



343781

No. 343.781

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LITHIUM CORPORATION OF AMERICA, INC.

RESIDENCIA: 579 Fifth Avenue, New York, New York

10017, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION

DE UN CATION DE UNA SAL MINERAL".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 570.192 del 4-8-66.

IG.



343781

1 Este invento se refiere a un procedimiento para recu-  
perar ciertas riquezas minerales residuales, particularmente li  
tuo, de los líquidos de desecho o aguas madres salinas resul-  
tantes de la extracción de diversas sales de la salmuera o  
5 del agua del mar.

Es bien sabido que los líquidos de desecho resultantes  
del procesado de salmueras o del agua del mar contienen impor-  
tantes cantidades de minerales. Entre estos se encuentran las  
sales de litio, particularmente cloruro de litio, que se en-  
10 cuentra presente en los líquidos de desecho en cantidades pe-  
queñas pero comercialmente importantes, junto con diversos  
porcentajes de otras sales, incluidas principalmente las de  
magnesio, sodio y potasio. Se han dedicado considerables es-  
fuerzos e investigaciones a la puesta a punto de procedimien-  
15 tos para recuperar el litio contenido en estos líquidos de  
desecho. Aunque del trabajo en este campo han resultado di-  
versos procedimientos, en términos generales, no son satis-  
factorios debido a su complejidad y a los gastos excesivos  
requeridos para la recuperación final de las cantidades desea-  
20 das. Como consecuencia de ello, prácticamente no se encuen-  
tran en uso grandes operaciones comerciales en las que la re-  
cuperación de estos minerales se lleve a cabo independiente-  
mente o como parte de un procedimiento total para la recupe-  
ración de los minerales, generalmente de salmueras, o agua  
25 del mar. El presente invento proporciona un procedimiento sen-  
cillo y económico de recuperar la riqueza en litio de los lí-  
quidos de desecho del tipo mencionado.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto  
que un elevado porcentaje de la riqueza en litio contenida en  
30 los líquidos de desecho o en las aguas madres salinas resul-



343781

1 tantes de la transformación de salmueras o de agua del mar  
puede ser recuperado añadiendo al líquido una sal metálica,  
especialmente de hierro, en condiciones que inhiban la hi-  
drólisis de la sal, con lo que ésta reacciona con las sales  
5 de litio, por ejemplo cloruro de litio, presentes en el lí-  
quido para formar un compuesto que después puede ser extraí-  
do del líquido con un disolvente orgánico adecuado. A conti-  
nuación se separa el litio del compuesto y la sal metálica  
y el disolvente orgánico son reciclados al proceso. La ex-  
10 tracción del compuesto formado por reacción de la sal metá-  
lica con el litio se realiza con un disolvente orgánico que  
sea prácticamente insoluble, o difícilmente soluble, en agua.  
La re-extracción del compuesto del disolvente orgánico se  
consigue con agua corriente ordinaria. La reacción entre el  
15 litio presente en el líquido de desecho o en las aguas ma-  
dres salinas tiene lugar prácticamente en forma independien-  
te de otras concentraciones de minerales presentes. Aunque  
el procedimiento del presente invento es especialmente ade-  
cuado para la recuperación del litio, puede ser utilizado  
20 con ventaja para recuperar o extraer y/o separar otros mine-  
rales contenidos en los líquidos de desecho o aguas madres.  
Así, pueden recuperarse otras sales de metales alcalinos (a  
excepción de las de sodio), y sales de otros metales, por  
ejemplo sales de magnesio, comúnmente presentes en tales lí-  
25 quidos, recuperándolas junto con el litio presente o inde-  
pendientemente del mismo, sin que sea necesario apartarse  
fundamentalmente de las etapas de transformación básicas in-  
dicadas aquí. Debe entenderse que no se reivindica ninguna  
novedad en el concepto amplio de extracción de hierro de so-  
30 luciones de ácido perclórico o ácido clorhídrico que conten

343781

3



1 gan dicho metal o de soluciones ácidas que contengan hierro y otras sales como cloruro de litio, cloruro cálcico, cloruro magnésico o cloruro de aluminio, mediante disolventes orgánicos de diversos tipos.

5 El dibujo que se incluye es un diagrama o esquema de la instalación de equipo para llevar a cabo el proceso del presente invento.

10 Las sales metálicas que tienen utilidad en la práctica del presente invento se caracterizan porque, en solución, son capaces de formar un compuesto estable con litio y/o magnesio, si tal fuera el caso, que puede ser extraído con un disolvente orgánico adecuado y después recuperado del mismo, por ejemplo por simple extracción. Como se ha indicado, la sal metálica se añade al líquido de desecho o a las aguas madres en condiciones tales que la sal no se hidroliza, en un grado apreciable. Para este fin, de preferencia y complementariamente, la sal metálica se caracteriza por ser capaz de formar con un ácido una sal ácida disociable o complejo que, en solución, es resistente a la hidrólisis pero que experimenta fácilmente una reacción de desplazamiento con, por ejemplo, una sal de litio, dando el compuesto extraíble deseado.

25 Aunque existen diversas sales metálicas cuyas propiedades satisfacen los criterios precedentes, los objetivos del presente invento se alcanzan con la máxima facilidad utilizando haluros metálicos, particularmente los cloruros y bromuros de hierro férrico, cobalto, níquel, cinc, plomo y similares. De este grupo el preferido es el cloruro férrico, especialmente en una forma hidratada, por ejemplo cloruro férrico hexahidrato. El haluro metálico puede ser agre

30

343781



1 gado al líquido de desecho o aguas madres en forma de solu-  
ción ácida o bien puede ser agregado a un líquido de dese-  
cho o unas aguas madres que hayan sido adecuadamente acidu-  
5 lados. La concentración de las soluciones de haluro metálico  
empleadas en la práctica del presente invento es algo varia-  
ble. Cuando se utiliza cloruro férrico, por ejemplo, como  
sal metálica, pueden obtenerse buenos resultados con solu-  
ciones que contienen del 30 al 50 % en peso, aproximadamen-  
te, de cloruro férrico, obteniéndose resultados particular-  
10 mente satisfactorios con soluciones en las que el porcenta-  
je en peso de cloruro férrico varía entre 38 y 45 % aproxi-  
madamente, por ejemplo, una solución de 42° Baumé que con-  
tenga alrededor del 40 % de cloruro férrico.

15 El procedimiento del presente invento puede realizarse  
se en sistemas a base de cloruro y de bromuro. Por lo tanto,  
el ácido empleado debe ser compatible con este sistema. Ade-  
más, a este mismo respecto, de preferencia el ácido utiliza-  
do en el procedimiento debe ser capaz de formar una sal áci-  
da o complejo con la sal metálica que, en solución, no sólo  
20 impida prácticamente la hidrólisis de la sal metálica sino  
que también se disocie para dar un anión que reaccione con  
el catión metálico deseado presente en el líquido de dese-  
cho o en las aguas madres salinas. En un sistema a base de  
cloruro, utilizando cloruro férrico como haluro metálico pa-  
25 ra la recuperación del litio, por ejemplo, del sistema, los  
ácidos preferidos son aquéllos que contienen cloro, como el  
ácido clorhídrico o el ácido perclórico. En un sistema de  
este tipo, es conveniente emplear el ácido clorhídrico o  
perclórico en forma de soluciones acuosas de una concentra-  
30 ción comprendida entre 20 y 30 % aproximadamente, en general



343781

3. AGO 1967

1 alrededor del 25 %. También puede emplearse ácido sulfúrico pero es particularmente preferido el uso de ácido clorhídrico.

5 Las cantidades de sal metálica que se añaden al líquido de desecho o a las aguas madres salinas pueden variar dentro de límites apreciables. Así, a título ilustrativo, en la recuperación del litio a partir de un sistema cloruro de utilizando cloruro férrico como sal metálica, los objetivos óptimos en general del invento se consiguen cuando el  
10 cloruro férrico se introduce en cantidad suficiente para proporcionar una relación de iones gramo de hierro férrico a iones gramo de litio del orden de 0,5:1 a 1,5:1 aproximadamente; especialmente, de preferencia, una relación en iones gramo de 1:1 aproximadamente.

15 Ya se añada como parte de la solución de sal metálica o independientemente, el ácido debe encontrarse presente en el líquido de desecho o en las aguas madres en cantidad tal que la concentración de haluro sea suficientemente alta para favorecer la formación de la sal ácida o complejo disociables deseados con la sal metálica empleada. Para este fin  
20 el ácido debe emplearse en cantidad suficiente para proporcionar una concentración de haluro en el líquido de desecho o en las aguas madres comprendida entre 0,05N y 0,3N aproximadamente, en general de 0,15N a 0,2N.

25 Los disolventes orgánicos empleados en el procedimiento del presente invento para extraer el compuesto deseado formado en el líquido de desecho o en las aguas madres, aparte de poseer buenas propiedades de extracción con respecto a dicho compuesto, se caracterizan por ser insolubles  
30 en agua o difícilmente solubles y por lo tanto son fácilmente

343781

3



1 te separables de la fase acuosa de las soluciones por de-  
cantación u otras técnicas de separación convencionales.  
Entre diversos disolventes que satisfacen estos criterios,  
son particularmente adecuados para los fines de este inven-  
5 to ciertos disolventes oxigenados. Son ejemplos de tales  
disolventes los ésteres como el acetato de n-butilo, el ace-  
tato de etilo, el acetato de amilo y el acetato de isopen-  
tilo; las cetonas como ciclohexanona destilada, di-isobutil-  
cetona e isobutil-metil-cetona; los éteres como éter di-iso-  
10 propílico; 1-etoxibutano y 1-etoxihexano; los alcoholes co-  
mo, 3-metilpentanol y 2-hexanol; y similares y mezclas com-  
patibles de los mismos. Entre este grupo es especialmente  
preferida la di-isobutilcetona debido a su escasa solubili-  
dad en agua, su disponibilidad general, sus buenas propieda-  
des de extracción y su gran estabilidad química.

15 Es especialmente aconsejable utilizar, en unión de  
los disolventes mencionados, ciertos ésteres de fósforo neu-  
tros o ácidos como los descritos más adelante, siendo par-  
ticularmente satisfactorio el fosfato de tributilo. Estos  
20 ésteres de fósforo se emplean en pequeñas proporciones en  
la mezcla de disolventes. Contribuyen a mejorar la extra-  
cción del compuesto deseado, incluso aunque se extraiga al-  
go de hierro y reducen la posibilidad de formación de con-  
diciones emulsionantes indeseables. En general, cuando se  
25 usan éstos ésteres de fósforo constituyen generalmente del  
15 al 25 % en volumen de la mezcla disolvente total. Una  
mezcla disolvente ilustrativa, muy adecuada, comprende al-  
rededor del 80 % de di-isobutilcetona y alrededor del 25 %  
de fosfato de tributilo.

30 La cantidad de disolvente orgánico utilizada en la

3 AGO 1963



343781

1 operación de extracción puede variar dentro de límites apro-  
piados. No obstante, desde el punto de vista de consi-  
deraciones de tipo práctico, es conveniente emplear sola-  
mente el disolvente necesario para efectuar la extracción  
5 del compuesto resultante de la reacción del anión proporcio-  
nado por la sal ácida-sal metálica o complejo disociable con  
el catión metálico o cationes presentes en el líquido de de-  
secho o aguas madres salinas. Hablando en términos genera-  
les, los objetivos de este invento pueden alcanzarse en la  
10 operación de extracción del procedimiento a unas relaciones  
en volumen de disolvente orgánico a solución acuosa compren-  
didas entre 0,5:1 y 3:1 aproximadamente, siendo especialmen-  
te aconsejable una relación de 1+2:1 de disolvente orgánico  
a solución acuosa. En la operación de lavado, que sigue a  
15 la extracción con el disolvente orgánico, las relaciones en-  
tre disolvente orgánico y fase acuosa deben estar compren-  
didas, de preferencia, entre 10:1 y 2:1 aproximadamente,  
preferiblemente entre unos 9 o 10 volúmenes de disolvente  
orgánico a 1 volumen de solución acuosa. El valor mayor de  
20 la relación de disolvente orgánico a fase acuosa en esta  
operación del procedimiento contribuye a limitar el arras-  
tre a la fase acuosa del compuesto que contiene el metal  
deseado. En la etapa de destilación del proceso, por otra  
parte, la recuperación del metal deseado es favorecida por  
25 una relación de disolvente orgánico a fase acuosa esencial-  
mente inferior a las utilizadas en la etapa de lavado. En  
general, las relaciones de disolvente orgánico a fase acu-  
sa en esta etapa variarán entre 5:1 y 10:1 aproximadamente,  
en general de unos 5 a 7 volúmenes de disolvente por cada  
30 volumen de solución acuosa.



343781

1 Refiriéndonos ahora al dibujo que se acompaña, en el  
que se ilustra en forma esquemática una instalación para  
la puesta en práctica del procedimiento del presente inven-  
to para la recuperación del litio de las aguas madres sali-  
5 nas mediante una operación continua de una sola etapa en  
contracorriente o una operación de múltiples etapas en un  
mezclador-sedimentador, en la etapa de extracción 1, se po-  
ne en contacto con una corriente de disolvente orgánico una  
solución de aguas madres a la que se ha agregado una solu-  
10 ción acuosa de cloruro férrico y ácido clorhídrico. El di-  
solvente y la solución salina ajustada se mezclan a fondo  
y se deja que tenga lugar la separación de fases. La fase  
acuosa refinada procedente de la etapa 1 se despreja y la  
fase orgánica se pasa a una etapa de lavado 2 donde se mez-  
15 cla con una corriente de agua limpia. Después de la separa-  
ción de fases en la etapa 2, el extracto lavado pasa a una  
etapa de re-extracción 3. Aquí el extracto lavado se pone  
en contacto con otra corriente de agua. El extracto refina-  
do rico en disolvente de la etapa 3 se recicla a la etapa 1  
20 mientras que el licor extraído pasa a una segunda etapa de  
extracción 4. Antes de entrar en la etapa 4, se ajusta el  
contenido en ión cloruro del licor extraído procedente de  
la etapa 3 mediante la adición de una sal que contenga clo-  
ro, por ejemplo, cloruro sódico, cloruro potásico o cloruro  
25 cálcico. La cantidad de sal clorada añadida en esta etapa  
del procedimiento debe ser suficiente para proporcionar una  
concentración en ión cloruro en el licor extraído que sea  
por lo menos 2M y preferiblemente mayor. Con esta mayor con-  
centración de ión cloruro en el licor extraído, el hierro  
30 férrico es arrastrado a la fase orgánica resultante de la



343781

1 adición de un disolvente, en la etapa 4, al licor extraído.  
De preferencia, el disolvente añadido en esta etapa debe fa-  
vorecer la extracción del hierro férrico presente en el li-  
cor extraído con exclusión del litio contenido en el mismo.

5 Un ejemplo de disolvente con buena selectividad y con posi-  
bilidades de extracción para este fin es un disolvente mix-  
to formado por una combinación de un éster neutro de  
fósforo, un éster ácido de fósforo y un diluyente, de tal  
forma que las propiedades físicas y químicas de los compo-  
nentes individuales de la combinación se complementen entre  
10 si. Los ésteres neutros de fósforo empleados en la combina-  
ción pueden estar caracterizados porque los sustituyentes  
en el grupo fosforilo, P=O, pueden ser alcoxilo, RO, una  
combinación de alcoxilo y alquilo, o alquilo, donde el sus-  
tituyente o sustituyentes alquílicos pueden estar represen-  
15 tados por la fórmula general  $C_nH_{2n+1}$ . En general, el orden  
creciente de poder de extracción del éster neutro de fósfo-  
ro, basado en la sustitución del grupo fosforilo, será el  
siguiente: fosfato, fosfonato, fosfinato y óxido de fosfi-  
no. El éster ácido de fósforo utilizado en el disolvente  
20 mixto puede estar caracterizado porque los sustituyentes en  
el grupo fosfino divalente,  $:POOH$ , del mismo pueden ser  
dialcoxilo o dialquilo, mientras que los sustituyentes en  
el grupo fosfeno monovalente,  $:PO(OH)_2$ , en su caso, pueden  
25 ser monoalcoxilo o monoalquilo. El diluyente utilizado en  
el disolvente mixto, en el caso preferido, es un hidrocar-  
buro aromático no polar del que son ejemplos el benceno,  
el tolueno y el xileno o los diluyentes aromáticos comercia-  
les como los vendidos bajo los nombres comerciales "Amsco  
30 Solv D" (American Oil Co) y "Solvesso 100" (Esso). Un ejem-



343781

1 plo ilustrativo de disolvente mixto con las propiedades de-  
seadas es el que contiene fosfato tri-n-butílico y ácido  
di(2-etilhexil)fosfórico, en la proporción de 1:1 aproxima-  
damente, con benceno como diluyente.

5 El extracto en disolvente procedente de la etapa 4  
pasa a una etapa 5 de re-extracción donde se pone en con-  
tacto con una corriente de agua. El disolvente extraído de  
esta etapa se recicla a la etapa 4 y el licor extraído, que  
10 contiene el cloruro férrico recuperado, se recicla al pro-  
ceso. El producto acuoso procedente de la etapa 4 contiene  
el litio deseado en forma de cloruro de litio. La solución  
acuosa se evapora para producir la precipitación de la sal  
clorurada añadida al licor extraído obtenido en la etapa 3.  
15 Después de la separación de la sal precipitada del producto  
acuoso, la solución resultante puede ser evaporada para ob-  
tener cloruro de litio anhidro o bien puede recuperarse la  
cantidad de litio presente en la misma por medios químicos,  
por ejemplo por adición de carbonato sódico para producir  
la precipitación del mismo.

20 La proporción más importante con mucho del litio es  
extraída en la etapa 1 del proceso pero, desde un punto de  
vista económico se extrae en múltiples etapas. El refinado  
de la etapa 1 puede despreciarse o, si se desea se puede  
tratar para recuperar el litio y otros minerales del mismo.  
25 En los casos en los que se encuentran presentes en las aguas  
madres salinas litio y magnesio y el magnesio puede inter-  
ferir con la extracción del litio, según la práctica de es-  
te invento es posible controlar el grado de interferencia  
del magnesio mediante el ajuste adecuado de las relaciones  
30 entre fase orgánica disolvente y fase acuosa en la etapa de



343781

1 lavado. Como la fase acuosa tiene una mayor afinidad por  
las sales de magnesio, utilizando una cantidad limitada de  
agua en la etapa de lavado para aumentar con ello la rela-  
ción de fase orgánica disolvente a fase acuosa, se obtiene  
5 una concentración de las sales de magnesio que es suficien-  
te para suprimir la re-extracción del litio.

Las variaciones en las relaciones de concentración,  
particularmente en el caso de las relaciones de las concen-  
traciones de litio y magnesio, obtenidas mediante la prác-  
tica del procedimiento de este invento, pueden ser controla-  
das variando la concentración de la sal metálica, del ácido  
o de ambos. A este respecto, pueden hacerse las siguientes  
10 generalizaciones: (1) el aumento de la concentración de sal  
metálica para una concentración de ácido constante no produ-  
ce un aumento en el litio extraído pero aumenta el magnesio  
extraído y (2) el aumento de la concentración de ácido re-  
duce la extracción de litio y magnesio pero produce unas re-  
laciones más bajas de magnesio a litio.

El procedimiento del presente invento en sus aspectos  
20 óptimos, permite la recuperación de más del 80 % de la can-  
tidad de litio contenida en los líquidos de desecho o aguas  
madres salinas en las que la relación de magnesio a litio es  
de 100:1 aproximadamente. El aspecto económico del procedi-  
miento es extremadamente favorable, tanto desde el punto de  
25 vista del número relativamente bajo de operaciones de trans-  
formación requeridas como a la vista del hecho de que tanto  
la sal metálica como el disolvente utilizados pueden ser fá-  
cilmente recuperados para ser reciclados al proceso.

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica del pre-  
30 sente invento. Aunque fundamentalmente implican una opera-



343781

1 ción continua en múltiples etapas en contracorriente, uti-  
lizando un mezclador-sedimentador, debe entenderse, como se  
ha indicado más arriba, que en una sola etapa puede extraer-  
se un porcentaje claramente importante del contenido en li-  
5 tido deseado.

EJEMPLO I

Etapa de extracción.- Se ajusta el pH de 3.000 ml de  
unas aguas madres sintéticas (solución acuosa saturada de  
cloruros que contiene alrededor de 0,076 % de Li, 7,80 % de  
10 Mg, 0,22 % de Na, 0,20 % de K y 2,0 % de  $SO_4^{--}$ ) con 127,6 ml  
de solución de  $FeCl_3$  de 42°Beaumé y 10 ml de solución al  
25 % de HCl. Estas aguas madres ajustadas contienen una re-  
lación en iones gramo de Li a Fe de 1:1 aproximadamente y  
una concentración de HCl del 0,07 % aproximadamente para im-  
15 pedir la hidrólisis del  $FeCl_3$ . En una operación discontinua  
simulada de otra continua, de 7 etapas, con mezclador-sedi-  
mentador, en contracorriente, se ponen en contacto 300 ml  
de aguas madres ajustadas con 200 ml de di-isobutilcetona  
(DIBC). Se añaden 9, 7, 5,5 y 4 ml de solución de  $FeCl_3$  de  
20 42° Beaumé sobre las fases acuosas que abandonan las etapas  
7, 6, 5 y 4, respectivamente.

Etapa de lavado.- En una operación discontinua simu-  
lada de otra continua, en 4 etapas, en mezclador-sedimenta-  
dor, en contracorriente, se ponen en contacto 350 ml de ex-  
25 tracto procedente de la etapa anterior con 35 ml de aguas  
de lavado.

Etapa de re-extracción.- En una operación discontinua  
simulada de otra continua, de 5 etapas, en mezclador-sedimen-  
tador, en contracorriente, se ponen en contacto 300 ml del  
30 extracto lavado de la etapa anterior con 60 ml de agua de



343781

1 re-extracción.

La siguiente tabla ilustra la composición de las corrientes de entrada y salida en cada una de las etapas anteriores.

5

TABLA I

Etapa	Corriente	Análisis de la corriente, % en peso			Relación en peso		
		Li	Mg	Fe	Li/Mg	Li/Fe	
10	Extracción	Aguas madres ajustadas	0,0725	7,43	0,598	1/102	1/8,25
	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 2/3	Refinado acuoso	0,011	-	0,209	-	1/19,0
		Di-isobutil cetona	0	0	0	-	-
		Extracto	0,125	0,170	3,14	1/1,36	1/25,1
15	Lavado	Extracto	0,125	0,170	3,14	1/1,36	1/25,1
	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 10/1	Extracto lavado	0,095	<0,002	1,43	>47/1	1/15,0
		Agua de lavado	0	0	0	-	-
		Licor lavado	0,209	1,04	9,65	1/5,0	1/46,1
20	Re-extracción	Extracto lavado	0,095	<0,002	1,43	>47/1	1/15,0
	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 5/1	Extracto reextraído	<0,0005	-	0,00014	-	-
		Agua de re-extracción	0	0	0	-	-
25		Licor de re-extracción	0,371	<0,002	5,41	>185/1	1/14,6

EJEMPLO II

30

Etapa de extracción.- Se ajusta el pH de 3000 ml de unas aguas madres salinas reales (solución acuosa saturada de cloruros que contiene alrededor de 0,182 % de Li, 8,65 %



343781

- 3

1 de Mg, 0,176 % de Na, 0,085 % de K, 3,02 % de  $SO_4^{=}$ , y canti-  
 dades traza de impurezas) con 372 ml de solución de  $FeCl_3$   
 de 42° Beaumé y 20 ml de solución de HCl al 25 %. Las aguas  
 5 madres ajustadas contienen una relación en iones gramo de  
 Li a Fe de 1:1 aproximadamente y una concentración de HCl  
 de 0,12 % aproximadamente para impedir la hidrólisis del  
 $FeCl_3$ . En una operación simulada discontinua de otra conti-  
 nua en 7 etapas, a contracorriente, en mezclador-sedimenta-  
 dor, se ponen en contacto 90 ml de aguas madres ajustadas  
 10 con 135 ml de di-isobutilcetona. Se agregan 3, 2,5, 2 y 1,5  
 ml de solución de  $FeCl_3$  de 42° Beaumé a la fase acuosa que  
 abandona las etapas 7, 6, 5 y 4, respectivamente.

15 Etapa de lavado.- En una operación simulada disconti-  
 nua de otra continua en 4 etapas en contracorriente, en mez-  
 clador-sedimentador, se ponen en contacto 150 ml del extrac-  
 to de la etapa anterior con 15 ml de agua.

20 Etapa de re-extracción.- En una operación disconti-  
 nua simulada de otra continua en 4 etapas, en contracorrien-  
 te, en mezclador-sedimentador, se ponen en contacto 150 ml  
 del extracto lavado de la etapa anterior con 30 ml de agua.

En la siguiente tabla se presentan los análisis ilus-  
 trativos de las corrientes.

25

30

343781

343781



TABLA II

Etapa	Corriente	Análisis de la corriente, % en peso							Relación en peso		
		Li	Mg	Fe	Na	K	Li/Mg	Li/Fe	Na/Mg	K/Mg	
<u>Extracción</u>	Aguas salinas ajustadas	0,160	7,60	1,34	0,155	0,074	1/47,5	1/8,38	1/49,0	1/103	
5	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 3/2	0,0006	-	0,113	0,0085	0,0046	-	1/188	-	-	
	Di-isobutilcetona	0	0	0	0	0	-	-	-	-	
10	Extracto	0,177	0,201	2,97	0,157	0,072	1/1,13	1/16,8	1/1,28	1/2,79	
	Extracto	0,177	0,201	2,97	0,157	0,072	1/1,13	1/16,8	1/1,28	1/2,79	
	Extracto lavado	0,120	<0,001	1,25	-	-	>120/1	1/10,4	-	-	
	Agua de lavado	0	0	0	-	-	-	-	-	-	
15	Licor de lavado	0,380	1,04	9,15	-	-	1/2,7	1/24,1	-	-	
	Extracto lavado	0,120	<0,001	1,25	-	-	>120/1	1/10,4	-	-	
	Extracto re-extraído	<0,0006	-	0,0005	-	-	-	-	-	-	
	Agua de re-extracción	0	0	0	-	-	-	-	-	-	
20	Licor de re-extracción	0,410	<0,001	4,21	0,148	0,100	>410/1	1/10,3	>148/1	>100/1	

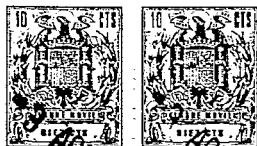
343781

TABLA II

		<u>Análisis de la corriente, % e:</u>			
<u>Etapa</u>	<u>Corriente</u>	<u>Li</u>	<u>Mg</u>	<u>Fe</u>	<u>Na</u>
5	<u>Extracción</u>				
	Aguas salinas ajustadas	0,160	7,60	1,34	0,155
	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 3/2				
	Refinado acuoso	0,0006	-	0,113	0,0085
	Di-isobutilcetona	0	0	0	0
	Extracto	0,177	0,201	2,97	0,157
10	<u>Lavado</u>				
	Extracto	0,177	0,201	2,97	0,157
	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 10/1				
	Extracto lavado	0,120	<0,001	1,25	
	Agua de lavado	0	0	0	
	Licor de lavado	0,380	1,04	9,15	
15	<u>Re-extracción</u>				
	Extracto lavado	0,120	<0,001	1,25	
	Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 5/1				
	Extracto re-extraído	<0,0006	-	0,0005	
	Agua de re-extracción	0	0	0	
20	Licor de re-extracción	0,410	<0,001	4,21	0,148

25

30



343781

TABLA II

	<u>La corriente, % en peso</u>			<u>Relación en peso</u>			
	<u>Fe</u>	<u>Na</u>	<u>K</u>	<u>Li/Mg</u>	<u>Li/Fe</u>	<u>Na/Mg</u>	<u>K/Mg</u>
0	1,34	0,155	0,074	1/47,5	1/8,38	1/49,0	1/103
	0,113	0,0085	0,0046	-	1/188	-	-
	0	0	0	-	-	-	-
01	2,97	0,157	0,072	1/1,13	1/16,8	1/1,28	1/2,79
01	2,97	0,157	0,072	1/1,13	1/16,8	1/1,28	1/2,79
01	1,25			>120/1	1/10,4		
	0			-	-		
4	9,15			1/2,7	1/24,1		
01	1,25			>120/1	1/10,4		
	0,0005			-	-		
	0			-	-		
01	4,21	0,148	0,100	>410/1	1/10,3	>148/1	>100/1

3:3781-3



EJEMPLO III

1

5

10

15

20

25

30

Etapa de extracción.- Se ajusta el pH de 3000 ml de aguas madres salinas reales (una solución acuosa saturada de cloruros que contiene alrededor de 0,0854 % de Li, 7,28 % de Mg, 0,53 % de Na, 0,78 % de K, 3 % de  $SO_4^{=}$  y pequeñas cantidades de impurezas) con 143 ml de solución de  $FeCl_3$  de 42° Beaumé y 34 ml de solución concentrada de HCl. Las aguas madres ajustadas contienen una relación en iones gramo de Li a Fe de 1:1 aproximadamente y una concentración de HCl de 0,06 % aproximadamente para impedir la hidrólisis del  $FeCl_3$ . En una operación discontinua simulada de otra continua en 7 etapas, en contracorriente, en mezclador-sedimentador, se ponen en contacto 120 ml de aguas madres ajustadas con 120 ml de di-isobutilcetona. Se añaden 2, 1,6, 1,3 y 1,0 ml de solución de  $FeCl_3$  de 42° Beaumé sobre las fases acuosas que abandonan las etapas 7, 6, 5 y 4, respectivamente. Además se añaden 0,1 ml de solución concentrada de HCl a las fases acuosas que abandonan las etapas 5 y 4. En la siguiente tabla se presentan los análisis ilustrativos de las corrientes.

343781

343781

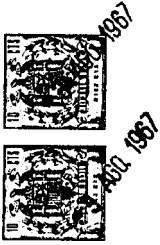


TABLA III

Etapa	Análisis de la corriente, % en peso							Relación en peso		
	Li	Mg	Na	K	Fe	Li/Na	Na/Mg	K/Mg	Li/Fe	
Corriente										
Aguares madres ajustadas	0,0805	6,86	0,50	0,74	0,663	1/85	1/13,7	1/9,3	1/8,23	
Refinado acuoso	0,042	-	-	-	0,082	-	-	-	1/2	
Di-isobutilcetona = 1/1	0	0	0	0	0	-	-	-	-	
Extracto	0,064	0,029	0,22	0,38	1,98	2,2/1	7,6/1	13,1/1	1/31	

1

5

10

15

20

25

30

343781

TABLA III

Etapa	Corriente	Análisis de la corriente en peso			
		Li	Mg	Na	K
<u>Extracción</u>	Aguas madres ajustadas	0,0805	6,86	0,50	0,7
Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 1/1	Refinado acuoso	0,042	-	-	-
	Di-isobutilcetona	0	0	0	0
	Extracto	0,064	0,029	0,22	0,3

1

5

10

15

20

25

30

343781



TABLA III

nálisis de la corriente, % en peso					Relación en peso			
<u>Li</u>	<u>Mg</u>	<u>Na</u>	<u>K</u>	<u>Fe</u>	<u>Li/Mg</u>	<u>Na/Mg</u>	<u>K/Mg</u>	<u>Li/Fe</u>
,0805	6,86	0,50	0,74	0,663	1/85	1/13,7	1/9,3	1/8,23
,042	-	-	-	0,082	-	-	-	1/2
0	0	0	0	0	-	-	-	-
,064	0,029	0,22	0,38	1,98	2,2/1	7,6/1	13,1/1	1/31

343781<sup>3</sup>



1

EJEMPLO IV

Proceso de recuperación del hierro

5

Etapa de extracción.- Se ajusta el pH de 1500 ml de un licor re-extraído sintético (una solución acuosa de cloruros que contiene alrededor de 0,410 % de Li y 3,84 % de Fe) con unos 263 g de NaCl para dar un licor re-extraído ajustado aproximadamente 3M en NaCl. En una operación discontinua simulada de otra continua en 6 etapas, en contracorriente, en mezclador-sedimentador, se ponen en contacto 40 ml de licor re-extraído ajustado con 50 ml de disolvente constituido por 32 partes de fósforo tri-n-butílico, 18 partes de ácido di(2-etilhexil)fosfórico y 50 partes de benceno, en volumen.

10

15

Etapa de re-extracción.- En una operación discontinua simulada de otra continua en 4 etapas, en contracorriente, en mezclador-sedimentador, se ponen en contacto 60 ml del extracto disolvente de la etapa anterior con 20 ml de agua. En la siguiente tabla se dan los análisis ilustrativos de las corrientes.

20

TABLA IV

Etapa	Corriente	Análisis de la corriente, % en peso		Relación
		Li	Fe	Li/Fe
<u>Extracción</u>	Licor re-extraído ajustado	0,354	3,32	1/9,4
Relación en volumen, fase orgánica a fase acuosa = 1,25/1	Producto acuoso	0,395	0,011	36/1
	Disolvente <sup>M</sup>	0	0	-
	Extracto en disolvente	0,024	2,64	1/110

25

30

343781



TABLA IV (continuación)

1

Análisis de la co- Relación  
rriente, % en peso en peso

Etapa	Corriente	Li	Fe	Li/Fe	
5	Re-extracción	Extracto en di- solvente	0,024	2,64	1/110
	Relación en volumen, fase orgánica a fa- se acuosa = 3/1	Disolvente re- extraído	<0,0005	0,91	-
		Agua de re-ex- tracción	0,0	0	-
10		Reciclo de re- extracción	0,063	5,11	1/81

10

En Fosfato tri-n-butílico + ácido di(2-etilhexil)fosfórico,  
en benceno.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita,  
recaerá sobre las siguientes:

15

20

25

30

343781-6



- REIVINDICACIONES -

1  
5  
10  
1. Un procedimiento para la recuperación de un catión de una sal mineral a partir de un líquido obtenido de salmueras o de agua de mar, habiendo resultado dicho líquido de la separación inicial de la proporción principal de cloruro sódico y reducción del contenido de otras sales en dichas salmueras o agua de mar, cuyo procedimiento consiste en agregar un haluro metálico a dicho líquido en condiciones que impidan la hidrólisis del haluro, dejar que el haluro reaccione con el ión metálico de la sal mineral deseada mencionada, presente en dicho líquido, para formar un compuesto que contenga dicho ión metálico y recuperar la sal mineral deseada a partir de dicho compuesto.

15  
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la sal mineral deseada es una sal de litio y en el que la hidrólisis del haluro metálico se impide mediante la adición de un ácido halogenado.

20  
3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que se añade a la zona de reacción un disolvente orgánico prácticamente insoluble en agua para recuperar el compuesto que contiene litio citado.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el haluro metálico es un cloruro o bromuro metálico.

25  
5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el ácido contiene cloro o bromo.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico se separa de la zona de reacción y se añade agua al disolvente orgánico para recuperar el litio del mismo.

30  
7. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el

343781 - 6 JUL 1988



- 1 que el haluro metálico es cloruro férrico.
8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que la hidrólisis del cloruro férrico se impide mediante la adición de ácido clorhídrico o perclórico.
- 5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico es un disolvente que contiene oxígeno.
- 10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico es di-isobutilcetona.
11. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico es una mezcla de di-isobutilcetona con una pequeña cantidad de fosfato de tributilo.
- 15 12. Un procedimiento según las Reivindicaciones anteriores para la recuperación del catión litio contenido en un líquido obtenido a partir de salmueras o agua del mar, habiendo resultado dicho líquido de la separación de la proporción principal de cloruro sódico y reducción del contenido de otras sales en dichas salmueras o agua de mar, cuyo procedimiento consiste en agregar haluro férrico a dicho líquido en condiciones que impidan la hidrólisis del haluro, dejar que el haluro reaccione con el litio presente en dicho líquido para formar un tetrahaloferrato de litio, añadir un disolvente orgánico oxigenado prácticamente insoluble en agua, al líquido para extraer del mismo el tetrahaloferrato de litio, separar el disolvente orgánico del líquido y añadir agua al disolvente para extraer del mismo el tetrahaloferrato de litio, añadir una sal halogenada al extracto acuoso para aumentar la concentración en ión halógeno en el mismo, añadir al extracto acuoso una solución orgánica disolvente, selectiva del ión férrico, para recuperar de aquél el haluro férrico y separar dicha solución or-
- 20
- 25
- 30



343781

1 gánica disolvente, selectiva del ión férrico, del extracto acuoso.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que el haluro férrico es cloruro férrico.

5 14. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que se agrega al líquido un ácido halogenado para inhibir la hidrólisis del haluro férrico.

15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, en el que el ácido es ácido clorhídrico o perclórico.

10 16. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que el disolvente orgánico que contiene oxígeno es un alcohol, éter, éster o cetona prácticamente insolubles en agua.

15 17. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que se agrega al extracto acuoso cloruro sódico, cloruro potásico o cloruro cálcico para aumentar la concentración de ión cloruro en aquél.

20 18. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que la solución orgánica disolvente, selectiva del ión férrico, es un disolvente mixto formado por un éster neutro de fósforo, un éster ácido de fósforo y un diluyente hidrocarbonado, aromático y no polar.

25 19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, en el que el disolvente mixto está formado por una mezcla de fosfato de tributilo y ácido di(2-etilhexil)fosfórico en benceno.

20. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que el haluro férrico es reciclado al proceso.

30 21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :

343781



1

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE UN CATION DE UNA SAL MINERAL".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 3 de Agosto de 1.967

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

15

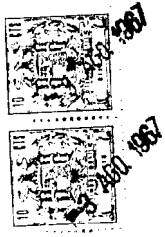
20

25

30

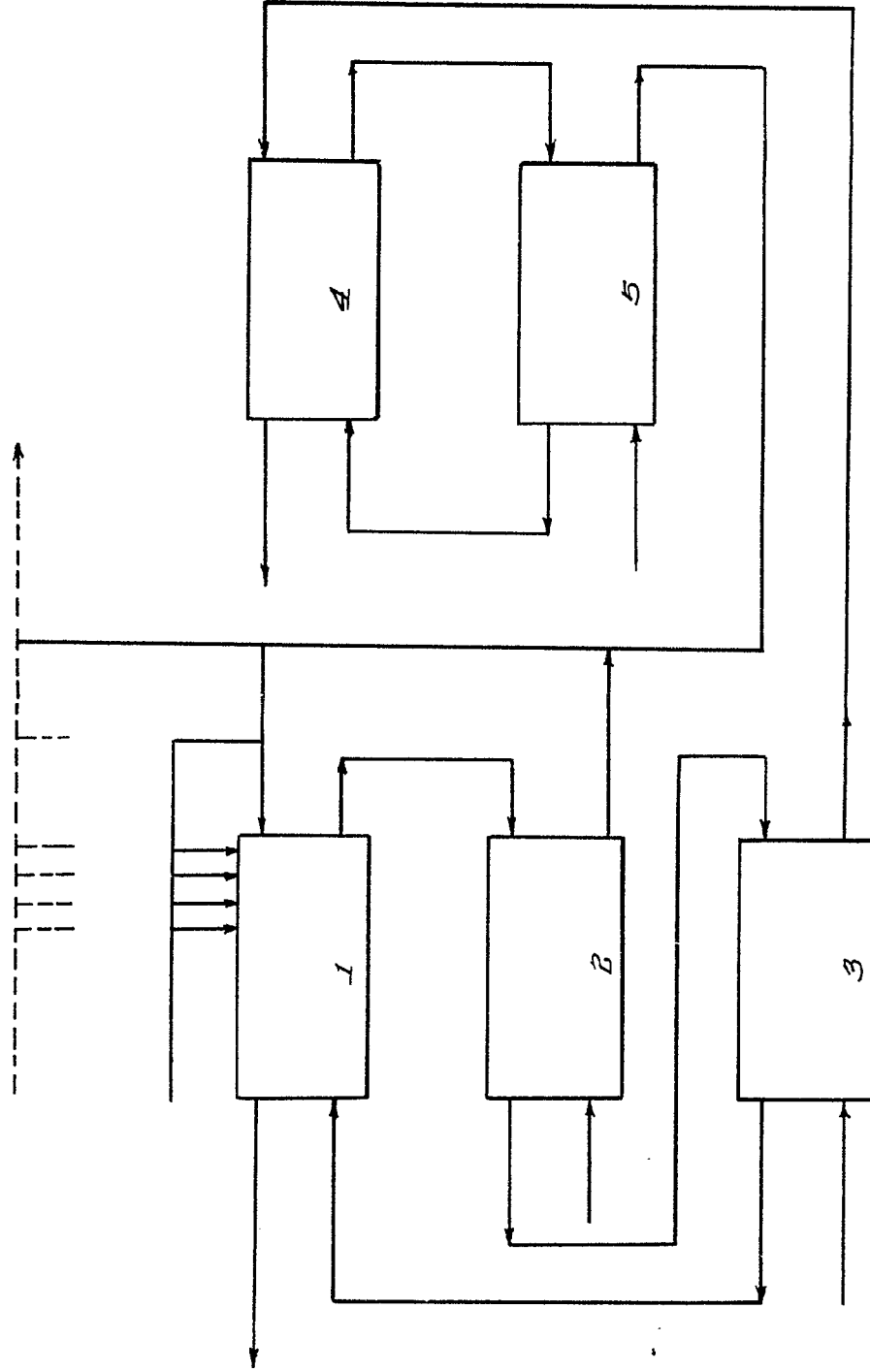
343.781

343781



343781

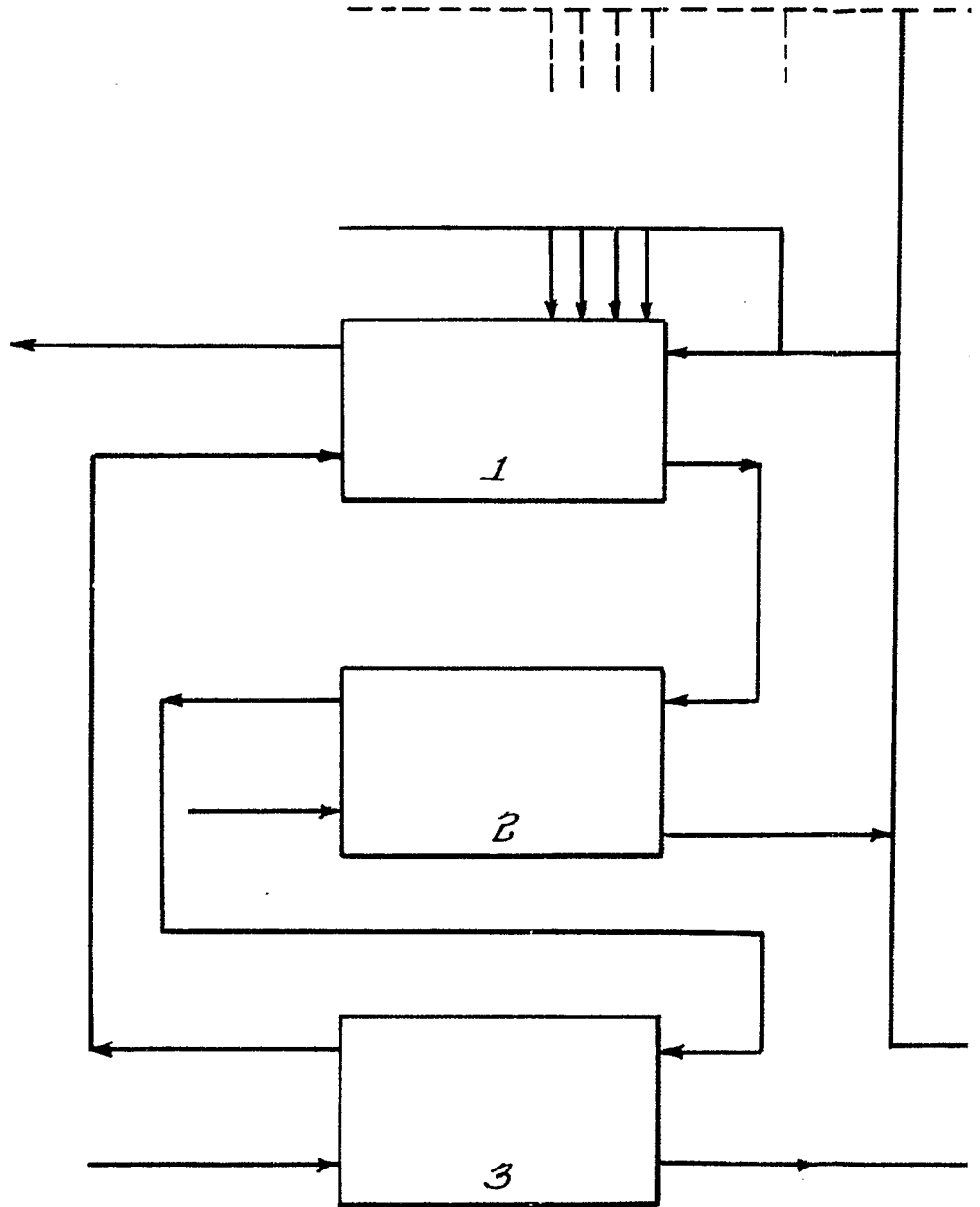
343.781



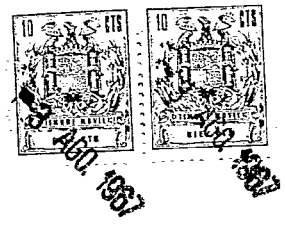
Институт Энергетической Механики  
ЭЛЕКТРОМЕХАНИКА  
И. П.

343781

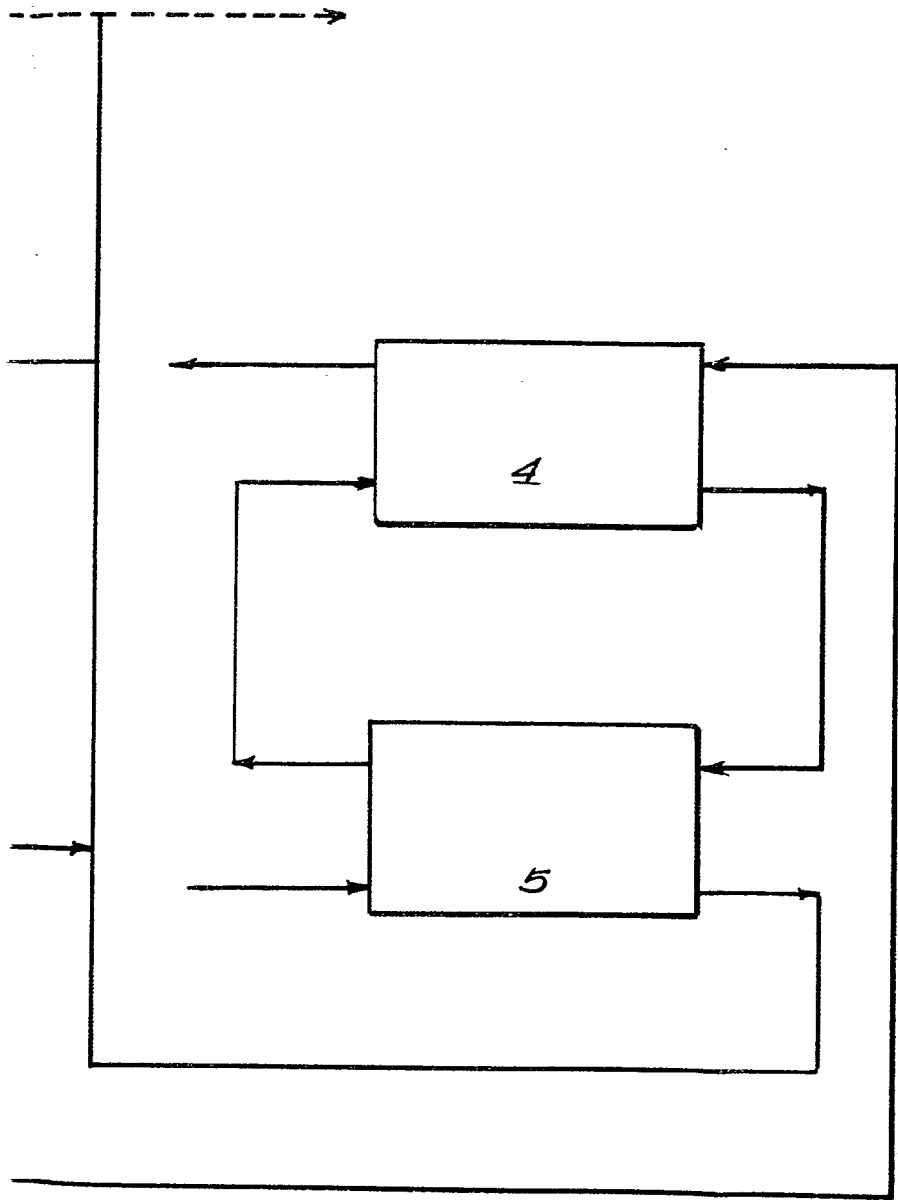
343781



343781



343.781



MADRID, DE SECRETOS DE 19...  
BERNARDINO UNQUIN  
P.F.