

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

173947

13 JUN 1946

13 JUN



173947

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de BOLIDENS GRUVAKTIEBOLAG, entidad sueca, establecida en Skelleftehamn (Suecia), por:

"UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERAR LITIO DE MINERALES QUE LO CONTIENEN".

El presente invento se refiere a un procedimiento de recuperar litio de minerales que lo contienen, tales como amblygonita, lepidolita, petalita, esppdumeno etc., por lixiviación con una solución acuosa de sales metálicas.

5 Se conoce ya cierto número de métodos de extraer litio de sus minrciales. Estos métodos, que han adquirido cierta importancia se basan en procedimientos ácidos de descomposición y en reacciones de intercambio de iones entre combinaciones alcalinas o combinaciones de las tierras alcalinas y el mineral a temperaturas superiores a 200° C. Los  
10 métodos ácidos de descomposición adolecen de la desventaja de que todo el esqueleto del mineral se destruye y disuelve. Entonces se encuentran grandes dificultades para separar com-



173947

binaciones indeseables disueltas. Solo cuando se trata de elaboración de minerales de alto porcentaje, tal como la ambligonita, puede tener importancia práctica dicho método. Los procedimientos de recuperar litio por medio de una reacción de intercambio de iones, suponen una gran ventaja en relación con los procedimientos hasta ahora mencionados. Este grupo de procedimientos comprende los conocidos de elaboración técnica de minerales de silicato. Por este medio se ha hecho posible una explotación comercial de minerales de litio de porcentaje bastante bajo. Pero los gastos de elaboración son aún considerables, por razón entre otras cosas de los grandes gastos de calentamiento, de los caros agentes de reacción (sulfato potásico) de la costosa trituración del mineral y los costosos aparatos de horno.

Hemos elaborado un tercer tipo de procedimiento extractivo que simplificará considerablemente el trabajo de los minerales y hará este trabajo más barato. Este nuevo tipo de procedimiento se distingue por el detalle de que el contenido de litio de los minerales se lixivía por medio de una solución acuosa de sales metálicas neutras.

Sales metálicas que han resultado especialmente adecuadas para esta operación de disolución son las sales sódicas y potásicas y de los metales de las tierras alcalinas. La reacción que tiene lugar por este procedimiento es también una reacción de intercambio de iones. Cuando se trata espodumeno, por ejemplo, con una solución de sulfato sódico, el litio y otros álcalis entran más o menos en solución como sulfatos, al paso que los iones de sodio entran en el mineral desde la solución y se combinan en lugar de los iones



113347

disueltos.

En la lixiviación de los minerales en su estado natural, el cambio de iones tiene lugar con bastante lentitud. Resultará, pues, ventajoso, calentar los minerales a elevada temperatura, tal como 700 a 1.200° C antes del proceso de lixiviación. Por el calentamiento los minerales se desintegran. En algunos casos, como en el calentamiento de espodumeno, tendrán lugar también recristalizaciones dentro del material, con lo cual esta desintegración aumenta más todavía. Esta desintegración de los minerales aumenta la superficie del mineral y hace más fácil triturar los granos del mismo.

La reacción de intercambio de iones se realiza con relativa lentitud cuando la lixiviación se emprende a temperatura ordinaria, razón por la cual la lixiviación se realiza generalmente a temperatura de 100 a 300° C y a presión superior a la atmosférica.

La recuperación de litio por el procedimiento arriba descrito puede realizarse con buen rendimiento. Pero tendrá lugar reacciones subsidiarias durante el curso de la reacción principal, reacciones subsidiarias que son responsables del hecho de que la reacción de la lixiviación se haga ácida. Entonces se verá que la rapidez del proceso de disolución para el litio del mineral se reduce con rapidez anormal. Después de lixiviación durante cosa de una hora, la rapidez de la reacción será casi cero. Por tanto, si se opera con mineral de grano grueso, será posible disolver una pequeña proporción solamente del contenido total en metales alcalinos del mineral. Para obtener un rendimiento satisfactorio de litio será necesario elaborar minerales que tengan una superficie



1945

173947

de reacción en extremo grande por unidad de peso. Para produ-  
cir tal material el mineral debe primero tostarse y después  
molerse muy finamente. Pero estos dos procedimientos exigen  
aparatos caros y son de realización costosa. Además, será  
5 necesario hacer el aparato en que se realice la lixiviación  
de un material a prueba de ácidos que supone un coste eleva-  
do.

Hemos descubierto también que estas dificultades  
pueden evitarse mezclando con la solución lixivadora peque-  
10 ñas cantidades de alguna sustancia que produce reacción al-  
calina tal como hidróxido sódico, carbonato sódico, cal y  
similares. El aparato puede hacerse de hierro ordinario y  
la rapidez de reacción puede mantenerse largo tiempo a un ni-  
vel alto. Además se obtiene la ventaja de que el hierro y  
15 aluminio que podrían disolverse del mineral se precipitan de  
la solución en el proceso de lixiviación y pueden separarse  
del líquido por filtración.

Se cree que el mantenimiento de la rapidez de reac-  
ción a un nivel más alto, si la solución de lixiviación pro-  
duce una reacción alcalina, depende del hecho de que la sus-  
20 tancia alcalina impide que el ácido silícico disuelto del mi-  
neral durante el proceso de lixiviación precipite en forma  
de gel en la superficie del mineral. Esta precipitación  
tendrá lugar si la solución de lixiviación produce una reac-  
ción neutra o ácida. El ácido silícico se deposita enton-  
25 ces entre la superficie del mineral y la solución de manera  
que impide la difusión de los iones alcalinos. Es cierto  
que el ácido silícico se disuelve en mayor medida cuando la  
solución de lixiviación determina una reacción alcalina, pe-



1946

173947

5  
10  
15  
20  
25

no precipitará junto con la sustancia que produce una reacción alcalina y en tal forma que no impedirá la solución del litio. Por ejemplo, si se añade hidróxido sódico se formará un silicato de sodio y aluminio del hidróxido sódico, ácido silícico y aluminio disueltos del mineral, consumiéndose luego el hidróxido sódico en gran medida. Por razón de este consumo de álcali, la solución de lixiviación produce una reacción ácida si no se añade álcali.

10  
15  
20

Es una desventaja que el ácido silícico se disuelva separándose del mineral. Si se precipita de nuevo la combinación precipitada ocluirá siempre alguna proporción de las sustancias a recuperar. Si permanece en solución ocasionará dificultades en el ulterior tratamiento de la solución lixivadora. Es importante, pues, no añadir demasiado álcali a la solución lixivadora. La mezcla adecuada de álcali variará para los diferentes materiales. Para el espodumeno, se obtiene los mejores rendimientos con una mezcla de cal de unos 10 gramos por kilo de espodumeno, al paso que con la petalita, los mejores rendimientos se obtienen con una mezcla de cal de unos 60 gramos por kilogramo de petalita.

25

Las sales más adecuadas para la preparación de la solución lixivadora son las sales metálicas alcalinas. Especialmente se obtienen buenos rendimientos con sulfato, sobre todo sulfato sódico que es también el sulfato alcalino más barato y que pueda recuperarse fácilmente de su solución acuosa por cristalización. Pero en cierto sentido, el uso de sulfato alcalino implica ciertos inconvenientes. En general, el litio precipita como carbonato lítico de las soluciones que contienen litio obtenidas en la elaboración. Como los



173547

iones sulfato aumentarán considerablemente la solubilidad del  
carbonato lítico, permanecerá en solución una proporción con-  
siderable del litio disuelto, y sólo podrá recuperarse una  
vez que haya cristalizado la proporción principal de sulfato  
5 alcalino. Esta cristalización requiere aparatos caros y su-  
pone considerable gastos de vapor de agua de refrigeración y ma-  
no de obra.

Hemos descubierto que es ventajoso al lixiviar mi-  
nerales de litio con soluciones de sales metálicas, hacer uso  
10 de soluciones de sales tales como cloruros alcalinos o nitra-  
tos alcalinos que no aumentan la solubilidad del carbonato  
lítico. Esto asegurará que el porcentaje del litio en el  
líquido madre de carbonato lítico puede reducirse a tal va-  
lor que permita usar esta solución directamente para lixi-  
15 viar mineral nuevo. Así se hace innecesaria la cristaliza-  
ción de la sal reaccionante. En la lixiviación de espodu-  
meno con una solución de nitrato sódico, será así posible  
obtener una concentración de litio en el líquido de lixi-  
viación de 8 a 10 gramos por litro, concentración que podrá  
20 fácilmente reducirse a menos de un gramo por litro por la  
mezcla de carbonato sódico al líquido hirviendo.

Sin embargo, el empleo de sales que no aumentan  
la solubilidad del carbonato lítico supone también otras  
ventajas. Usando, por ejemplo, cloruro sódico como agente  
25 de reacción en lugar de sulfato sódico, se obtendrá una con-  
siderable reducción del coste de ingredientes químicos por  
razón de la baratura del cloruro sódico. Además, es posi-  
ble operar con aparatos de menor tamaño, por ejemplo, si se  
usan nitrato sódico como agente de reacción en lugar de sul-

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1015947

fato sódico. Esto es así porque el nitrato sódico tiene solubilidad en agua considerablemente mayor, contada en equivalentes de gramo por litro de solución.

5 En lo anterior, se ha hablado como agentes de reacción principalmente de sales de metales alcalinos. Pero el presente invento no se limita al uso de estas sales, sino que se refiere al empleo también de otras sales metálicas neutras.

10 A cada temperatura corresponde un estado definido de equilibrio entre el porcentaje de litio en solución y el porcentaje de litio en el mineral. Para que permanezca no disuelto en el mineral el porcentaje de litio más bajo posible, la lixiviación se inicia en general con una solución que contiene un exceso bastante grande de los iones que han de expulsar del mineral los iones de litio. Pero el exceso puede reducirse realizando la lixiviación de tal manera que  
15 se trate un material rico en iones de litio que entra en la lixiviación con líquido ya enriquecido en dichos iones, líquido que luego se transporte para ulterior elaboración para recuperar las sales de metales alcalinos, al paso que el  
20 material parcialmente lixiviado que es más pobre con respecto a iones de litio se trata con líquido lixivador que entra y está libre de litio o tiene una baja concentración de iones de litio. Al mismo tiempo, se obtiene la ventaja de que la solución que escapa retiene la máxima cantidad posible de iones de litio por unidad de los iones por medio de los cuales se efectúa el desplazamiento.  
25

La combinación de litio que por regla general se desea recuperar de los líquidos que contienen litio es el hidróxido lítico. Dicha recuperación se efectúa en general



10947

de manera que precipite carbonato lítico como producto inter-  
medio de las soluciones que contienen litio obtenidas de la  
lixiviación del mineral. El carbonato lítico se reduce a una  
suspensión en agua, y se trata con cal, obteniéndose así car-  
bonato cálcico y una solución de hidróxido lítico. Esta so-  
lución se evapora una vez que el carbonato cálcico se ha sepa-  
rado por filtración, haciéndose así cristalizar el hidróxido  
lítico. Como la solución de hidrato lítico no puede producir-  
se directamente en la práctica con un porcentaje de hidróxido  
mayor de 35 a 40 granos por litro, en este procedimiento su-  
pone grandes gastos la evaporación del hidróxido lítico. Ade-  
más, los agentes químicos, los aparatos y la mano de obra su-  
ponen gastos en los procedimientos mencionados.

Hemos ideado un método por el cual los gastos de  
producir hidrato lítico de la solución obtenida en la lixi-  
viación de minerales de litio con soluciones de sulfato de  
metal alcalino, se reducen considerablemente. En vez de pre-  
cipitar litio de la solución como carbonato, el sulfato lí-  
tico se convierte en hidróxido lítico por una mezcla con la  
solución de una base fuerte que, si se usa sulfato sódico  
como agente de reacción, esté constituida por hidróxido sódi-  
co. El sulfato de metal alcalino formado al mismo tiempo cris-  
taliza al mismo tiempo junto con el sulfato de metal alcalino  
que entra enfriando a temperatura próxima a los 0° C. Una vez  
que el sulfato se ha separado por filtración el líquido madre  
obtenido se evapora, haciéndose así cristalizar hidróxido líti-  
co puro.

La ventaja de este procedimiento de producir hidróxi-  
do lítico, está, sobre todo, en el hecho de que los gastos de



113947

evaporación y mano de obra resultan pequeños.

-----  
---- N O T A ----  
-----

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, son los siguientes:

1º. Un procedimiento de recuperar litio de minerales que lo contienen, caracterizado por que el material se lixivia con una solución acuosa de sales metálicas neutras.

2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que como primeras materias se emplean silicatos líticos, tales como lepidolita, espodumeno y petalita.

3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que el material que contiene litio se calienta a elevada temperatura antes del proceso de lixiviación.

4º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. y 3º., caracterizado por que el mineral que contiene litio se calienta a temperatura de 700-1.200º C antes del procedimiento de lixiviación.

5º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que la lixiviación se efectúa a una temperatura que rebasa los 100º C.

6º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que la lixiviación se realiza a presión superior a la atmosférica.



173947

7°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°. , caracterizado por que se añaden a la solución de sal metálica una o más sustancias que producen una reacción alcalina.

5            8°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1°. y 7°. , caracterizado por que las sustancias que producen una reacción alcalina son hidróxido de metales alcalinos o de metales de las tierras alcalinas.

10           9°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1°. y 7°. , caracterizado por que la sustancia que produce una reacción alcalina es cal.

15           10°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 7°. , caracterizado por que la sustancia que produce una reacción alcalina se añade en tal cantidad que, una vez terminada la lixiviación, la solución siga produciendo reacción alcalina.

20           11°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°. , caracterizado por que los minerales se lixivian con soluciones que contienen sales de sodio, potasio o de los metales de las tierras alcalinas.

12°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1°. y 11°. , caracterizado por que los minerales se lixivian con soluciones que contienen sulfato de metal alcalino.

25           13°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1°. y 12°. , caracterizado por que los minerales se lixivian con soluciones que contienen sulfato sódico.

14°. Un procedimiento según se reivindica en el



1946

115547

punto 1º., caracterizado por que el mineral se lixivie con una solución de una o más sales metálicas que no aumentan la solubilidad en agua del carbonato lítico.

5           15º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º., caracterizado por que el mineral se lixivie con una solución de cloruro sódico o nitrato sódico.

10           16º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que lixiviación se realiza de tal modo que el mineral rico que entra ponese en contacto con líquido lixiviador que ya contiene una cantidad mayor o menor de líquido y el mineral pobre que se escapa se pone en contacto con líquido lixiviador que entra y está libre del mismo.

15           17º. Un procedimiento de producir hidróxido lítico partiendo de soluciones que contengan sulfato lítico y obtenidas con arreglo al punto 12º., caracterizado por que se añade hidróxido alcalino a las soluciones, y luego, una vez que el sulfato formado ha cristalizado por enfriamiento, se evapora la solución de hidróxido lítico el cual se hace así  
20           cristalizar.

18º. El procedimiento mejorado de recuperar litio de los minerales que lo contienen, virtualmente como se describe.

25           19º. Un procedimiento de recuperar litio de minerales que lo contienen.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

173947

consta de once hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 13 JUN 1946

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

M/L/L.