

P - 10.998

File N° 752

209278

209278



26 JUN. 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INTRODUCCION  
N° 209.278, formulada el 12 de Mayo de 1953

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de METALLOY CORPORATION, entidad norteamericana,  
establecida en Band Tower, Minneapolis, Minnesota, Estados  
Unidos de América, por:

"UN METODO DE EXTRAER LITIO DE MINERALES DE  
ESPODUMENO"

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Nuestro invento se refiere a la extracción  
de litio de espodúmeno. Se refiere más particularmente a  
un procedimiento en el cual se extrae litio del mineral  
de espodúmeno sin descomposición o disolución del mismo, y



209278

puede emplearse ventajosamente para extraer litio de minerales de espodúmeno relativamente pobres.

Aún cuando hay más de 100 variedades diferentes y sub-variedades de minerales de litio, los más conocidos son la lepidolita, la amblygonita, y el espodúmeno; y la mayoría de las extracciones de laboratorio y comerciales han usado una u otra de estas sustancias. Todos estos minerales son diferentes en su composición química y física y en su comportamiento, y los procedimientos que pueden usarse sobre un tipo de mineral son a veces totalmente ineficaces sobre otro tipo de mineral.

Uno de los procedimientos usados anteriormente para la recuperación de litio comprendía la descomposición del mineral y la disolución de todos sus constituyentes metálicos en un ácido como el sulfúrico. Dicho procedimiento se ha llevado a cabo satisfactoriamente sobre minerales de lepidolita y de amblygonita, que son relativamente ricos en litio; pero, incluso en el caso de estos minerales, la purificación extensa requerida hace que el procedimiento de descomposición sea costoso y prohibitivo. Nunca ha sido posible emplear el procedimiento de descomposición sobre el espodúmeno y no hemos descubierto condiciones de concentración de ácido, tiempo e temperatura, que pudieran emplearse con éxito para extraer litio del mineral de espodúmeno por procedimientos de extracción con descomposición ácida.

La producción en gran escala de litio, en forma del metal o en forma de sus compuestos, requiere el uso, como fuente de litio, de minerales de espodúmeno que



209278

son mucho más abundantes, particularmente en la parte septentrional de los Estados Unidos, que otros minerales que contienen litio. Aún cuando el mineral de espodúmeno puro contendrá entre 6 y 8% de óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), el mineral tal como se extrae no contendrá más de aproximadamente 1 a 2% de óxido de litio. Como consecuencia de ello, incluso si los conocidos procedimientos de descomposición pudieran emplearse en el espodúmeno, sería económicamente impracticable manejar el mayor volumen de mineral y productos químicos que implicaría el uso de tal procedimiento. Incluso algunas de las reacciones de permutación básica que se han usado sobre otros minerales de litio y que con algunas modificaciones pudieran emplearse sobre el espodúmeno, no son económicamente factibles a causa de la proporción relativamente grande de reactivos requeridos y por otras razones que comprenderán los técnicos.

Hemos descubierto un método enteramente nuevo de recuperar litio de mineral de espodúmeno, cuyo método funciona para dejar la estructura del mineral de espodúmeno intacta, sin disgregarla, descomponerla o disolverla en modo alguno sustituyendo directamente el ión litio del mineral por un ión hidrógeno que se hace que quede disponible en las condiciones críticas de tiempo, temperatura y similares, que luego se describirán. Por este procedimiento hemos encontrado que es posible tratar minerales de espodúmeno incluso relativamente muy pobres para recuperar al menos del 85 al



200278

90% del litio disponible sin extraer del mineral el aluminio que está presente en él y forma parte de la estructura del mineral. Pequeñas cantidades de sodio y de potasio que aparentemente sustituyen a algo del litio en la estructura del  
5 espodúmeno son también extraídas como sulfatos. El dejar el aluminio del mineral sin disolver es función del propio procedimiento, y no resulta del uso de un proceso de insolubilización separado como es el caso con otros procedimientos.

Al llevar a cabo nuestro procedimiento, el  
10 espodúmeno se tritura preliminarmente y se calienta en condiciones adecuadas, como luego se describirá, para convertir el alfa-espodúmeno, que ocurre naturalmente, en beta-espodúmeno. El beta-espodúmeno se mezcla luego a fondo con ácido sulfúrico concentrado en una proporción algo por encima de la requerida para satisfacer los iones de litio del  
15 mineral y dentro de límites de temperatura críticos que serán señalados, con el resultado de que los hidrogeniones del ácido sulfúrico reemplazan a los iones de litio del espodúmeno y los iones de litio del espodúmeno y los iones  
20 de litio se combinan con el ión sulfato para formar sulfato de litio. El mineral tostado al ácido se lixivia con líquido acuoso para extraer el sulfato de litio dejando detrás el mineral de espodúmeno en su forma original salvo la sustitución del litio por el hidrógeno, y sin descomposición del mineral o disolución de su contenido de aluminio.  
25 La solución de lixiviación de sulfato de litio se trata luego en cualquier forma adecuada para obtener un pre-

209278



ducto que comprende sulfato de litio seco e para convertir el sulfato de litio en otras formas químicas en las cuales puede usarse comercialmente.

En la primera operación del procedimiento, el mineral que se extrae como alfa-espodúmeno y que puede con- tener tan poco como 1% y hasta 6 u 8% del  $Li_2O$  dependiendo del origen del mineral, y haya sido o no concentrado en alguna forma, se calienta a entre unos 1.000°C y 1.350°C para convertir el alfa-espodúmeno en beta-espodúmeno. La testa- ción se lleva a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como un horno de mufla, un horno rotativo, un horno de fuego di- recto o similar, y por un procedimiento por cargas o conti- nuo, mientras sea posible un control sustancialmente uniforme y adecuado de la temperatura. El mineral no debe ser demasia- do fino ya que de otro modo serán prohibitivas las pérdidas por la chimenea, y los trozos no deben ser demasiado grandes, ya que de otro modo se retardará la penetración del calor. En general, hemos encontrado que una molienda preliminar con una trituradora de mandíbulas, en la cual los trozos dan en promedio 6 a 25 mms. es muy adecuada, aún cuando los concen- trados de fletación pueden usarse, y han sido usados, satis- factoriamente sobre una base comercial.

La temperatura y el tiempo de calentamiento deben controlarse de manera que sustancialmente todo el alfa-espodúmeno sea convertido en beta-espodúmeno, pero no debe ser tan alta que funda la masa de mineral. El espodú- meno puro funde a unos 1.418°C pero las impurezas presentes



209278

en el mineral usualmente pueden reducir marcadamente el punto de fusión. En los procedimientos ordinarios por decrepita-  
ción, en los cuales los minerales son calentados a una temperatura relativamente alta para fragmentarlos y facilitar  
5 la molienda, no es perjudicial frecuentemente llevar la temperatura al punto de fusión de algunos de los constituyentes; sino que es, de hecho, una ventaja, porque los materiales vítreos pueden molerse más fácilmente. Sin embargo, en  
nuestro procedimiento hemos comprobado que el llevar el mineral a una temperatura de 1.050°C a 1.100°C es suficiente-  
10 mente amplio, porque nos ocupamos de la producción de beta-espodúmeno y no, primordialmente, de la facilidad de molienda.

Los experimentos y el análisis determinarán  
15 en un caso dado y con un equipo dado, las condiciones de tiempo y de temperatura requeridas para convertir todo el mineral en beta-espodúmeno. En una serie de ensayos sobre una muestra de kunzita (que es una calidad muy pura de espodúmenos) conteniendo 7,6% de  $\text{Li}_2\text{O}$  en cuyos ensayos se  
20 emplearon diferentes temperaturas y tiempos de conversión, y la conversión se determinó por extracción subsiguiente de litio como sulfato, empleando el procedimiento de nuestro invento, se obtuvieron los valores siguientes:

26 JU



209278

	Temperatura de calentamiento.	Tiempo de calentamiento	% de Li <sub>2</sub> O extraído.
	°C	horas	
	850	1/2	0
5	900	1/2	0
	950	1/2	0
	1000	1/2	62
	1000	1	81
	1000	1 1/2	91
10	1000	2	96
	1050	1/2	97
	1050	1	98
	1100	1/2	101
	1100	1/4	100
15	1150	1/2	100

20 Puede suponerse que las tres últimas cifras representan condiciones de conversión completa. Debido a un ligero error experimental, sin embargo, se obtuvo un valor para la extracción que era ligeramente superior al contenido de litio total del mineral.

25 En otros ensayos, sobre muestras muy pequeñas en un horno de mufla, en que la temperatura podía controlarse muy exactamente, se encontró que muestras de espodúmeno mantenidas a 1110°C y 1120°C durante 3 y 5 minutos, respectivamente, mostraron un 100% de conversión a beta-espodúmeno. Todavía en otro ensayo, una pequeña muestra de alfa-espodúmeno mantenida a 1120°C durante 2 minutos se



28

209278

convirtió en un 100%, y una muestra similar mantenida a 1120°C durante 3 horas, se convirtió también en un 100% y la extracción fué de 100%.

Estos y otros datos indican que el espodú-  
5 meno se convierte con relativa rapidez y por completo desde la forma alfa a la beta si se llega a una temperatura adecuadamente alta, pero que el continuado calentamiento a tal temperatura no inhibirá la extracción del litio.

En el procedimiento de tostación ácida que  
10 sigue a la conversión de alta-espodúmeno a beta-espodúmeno y enfriamiento del producto de beta-espodúmeno resultante, es esencial que el ácido sea llevado a contacto con el beta-espodúmeno, y para ello, son importantes la mezcla y el control de la proporción de ácido (se usa preferiblemente algún exceso). Suponiendo una mezcla apropiada del ácido  
15 y del beta-espodúmeno, la temperatura de tostación puede entonces ser apropiadamente controlada para obtener una recuperación sustancialmente completa de litio como sulfato. Hemos descubierto que la temperatura de tostación preferida  
20 es de aproximadamente 250°C pero, prácticamente, la temperatura puede ser tan baja como de 200°C, pero no debe subir de 300°C aproximadamente. El tiempo de tostación puede variar desde varios minutos a una hora o más con buenos resultados a 6-10 minutos a una temperatura de unos 250°C. Cuando la  
25 temperatura de tostación se aumenta sustancialmente por encima de 300°C, hay una marcada reducción en la proporción de sulfato de litio que puede lixivarse posteriormente del



209278

mineral.

Hemos hecho mediciones muy cuidadosas para determinar la temperatura a la cual comienza a tener lugar la sustitución de iones de litio con iones de hidrógeno.

5 Como quiera que la acción es exotérmica, no es difícil determinar la temperatura mínima a la cual comienza la permutación de iones; y hemos descubierto que esta temperatura es de unos 175°C. El empleo de una temperatura algo mayor se prefiere, sin embargo, porque da un margen de seguridad en cuanto a temperatura.

10

En una serie de experimentos, hemos tratado algún mineral por nuestro procedimiento a través de las etapas de conversión a beta-espodumeno, enfriamiento, mezcla con ácido, y tostación con ácido, de acuerdo con un procedimiento preferido. El mineral tostado con ácido se separó

15 luego en dos partes y una parte se lixivió con agua para separar el sulfato de litio. La parte del mineral así tostada y lixiviada dió 86% de su litio, referido al contenido original del mineral; es decir, teniendo en cuenta todas las pérdidas en todo el proceso, el litio total recuperado

20 del mineral así tratado demostró ser de 86%. La parte restante de punto mineral se separó luego en cuatro tandas y las cuatro tandas se calentaron durante una hora a, respectivamente, 600°C, 500°C, 400°C y 300°C. El mineral tostado al ácido que se había calentado a 600°C dió al lixiviar

25 solamente 27,4% de su litio; el rendimiento para el mineral calentado a 500°C fué de 47,3%; el mineral calentado



26

209278

a 400°C dió 60,5% de su litio; y el mineral calentado a 300°C no fué en esencia afectado por la segunda operación de calentamiento; es decir, que la extracción fué de aproximadamente 85%.

5

Hemos determinado que una temperatura de aproximadamente 250°C da los mejores resultados considerando el tiempo, la seguridad y otros factores, y que sólo es necesario un tiempo de calentamiento relativamente muy corto. Como quiera que la reacción es exotérmica, y la temperatura será mantenida durante algún tiempo después de que ha sido alcanzada, sólo se requiere un período de calentamiento real corto a la temperatura de tostación.

10

Hemos descubierto que el beta-espodúmeno no precisa estar finamente molido para obtener una extracción adecuada, ya que el ácido será en realidad absorbido por agregados relativamente grandes. Hay alguna ventaja, sin embargo, en la uniformidad del tamaño de las partículas y, además, la proporción de ácido puede ser disminuída algo y la lixiviación con agua es facilitada si se mantiene un tamaño de partículas relativamente pequeño, pero uniforme. Per esta razón, el mineral de beta-espodúmeno recibe con preferencia una molienda relativamente barata, basta, antes de mezclarlo con el ácido.

15

20

25

La proporción de ácido sulfúrico empleada está sometida a variación considerable, pero debe calcularse siempre para que esté al menos algo por encima de la requerida para dar hidrogeniones suficientes para sustituir

260



209278

a los iones de litio del mineral. Preferimos emplear el ácido en forma de ácido sulfúrico de 66°Bé porque éste da la mejor combinación de punto de congelación bajo y coste relativamente pequeño. En cualquier caso, se prefiere emplear un ácido enérgico; de otro modo, hay una pérdida de calor antes de que se evapore suficiente humedad para llegar a la temperatura de tostación deseada. Aun cuando es posible con mezcla muy cuidadosa, en escala de laboratorio, usando minerales de espodúmeno muy puros, efectuar una extracción virtualmente completa empleando porciones estequiométricas de ácido y litio, en la práctica comercial es aconsejable emplear por lo menos 30% y hasta aproximadamente 140% de exceso de ácido, en función de equivalentes estequiométricos; dependiendo de la calidad del mineral, asegurar una mezcla y contacto adecuados del mineral con ácido y dar margen para alguna pérdida de ácido por impurezas, tales como sodio y similares, que puedan existir. En la práctica real, puede emplearse un exceso de ácido muy grande, y cualquiera que sea el exceso, nada del aluminio del mineral, en cuanto hemos podido determinar se disuelve; de hecho, los vestigios de aluminio que puedan encontrarse en la solución final de lixiviación están relacionados con las características del mineral, más bien que con la proporción de ácido empleada. Cuando el mineral es de riqueza relativamente baja, la proporción de ácido a litio contenido en el mineral, en general, se aumenta. Generalmente, el exceso puede ser de 30% a 140% del equivalente



209278

estequiométrico; pero, en la mayoría de los casos, suponiendo que la mezcla es adecuada, es suficiente 35 a 40% de exceso de ácido sobre los minerales más ricos. Con ello queremos dar a entender que la cantidad de hidrogeniones del ácido sulfúrico debe calcularse para que sea aproximadamente de 130% a 240% de la equivalente a los iones de litio disponibles.

El mineral tostado al ácido es lixiviado con agua, o con una solución acuosa adecuada de lixiviación que, por ejemplo, puede ser una solución acuosa que es devuelta de nuevo al ciclo desde una operación de lavado u otra en un proceso cíclico en el cual los valores de litio están siendo recuperados o convertidos en una instalación comercial.

Nuestro procedimiento no se refiere a las características particulares del líquido de lixiviación o su tratamiento subsiguiente; y las expresiones "agua", "solución de lixiviación", o "solución acuosa de lixiviación", pueden usarse más o menos sinónimamente. En la operación de lixiviación es evidente, por supuesto, que el ácido en exceso es también lixiviado del mineral y que es esencial en la mayoría de los casos que este ácido libre sea neutralizado. Hablando en términos generales, esto puede hacerse introduciendo un compuesto básico que reaccione con preferencia para formar un sulfato insoluble de modo que se forme de este modo una solución que comprende sulfato de litio sustancialmente exenta de ácido. Pueden estar presentes en la solución de lixiviación otras impu-

26



209278

rezas solubles incluyendo, por ejemplo, una carga circun-  
dante de sulfatos solubles, pero los valores de litio  
pueden separarse fácilmente de tales impurezas. Aun cuan-  
do el líquido de lixiviación puede realmente hacerse pasar  
5 a través de una masa de mineral tostado para lixiviar así  
de él el sulfato de litio y el ácido en exceso, en la prác-  
tica real el mineral es introducido en un depósito denomi-  
nado de Pachuca u otro, equipado con mecanismo agitador,  
y el mineral llevarse a la forma de pulpa y la solución  
10 ajustarse a neutralidad, de modo que al filtrar, el filtra-  
do comprenderá en realidad una solución sustancialmente  
neutra. Una solución neutra puede formarse de este modo,  
comprendiendo, principalmente, una solución de sulfato de  
litio, y esta puede evaporarse a sequedad para producir un  
15 producto que comprende sulfato de litio comercial. Por otra  
parte, una solución neutra puede purificarse y convertirse  
para formar cloruro de litio sustancialmente puro u otra sal  
de litio soluble que puede recuperarse, como tal, o el litio  
puede precipitarse como carbonato del cual pueden formarse otros  
20 compuestos de litio purísimos. En otros términos, el sulfato  
de litio, cuando se produce por nuestro procedimiento, puede  
recuperarse fácilmente y/o la solución de lixiviación resul-  
tante puede tratarse de acuerdo con cualquiera de los proce-  
dimientos químicos usuales para producir litio en otras for-  
25 mas desecadas.

El mecanismo químico y las operaciones de  
nuestro procedimiento son enteramente nuevos, que nosotros

26 JUL



209278

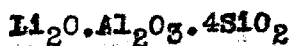
sepamos, siendo el litio extraído del mineral sin descomponer el mineral o cambiar su estructura. En la extracción de litio de minerales que lo contienen por medio de ácido sulfúrico, tal como se ha practicado hasta ahora, la temperatura, el tiempo, y las condiciones de tratamiento con ácido sulfúrico han sido tales que el mineral era totalmente descompuesto; y en aquellos casos en que la proporción de litio en el mineral era relativamente baja, fué necesario tratar el mineral en alguna forma especial después de la descomposición ácida para insolubilizar ciertos otros constituyentes normalmente solubles, o tratar la solución resultante extensamente para purificarla. Era a causa de las limitaciones en los procedimientos de descomposición ácida por lo que eran empleados otros métodos, incluyendo los que implicaban permutación de bases. Nuestro procedimiento no implica permutación de bases, ni descomposición ácida, y no hemos encontrado condiciones bajo las cuales sea posible tratar alfa-espodúmeno para obtener extracción de acuerdo con nuestro procedimiento de testación ácida. Tanto el alfa-espodúmeno como el beta-espodúmeno, por otra parte, pueden tratarse por métodos de permutación de bases para recuperar valores de litio desde ellos; pero, en general, los métodos de permutación de bases son totalmente insatisfactorios y económicamente imposibles cuando el contenido en litio del mineral es relativamente bajo.

De acuerdo con nuestro procedimiento, cuando el alfa-espodúmeno se convierte primero en beta-espodúmeno



209278

y luego se calienta con ácido sulfúrico en las condiciones descritas, el mineral



se convierte en  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , pero el agua es combinada en el mineral en la misma forma que estaba el componente de  $\text{Li}_2\text{O}$ . El mineral, por lo demás, no se altera y queda insoluble en soluciones acuosas. Hemos tratado el agregado mineral resultante, es decir, el residuo del mineral exento de litio después de la extracción con agua, a una temperatura suficientemente alta para expulsar toda el agua con fines de análisis. Los ensayos han mostrado que el agua, así determinada, corresponde a la fórmula dada; y, cuando el agua fué expulsada de este modo, la estructura del mineral fué completamente alterada, comprendiendo el residuo aparentemente simplemente una mezcla de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hemos hecho también análisis espectrográficos de rayos X del mineral de beta-espodúmeno no tratado y del residuo después de que todo el litio había sido extraído de él. Los análisis espectrográficos confirman por completo las hipótesis formadas como resultado de los análisis químicos. El mineral  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  muestra un esquema espectrográfico a los rayos X claro, y el residuo libre de litio, que comprende por hipótesis  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , muestra sustancialmente un esquema idéntico; y es muy difícil determinar si hay o no evidencia de sustitución de iones de litio por los iones de hidrógeno. En otras palabras, no hay más diferencia entre los espectrogramas a los rayos X

26 JU

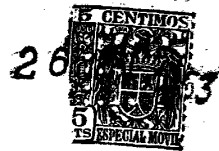


209278

formados por la exposición, respectivamente, del mineral de beta-espodúmeno y el residuo exento de litio, que exponiendo sucesivas muestras de cualquiera de ellos. Dicho de otro modo, la similitud es tan grande (mostrando de este modo  
5 claramente que el mineral está todavía completamente intacto y estructuralmente inalterado) que los expertos han encontrado difícil determinar si el espectrograma era uno de beta-espodúmeno o del residuo libre de litio formado por medio de nuestro procedimiento y ha resultado necesario el  
10 análisis químico para confirmarlo. Este último trabajo ha sido hecho como parte de un estudio teórico del mecanismo de la reacción y para explicar su novedad y carácter insólito. Se cree que los detalles de nuestro procedimiento y la forma en la cual puede practicarse son evidentes por la descripción  
15 anterior. Como descripción ulterior para los técnicos, sin embargo, damos a continuación ciertos ejemplos específicos, todos los cuales ilustran procedimientos reales que emplean diferentes materiales de partida.

Ejemplo 1

20 Una muestra de espodúmeno de las colinas negras de Dakota del Sur, fué recogida a mano para dar un producto que contenía 6% en peso de óxido de litio. Este mineral fué triturado preliminarmente y cargado en un horno rotativo de aceite y calentado a una temperatura de 1050°C durante  
25 te media hora. El mineral se descargó luego y se dejó enfriar, y el exámen mostró que el alfa-espodúmeno se había convertido en esencia por completo en beta-espodúmeno. 10 tías. de



209278

beta-espodúmeno así producidas se mezclaron íntimamente con 3.500 Kgs. de ácido sulfúrico 66°Bé y la mezcla así producida se testó a 250°C durante 1 hora para tener la seguridad de que la carga había alcanzado una temperatura suficientemente alta para formar sulfato de litio. Unos 2.000 Kgs. de sulfato de litio quedaron así disponibles para la extracción. El mineral tostado al ácido se cargó luego en un depósito de digestión y con agua suficiente se formó con él una papilla para dar una solución de sulfato de litio que contenía 125 grs. por litro de sulfato de litio. Usando agua de lavado precedente de filtros, de acuerdo con una práctica común en industrias hidrometalúrgicas, se cargó como 4,5 litros de agua en el depósito de digestión por cada medio Kg. calculado de sulfato de litio en el mineral. La papilla resultante de mineral tostado al ácido y agua se neutralizó con cal mientras se agitaba para formar una solución con un pH de aproximadamente 9 a 10. La papilla se filtró luego sobre un filtro de Oliver y la solución resultante de sulfato de litio se purificó y el agua se eliminó por evaporación para producir sulfato de litio anhidro. Alternativamente, la solución de sulfato de litio se purificó e hizo reaccionar con carbonato sódico, y se precipitó un carbonato de litio relativamente puro.

Ejemplo 2.

25

Mineral del distrito de las colinas negras de Dakota del Sur, que daba en promedio 5% aproximadamente de óxido de litio, se hizo pasar a través de un triturador



# 209278

de mandíbulas para formar un tamaño de partículas medio de aproximadamente 25 mm. y el mineral triturado se cargó de modo continuo en un horno rotativo de 12 m. de largo por 1,20 m. de diámetro interior, que giraba a 0,8 r.p.m. La inclinación del horno y la proporción de alimentación se mantuvieron de modo que el mineral fuera descargado del horno en la proporción de 1 tda. por hora. El horno quemaba aceite por medio de un mechero, introduciendo calor suficiente para que el mineral fuera llevado a unos 1.100°C. Al enfriar el mineral así tostado, se encontró que se había convertido sustancialmente por completo desde alfa en beta-espodúmeno. El mineral de beta-espodúmeno resultante se hizo pasar luego a través de un molino de rodillos para darle una molienda gruesa y se entregó a un transportador de tornillo para suministrarlo a un segundo horno rotativo. A medida que el mineral se hacía pasar a lo largo del transportador de tornillo, como unos 6 m. de su longitud se rociaron con ácido sulfúrico 66°Bé, controlándose la pulverización de modo que por cada tda. de mineral se emplearan 240 Kgs. de ácido. El transportador de tornillo mezcló a fondo el mineral con el ácido y la mezcla resultante se suministró de modo continuo al horno rotativo que medía 6 m. de longitud por 0,75 m. de diámetro interior. Este horno se hizo girar a 4 r.p.m. y se inclinó para que dejara pasar la mezcla de mineral y ácido sulfúrico a razón de 1 1/2 tdas. por hora. El horno se alimentó continuamente con aceite, controlándose para que



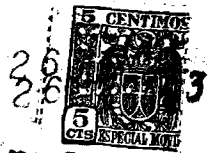
descargara el mineral a 250°C.

209278

Después de abandonar el tostado al ácido, el mineral tostado al ácido se cargó en un depósito de papilla donde se formó con él una papilla con un líquido acuoso para lixiviar el sulfato de litio. El mineral llevado a la forma de papilla se trató luego con cal para llevar el pH a entre 6 y 7 y toda la masa se filtró luego para separar la solución resultante del residuo mineral y del sulfato de calcio formado en la operación de neutralización. El líquido de lixiviación se trató luego para recuperar de él los valores de litio, precipitando primero por métodos conocidos las pequeñas cantidades de calcio, magnesio y aluminio que resultaron estar presente y precipitando finalmente carbonato de litio por la adición de carbonato sódico. El análisis mostró que 90% del contenido de litio total del mineral se recuperó de este modo y ello tomó en consideración todas las pérdidas, incluyendo las pérdidas por la chimenea y otras durante la primera operación de tostación, las pérdidas en el depósito de lixiviación, las pérdidas sobre el filtro, etc.

### Ejemplo 3

El mineral tostado al ácido del Ejemplo 2, se lixivió con agua fresca de pozo por un procedimiento de formación de papilla y el ácido en exceso se neutralizó con carbonato de calcio, el producto se filtró, el filtrado se trató con carbonato sódico para precipitar carbonato de calcio, y el pH del filtrado se ajustó a neutralidad y



209278

se secó. El producto seco contenía 86% de sulfato de litio, 13% de sulfato sódico, y 1% de sulfato potásico.

En una modificación del citado procedimiento, el líquido lixiviado del mineral tostado al ácido se neutralizó con carbonato de calcio, el sulfato de calcio soluble se separó de la solución por introducción de carbonato de litio (que de este modo precipitó calcio como carbonato) y la solución resultante se evaporó a sequedad. El producto seco dió en el análisis 93% de sulfato de litio, 6% de sulfato sódico, y 1% de sulfato potásico.

Ejemplo 4

Mineral de extracción regular de las colinas negras de Dakota del Sur, dando en promedio 1,8% de óxido de litio, se trató como en el Ejemplo 2, salvo en cuanto a las modificaciones en el proceso que abajo se describen:

El mineral se trituró preliminarmente a un tamaño de partículas algo menor que en el caso del mineral más rico, a saber, a un tamaño medio de 6 a 12 mm. El mineral de beta-espodúmeno procedente del proceso de tostación preliminar se alimentó al tostador ácido después de una mezcla íntima con 150 Kgs. de ácido sulfúrico 66°Bé por tda. de mineral. Esto representaba 138% de exceso de ácido, empleado para asegurar una adecuada mezcla del ácido y de la porción lítica del mineral. El uso del mineral de calidad inferior dió como resultado alguna pérdida de ácido a causa del mayor exceso requerido, pero se consiguó



209278

la ventaja del uso de un mineral más pobre, y en cuanto nosotros sepamos, ningún método disponible puede usarse para tratar mineral de este carácter. El mineral tostado al ácido se llevó a la forma de papilla en un depósito de Pachuca como en el ejemplo anterior, pero el líquido de lixiviación se hizo circular de nuevo a varias cargas de mineral para formar el contenido de litio de las soluciones circulantes. También se requirió más caliza para neutralizar el ácido en exceso, pero las operaciones químicas son en esencia las mismas que en el caso del mineral rico y los valores de litio se recuperaron de las soluciones de lixiviación por procesos adecuados, como en los ejemplos anteriores. El análisis mostró que aproximadamente 85% del contenido de litio del mineral fué recuperado.

15 Ejemplo 5

Un concentrado de flotación de alta-espodúmeno procedente de King's Mountain de Carolina del Norte, dió en promedio entre 6 y 6,5% de óxido de litio, y se cargó de modo continuo a un horno como en el Ejemplo 2 y se ajustó la alimentación a una tda. por hora. El horno se alimentó con combustible para llevar la temperatura a 1.100°C cuando el material se descargó. Se obtuvo una conversión sustancialmente completa de alfa- en beta-espodúmeno y éste, después de enfriamiento, se llevó a un segundo horno rotativo por medio de un transportador de hélice, donde se mezcló con un ácido sulfúrico 66°Bé en la relación de 300 Kgs. de ácido por tda. de concentrado tostado. La mezcla mineral-ácido

26 JUN



209278

se cargó en un segundo horno y los mecheros de aceite se  
ajustaron para descargar el material a 240°C, siendo ópera-  
do continuamente el horno y ajustado para dejar pasar 1 1/2  
tías. por hora. El beta-espodúmeno tostado al ácido así  
5 producido se llevó a la forma de papilla con líquido acuoso  
y el líquido de lixiviación se trató para recuperar valores  
de litio de él. Se recuperó así más del 90% del litio  
contenido en el concentrado.

Nuestro procedimiento mejorado, según se ha  
10 descrito en lo que antecede es eficaz, en cuanto podemos de-  
terminar, solamente sobre mineral de silicato de litio y  
aluminio del tipo de espodúmeno. Decididamente no es capaz  
de uso satisfactorio sobre micas líticas y fluorosfatos de  
litio y aluminio, puestos de ejemplo por la lefipolita y la  
15 ambligonita, respectivamente. Las reivindicaciones que defi-  
nen el invento, por consiguiente, están limitadas a la prác-  
tica del mismo sobre el espodúmeno.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia, no nueva,  
20 pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que

26 JUN 1958



209278

se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 1º. - El método de extraer litio de minerales de espodúmeno, que comprende calentar el mineral por encima de unos 1.000°C pero por debajo del punto de fusión del mismo para convertir el alfa-espodúmeno del mineral en beta-espodúmeno, mezclar el mineral de beta-espodúmeno así formado con ácido sulfúrico concentrado para producir una mezcla sustancialmente seca del mineral y ácido en la 10 cual el ácido ha sido absorbido por el mineral, tostar dicha mezcla seca entre una temperatura de unos 200°C y sustancialmente por debajo de 500°C. para que de este modo iones de hidrógeno procedentes del ácido sulfúrico sustituyan a iones de litio del espodúmeno, y lixiviar el producto 15 tostado al ácido resultante con un líquido acuoso para extraer sulfato de litio y dejar la estructura del mineral de espodúmeno lítico por lo demás sustancialmente inafectada.

20 2º. - El método de extraer litio de minerales de espodúmeno, que comprende calentar el mineral a unos 1100°C para convertir el alfa-espodúmeno en beta-espodúmeno, enfriar el mineral de beta-espodúmeno, triturar el mineral enfriado, mezclarlo íntimamente con ácido sulfúrico concentrado para producir una mezcla sustancialmente seca de mineral y ácido en la cual el ácido ha sido absorbido por el 25 mineral, estando la proporción de ácido sulfúrico por encima de la requerida para combinarse químicamente con el litio del mineral, tostar dicha mezcla seca a una temperatura de



209278

unos 250°C para que de este modo los iones de hidrógeno sustituyan a los iones de litio en el espodúmeno y lixiviar el producto tostado al ácido resultante con un líquido acuoso para extraer sulfato de litio sin afectar de modo sustancial a la estructura del beta-espodúmeno.

3º. - El método de extraer litio de beta-espodúmeno, que comprende mezclar el beta-espodúmeno con un exceso de ácido sulfúrico concentrado sobre el calculado como equivalente estequiométrico del litio presente para producir una mezcla sustancialmente seca de mineral y ácido en la cual el ácido ha sido absorbido por el beta-espodúmeno, tostar la mezcla seca resultante a una temperatura entre 200°C y 300°C, para sustituir de este modo por iones de hidrógeno los iones de litio del mineral espodúmeno, y lixiviar el producto tostado ácido resultante con un líquido acuoso para extraer sulfato de litio y dejar la estructura del beta-espodúmeno sustancialmente sin afectar.

4º. - El método de extraer litio de beta-espodúmeno, que comprende mezclar el beta-espodúmeno con ácido sulfúrico 66°Bé en proporción de aproximadamente 30% a aproximadamente 140% en exceso del equivalente estequiométrico del litio presente, para producir de este modo una mezcla sustancialmente seca de beta-espodúmeno y ácido en la cual el ácido ha sido absorbido por el beta-espodúmeno, tostar la mezcla seca resultante a una temperatura de unos 250°C, para sustituir de este modo por iones de hidrógeno los iones de litio del espodúmeno y lixiviar el producto tostado ácido

26 JU



209278

resultante con un líquido acuoso para extraer sulfato de litio y dejar sin afectar sustancialmente la estructura del beta-espodúmeno.

5 5ª. - Un método de extraer litio de minerales de espodúmeno.

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

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 JUN. 1953

P. A.

*Eril*