eliminación del agua de la segunda composición acuosa puede causar la cristalización de monohidrato de sulfato de litio.

55 Por ejemplo, el procedimiento puede comprender incrementar la concentración de ácido en la segunda composición acuosa mediante la eliminación de agua de la segunda composición acuosa, precipitando de esta manera, de manera sustancialmente selectiva, sulfato de litio.

Por ejemplo, el procedimiento puede comprender además llevar a cabo una separación sólido-líquido para recuperar el sulfato de litio, obteniendo de esta manera el sulfato de litio y una composición ácida.

60 Por ejemplo, la separación sólido-líquido puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 150°C, entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 130°C, entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 125°C, entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 125°C, entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 75°C, entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 50°C, o entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 100°C.

65 Por ejemplo, el proceso puede comprender además llevar a cabo una separación sólido-líquido para recuperar el

sulfato de litio, obteniendo de esta manera el sulfato de litio y una composición acuosa ácida eficaz para la utilización en la mezcla con un material que contiene litio.

5 Por ejemplo, el procedimiento comprende recuperar sulfato de litio en forma de monohidrato de sulfato de litio a partir de la segunda composición acuosa y reutilizar el sulfato de litio en el proceso de electromembrana.

Por ejemplo, el ácido puede ser H_2SO_4 .

10 Por ejemplo, el procedimiento puede comprender llevar a cabo una separación sólido-líquido para recuperar el sulfato de litio, obteniendo de esta manera el sulfato de litio y una composición acuosa ácida eficaz para la utilización en la mezcla con un material que contiene litio.

15 Por ejemplo, el procedimiento puede comprender además reutilizar el sulfato de litio obtenido en el proceso de electromembrana.

20 Por ejemplo, la segunda composición puede tratarse adicionalmente con el fin de incrementar la concentración de ácido. Por ejemplo, dicho tratamiento puede llevarse a cabo mediante un procedimiento de deshidratación con membrana, un proceso de membrana de ósmosis inversa, el calentamiento o cualquier procedimiento adecuado conocido para incrementar la concentración de ácido. Por ejemplo, la composición ácida puede tratarse para eliminar por lo menos 75, por lo menos 80, por lo menos 85, por lo menos 90 o por lo menos 95% de agua.

25 Por ejemplo, la composición ácida puede tratarse adicionalmente con el fin de incrementar la concentración de ácido. Por ejemplo, dicho tratamiento puede llevarse a cabo mediante un procedimiento de deshidratación con membrana, un proceso de membrana de ósmosis inversa, el calentamiento o cualquier procedimiento adecuado conocido para incrementar la concentración de ácido. Por ejemplo, la composición ácida puede tratarse para eliminar por lo menos 75, por lo menos 80, por lo menos 85, por lo menos 90 o por lo menos 95% de agua.

30 Por ejemplo, una vez se ha obtenido la segunda composición y antes de completar un ciclo y llevar a cabo una vez más un tueste ácido, puede añadirse algo de H_2SO_4 nuevo.

35 Por ejemplo, una vez se ha obtenido la segunda composición y antes de completar un ciclo y llevar a cabo una vez más un tueste ácido, puede añadirse algo de H_2SO_2 concentrado y nuevo. Por ejemplo, dicho H_2SO_4 concentrado puede estar comprendido entre aproximadamente 90% y aproximadamente 98%, entre aproximadamente 93% y aproximadamente 98%, o entre aproximadamente 95% y aproximadamente 98%.

40 Por ejemplo, por lo menos 70% en peso del agua contenida en la segunda composición puede eliminarse de la misma, y puede eliminarse entre aproximadamente 30 y aproximadamente 80% en peso de sulfato de litio mediante cristalización a partir de la segunda composición.

45 El material que contiene litio puede variar y la selección de un material que contiene litio adecuado puede ser realizada por el experto en la materia. Por ejemplo, el material que contiene litio puede ser un mineral que contiene litio, un compuesto que contiene litio o una entidad industrial reciclada que contiene litio.

50 Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente o consistir en α -espodumeno, β -espodumeno, lepidolita, pegmatita, petalita, eucryptita, amblygonita, hectorita, esmectita, jadarita, una arcilla o una mezcla de las mismas. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente o consistir en β -espodumeno o jadarita. Por ejemplo, el mineral que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente o consistir en β -espodumeno.

55 Por ejemplo, el compuesto que contiene litio puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en cloruro de litio, sulfato de litio, bicarbonato de litio, carbonato de litio, nitrato de litio, acetato de litio, fluoruro de litio, estearato de litio, citrato de litio o una mezcla de los mismos.

60 Por ejemplo, la entidad industrial reciclada que contiene litio pueden ser baterías que contienen litio, u otros productos o derivados de litio de las mismas.

65 Las condiciones para obtener la composición acuosa que comprende un compuesto de litio puede variar y la selección de condiciones adecuadas puede ser realizada por el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente divulgación. Por ejemplo, se dan a conocer procesos que comprenden lixiviar un material que contiene litio tostado en la solicitud de patente PCT n° WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, en los procedimientos de la presente divulgación, el material que contiene litio tostado con bisulfato de litio puede lixivarse con agua para obtener la composición acuosa que comprende el compuesto de litio.

Por ejemplo, el tueste y el filtrado pueden llevarse a cabo en un único aparato. Por ejemplo, el tueste puede llevarse

a cabo en un primer aparato y el filtrado puede llevarse a cabo en un segundo aparato. El experto en la materia apreciará que la utilización de un primer aparato para el tueste y un segundo aparato para el filtrado puede resultar, por ejemplo, en el control útil de la concentración de la composición acuosa que comprende un compuesto de litio. La mezcla del material que contiene litio con la composición acuosa que comprende bisulfato de litio puede llevarse a cabo en el primer aparato o en otro aparato.

El experto en la materia apreciará que pueden encontrarse impurezas en los materiales que contienen litio que pueden, por ejemplo, lixiviarse bajo las condiciones aptas para obtener la composición acuosa que comprende un compuesto de litio en el procedimiento de extracción de litio a partir de un material que contiene litio de la presente divulgación. De acuerdo con lo anterior, el procedimiento para extraer litio a partir del material que contiene litio puede comprender además la purificación de la composición acuosa que comprende un compuesto de litio obtenido de esta manera a partir del procedimiento. La selección de condiciones adecuadas de purificación puede realizarla el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente divulgación. Por ejemplo, los procedimientos que comprenden la purificación de una composición acuosa que comprende un compuesto de litio se dan a conocer en la solicitud de patente PCT n° WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, en los procedimientos para extraer litio a partir de un material que contiene litio de la presente divulgación, el material que contiene litio puede comprender además una impureza metálica o no metálica filtrable y la composición acuosa que comprende un compuesto de litio puede tratarse adicionalmente bajo condiciones aptas para eliminar por lo menos una parte de la impureza de metal filtrable a partir de la composición acuosa que comprende un compuesto de litio. La expresión "impureza metálica filtrable" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a un metal diferente del litio que está presente en el material que contiene litio y que puede colixiviarse junto con el litio bajo condiciones aptas para obtener la composición acuosa que comprende un compuesto de litio en los procedimientos de la presente divulgación.

La expresión "impureza no metálica filtrable" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a un compuesto no metálico que está presente en el material que contiene litio y que puede colixiviarse junto con el litio bajo condiciones aptas para obtener la composición acuosa que comprende un compuesto de litio en los procedimientos de la presente divulgación.

Por ejemplo, la impureza metálica filtrable puede comprender aluminio, hierro, magnesio, calcio, cromo, cinc, manganeso o una mezcla de los mismos que puede, por ejemplo, colixiviarse junto con el litio bajo condiciones aptas para obtener la composición acuosa que comprende un compuesto de litio, de manera que se obtiene una composición acuosa que comprende además un ion metálico seleccionado de Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} y una mezcla de los mismos.

Por ejemplo, la expresión "impureza no metálica filtrable" puede comprender un metaloide, tal como silicio o dióxido de silicio.

Por ejemplo, la composición acuosa que comprende un compuesto de litio puede ser una composición acuosa que comprende sulfato de litio /o bisulfato de litio. Por ejemplo, la composición acuosa que comprende un compuesto de litio puede ser una composición acuosa que comprende sulfato de litio.

Por ejemplo, la proporción molar entre el sulfato de litio y el bisulfato de litio en la composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 9:1.

Por ejemplo, la proporción molar entre el sulfato de litio y el bisulfato de litio en la composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 19:1.

Por ejemplo, la proporción molar entre el sulfato de litio y el bisulfato de litio en la composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 99:1.

La presente divulgación incluye además un procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo el procedimiento:

obtener una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio mediante un procedimiento para extraer litio a partir de un material que contiene litio según un procedimiento de la presente divulgación, y

someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para como mínimo la conversión parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio.

Las condiciones para obtener la conversión por lo menos parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio pueden variar y la selección de condiciones adecuadas puede ser realizada por el experto en la materia a

la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente invención. Por ejemplo, se dan a conocer procesos para preparar hidróxido de litio que comprenden someter una composición que comprende un compuesto de litio a un proceso de electromembrana en la solicitud de patente PCT n° WO 2014/138933, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide"; la solicitud de patente internacional n° PCT/CA2014/000769, presentada el 23 de octubre, 2014, titulada "Processes and systems for preparing lithium hydroxide"; y la solicitud de patente PCT n° WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, durante el proceso de electromembrana, el pH de la composición de sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser ácida. La selección de condiciones ácidas adecuadas de purificación puede realizarla el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente invención. Por ejemplo, se dan a conocer procedimientos para preparar hidróxido de litio que comprenden someter una composición que comprende un compuesto de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones ácidas en la solicitud de patente PCT n° WO 2014/138933, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide", y la solicitud de patente internacional n° PCT/CA2014/000769, presentada el 23 de octubre, 2014, titulada "Processes and systems for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, el pH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, el pH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 1.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y la conversión del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio hasta que el pH de la composición de sulfato de litio y/o bisulfato de litio presente un valor comprendido entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 2.0, entre aproximadamente 0.2 y aproximadamente 1.5 o entre aproximadamente 0.4 y aproximadamente 1.0.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y la conversión del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio puede seguir hasta que el pH de la composición de sulfato de litio y/o bisulfato de litio presente un valor comprendido entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 0.7.

Por ejemplo, durante el proceso de electromembrana, el pH de la composición de sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser básica. La selección de condiciones básicas adecuadas puede realizarla el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente invención. Por ejemplo, los procedimientos para preparar hidróxido de litio que comprenden someter una composición que comprende un compuesto de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones básicas se dan a conocer en la solicitud de patente PCT n° WO 2013/159194, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, el pH de la composición de alimentación puede ser de un valor de por lo menos entre aproximadamente 10 y aproximadamente 12.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, el pH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 12.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, el pH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 10,5 y aproximadamente 12,5.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos, el pH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 11 y aproximadamente 12.

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres

compartimientos, o una combinación de un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos. Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos. Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos. Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender una combinación de un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar en tres compartimientos. La selección de un proceso de electromembrana adecuado puede realizarla el experto en la materia a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente invención.

Por ejemplo, se dan a conocer procedimientos para preparar hidróxido de litio que comprenden someter una composición que comprende un compuesto de litio a un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos en la solicitud de patente PCT n° WO 2014/138933, titulada "Processes for preparing lithium hydroxide", y en la solicitud de patente PCT n° WO 213/159194, titulada "Processes and systems for preparing lithium hydroxide".

Por ejemplo, se dan a conocer procedimientos para preparar hidróxido de litio que comprenden someter una composición que comprende un compuesto de litio a una combinación de un procedimiento de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de tres compartimientos en la solicitud de patente internacional n° PCT/CA2014/000769, presentada el 23 de octubre, 2014, titulada "Processes and systems for preparing lithium hydroxide".

De acuerdo con lo anterior, la presente solicitud incluye además un procedimiento para preparar hidróxido de litio, que comprende adicionalmente:

someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio a un proceso de electromembrana, tal como un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, bajo condiciones aptas para obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio, y

utilizar la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio como la composición acuosa que comprende bisulfato de litio en un procedimiento para preparar material que contiene litio tostado con bisulfato de litio según la presente solicitud.

Por ejemplo, la proporción molar entre el bisulfato de litio y el sulfato de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 3:2.

Por ejemplo, la proporción molar entre el bisulfato de litio y el sulfato de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 9:1.

Por ejemplo, la proporción molar entre el bisulfato de litio y el sulfato de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 19:1.

Por ejemplo, la proporción molar entre el bisulfato de litio y el sulfato de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede ser de por lo menos aproximadamente 99:1.

Por ejemplo, la proporción molar entre el bisulfato de litio y el sulfato de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede estar comprendida entre aproximadamente 3:2 y aproximadamente 99:1.

Por ejemplo, la proporción molar entre el bisulfato de litio y el sulfato de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede estar comprendida entre aproximadamente 3:2 y aproximadamente 19:1.

Por ejemplo, la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede comprender bisulfato de litio y el procedimiento puede comprender además añadir una base a una parte de la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio bajo condiciones aptas para convertir por lo menos una parte del bisulfato de litio en sulfato de litio. El experto en la materia apreciará que extraer una parte de la segunda composición acuosa que comprende bisulfato de litio y opcionalmente sulfato de litio de la circulación de un procedimiento de la presente invención y la adición de una base para convertir por lo menos una parte del bisulfato de litio en sulfato de litio puede permitir, por ejemplo, el reequilibrado del material en caso de que se encuentre presente exceso de bisulfato de litio. La selección de condiciones aptas para convertir por lo menos una parte del bisulfato de litio en sulfato de litio puede ser generada por el experto en la materia. Por ejemplo, la base puede comprender hidróxido de calcio, óxido de calcio y/o carbonato de calcio.

Por ejemplo, en los procedimientos de la presente invención, también puede obtenerse sulfato de calcio. Por

ejemplo, el bisulfato de litio puede convertirse en un precipitado de sulfato de calcio, que finalmente puede purificarse mediante una lixiviación.

5 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, el voltaje puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 4 V y aproximadamente 5 V, entre aproximadamente 3 V y aproximadamente 6 V, entre aproximadamente 2 V y aproximadamente 8 V, o entre aproximadamente 2.5 V y aproximadamente 4 V.

10 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, el voltaje puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 4.5 V.

15 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, la eficiencia de corriente de LiOH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor comprendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50%, entre aproximadamente 30 y aproximadamente 40%, entre 50% y aproximadamente 95%, entre aproximadamente 55% y aproximadamente 90% o entre aproximadamente 65% y aproximadamente 85%.

20 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, la eficiencia de corriente de LiOH puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor de aproximadamente 75%.

30 Por ejemplo, la concentración de litio en la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor entre aproximadamente 20 g de litio por litro de solución y aproximadamente 40 g de litio por litro de solución, entre aproximadamente 10 g de litio por litro de solución y aproximadamente 20 g de litio por litro de solución, entre aproximadamente 5 g de litio por litro de solución y aproximadamente 40 g de litio por litro de solución, o entre aproximadamente 12 g de litio por litro de solución y aproximadamente 18 g de litio por litro de solución.

35 Por ejemplo, la concentración de litio en la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor entre aproximadamente 30 g de litio por litro de solución y aproximadamente 33 g de litio por litro de solución.

40 Por ejemplo, la concentración de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor entre aproximadamente 10 g de litio por litro de solución y aproximadamente 20 g de litio por litro de solución, o entre aproximadamente 20 g de litio por litro de solución y aproximadamente 40 g de litio por litro de solución.

45 Por ejemplo, la concentración de litio en la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede mantenerse por lo menos sustancialmente en un valor entre aproximadamente 30 g de litio por litro de solución y aproximadamente 33 g de litio por litro de solución.

50 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, puede producirse hidróxido de litio en una solución acuosa que se mantiene por lo menos sustancialmente a una concentración de hidróxido de litio comprendida entre aproximadamente 2 M y aproximadamente 7 M, entre aproximadamente 2 M y aproximadamente 4 M, entre aproximadamente 1.5 M y aproximadamente 4.5 M, entre aproximadamente 1.5 M y aproximadamente 7.5 M o entre aproximadamente 2.5 M y aproximadamente 3.5 M.

55 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, puede producirse hidróxido de litio en una solución acuosa que se mantiene por lo menos sustancialmente a una concentración de hidróxido de litio de aproximadamente 3.0 M.

60 Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, el hidróxido de litio puede producirse en una solución acuosa que se mantiene por lo menos sustancialmente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 100°C, o entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 100°C o entre aproximadamente 75°C y aproximadamente 95%.

65

Por ejemplo, el proceso de electromembrana puede comprender un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos y durante el proceso de electrólisis de membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos, el hidróxido de litio puede producirse en una solución acuosa que se mantiene por lo menos sustancialmente a una temperatura de aproximadamente 80°C.

Los procedimientos de la presente invención pueden aplicarse, por ejemplo, en forma de un procedimiento por lotes. Alternativamente, los procedimientos de la presente invención pueden aplicarse, por ejemplo, en forma de un procedimiento semicontinuo o un procedimiento continuo.

Por ejemplo, la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede someterse a un proceso de electrólisis en membrana monopolar o bipolar de dos compartimientos bajo condiciones aptas para obtener la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio; la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio puede, a continuación, por ejemplo, utilizarse en un procedimiento para preparar material que contiene litio tostado con bisulfato de litio de la presente solicitud; el material que contiene litio tostado con bisulfato de litio preparado de esta manera puede utilizarse a continuación, por ejemplo, en un procedimiento para extraer litio a partir de un material que contiene litio de la presente solicitud a fin de obtener una tercera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio que puede someterse a un proceso de electromembrana, etc., de manera que pueda aplicarse, por ejemplo, en forma de un procedimiento semicontinuo o un procedimiento continuo.

Por ejemplo, el procedimiento puede comprender someter la primera composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones aptas para la conversión parcial del sulfato de litio y/o bisulfato de litio en hidróxido de litio a una conversión de entre aproximadamente 30% y aproximadamente 70%, de entre aproximadamente 30% y aproximadamente 60%, de entre aproximadamente 40% y aproximadamente 55%, de entre aproximadamente 45% y aproximadamente 55%, de entre aproximadamente 40% y aproximadamente 50%, o de entre aproximadamente 45% y aproximadamente 60% y con el fin de obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio, y utilizar la segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio y/o bisulfato de litio como la composición acuosa que comprende bisulfato de litio para mezclar con el material que contiene litio y obtener la mezcla.

Sin deseo de restringirse a dicha teoría, el Solicitante considera que el bisulfato de litio, por ejemplo, en caso de estar presente en una composición de la presente invención, puede actuar como un tampón durante un proceso de electromembrana, ayudando de esta manera a la preparación de hidróxido de litio. Por ejemplo, dicho tampón permite incrementar la eficiencia de corriente al preparar hidróxido de litio.

Se observó que, al concentrar y/o extraer agua de la segunda composición (después del proceso de electromembrana), resulta posible precipitar de manera sustancialmente selectiva el sulfato de litio (en forma de monohidrato de sulfato de litio) y también resultaba posible separar por lo menos una parte del sulfato de litio del ácido (ácido sulfúrico). Alternativamente, resulta posible precipitar de manera sustancialmente selectiva el sulfato de litio anhidro.

El experto en la materia apreciará que puede monitorizarse uno o más parámetros de los procedimientos de la presente invención, tal como, aunque sin limitación, pH, temperatura, densidad de corriente, voltaje, eficiencia de corriente y concentración, por ejemplo, por medios conocidos de la técnica. El experto en la materia podrá realizar la selección de medios adecuados para monitorizar un parámetro particular en un procedimiento de la presente invención. El experto en la materia también puede mantener y/o modificar dichos parámetros, por ejemplo, a la luz de sus conocimientos generales comunes y en referencia a la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: pruebas de tueste de bisulfato sódico

Se llevaron a cabo siete pruebas de tueste con bisulfato de β -espodumeno y una prueba estándar de tueste ácido. Entre los objetivos de las pruebas se incluían garantizar que la transición de fase del espodumeno se produjese durante el tueste a 1050°C; recoger los datos de las pruebas para la comparación con los resultados del tueste con bisulfato, y estudiar el efecto de la temperatura y/o de la concentración de NaHSO_4 sobre los resultados de tueste con bisulfato.

La pulpa de reacción para la sulfatación se preparó mediante la mezcla de β -espodumeno con un exceso de 30%, 50% o 100% del agente sulfato deseado respecto a las necesidades estequiométricas de cantidad de litio en el β -espodumeno.

A continuación, se tostó la mezcla ácida en la mufla bajo condiciones estándar utilizando una temperatura de la mufla de 250°C o 300°C con un tiempo de tueste a la temperatura objetivo de 30 minutos y un tiempo total de tueste de 1.5-2 horas. Seguidamente, el β -espodumeno tostado se sometió a una lixiviación con agua para determinar el grado de conversión del Li. Los resultados de las pruebas de tueste ácido y con bisulfato utilizando diversos parámetros se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Ensayo	Reactivo sulfato	Exceso estequiométrico, %	Temp. tueste con sulfato, °C	Temp. de la solución, °C	Temp. sólidos, °C	Li en PLS (lixiviación con agua), mg/l	% extracción de litio
Tueste ácido	H ₂ SO ₄	30	250	Ambiente	Ambiente	21600	96.6
Prueba de tueste con bisulfato T1	NaHSO ₄	30	250	Ambiente	Ambiente	13100	77.1
Prueba de tueste con bisulfato T2	NaHSO ₄	30	250	70	Ambiente	14500	85.1
Prueba de tueste con bisulfato T3	NaHSO ₄	50	250	70	Ambiente	13800	85.3
Prueba de tueste con bisulfato T4	NaHSO ₄	50	300	70	Ambiente	13500	82.4
Prueba de tueste con bisulfato T5	NaHSO ₄	30	300	70	130	15400	83.4
Prueba de tueste con bisulfato T6	NaHSO ₄	100	250	70	130	13200	94.3
Prueba de tueste con bisulfato T7	NaHSO ₄ + H ₂ SO ₄ ^[1]	30	250	70	130	14500	97,4

^[1] Se añadió bisulfato sódico en un exceso de 30% y se añadió ácido sulfúrico en un exceso de 30% a la solución de bisulfato antes del tueste.

5 En la tabla 1, se utilizó bisulfato sódico como reactivo para distinguir mejor entre el álcali añadido y el litio extraído a partir de β-espodumeno y convertido en mezcla de litio y sulfato sódico.

10 Las pruebas de lixiviación con agua de las pruebas de tueste con bisulfato y ácido informadas en la tabla 1 muestran que la extracción en % de Li más alta, de 97.4%, se consiguieron en la prueba de tueste con bisulfato T7, en la que se utilizó una mezcla de ácido sulfúrico y solución de bisulfato sódico como reactivo de sulfato en el proceso de tueste.

15 Se alcanzó una extracción de Li de 94.3% en la prueba de tueste con bisulfato T6 utilizando bisulfato como el único reactivo de sulfato en un exceso estequiométrico de 100%.

15 Ejemplo 2: pruebas de tueste con bisulfato de litio/bisulfato sódico

20 Se llevaron a cabo estudios utilizando una mezcla de LiHSO₄, NaHSO₄ y H₂SO₄ como reactivo de sulfato utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1. A continuación, se tostó la mezcla ácida en la mufla bajo condiciones estándar utilizando una solución a 70°C, una temperatura de la mufla de 250°C a 300°C con un tiempo de tueste a la temperatura objetivo de 30 a 60 minutos y un tiempo total de tueste de 1.5-2.5 horas. Seguidamente, el β-espodumeno tostado se sometió a una lixiviación con agua para determinar el grado de conversión del Li. Los resultados de las pruebas con bisulfato utilizando diversos parámetros se resumen en la tabla 2.

25 Tabla 2^[1]

Ensayo	Reactivo sulfato	Exceso estequiométrico, %	Tiempo de tueste (min.)	Temp. tueste con sulfato, °C	Li en PLS (lixiviación con agua), mg/l	% extracción de litio
Prueba de tueste con bisulfato T8	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	0% H ₂ SO ₄	30	250	33100	67.9
Prueba de tueste con bisulfato T9	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	5% H ₂ SO ₄	30	250	32100	70.5
Prueba de tueste con bisulfato T10	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	10% H ₂ SO ₄	30	250	33600	74.3

Ensayo	Reactivo sulfato	Exceso estequiométrico, %	Tiempo de tueste (min.)	Temp. tueste con sulfato, °C	Li en PLS (lixiviación con agua), mg/l	% extracción de litio
Prueba de tueste con bisulfato T11	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	15% H ₂ SO ₄	30	250	32500	77.0
Prueba de tueste con bisulfato T12	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	20% H ₂ SO ₄	30	250	34200	79.4
Prueba de tueste con bisulfato T13	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	25% H ₂ SO ₄	30	250	35400	81.6
Prueba de tueste con bisulfato T14	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	250	33200	82.8
Prueba de tueste con bisulfato T15	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	60	250	37500	85.2
Prueba de tueste con bisulfato T16	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	275	33600	84.5
Prueba de tueste con bisulfato T17	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	300	32800	88.1
Prueba de tueste con bisulfato T18	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	60	300	36000	85.7
Prueba de tueste con bisulfato T19	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	40% H ₂ SO ₄	30	250	31800	87.3
Prueba de tueste con bisulfato T20	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	50% H ₂ SO ₄	30	250	33800	93.7
Prueba de tueste con bisulfato T21	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	55% H ₂ SO ₄	30	250	32500	90.9
Prueba de tueste con bisulfato T22	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	60% H ₂ SO ₄	30	250	30400	94.3

^[1] Se utilizó una mezcla de LiHSO₄ (85%) y NaHSO₄ (15%) en una proporción 1:1 a Li en el mineral. A continuación, se añadió ácido sulfúrico en un exceso estequiométrico, tal como se indica.

Los valores de extracción en la tabla 2 se calculan basándose en el contenido de Li en el residuo de lixiviación con agua y la alimentación inicial. Resulta evidente a partir de los resultados anteriores que la extracción de Li se incrementó con la cantidad de ácido utilizada. En la tabla 2, se añadió bisulfato sódico a bisulfato de litio en una proporción en masa de 15% con el fin de simular la primera composición que se obtendría durante la extracción con álcali a partir de un concentrado típico de beta-espodumeno obtenido a partir de la extracción de mineral alfa-espodumeno.

Ejemplo 3: eficiencia de corriente acumulada vs. carga transferida en la conversión de la primera composición en hidróxido de álcali. Pruebas de producción

Se realizaron algunos ensayos y se describen en el documento n° PCT/CA204/000769 respecto a la utilización de una celda de electrólisis de membrana de dos compartimientos para producir LiOH. Los ensayos mostrados en el documento n° PCT/CA2014/000769, en las figuras 3A-D, figuras 4A-D y figuras 5A-D, se han acumulado y se muestran en la figura 2 de la presente invención. De esta manera, los parámetros de las pruebas mostrados en las figuras 2 y 3 de la presente invención son idénticos a las pruebas realizadas en el documento n° PCT/CA2014/000769. En la figura 2 de la presente invención, puede observarse que los resultados para 4 kA/m² son inferiores de lo esperado (en términos de eficiencia de corriente) en comparación con los resultados obtenidos para 3 kA/m² y 5 kA/m². Estos resultados para 4 kA/m² probablemente se deben a un fallo técnico durante las pruebas. Sin embargo, tal como puede observarse en la figura 3 (pruebas adicionales realizadas con los mismos parámetros que en la figura 2) de la presente invención, el resultado para 4 kA/m² aparentemente está de acuerdo con los obtenidos para 3 kA/m² y 5 kA/m². Basándose en los resultados mostrados en las figuras 2 y 3 de la presente invención, puede ser una forma de realización de la presente invención llevar a cabo la conversión de sulfato de litio en hidróxido de litio a una conversión de aproximadamente 30 a aproximadamente 60%, de

aproximadamente 40 a aproximadamente 60%, de aproximadamente 40 a aproximadamente 50%, de aproximadamente 40 a aproximadamente 55%, o de aproximadamente 45 a aproximadamente 55%, y después utilizar la composición restante (segunda composición acuosa) que comprende bisulfato de litio como la composición acuosa que comprende bisulfato de litio para la mezcla con el material que contiene litio y para obtener la mezcla para el tueste.

Ejemplo 4: pruebas de tueste con bisulfato de litio/bisulfato sódico con cationes hidrógeno de ácido sulfúrico generados electroquímicamente

Se llevaron a cabo estudios utilizando una mezcla de LiHSO_4 , NaHSO_4 y H_2SO_4 como reactivo de sulfato utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1. A continuación, se tostó la mezcla ácida en la mufla bajo condiciones estándar utilizando una temperatura de la mufla de 250°C con un tiempo de tueste a la temperatura objetivo de 30 minutos y un tiempo total de tueste de 1.5-2.75 horas. Seguidamente, el β -espodumeno tostado se sometió a una lixiviación con agua para determinar el grado de conversión del Li. Los resultados de las pruebas con bisulfato utilizando diversos parámetros se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

Ensayo	Reactivo sulfato [1]	Exceso estequiométrico, %	Li en PLS (lixiviación con agua), mg/l	% extracción de litio
Prueba de tueste con bisulfato T23	$\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0% H_2SO_4	27100	66.4
Prueba de tueste con bisulfato T24	$\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	10% H_2SO_4	27100	75.1
Prueba de tueste con bisulfato T25	$\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	20% H_2SO_4	28800	82.0
Prueba de tueste con bisulfato T26	$\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	30% H_2SO_4	29000	85.8
Prueba de tueste con bisulfato T27	$\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	40% H_2SO_4	29800	89.2
Prueba de tueste con bisulfato T28	$\text{LiHSO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	50% H_2SO_4	30900	95.6

[1] Se utilizó una mezcla de 80% bisulfato (LiHSO_4 (85%) y NaHSO_4 (15%)) y 20% de catión hidrógeno procedente de ácido sulfúrico en una base molar en una proporción 1:1 respecto a Li en el mineral. Esta mezcla simular la segunda composición que se obtendría del proceso de electromembrana con una conversión de sulfato de litio en hidróxido de litio de aproximadamente 60%. A continuación, se añadió ácido sulfúrico en un exceso estequiométrico, tal como se indica.

Los valores de extracción en la tabla 3 se calculan basándose en el contenido de Li en el residuo de lixiviación con agua y la alimentación inicial. Resulta evidente a partir de los resultados anteriores que en comparación con los resultados de extracción de Li obtenidos en el ejemplo 2, el ácido sulfúrico generado electroquímicamente reduce proporcionalmente el exceso de ácido sulfúrico requerido.

Ejemplo 5: eliminación de agua y sulfato de litio de la solución del proceso

Después de la campaña de pruebas de tueste con diversas mezclas ácidas que simulaban la segunda composición que se obtendría del proceso de electromembrana, se realizaron ensayos adicionales para eliminar tanta agua como resultase posible de la composición anteriormente mencionada antes de la mezcla con el material que contiene litio.

Durante el calentamiento de la mezcla, el agua es eliminada selectivamente mediante evaporación. Al alcanzar la mezcla de la que se extrae el agua un punto de ebullición de aproximadamente 118°C , se observó que se formaba un precipitado. Las figuras 5 y 6 son análisis de XRD de los cristales precipitados que se recuperaron de dicho proceso. La figura 5 es el resultado de un análisis del precipitado recuperado de la prueba 07A. La figura 5 muestra que, al formarse precipitado a una temperatura inferior a aproximadamente 125°C a 130°C , su composición química es esencialmente monohidrato de sulfato de litio. De esta manera, el monohidrato de sulfato de litio se precipita de manera sustancialmente selectiva y/o se forma de manera sustancialmente selectiva. La figura 6 es el resultado de un análisis del precipitado recuperado de la prueba 04. Muestra que, al llevar a cabo la precipitación a temperaturas de por lo menos aproximadamente 125°C a 130°C , por lo menos una parte del precipitado se deshidrata, formando de esta manera sulfato de litio anhidro. La continuación de dicho calentamiento puede conducir a precipitar y/o formar sustancialmente sulfato de litio anhidro.

También se observó que, al contrario que el comportamiento esperado del sulfato de litio sustancialmente puro en solución acuosa, al enfriar la mezcla ácida concentrada, la recuperación de monohidrato de sulfato de litio se incrementa drásticamente. Tal como se muestra en las tablas 5 y 6, que presentan datos generados por dos laboratorios independientes, aproximadamente 35% a aproximadamente 80% del sulfato de litio puede separarse

en forma de monohidrato de sulfato de litio, por ejemplo, dependiendo de la temperatura a la que se enfría la solución. La figura 7, basada en datos en la tabla 5, muestra la eficiencia de recuperación del sulfato de litio en la etapa de separación como función del agua eliminada a presión atmosférica sobre la base de la masa. Resulta evidente a partir de dicha figura y de las temperaturas de ebullición finales en la tabla 5 que la mayor parte del sulfato de litio precipitado a una temperatura inferior a 130°C en su forma monohidrato.

Aparentemente este fenómeno, no previsto en la poca literatura sobre soluciones acuosas ácidas de sulfato de litio, representa una ventaja operativa en el contexto de la presente invención. En efecto, puede reciclarse directamente en el proceso de electromembrana, que se beneficia de la adición de materia prima de muy elevada pureza o sustancialmente pura en la corriente principal procedente del material que contiene litio.

A partir de dichas pruebas, se determinó que la segunda composición que resultaba de la prueba 07A (composición A) debería someterse a ensayo para el tueste de material que contiene litio.

Basándose en dicha composición, se sometió a ensayo una segunda etapa de evaporación (07B) con el fin de eliminar más agua. La prueba 07A se sometió adicionalmente a evaporación hasta alcanzar una temperatura de ebullición de aproximadamente 200°C (composición B).

Tabla 5

Ensayo	Volumen inicial (ml)	Condensado (ml)	Temperatura de filtración (°C)	Cristal recuperado tras el enjuague (g)	Temperatura de ebullición final (°C)	Eficiencia de recuperación de L (%)
01	100	40	25	12.9	116	54
02	100	50	25	15.9	121	68
03	100	60	25	18.6	131	79
04	100	70	25	18.7	147	80
05	100	56	110	8.6	124	36.5
06	100	56	80	11.8	124	50.3
07A	100	56	25	18.3	124	78
07B	34	19	-	0	200	0

Tabla 6

Ensayo	Volumen inicial (ml)	Condensado (ml)	Temperatura de filtración (°C)	Cristal recuperado antes del enjuague (g)	Temperatura de ebullición final (°C)	Eficiencia de recuperación de L (%)
08	100	41.5	25	12.95	118.5	52
09	100	50.5	25	15.56	122.5	64
10	100	60.0	25	19.57	131.0	77

El experto en la materia entenderá que, respecto a los costes energéticos asociados a la recuperación de sulfato de litio a diferentes temperaturas, debe alcanzarse un compromiso entre el agua eliminada, el litio reciclado en el proceso de electromembrana y la eficiencia del proceso de tueste corriente abajo. Por ejemplo, bajo determinadas condiciones, los costes relacionados con el calentamiento pueden ser significativamente elevados y, por lo tanto, la filtración se lleva a cabo ventajosamente a temperatura más elevada con el fin de poder recuperar la máxima cantidad de calor posible. Sin embargo, cuando los permiten los costes energéticos, resulta posible llevar a cabo la temperatura sólido-líquido a una temperatura más baja con el fin de precipitar un porcentaje más elevado de sulfato de litio.

Ejemplo 6: pruebas de tueste con producto secundario tratado

Se llevaron a cabo estudios utilizando composición A y composición B determinados en el ejemplo 5 como reactivo de sulfato utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1. A continuación, se tostó la mezcla ácida en la mufla bajo condiciones estándar utilizando una temperatura de la mufla de 250°C con un tiempo de tueste a la temperatura objetivo de 30 minutos. Seguidamente, el β -espodumeno tostado se sometió a una lixiviación con agua para determinar el grado de conversión del Li. Los resultados de las pruebas de tueste para las pruebas con diversas composiciones y exceso estequiométrico se resumen en la tabla 7.

Tabla 7

Ensayo	Reactivo sulfato	Exceso estequiométrico, %	% extracción de litio
Prueba de tueste con bisulfato T29	Composición A	10% H ₂ SO ₄	71.6
Prueba de tueste con bisulfato T30	Composición A	25% H ₂ SO ₄	78.6

ES 2 863 453 T3

Ensayo	Reactivo sulfato	Exceso estequiométrico, %	% extracción de litio
Prueba de tueste con bisulfato T31	Composición A	40% H ₂ SO ₄	87.9
Prueba de tueste con bisulfato T32	Composición B	25% H ₂ SO ₄	89.0
Prueba de tueste con bisulfato T33	Composición B	45% H ₂ SO ₄	94.2

Los valores de extracción en la tabla 7 se calcularon basándose en el contenido de Li en el residuo de lixiviación con agua y la alimentación inicial.

- 5 Resulta evidente a partir de los resultados anteriores que, en comparación con los resultados de extracción de Li obtenidos en los ejemplos 2 y 4, la composición A mostraba rendimientos similares, presentando simultáneamente los beneficios de reciclar directamente el sulfato de litio en el proceso de electromembrana tal como se ha mencionado en el ejemplo 5.
- 10 Resulta evidente a partir de los resultados anteriores que, en comparación con los resultados de extracción de Li obtenidos en los ejemplos 2 y 4, la composición B mostraba rendimientos mejores, presentando simultáneamente los beneficios de reciclar directamente el sulfato de litio en el proceso de electromembrana tal como se ha mencionado en el ejemplo 5.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar hidróxido de litio, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 5 someter una primera composición acuosa que comprende sulfato de litio a un proceso de electromembrana bajo condiciones adecuadas para la conversión por lo menos parcial de dicho sulfato de litio en hidróxido de litio y obtener una segunda composición acuosa que comprende sulfato de litio;
 - 10 incrementar la concentración de ácido en dicha segunda composición acuosa; y
 - recuperar el sulfato de litio en forma de monohidrato de sulfato de litio a partir de dicha segunda composición acuosa y reutilizarlo para el proceso de electromembrana.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento comprende incrementar la concentración de ácido en dicha segunda composición acuosa eliminando agua de dicha segunda composición acuosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el incremento de la concentración de dicho ácido se lleva a cabo calentando dicha segunda composición acuosa.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha segunda composición acuosa es calentada a una temperatura de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha segunda composición acuosa es calentada bajo presión reducida o al vacío.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha segunda composición acuosa es calentada a presión atmosférica.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el incremento de la concentración de dicho ácido se lleva a cabo mediante un proceso de deshidratación de membrana, mediante un proceso de membrana de ósmosis inversa o añadiendo algún ácido.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que eliminar agua de dicha segunda composición acuosa provoca la precipitación de monohidrato de sulfato de litio.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que eliminar agua de dicha segunda composición acuosa provoca una precipitación sustancialmente selectiva de monohidrato de sulfato de litio.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que eliminar agua de dicha segunda composición acuosa provoca la cristalización de monohidrato de sulfato de litio.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho procedimiento comprende incrementar la concentración de ácido en dicha segunda composición acuosa eliminando agua de dicha segunda composición acuosa, precipitando selectivamente sustancialmente así sulfato de litio.
- 50 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además llevar a cabo una separación sólido-líquido para recuperar dicho sulfato de litio, obteniendo así dicho sulfato de litio y una composición ácida.
- 55 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además llevar a cabo una separación sólido-líquido a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C para recuperar dicho sulfato de litio, obteniendo así dicho sulfato de litio y una composición ácida.
- 60 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además llevar a cabo una separación sólido-líquido para recuperar dicho sulfato de litio, obteniendo así dicho sulfato de litio y una composición ácida eficaz para ser utilizada para mezclarse con un material que contiene litio.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además llevar a cabo una separación sólido-líquido a una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 130°C para recuperar dicho sulfato de litio, obteniendo así dicho sulfato de litio y una composición ácida eficaz para ser utilizada para mezclarse con un material que contiene litio.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicho ácido es H₂SO₄.

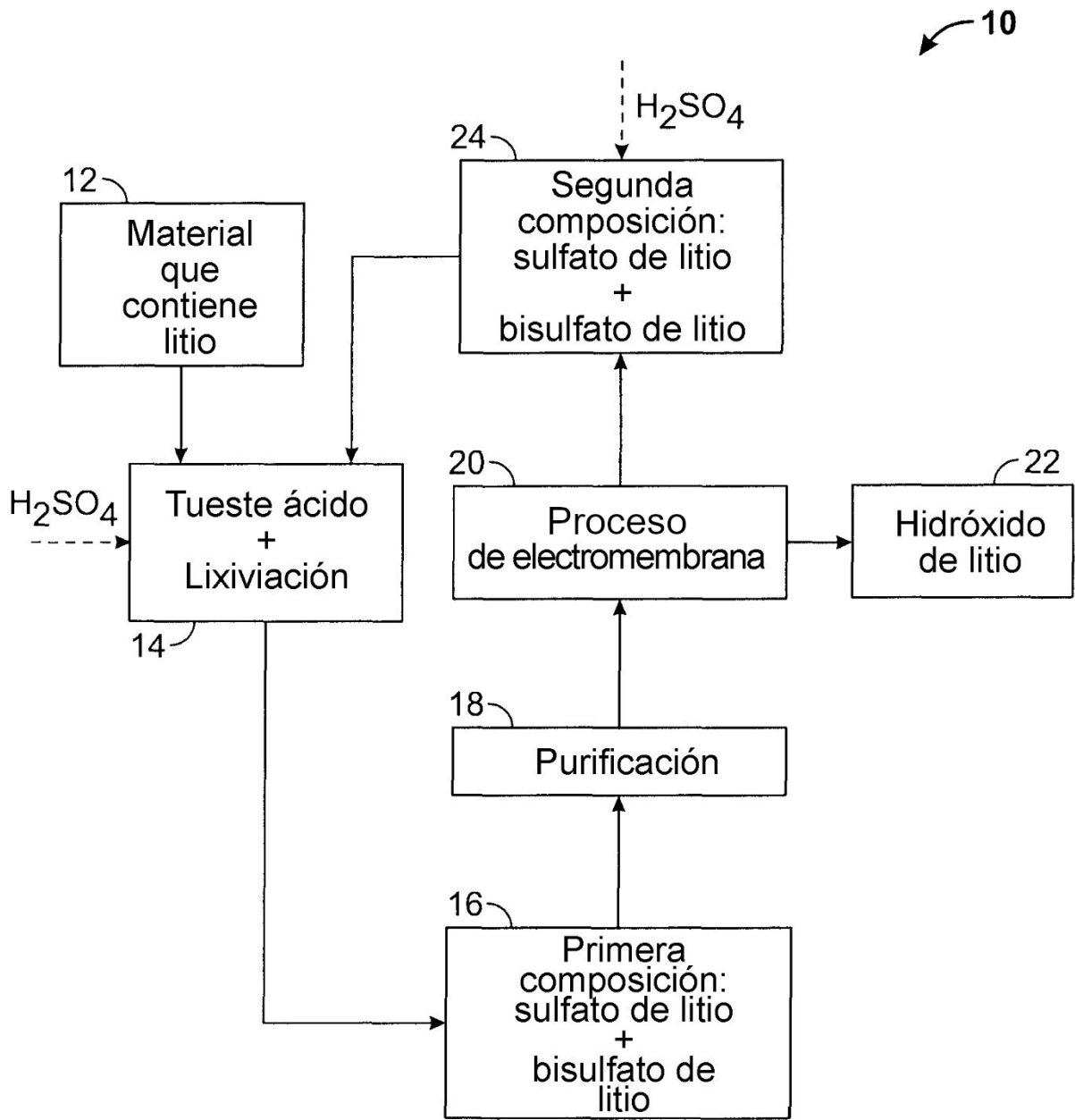


FIG. 1

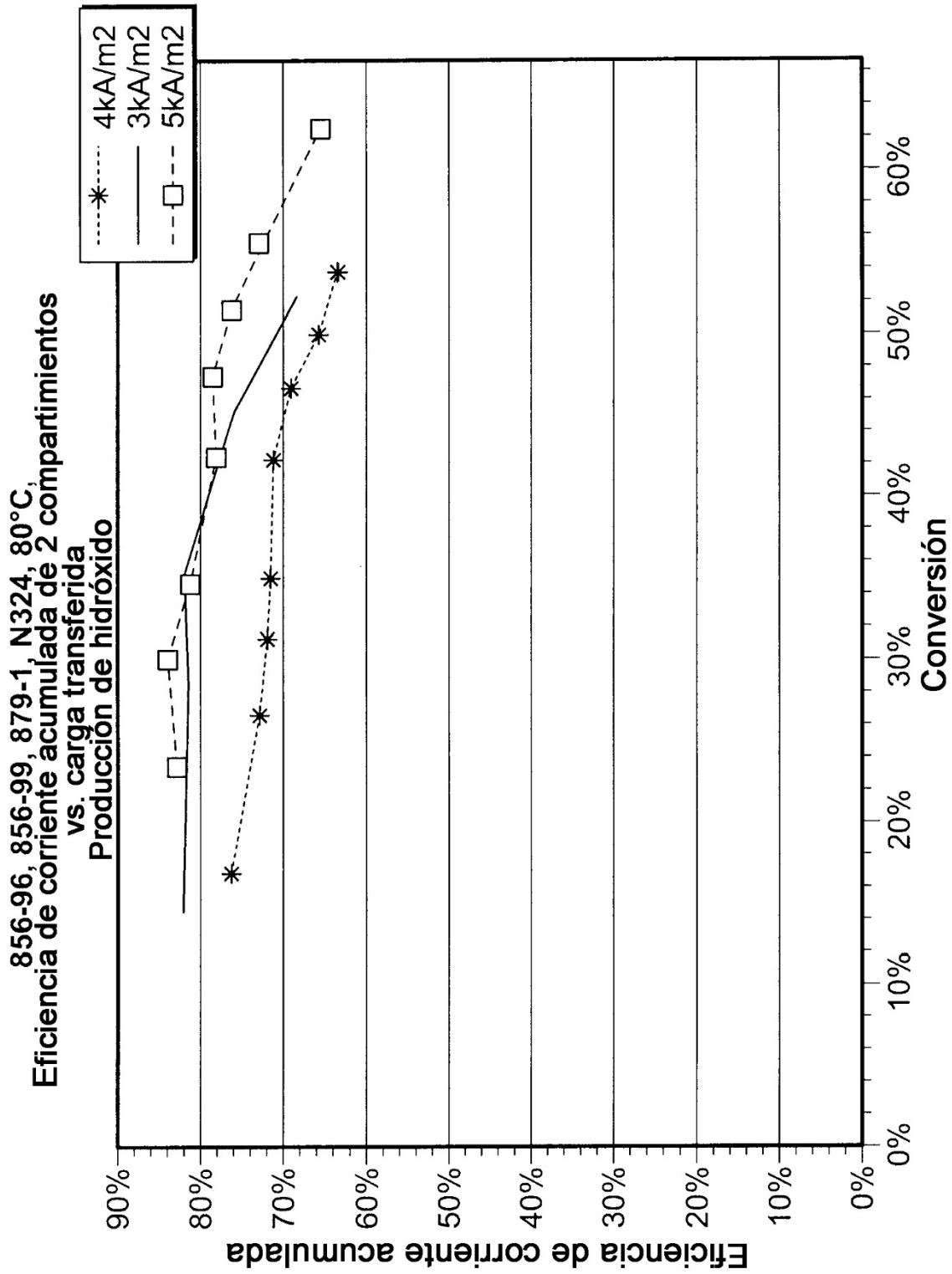


FIG. 2

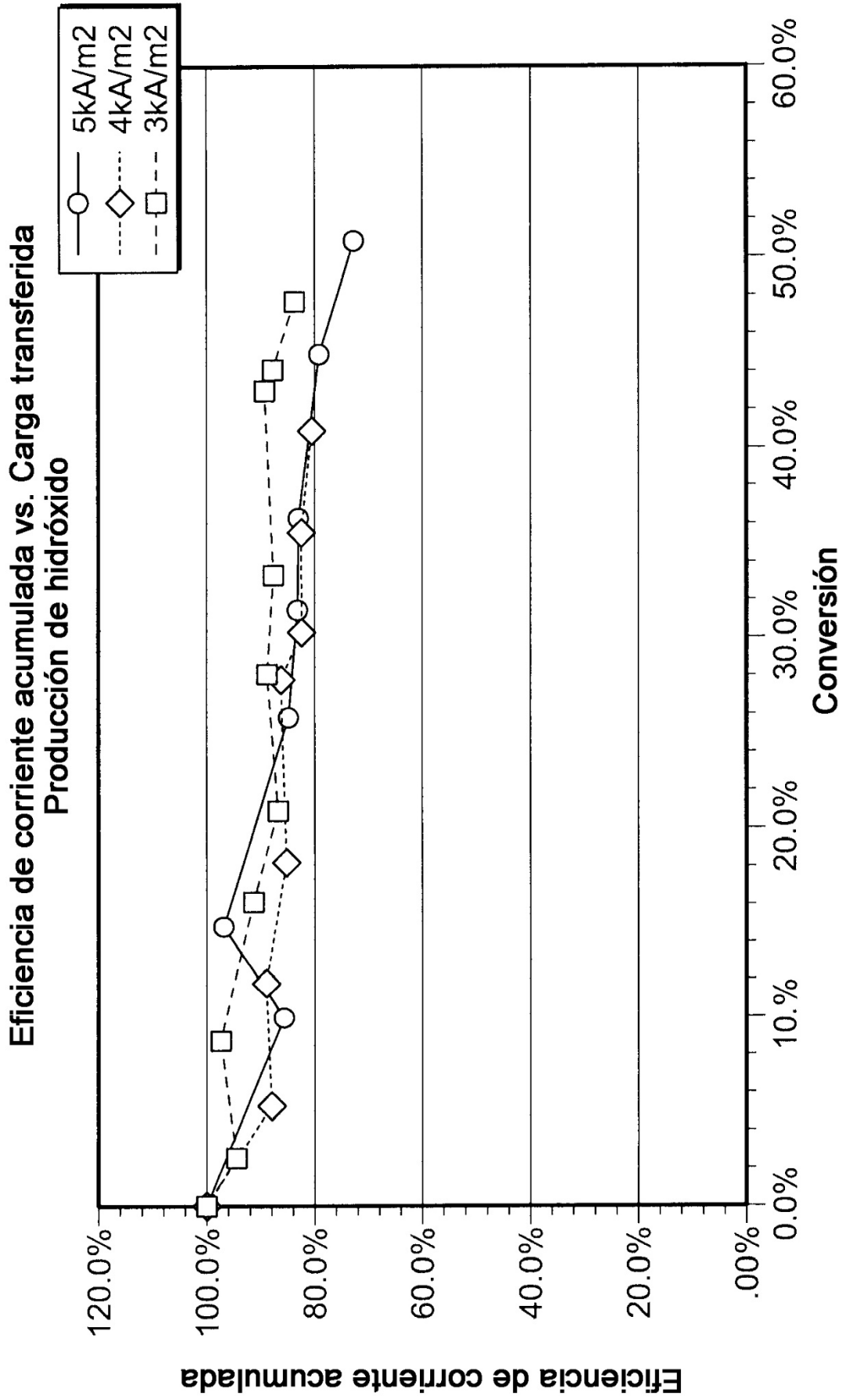


FIG. 3

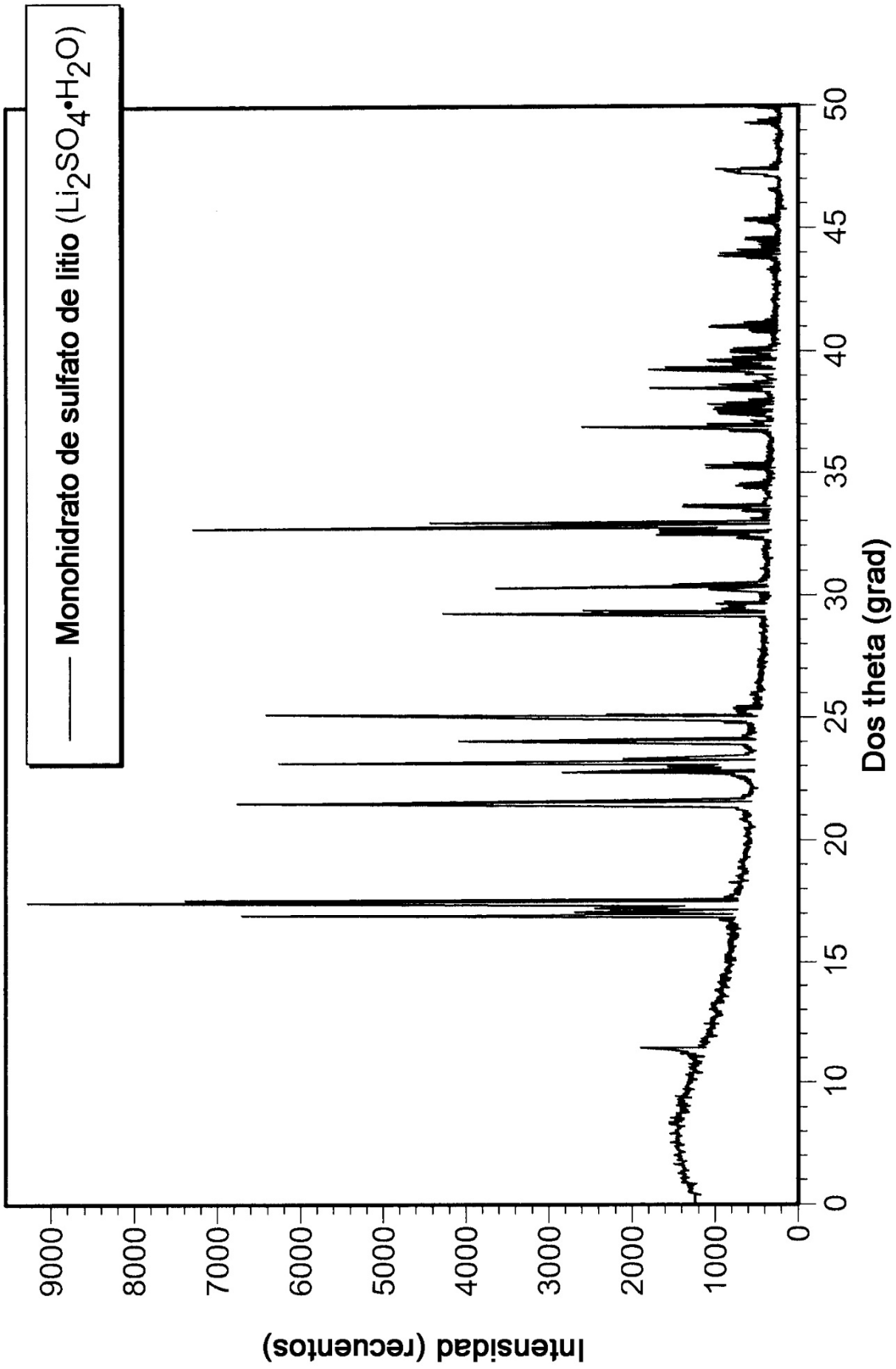


FIG. 5

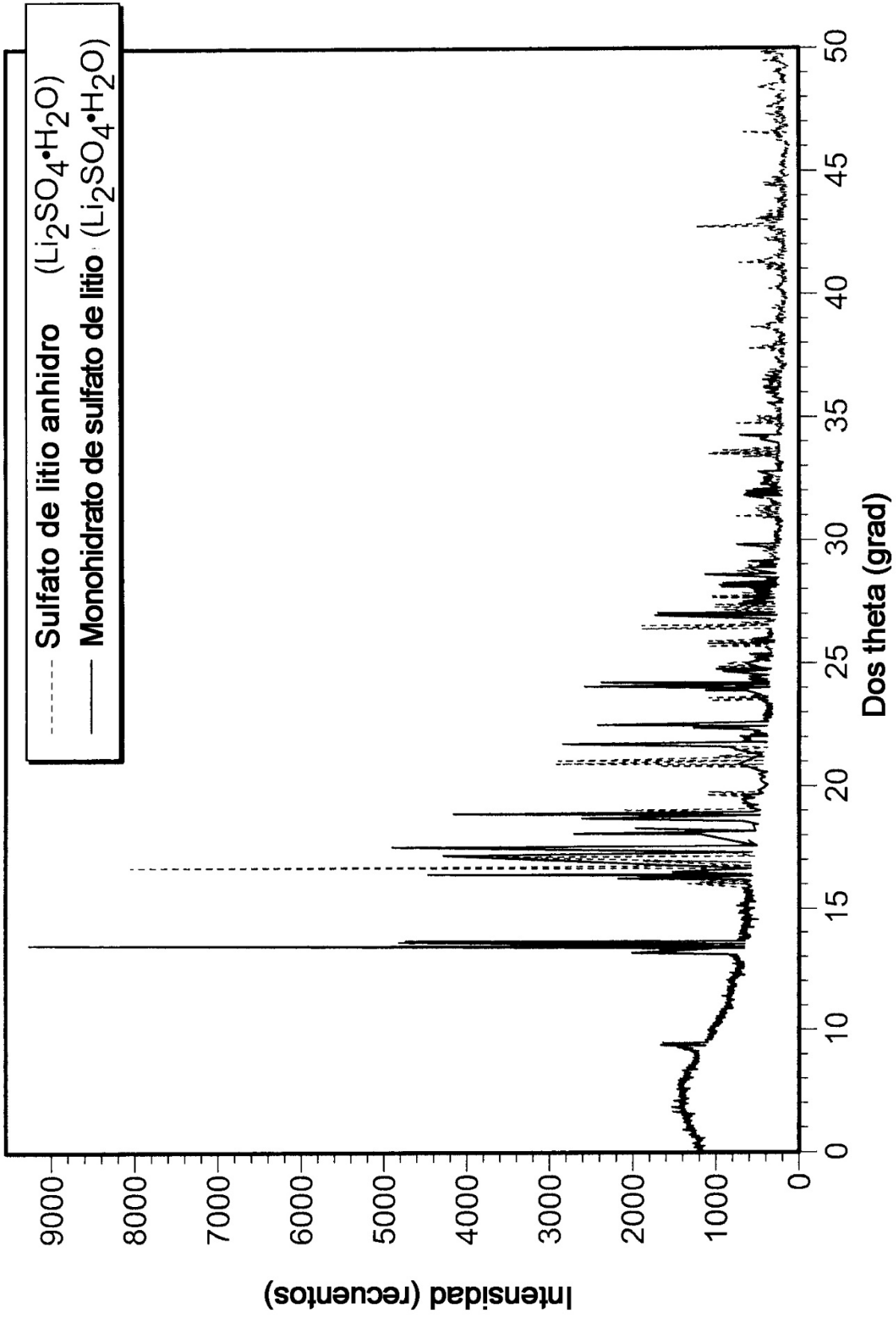


FIG. 6

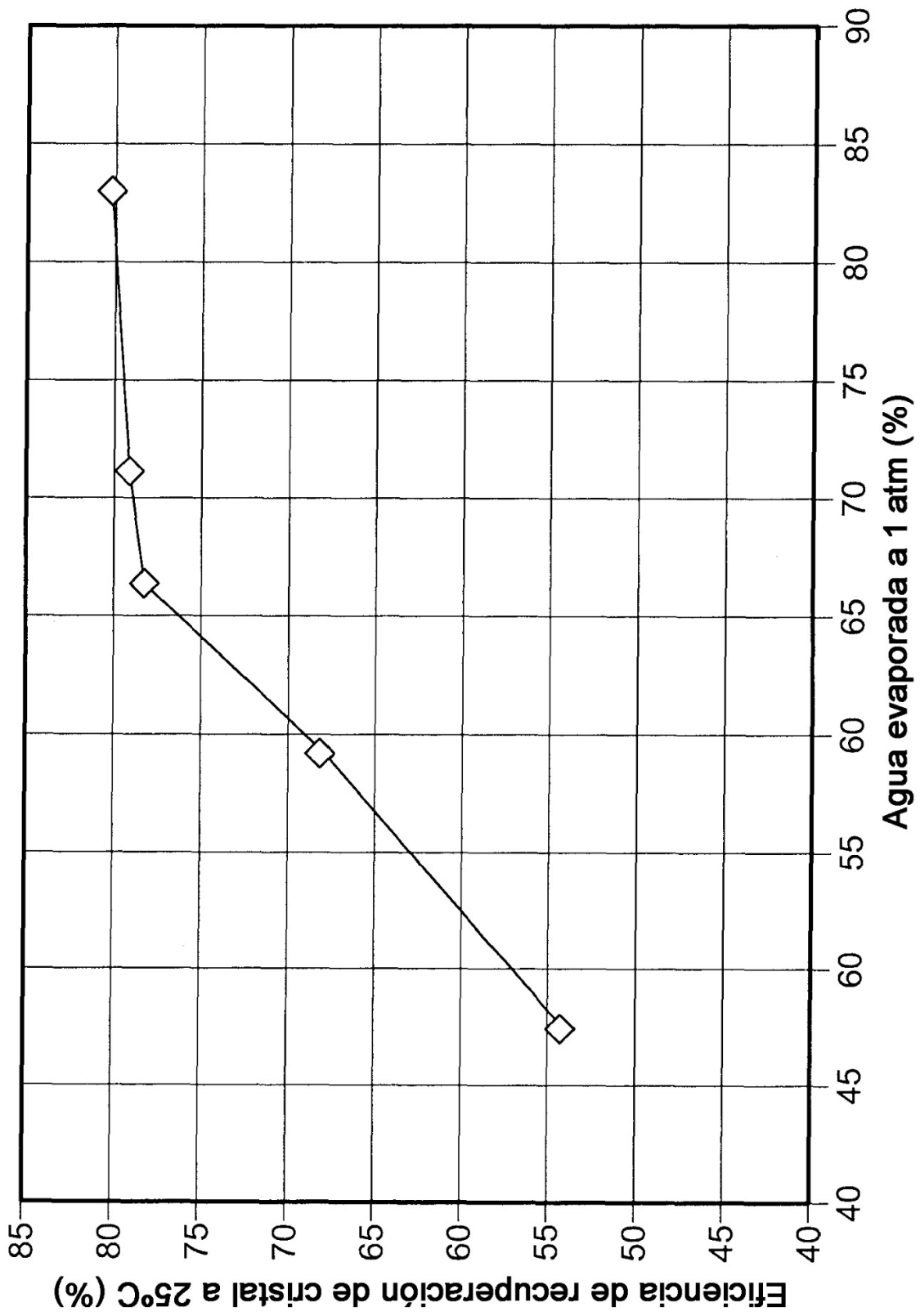


FIG. 7