

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 425**

51 Int. Cl.:

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C01D 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2015 PCT/AU2015/000608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16054683**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2015 E 15848288 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3204528**

54 Título: **Proceso de recuperación**

30 Prioridad:

10.10.2014 AU 2014904050

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

17.02.2021

73 Titular/es:

**LI-TECHNOLOGY PTY LTD. (100.0%)
23 Belgravia Street Suite 3
Belmont, Western Australia 6104, AU**

72 Inventor/es:

**JOHNSON, GARY DONALD;
URBANI, MARK DANIEL y
VINES, NICHOLAS JOHN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 806 425 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de recuperación

5 Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un proceso para la recuperación de litio a partir de minerales ricos en mica. Más particularmente, el proceso de la presente invención está destinado a permitir la recuperación de litio, potasio, rubidio, cesio, flúor y/o aluminio como productos de minerales de mica ricos en litio, que incluyen pero no se limitan a lepidolita y zinnwaldita.

El proceso de la presente invención consiste en una combinación novedosa y mejorada de las etapas de operación, una o más de las cuales pueden haberse usado previamente, en otras combinaciones y para otros fines, en procesos de procesamiento de minerales e hidrometalúrgicos.

15 Antecedentes de la Técnica

Las principales fuentes de Li_2CO_3 comercialmente extraído provienen históricamente de soluciones de salmuera y minerales que contienen espodumena. Hasta la fecha, no ha habido producción comercial de Li_2CO_3 a partir de minerales ricos en lepidolita o concentrados. La lepidolita está presente en muchos depósitos de pegmatita y coexiste con espodumena en algunas pegmatitas. La presencia de lepidolita es problemática para las refinerías que producen Li_2CO_3 a partir del concentrado de espodumena. Como tal, el contenido de litio de la lepidolita no tiene ningún valor y se rechaza en el concentrador de espodumena.

25 Se han realizado varios esfuerzos para recuperar litio de la lepidolita en el laboratorio y una aplicación comercial. Es importante destacar que ninguno de estos esfuerzos de la técnica anterior ha implicado la lixiviación directa del mineral.

Un proceso para extraer litio de la lepidolita y producir LiOH se describe en la Patente de los Estados Unidos 2,940,820, presentada en 1958. El proceso fue implementado por American Potash & Chemical Co (que opera como American Lithium Chemicals Co) en 1955-1960. La lepidolita se mezcló con piedra caliza en una relación de masa de 3:1 y más tarde se molió con esfera húmeda. Más tarde se filtró la descarga del molino y la torta del filtro se sometió a tostado en un horno rotatorio a 911 °C. La descarga fue apagada, molida y lixiviada más tarde en un sistema mezclador de sedimentación de contracorriente. Las impurezas de aluminio se precipitaron mediante la adición de cal y el precipitado se eliminó por filtración. El filtrado se evaporó más tarde para forzar la cristalización de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ de pureza relativamente baja. Estos cristales se purificaron por recristalización para producir un producto comercializable. Este proceso depende de la baja potencia y los costos de la piedra caliza para ser viable, lo que limita significativamente su aplicación generalizada.

La Patente de los Estados Unidos 3,189,407 describe un proceso en el que se dice que el litio se recupera de minerales bajos en litio, como la lepidolita, por reacción del mineral con ácido sulfúrico y el litio finalmente se precipita de la solución. En este proceso, la lepidolita se hace pulpa primero con ácido y se calienta a una temperatura de entre 140 °C y 200 °C, preferentemente de 150 °C a 170 °C (un horneado de ácido) lo que se dice que es un esfuerzo para reaccionar solo con la lepidolita y no la ganga que pueda estar presente. El horneado se ejecuta durante un período de hasta 4 horas y se dice que solo se disuelven pequeños niveles de aluminio y potasio. La mayor parte del agua presente se evapora durante el horneado, dejando un producto sustancialmente en forma de una pasta espesa, no lo que típicamente podría describirse como una suspensión. Esta pasta se vuelve a pulpar en agua. Más tarde se precipita el aluminio mediante la adición de un carbonato alcalino o alcalinotérreo para aumentar el pH entre 3,5 y 4,5. El proceso de recuperación de la presente invención tiene como uno de sus objetivos superar sustancialmente los problemas asociados con la técnica anterior o al menos proporcionar una alternativa útil a la misma.

El documento CN 101186968 describe un proceso para la producción de solución refinada de sulfato de litio a partir de lepidolita a través de lixiviación a presión de ácido sulfúrico, enfriamiento y decantación de alumbre, eliminación de ácido, recuperación de aluminio, etapas de descontaminación y procesos de delimitación. Se describen pérdidas significativas de litio durante la purificación.

La discusión precedente de los antecedentes de la técnica está destinada a facilitar solamente una comprensión de la presente invención. Se apreciará que la discusión no es un reconocimiento o admisión a que cualquier material referido fuese parte del conocimiento común general tanto en Australia como en cualquier otro país o región a la fecha de prioridad de la solicitud.

A lo largo de la especificación y las reivindicaciones, a menos que el contexto requiera de cualquier otra manera, la palabra "comprender" o variaciones como "comprende" o "que comprende", se entenderá que implica la inclusión de un entero o grupo de enteros declarados pero no la exclusión de cualquier otro entero o grupo de enteros.

65 A lo largo de la especificación y las reivindicaciones, a menos que el contexto requiera de cualquier otra manera, se entenderá que la palabra "mica", "micas" o sus variaciones obvias se refieren al grupo de minerales complejos de

aluminosilicato hidratado que cristalizan con una estructura en forma de lámina o placa. Específicamente, la mica a la que se hace referencia en la presente descripción debe entenderse que se refiere a mica que contiene litio.

Descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la recuperación de litio de minerales ricos en mica que contienen litio, el proceso que comprende pasar una mena que contiene uno o más minerales ricos en mica que contienen litio a al menos una etapa de tratamiento previo, al pasar el mineral previamente tratado a una etapa de lixiviación en la que se añade ácido sulfúrico concentrado en condiciones atmosféricas, que produce de esta manera una suspensión de lixiviación que a su vez se pasa a una etapa de separación de líquido sólido, la etapa de separación produce un residuo de lixiviación y una solución de lixiviación preñada, que somete la solución de lixiviación preñada a una serie de etapas del proceso en las que se eliminan uno o más metales de impurezas, que incluye la precipitación de alunita en una etapa de eliminación de impurezas a pH bajo y la recuperación de litio como un producto de sal que contiene litio.

Preferentemente, la sal que contiene litio es Li_2CO_3 . Los productos adicionales pueden incluir preferentemente una sal que contiene potasio, no se limita pero preferentemente K_2SO_4 , una sal que contiene rubidio, no se limita a pero preferentemente Rb_2SO_4 , una sal que contiene cesio, no se limita a pero preferentemente Cs_2SO_4 , una sal de flúor, aluminio como sal o alúmina, y un producto que contiene sílice, preferentemente Na_2SiO_3 .

Preferentemente, la sal de flúor comprende una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina. Se prevé que dicha mezcla sea adecuada para usar como constituyente de alimentación en las celdas electrolíticas empleadas en la producción de aluminio, en lugar del fluoruro de aluminio usado actualmente. El fluoruro de aluminio que se usa convencionalmente se prepara típicamente mediante la reacción de hidróxido de aluminio con fluoruro de hidrógeno ya que la mezcla se añade a las celdas electrolíticas debe estar sustancialmente libre de impurezas.

Preferentemente, los minerales ricos en mica incluyen la lepidolita y/o la zinnwaldita.

Preferentemente, la etapa de tratamiento previo comprende una o ambas etapas de concentración y una etapa de molienda. La etapa de molienda puede ser preferentemente una etapa de molienda fina. La etapa de concentración puede ser una etapa de flotación.

Aún preferentemente, la etapa de molienda produce un producto con un tamaño de partícula de $<P_{80}$ 150 micras.

Aún más preferentemente, la etapa de molienda (ii) produce un producto con un tamaño de partícula de $<P_{80}$ 75 micras.

Aún preferentemente, la etapa de lixiviación ácida da como resultado que al menos una proporción del litio, potasio, aluminio, rubidio, flúor y cesio contenidos se extraigan en solución, formando de esta manera la solución de lixiviación preñada ("PLS").

Preferentemente, un residuo de lixiviación contiene sílice. El residuo de lixiviación contiene preferentemente sílice principalmente amorfa. Con mayor preferencia, la concentración de sílice está en el intervalo de aproximadamente 60 - 90 %.

La etapa de lixiviación se realiza preferentemente a una temperatura cercana a la ebullición, por ejemplo a aproximadamente 120 °C.

La etapa de lixiviación se realiza preferentemente con un exceso de H_2SO_4 que proporciona una concentración de ácido libre mayor de aproximadamente 50 g/L H_2SO_4 .

Aún preferentemente, la concentración de sulfato total está cerca del límite de saturación de la solución a la temperatura de lixiviación. Por ejemplo, esto puede ser 6,0 M S a > 90 °C.

Aún más preferentemente, en la etapa de lixiviación, se logra una extracción de metal superior aproximadamente al 90 % con un tiempo de retención de aproximadamente 12 horas.

Preferentemente, la cristalización selectiva se utiliza para precipitar sales mixtas de alumbre monovalentes a partir de la solución de lixiviación preñada al enfriar con o sin evaporación. Las sales precipitadas pueden incluir preferentemente $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. La adición de K_2SO_4 , Rb_2SO_4 y/o Cs_2SO_4 puede usarse para aumentar la recuperación de Al.

Preferentemente, las sales monovalentes de alumbre se separan de la solución después de la cristalización del alumbre por filtración o decantación. El filtrado formado contiene preferentemente una gran proporción del litio contenido en la mena o concentrado inicial, preferentemente mayor que aproximadamente 95 %.

- Aún preferentemente, las impurezas presentes en el filtrado que contiene litio se eliminan por precipitación mediante la adición de una base en una etapa de eliminación de impurezas a pH bajo. La base es preferentemente una o más de sales de piedra caliza, cal o carbonato o hidróxido monovalentes. Las impurezas precipitadas incluyen preferentemente ácido sulfúrico, aluminio, cromo y hierro.
- 5 Preferentemente, los sólidos de la etapa de eliminación de impurezas a pH bajo se lavan con agua para recuperar el litio arrastrado.
- 10 Desde la etapa de eliminación de impurezas a pH bajo, el filtrado se pasa a una etapa de eliminación de impurezas de pH alto, en la que los metales básicos de impurezas se precipitan mediante la adición de una base. La base es preferentemente cal y/o una sal de hidróxido monovalente. Los metales básicos de impurezas pueden incluir preferentemente manganeso y magnesio.
- 15 Preferentemente, el calcio se precipita del producto filtrado de la etapa de eliminación de impurezas de pH alto mediante la adición de una sal de carbonato monovalente. La sal de carbonato es preferentemente una de Li_2CO_3 , Na_2CO_3 o K_2CO_3 .
- Aún preferentemente, el carbonato de litio se precipita mediante la adición de una sal de carbonato monovalente al producto filtrado de la precipitación de calcio. La sal de carbonato es preferentemente una de Na_2CO_3 o K_2CO_3 . La separación del carbonato de litio se efectúa preferentemente por filtración o decantación.
- 20 Preferentemente, las sales mixtas de alumbre monovalentes se redisuelven en agua y se pasan a precipitación selectiva para precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$. La precipitación selectiva puede efectuarse mediante la adición de una o más sales de piedra caliza, cal, carbonato o hidróxido monovalentes.
- 25 Preferentemente, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado de la precipitación selectiva se separa por filtración o decantación, de manera que un filtrado resultante contiene sales de cationes monovalentes. Las sales del catión monovalente se separan preferentemente por cristalización selectiva.
- 30 Aún preferentemente, cualquier sulfato de rubidio y cesio se procesa adicionalmente para formar otras sales. En una forma de la presente invención, los sulfatos de rubidio y cesio se procesan adicionalmente para proporcionar formiatos.
- En una forma de la presente invención, el proceso para la recuperación de litio a partir de minerales ricos en mica que contienen litio comprende las etapas del método de:
- 35 (i) Separación del mineral que contiene litio, la lepidolita, de los minerales de la ganga por una primera etapa de pretratamiento que es la flotación de espuma para producir un concentrado;
- (ii) Molienda fina del concentrado en una segunda etapa de pretratamiento;
- 40 (iii) Lixiviación en solución de ácido sulfúrico en condiciones atmosféricas para proporcionar una solución de lixiviación preñada y convertir el litio, potasio, rubidio, cesio y aluminio en sulfatos solubles y extraer cualquier flúor presente;
- (iv) Cristalizar selectivamente las sales mixtas de alumbre monovalentes mediante el enfriamiento con o sin evaporación;
- 45 (v) Separación de las sales de alumbre monovalentes del licor por filtración o decantación, de manera que el filtrado resultante contiene la gran proporción del litio contenido en la mena o concentrado inicial;
- (vi) Las impurezas presentes en el filtrado que contiene litio, que incluye H_2SO_4 , aluminio, cromo y hierro, se eliminan por precipitación mediante el uso de una base adecuada, que incluye sales de piedra caliza, cal o carbonato o hidróxido monovalentes;
- 50 (vii) Separación de los metales de impureza y el sulfato del licor por filtración o decantación, de manera que el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la solución de lixiviación preñada, y lava los sólidos con agua para recuperar el litio arrastrado;
- 55 (viii) Precipitación de metales básicos de impurezas, que incluye manganeso y/o magnesio, mediante el uso de una base, que puede ser cal o una sal del hidróxido monovalente;
- (ix) Separación de los metales de impureza y el sulfato del licor por filtración o decantación, de manera que el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la solución de lixiviación preñada, y lava los sólidos con agua para recuperar el litio arrastrado;
- 60 (x) Precipitación de iones de calcio mediante la adición de una sal de carbonato monovalente;
- 65 (xi) Separación de la sal de calcio precipitada del licor por filtración o decantación de manera que el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la solución de lixiviación preñada;

- (xii) Precipitación de carbonato de litio mediante la adición de una sal de carbonato monovalente y la separación de la sal de litio del licor por filtración o decantación;
- 5 (xiii) Cristalización de sales de sulfato monovalente a partir del filtrado por precipitación salina y/o evaporación;
- (xiv) Redisolver las sales mixtas de alumbre monovalentes de la etapa (iv) en agua y someterlas a precipitación selectiva mediante el uso de piedra caliza, cal o sales de carbonato o hidróxido monovalentes, para precipitar el $\text{Al}(\text{OH})_3$;
- 10 (xv) Separación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado del licor por filtración o decantación de manera que el filtrado resultante contiene sales de cationes monovalentes; y
- (xvi) Separar las sales del catión monovalente por cristalización selectiva.
- 15 Preferentemente, los sulfatos de rubidio y cesio pueden procesarse adicionalmente para formar otras sales. En una forma de la presente invención, los sulfatos de rubidio y cesio se procesan adicionalmente para formar formiatos.
- La gran mayoría del litio contenido en la solución de lixiviación preñada como se detalla en cada una de las etapas (vii), (ix) y (xi) es preferentemente mayor que aproximadamente 95 %.
- 20 Preferentemente, la etapa de molienda (ii) produce mena de lepidolita o concentrado a un tamaño de partícula de $<P_{80}$ 150 micras.
- Aún preferentemente, la etapa de molienda (ii) produce la mena de lepidolita o concentrado a un tamaño de partícula de $<P_{80}$ 75 micras.
- 25 Preferentemente, el residuo de lixiviación contiene una alta concentración de sílice. Se prevé que esta sílice pueda ser un producto comercialmente útil.
- 30 Preferentemente, la etapa de lixiviación (iii) se realiza en condiciones atmosféricas a una temperatura cercana a la ebullición y debe realizarse con un exceso de H_2SO_4 lo que permite una concentración de ácido libre de $> 50 \text{ g/L}$ de H_2SO_4 .
- Aún preferentemente, la concentración total de sulfato debe ser de manera que esté cerca del límite de saturación de la solución a la temperatura de lixiviación. Por ejemplo, esto podría ser 6,0 M S a $> 90^\circ\text{C}$. En estas condiciones, se logra $> 90\%$ de extracción del metal en 12 horas.
- 35 Preferentemente, la etapa de cristalización selectiva (ix) en la que se cristalizan las sales de alumbre monovalentes debe realizarse a una temperatura inferior a la temperatura de lixiviación y el rendimiento se incrementa por la concentración del licor por evaporación y/o la adición de sales de sulfato monovalentes, preferentemente Cs_2SO_4 .
- 40 Aún preferentemente, la etapa de cristalización (ix) puede lograrse mediante el enfriamiento forzado del licor de lixiviación. La reducción en la temperatura de la etapa de lixiviación inicia la cristalización del alumbre. Los cristales se recuperan por filtración y se lavan con agua o una solución que contiene sales de alumbre monovalentes.
- 45 Preferentemente, la etapa de eliminación de impurezas de bajo pH (vii) debe operarse a un pH de <7 mediante el uso de la piedra caliza. Se prefiere la piedra caliza, ya que es una base barata y elimina el sulfato como yeso.
- Preferentemente, la etapa de eliminación de impurezas de pH alto (viii) debe operarse a un pH > 9 mediante el uso de cal. Se prefiere la cal ya que es una base barata y elimina el sulfato como yeso.
- 50 Preferentemente, la etapa de precipitación de calcio (x) se realiza mediante la adición del producto Li_2CO_3 y el CaCO_3 precipitado se recicla a la etapa (vi). No se requiere lavar el precipitado.
- 55 Preferentemente, la etapa de precipitación del Li_2CO_3 (xii) se opera a temperatura elevada y el volumen del licor se reduce por evaporación. Esto dará como resultado una mayor recuperación de litio. Por ejemplo, esto puede ser $>90^\circ\text{C}$.
- En una forma la presente invención permite la recuperación de fluoruro, en donde se utilizan las etapas adicionales del método:
- 60 a) Cristalización selectiva de khademita, una sal doble de fluoruro de aluminio y sulfato de aluminio, del filtrado que surge de la separación de monovalentes
- sales de alumbre del licor de lixiviación; y
- 65 b) Separación de la khademita del licor por filtración o decantación en donde el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la solución de lixiviación preñada.

Preferentemente, la khademita se redisuelve en agua y se somete a precipitación de fluoruro de hidroxilo de aluminio mediante el uso de $\text{Al}(\text{OH})_3$. El $\text{Al}(\text{OH})_3$ usado se forma preferentemente en otra parte del proceso de la presente invención.

5 Preferentemente, el fluoruro de hidroxilo de aluminio se separa del licor por filtración o decantación de manera que el filtrado resultante contenga sulfato de aluminio. El sulfato de aluminio se dirige preferentemente a la etapa (i) anterior. Se entiende que la adición de sulfato de aluminio permite una mayor recuperación de la khademita.

Aún preferentemente, la gran mayoría del litio en la etapa (ii) anterior es mayor de aproximadamente 95 %.

10 El fluoruro de hidroxilo de aluminio se calcina preferentemente en el intervalo de temperatura de 350 °C a 600 °C para producir la mezcla de fluoruro de aluminio y óxido de aluminio.

15 En una forma de la presente invención, la khademita se tuesta a > 700 °C para producir una mezcla de AlF_3 y Al_2O_3 . La khademita puede refinarse más si se desea.

Preferentemente, la khademita se recupera inicialmente por agitación continua del licor con la adición de khademita como semilla en la etapa (i) anterior para aumentar la velocidad de cristalización.

20 De acuerdo con una modalidad adicional de la presente invención, puede recuperarse un producto de silicato a partir de un residuo de lixiviación ácida, mediante el uso de las siguientes etapas del método:

(i) Obtención de un residuo de lixiviación rico en sílice que resulta de la lixiviación ácida de un mineral rico en mica que contiene litio;

25 (ii) Lixiviación del residuo rico en sílice con solución de hidróxido de sodio para producir una suspensión de lixiviación; y

(iii) Filtración y lavado de la suspensión de lixiviación para producir un residuo de lixiviación empobrecido en sílice amorfa y un licor de lixiviación que contiene silicato de sodio.

30 Preferentemente, cambiar la concentración de hidróxido de sodio y/o el por ciento de sólidos en la lixiviación permite la producción de diferentes grados o relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. La lixiviación procede preferentemente en aproximadamente 15 minutos. Pueden lograrse extracciones más altas con temperaturas más altas. Preferentemente, la extracción de sílice amorfa está en el intervalo de 70 - 95 %. Con mayor preferencia, la relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es hasta 3,5:1.

35 Breve descripción de los dibujos

El proceso de la presente invención se describirá ahora a manera de ejemplo solamente, con referencia a una modalidad de esta y los dibujos acompañantes en los cuales:

40 La figura 1 es un diagrama de flujo que representa un proceso para la recuperación de litio de minerales ricos en mica de acuerdo con la presente invención, que muestra como una modalidad en particular un proceso para la recuperación de cada uno de litio, rubidio, cesio, potasio, flúor y aluminio de la mena o concentrado de lepidolita por lixiviación ácida, cristalización de alumbre, eliminación de impurezas, la recuperación de Li_2CO_3 , la precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$, la precipitación de khademita y la cristalización de rubidio, cesio, sulfato de potasio;

La figura 2 es un diagrama de flujo que representa en detalle la etapa de lixiviación del proceso de la figura 1;

50 La figura 3 es un diagrama de flujo que representa cómo se recupera un producto de silicato del residuo de lixiviación ácida del proceso de la Figura 1; y

La figura 4 es un diagrama de flujo de acuerdo con una tercera modalidad de la presente invención, que es la recuperación de un producto de rubidio y cesio.

55 Mejores modos para llevar a cabo la Invención

El proceso de la presente invención comprende una combinación novedosa y mejorada de etapas de operación, una o más de las cuales pueden haberse usado previamente, en otras combinaciones y para otros fines, en procesos de procesamiento de minerales y procesos hidrometalúrgicos.

60 En términos muy generales, en una modalidad de la presente invención, un mineral que contiene litio, la lepidolita, se concentra de forma previa, si es necesario, mediante un proceso de separación de minerales, por ejemplo flotación. La mena o concentrado de lepidolita se somete más tarde a una etapa de tratamiento previo que comprende, por ejemplo, la molienda fina. El litio, potasio, rubidio, cesio, flúor y aluminio presentes en la lepidolita se extraen mediante una fuerte lixiviación con ácido sulfúrico, que produce un licor de lixiviación que contiene litio, potasio, rubidio, cesio, flúor y aluminio y un residuo de lixiviación que contiene sílice. La mayoría del potasio, rubidio, cesio, flúor y aluminio presentes en el licor

de lixiviación se separan del litio como sales mixtas de sulfato. Las técnicas hidrometalúrgicas como la precipitación selectiva y la cristalización separan el potasio, el rubidio, el cesio, el flúor y el aluminio de la sal mixta de sulfato en productos potencialmente comercializables, que incluyen, entre otros, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , AlFSO_4 y Cs_2SO_4 . El litio se separa de las impurezas residuales, que incluyen, entre otros, ácido sulfúrico, aluminio, hierro, manganeso, calcio, rubidio, cesio y potasio mediante técnicas hidrometalúrgicas, como precipitación selectiva y cristalización, para producir Li_2CO_3 comercializable.

La lepidolita es un mineral de filosilicato de litio de color rosa lila o rosa (grupo mica) y miembro de la serie de polilitionita-trilitionita. La fórmula química estándar para la lepidolita es $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ aunque se entiende esto puede variar. Ocurre en pegmatitas de granito, vetas de cuarzo de alta temperatura, greisen y granitos. Los minerales asociados incluyen cuarzo, feldespato, espodumena, amblygonita, turmalina, columbita, casiterita, topacio y berilo. La lepidolita puede contener hasta 7,7 % de Li_2O . La lepidolita en los cuerpos de pegmatita puede separarse de los minerales de la ganga por flotación o clasificación.

Se prevé que los procesos de la presente invención sean aplicables a cualquier mineral de mica que contenga litio, como la lepidolita, pero que también incluya zinnwaldita. La zinnwaldita es un mineral de silicato que contiene litio en el grupo de mica, generalmente de color marrón claro, gris o blanco, y con la fórmula química $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$.

En una forma de la presente invención, el proceso comprende las etapas del método de:

(i) Separación del mineral que contiene litio, la lepidolita, de minerales de ganga, como cuarzo y feldespato, mediante flotación de espuma, si es necesario, para producir un concentrado de lepidolita;

(ii) Molienda fina del concentrado de lepidolita;

(iii) Lixiviación de lepidolita en suficiente solución de ácido sulfúrico en condiciones atmosféricas para permitir que el litio, potasio, rubidio, cesio y aluminio se conviertan en sulfatos solubles y también extraiga cualquier flúor presente, formando una solución de lixiviación preñada;

(iv) Cristalización selectiva de las sales mixtas de alumbre monovalentes que incluyen $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ al enfriar con o sin evaporación. La adición de K_2SO_4 , Rb_2SO_4 y/o Cs_2SO_4 puede usarse para aumentar la recuperación de Al si es necesario;

(v) Separación de las sales de alumbre monovalentes del licor por filtración o decantación en la que el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la mena o concentrado de lepidolita inicial;

(vi) Las impurezas presentes en el filtrado que contiene litio, tales como H_2SO_4 , el aluminio, el cromo y el hierro se eliminan por precipitación mediante el uso de una base adecuada, tal como piedra caliza, cal o sales de carbonato o hidróxido monovalentes, pero preferentemente piedra caliza. El pH de la solución se incrementa mediante la adición de la base para permitir la neutralización y precipitación de las impurezas;

(vii) Separación de las impurezas metálicas y el sulfato del licor por filtración o decantación en la cual el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la mena o concentrado de lepidolita inicial. Los sólidos se lavan con agua para recuperar el litio arrastrado;

(viii) Precipitación de metales básicos de impurezas, tales como, pero no se limitan a, manganeso y magnesio, mediante el uso de una base adecuada, tal como cal o sales de hidróxido monovalente, pero preferentemente cal;

(ix) Separación de las impurezas metálicas y el sulfato del licor por filtración o decantación en la cual el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la mena o concentrado de lepidolita inicial. Los sólidos se lavan con agua para recuperar el litio arrastrado;

(x) Precipitación de iones calcio mediante la adición de una sal de carbonato monovalente, tal como Li_2CO_3 , Na_2CO_3 o K_2CO_3 ;

(xi) Separación de la sal de calcio precipitada del licor por filtración o decantación en la que el filtrado resultante contiene la gran mayoría del litio contenido en la mena o concentrado de lepidolita inicial;

(xii) Precipitación de Li_2CO_3 mediante la adición de una sal de carbonato monovalente, tal como Na_2CO_3 o K_2CO_3 . Separación de la sal de litio del licor por filtración o decantación;

(xiii) Cristalización de sales de sulfato monovalente a partir del filtrado por precipitación salina y/o evaporación;

(xiv) Las sales mixtas de alumbre monovalentes se redisuelven en agua y se someten a técnicas hidrometalúrgicas convencionales, tales como, pero no se limitan, precipitación selectiva mediante el uso de piedra caliza, cal o sales de carbonato o hidróxido monovalentes para precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$;

(xv) Separación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado del licor por filtración o decantación en el que el filtrado resultante contiene sales del catión monovalente; y

(xvi) Las sales del catión monovalente se separan por cristalización selectiva. Los sulfatos de rubidio y cesio pueden procesarse adicionalmente si es necesario para formar otras sales, por ejemplo, formiatos.

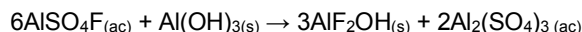
La recuperación de fluoruro puede lograrse en el contexto del proceso de la presente invención también, mediante el uso de estas etapas adicionales del método:

c) La cristalización selectiva de khademita, una sal doble de fluoruro de aluminio y sulfato de aluminio, del filtrado se recupera en la etapa (v) más abajo. La khademita se recupera por agitación continua del licor con la adición de khademita como semilla para aumentar la velocidad de cristalización.

d) Separación de la khademita del licor por filtración o decantación en la que el filtrado resultante contiene la gran mayoría del Li contenido en la mena o concentrado de Li-mica inicial;

e) La khademita puede refinarse aún más si es necesario;

f) La khademita puede redisolverse en agua y someterse a precipitación de fluoruro de hidroxilo de aluminio mediante el uso del $\text{Al}(\text{OH})_3$ recuperado de la etapa (vii). La reacción de la cual se entiende que procede de la siguiente manera:



g) Separación del fluoruro de hidroxilo de aluminio del licor por filtración o decantación en la cual el filtrado resultante contiene sulfato de aluminio, que se dirige a la etapa (i). La adición de sulfato de aluminio permite una mayor recuperación de khademita;

h) El fluoruro de hidroxilo de aluminio se calcina en el intervalo de temperatura de 350 °C a 600 °C para producir la mezcla de óxido de aluminio y fluoruro de aluminio; y

i) La khademita puede tostarse a > 700 °C para producir una mezcla de AlF_3 y Al_2O_3 .

De acuerdo con una modalidad adicional de la presente invención, puede recuperarse un producto de silicato del residuo de lixiviación ácida, mediante el uso de las siguientes etapas adicionales del método:

(iv) El residuo rico en sílice se lixivia con solución de hidróxido de sodio para producir una suspensión de lixiviación; y

(v) Filtración y lavado de la suspensión de lixiviación para producir un residuo de lixiviación empobrecido en sílice amorfa y un licor de lixiviación que contiene silicato de sodio.

El hidróxido de sodio reacciona exotérmicamente con la sílice amorfa presente en el residuo de lixiviación ácida para formar una solución de silicato de sodio. Diferentes grados o relaciones de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ pueden producirse al cambiar la concentración de hidróxido de sodio y/o el por ciento de sólidos en la lixiviación. La cinética de lixiviación alcanza un equilibrio rápido en aproximadamente 15 minutos. Pueden lograrse extracciones más altas con temperaturas más altas. El producto de silicato de sodio está listo para la venta. Se entiende que la producción de silicato de sodio a partir del residuo de lixiviación ácida de esta manera es significativamente menos complicada que las rutas de producción de silicato de sodio convencionales.

La mena o concentrado de lepidolita se trata de acuerdo con la presente invención como se muestra en la Figura 1. Los grados relativos de los metales en la lepidolita se describen solo a manera de ejemplo, y se espera que el proceso de la presente invención pueda tratar cualquier material que contenga lepidolita y cualquier mica que contenga litio, sin depender del grado.

En la Figura 1 se muestra un diagrama de flujo de acuerdo con la presente invención y en el que la modalidad representada está particularmente destinada al procesamiento de mena que contiene lepidolita o concentrado 1 para recuperar litio como Li_2CO_3 44 y potasio, rubidio y cesio como sales de sulfato separadas 19 y aluminio como $\text{Al}(\text{OH})_3$ 17.

La mena o concentrado que contiene lepidolita 1 se pasa a una etapa de molienda 50, con agua 2, en la que el mineral o concentrado se muele para reducir el tamaño de partícula, por ejemplo a <P 80 150 micras y preferentemente a <P 80 75 micras, y permitir la disolución rápida de la lepidolita contenida. La suspensión de lepidolita molida 3 se dirige a una etapa de lixiviación 60 en la que al menos una proporción del litio, potasio, aluminio, rubidio, flúor y cesio contenidos se extraen en solución formando una solución de lixiviación preñada ("PLS"). Se añade el H_2SO_4 concentrado 4 a la etapa de lixiviación. Los reactores de lixiviación empleados en la etapa de lixiviación 60 se calientan mediante el uso del vapor 5 para permitir extracciones elevadas de metales y un tiempo de retención relativamente corto. La etapa de lixiviación 60 se realiza a una temperatura entre aproximadamente 90 y 130 °C, con un tiempo de retención de entre aproximadamente 6 y 24 horas.

- La suspensión de lixiviación 6 se pasa desde la etapa de lixiviación 60 a una etapa de separación de líquido sólido, por ejemplo, un filtro de correa 70, que permite que la suspensión de lixiviación se filtre a la temperatura de lixiviación o cerca de ella. La etapa de filtración produce un PLS 9 que contiene la mayor parte del litio, potasio, aluminio, rubidio, flúor y cesio extraídos y un residuo de lixiviación 8 con alto contenido de sílice, que se lava con agua 7. El filtrado de lavado puede combinarse con el PLS 9 y el residuo de lixiviación 8 se desecha, se almacena para la venta o se procesa posteriormente para producir productos que contienen sílice comercializable.
- La concentración total de sulfato en la etapa de lixiviación 60 es de manera que está cerca del límite de saturación de la solución a la temperatura de lixiviación. Por ejemplo, esto podría ser 6,0 M S a $> 90^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, los solicitantes han observado que se logra $> 90\%$ de extracción del metal en 12 horas.
- El PLS 9 del filtro 70 se pasa a una etapa 80 de cristalización de alumbre monovalente. La temperatura se reduce al aplicar una presión negativa y/o enfriamiento indirecto, por ejemplo mediante el uso del agua de enfriamiento.
- Una suspensión 10 de cristalización de alumbre monovalente se hace pasar a través de una etapa de separación de líquido sólido 90, por ejemplo, un filtro de correa, que permite que los sólidos y el líquido se separen a la temperatura de la etapa de cristalización o cerca de ella, por ejemplo entre aproximadamente 5°C a 40°C . El filtrado 21 se pasa a la etapa de cristalización de fluoruro 140 y los sólidos se lavan con agua 11.
- El alumbre monovalente lavado 12 se disuelve en agua 13 en una etapa de disolución de alumbre 100, para producir una solución de alumbre 14. El aluminio se precipita de la solución mediante la adición de piedra caliza 15 en una etapa de precipitación de aluminio 110. La suspensión de precipitación 16 se pasa a una etapa de separación de líquido sólido 120, que separa el hidróxido de aluminio insoluble 17 del licor 18. El licor 18 contiene la mayoría del potasio, cesio y rubidio de la mena o concentrado y se somete a una etapa de cristalización selectiva 130. Se recupera un producto de sulfato de potasio junto con un producto mixto de sulfato de rubidio y sulfato de cesio, indicado colectivamente a 19. El producto mixto de rubidio y cesio puede procesarse posteriormente, si es necesario, para producir otros productos, por ejemplo, formatos de rubidio y cesio.
- El filtrado de cristalización de alumbre monovalente 21, que sale de la etapa de filtración 90, contiene la mayoría, típicamente $> 99\%$, del litio contenido de la mena o concentrado de lepidolita 1. Está sometido a la cristalización de una sal doble que contiene fluoruro en la etapa de cristalización de fluoruro 140 mediante la mezcla con la adición de khademita ($\text{AlFSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como semilla (no se muestra). La suspensión de cristalización 22 se pasa a filtración, por ejemplo, una etapa de separación de líquido sólido 150, que separa los sólidos que contienen khademita, que es un fluoruro intermedio 23, de un licor o filtrado agotado con fluoruro 24. Los sólidos de khademita 23 pueden procesarse adicionalmente para producir productos de fluoruro comercializables si es necesario.
- El H_2SO_4 se neutraliza y los elementos de impureza, tales como hierro y aluminio, se precipitan del filtrado de cristalización de fluoruro 24 mediante la adición de piedra caliza 25 y vapor 26 en una etapa de eliminación de impurezas 160 a pH bajo. Se pasa una suspensión 27 de la etapa 160 a la separación líquida sólida 170 y se lava con agua 29, y los sólidos de impureza 30 se descartan a continuación.
- La etapa de eliminación de impurezas 160 a pH bajo funciona en las siguientes condiciones. La precipitación de alunita ($\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) está dirigida, lo que permite la precipitación del fluoruro de la solución. El fluoruro reemplaza al OH en la estructura química para formar $(\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{F})_6)$. Los solicitantes esperan que ambas alunitas estén presentes. Esto requiere la adición de cationes monovalentes como sodio, potasio y similares. El potasio, el rubidio y el cesio pueden reemplazar el sodio en la estructura de la alunita. El litio no forma una alunita. El potasio, el rubidio y el cesio están presentes en el licor de la mica. El sodio está presente en el filtrado de precipitación de litio (como sulfato de sodio) que se usa para preparar los reactivos como la suspensión (suspensión de piedra caliza o suspensión de cal). Esto permite la adición de sodio en esta etapa del proceso de la invención.
- La alunita precipita a alta temperatura ($> 90^{\circ}\text{C}$) y en el intervalo de pH de 2-3, preferentemente alrededor de 2,50. En las pruebas, los solicitantes han producido consistentemente alunita y la concentración de flúor ha bajado de 5 g/L a < 2 g/L.
- Es conveniente eliminar el fluoruro en esta etapa, ya que el litio puede precipitar como fluoruro de litio en la posterior etapa de eliminación de impurezas de alto pH. La alunita también se filtra y deshidrata bien, así como también capturar el fluoruro, también es fácil de manejar.
- El filtrado 28 de la etapa de eliminación de impurezas a pH bajo 160, que contiene la mayoría del litio contenido de la mena o concentrado de lepidolita 1, se pasa a una etapa 180 de eliminación de impurezas de pH alto. La cal 31 se usa para precipitar metales básicos de impurezas como el manganeso y el magnesio. Una suspensión 32 de la etapa 180 se pasa a una etapa 190 de separación de líquido sólido y se lava con agua 33, de la que se desechan los sólidos 36 de eliminación de impurezas de pH alto.
- El filtrado 35 de la etapa 180 de eliminación de impurezas de pH alto, que contiene la mayoría del litio contenido de la mena o concentrado de lepidolita 1, se somete a una etapa 200 de eliminación de calcio, que puede ser una combinación de precipitación e intercambio iónico. La solución de carbonato de sodio 37 se usa para precipitar el calcio de la solución

como CaCO_3 40. Una suspensión 38 de la etapa 200 se pasa a una etapa 210 de separación de líquido sólido, desde la cual el CaCO_3 precipitado 40 y el litio residual se reciclan a la etapa 160 de eliminación de impurezas a pH bajo.

5 El filtrado 39 de la precipitación de calcio puede limpiarse más de calcio mediante un proceso de intercambio iónico (no mostrado), si es necesario.

10 El filtrado 39 de la etapa 200 de eliminación de calcio, que contiene la mayoría del litio contenido de la mena o concentrado de lepidolita 1 y es bajo en impurezas, está sujeto a la etapa 220 de recuperación de litio. Si es necesario, esta solución se concentra previamente por evaporación (no se muestra). El Na_2CO_3 41 se añade al filtrado 39 para forzar la precipitación de Li_2CO_3 44. Los reactores empleados (no se muestran) en la etapa 220 se calientan para permitir una alta recuperación de litio, por ejemplo, a aproximadamente 90°C .

15 Se pasa una suspensión 42 de la etapa 220 a una etapa 230 de separación de líquido sólido y se lava. Un filtrado 43 de la etapa 230 se dirige a la etapa de cristalización de sulfato de sodio 240 para recuperar el Na_2SO_4 45. El filtrado 46 de esta etapa se recicla a la etapa 160 de eliminación de impurezas a pH bajo.

20 En la Figura 2 se muestra un diagrama de flujo de acuerdo con la etapa de lixiviación 60 de la presente invención. Los números iguales denotan partes, etapas o procesos similares. La mena o el concentrado 1 que contiene lepidolita se pasa a la etapa de molienda 50 en la que se muele el mineral o el concentrado, con agua 2, para reducir el tamaño de partícula y permitir la disolución rápida de la lepidolita contenida, como se indicó anteriormente. Alternativamente, la etapa de molienda 50 es un proceso de molienda en seco. La lepidolita molida 3 se dirige al primero de cuatro reactores de lixiviación en la etapa de lixiviación 60, por ejemplo, un primer reactor de lixiviación 61. En el reactor de lixiviación 61, se añade ácido sulfúrico concentrado 4 a una velocidad para proporcionar los iones sulfato necesarios para formar sales de sulfato de los cationes relevantes en la mica así como también un exceso para permitir una concentración residual de ácido sulfúrico de $> 50\text{ g/L}$ en el licor de lixiviación. Es decir, el ácido generalmente se añade como un control de relación, con relación a la velocidad de alimentación. El vapor 5 también puede añadirse para asegurar que se alcance la temperatura objetivo de aproximadamente 120°C . El por ciento de sólidos de la alimentación de lixiviación que contiene mica también se controla para alcanzar una concentración específica de azufre del licor de lixiviación final.

30 La suspensión de lixiviación se descarga desde el primer reactor de lixiviación 61 y entra en un segundo reactor de lixiviación 71. Más tarde, la suspensión atraviesa el segundo reactor de lixiviación 71 hacia un tercer reactor de lixiviación 81 y posteriormente hasta un cuarto reactor de lixiviación 91. Se requieren los diversos reactores de lixiviación 61, 71, 81 y 91 para proporcionar el tiempo de retención necesario para lograr una extracción adecuada de los componentes valiosos de la mica y para minimizar el cortocircuito de la suspensión a la etapa 70 de separación de líquido sólido. El tiempo de retención en la etapa de lixiviación 60 es inferior a aproximadamente 18 horas, por ejemplo entre 6 a 18 horas, y en una forma de aproximadamente 12 horas. Puede añadirse también vapor a cada uno de los reactores 71, 81 y 91, si es necesario para mantener la temperatura objetivo.

40 La concentración de ácido sulfúrico en el licor puede variar de $> 500\text{ g/L}$ de H_2SO_4 , en particular al salir de los reactores anteriores, por ejemplo los reactores 61 y 71, hasta $> 50\text{ g/L}$ de H_2SO_4 al salir del reactor final 91. La concentración de ácido libre depende del por ciento de sólidos en la alimentación de mica y la concentración objetivo de azufre en el licor de lixiviación, pero es preferentemente $> 50\text{ g/L}$.

45 La suspensión del cuarto reactor 91 se pasa a la etapa 70 de separación de líquido sólido, que permite que la suspensión de lixiviación se filtre a la temperatura de lixiviación o cerca de ella. La etapa de filtración produce el PLS 9 que contiene la mayor parte del litio, potasio, aluminio, rubidio, flúor y cesio extraídos y un residuo de lixiviación 8 con alto contenido de sílice, que se lava con agua. El filtrado de lavado puede combinarse con el PLS 9 y el residuo de lixiviación 8 se desecha, almacena para la venta o se procesa para producir productos que contienen sílice comercializable.

50 En la Figura 3 se muestra un diagrama de flujo de acuerdo con una segunda modalidad de la presente invención y la producción de un producto de silicato de sodio 51. Los números iguales denotan partes, etapas o procesos similares. La mena o el concentrado 1 que contiene lepidolita se pasa a la etapa de molienda 50 en la que el mineral o el concentrado se muelen para reducir el tamaño de partícula y permitir la disolución rápida de la lepidolita contenida como se indicó anteriormente. La lepidolita 3 molida se dirige a la etapa de lixiviación ácida 60 en la que al menos una proporción del litio, potasio, aluminio, rubidio, flúor y cesio contenidos se extraen en solución formando una solución de lixiviación preñada ("PLS"). El H_2SO_4 concentrado 4 se añade a la etapa de lixiviación 60 con vapor 5 según se requiera.

60 La suspensión de lixiviación ácida 6 se pasa desde la etapa de lixiviación 60 a la etapa de separación de líquidos sólidos 70, por ejemplo, un filtro de cinta, que permite que la suspensión de lixiviación 6 se filtre a la temperatura de lixiviación o cerca de ella. La etapa de filtración produce un residuo ácido de lixiviación 8 con alto contenido de sílice, que se lava con agua 7 para eliminar el licor de lixiviación arrastrado.

65 El residuo ácido de lixiviación 8 se dirige a una etapa de lixiviación alcalina 240, en la que al menos una proporción de la sílice contenida se extrae en solución que forma un licor de silicato de sodio. La solución concentrada de hidróxido de sodio 47, por ejemplo 50% p/p, se añade a la etapa de lixiviación alcalina. La etapa de lixiviación 240 se realiza en condiciones atmosféricas y a una temperatura elevada pero inferior al punto de ebullición. La suspensión de lixiviación 48

se pasa a una etapa 180 de separación de líquido sólido, que separa un producto de silicato de sodio comercializable 51 como un filtrado, del residuo insoluble 49. El residuo insoluble 49 se lava con agua 48 para recuperar el silicato de sodio arrastrado, que puede combinarse con el producto de silicato de sodio 51 o reciclar a la etapa de lixiviación alcalina 240.

- 5 Al variar el por ciento de sólidos y la concentración de hidróxido de sodio, digamos entre aproximadamente 20 a 50 % p/p, en la etapa de lixiviación alcalina 240 puede producir una variedad de grados de silicato de sodio.

10 En la Figura 4 se muestra un diagrama de flujo de acuerdo con una tercera modalidad de la presente invención, que es la recuperación de un producto de potasio, rubidio y cesio. Los números iguales denotan partes, etapas o procesos similares. El alumbre monovalente lavado 12 se disuelve en agua 13. El aluminio se precipita de la solución mediante la adición de piedra caliza 15 en la etapa de precipitación de aluminio 110. La suspensión de precipitación se pasa a la etapa 120 de separación de líquido sólido, que separa el hidróxido de aluminio insoluble 17 del filtrado o licor 18. El licor 18 contiene la mayoría del potasio, cesio y rubidio de la mena o concentrado y está sometido a la cristalización selectiva que se analiza más abajo.

15 Un producto de sulfato de potasio se recupera por cristalización forzada en el cristizador de sulfato de potasio 130. Una suspensión de cristalización 20 se pasa a una etapa de separación líquida sólida 250, donde el sulfato de potasio 252 se separa del licor. Se pasa un filtrado 254 a una segunda etapa de cristalización 260 donde se cristaliza la mayoría del sulfato de potasio restante y algo de sulfato de rubidio y cesio. Una suspensión 256 de la etapa 260 de cristalización se pasa a una etapa 270 de separación de líquido sólido, donde las sales de sulfato se separan del licor y se reciclan como sólidos reciclados 258 a la etapa 100 de disolución de alumbre para recuperar esas sales.

20 Un filtrado 272 de la etapa de cristalización mixta 260 está relativamente libre de sulfato de potasio y contiene la mayoría del rubidio y cesio de la mena o concentrado original 1. El filtrado 272 se somete a cristalización para recuperar rubidio y cesio como sulfatos en el cristizador Rb/Cs 280. Una suspensión que resulta 274 se pasa a una etapa de separación líquida sólida 290 donde las sales de sulfato 276 se separan de un licor o filtrado de reciclaje 278, también reciclado a la etapa de disolución de alumbre 100. El producto mezclado de rubidio y cesio puede procesarse posteriormente, según sea necesario, para producir otros productos tales como formiatos de rubidio y cesio.

30 Como puede verse en la descripción anterior, el proceso de la presente invención proporciona una combinación novedosa y mejorada de las etapas de operación, una o más de las cuales pueden haberse usado comercialmente, en otras combinaciones y para otros fines, en procesos de procesamiento de minerales y procesos hidrometalúrgicos. El mineral que contiene litio, lepidolita, puede concentrarse previamente, si es necesario, mediante un proceso de separación de minerales. El litio, potasio, rubidio, cesio, fluoruro y aluminio presentes en la lepidolita se extraen por lixiviación concentrada de ácido sulfúrico, para producir un licor de lixiviación que contiene litio, potasio, rubidio, cesio, fluoruro y aluminio y un residuo de lixiviación que contiene sílice. La mayoría del aluminio, potasio, rubidio, cesio y flúor presentes en el licor de lixiviación se separan del litio como sales mixtas de sulfato. Pueden implementarse técnicas hidrometalúrgicas que incluyen precipitación selectiva y cristalización para separar aluminio, potasio, rubidio, cesio y flúor de la sal de sulfato mixto en productos potencialmente comercializables. Dichos productos comercializables incluyen, pero no se limitan a, $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlF_3 y K_2SO_4 , Rb_2SO_4 y Cs_2SO_4 . En los procesos de la presente invención, el litio se separa de las impurezas residuales, que incluyen, pero no se limitan a, ácido sulfúrico, aluminio, hierro, manganeso, calcio, rubidio, cesio y potasio mediante técnicas hidrometalúrgicas tales como precipitación selectiva y cristalización para producir a su vez Li_2CO_3 comercializable. De nuevo como se describe, pueden obtenerse productos útiles de formiato y silicato, así como productos útiles de rubidio y cesio.

45 Las sales de flúor producidas de acuerdo con la presente invención comprenden típicamente una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina. Se prevé que dicha mezcla sea adecuada para usar como constituyente de alimentación en las celdas electrolíticas empleadas en la producción de aluminio, en lugar del fluoruro de aluminio usado actualmente. El fluoruro de aluminio que se usa convencionalmente se prepara típicamente mediante la reacción de hidróxido de aluminio con fluoruro de hidrógeno ya que la mezcla se añade a las celdas electrolíticas debe estar sustancialmente libre de impurezas.

50 Se prevé que la alimentación a la lixiviación contenga al menos mica que contenga litio, pero que otros componentes también pueden estar presentes, que incluye la mena de espodumena y/o los productos gastados de la batería de litio. Se prevé además que la etapa de tratamiento previo puede incluir tostado.

55 Se considera que las modificaciones y variaciones que serían evidentes para el destinatario experto están dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de litio a partir de minerales ricos en mica que contienen litio, el proceso comprende pasar una mena que contiene uno o más minerales ricos en mica que contienen litio por al menos una etapa de tratamiento previo, pasar la mena tratada previamente por una etapa de lixiviación en la que el ácido sulfúrico concentrado se añade en condiciones atmosféricas, para producir una suspensión de lixiviación que a su vez se pasa por una etapa de separación sólido líquido, la etapa de separación produce un residuo de lixiviación y una solución de lixiviación preñada, al someter la solución de lixiviación preñada a una serie de etapas del proceso en las que se eliminan uno o más metales de impurezas, que incluye la precipitación de alunite en una etapa de eliminación de impurezas a pH bajo, y la recuperación de litio como un producto de sal que contiene litio.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sal que contiene litio es Li_2CO_3 .
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde los minerales ricos en mica incluyen lepidolita y/o zinnwaldita.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de tratamiento previo comprende una o ambas de una etapa de concentración y una etapa de molienda, la etapa de molienda produce opcionalmente un producto que tiene un tamaño de partícula de:
 - a. $<P_{80}$ 150 micras; o
 - b. $<P_{80}$ 75 micras.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de lixiviación se realiza a una temperatura cercana a la ebullición.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el residuo de lixiviación contiene sílice.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en donde la etapa de lixiviación se lleva a cabo con un exceso de H_2SO_4 al proporcionar una concentración de ácido libre mayor de aproximadamente 50 g/L de H_2SO_4 .
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la concentración total de sulfato está cerca del límite de saturación de la solución a la temperatura de lixiviación.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de lixiviación tiene un tiempo de retención de entre 6 y 18 horas.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la etapa de lixiviación tiene un tiempo de retención de 12 horas que proporciona aproximadamente el 90 % de extracción del metal.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cristalización selectiva se utiliza para precipitar sales mixtas de alumbre monovalente de la solución de lixiviación preñada por enfriamiento con o sin evaporación.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde las sales de alumbre monovalentes se separan de la solución después de la cristalización del alumbre por filtración o decantación, formando un filtrado, el filtrado que contiene más de aproximadamente el 95 % del litio contenido en la solución de lixiviación preñada, y las impurezas presentes en el filtrado que contiene litio se eliminan por precipitación mediante la adición de un ácido en una etapa de eliminación de impureza a pH bajo.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la etapa de eliminación de impurezas a pH bajo opera a una temperatura de $> 90^\circ\text{C}$ y en un intervalo de pH de entre 2 a 3.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde los sólidos de la etapa de eliminación de impurezas a pH bajo se lavan con agua para recuperar el litio arrastrado.
15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde desde la etapa de eliminación de impurezas a pH bajo se pasa a una etapa de eliminación de impurezas a pH alto, en el que los metales básicos de impurezas, incluidos manganeso o magnesio, se precipitan mediante la adición de una base, y el calcio se precipita del producto filtrado de la etapa de eliminación de impurezas a pH alto mediante la adición de una sal de carbonato monovalente.
16. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en donde las sales mixtas de alumbre monovalente se redisuelven en agua y se pasan a precipitación selectiva para precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el $\text{Al}(\text{OH})_3$.

precipitado se separa por filtración o decantación, por lo que un filtrado resultante contiene sales de cationes monovalentes.

- 5 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde las sales del catión monovalente contienen sulfatos de rubidio y cesio que se procesan adicionalmente para proporcionar formiatos.
- 10 18. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el fluoruro se recupera de los minerales ricos en mica que contienen litio por medio de las etapas adicionales del método:
a) Cristalización selectiva de khademita del filtrado que surge de la separación de sales de alumbre monovalentes del licor de lixiviación; y
b) Separación de la khademita del licor por filtración o decantación.
- 15 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, por el cual también se recupera un producto de silicato del residuo de lixiviación ácida, el proceso comprende las siguientes etapas adicionales del método:
(i) Lixiviación del residuo de lixiviación que contiene sílice con solución de hidróxido de sodio para producir una suspensión de lixiviación; y
(ii) Filtración y lavado de la suspensión de lixiviación para producir un residuo de lixiviación empobrecido en sílice amorfa y un licor de lixiviación que contiene silicato de sodio.
- 20 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en donde la extracción de sílice amorfa está en el intervalo de 70 - 95 %.

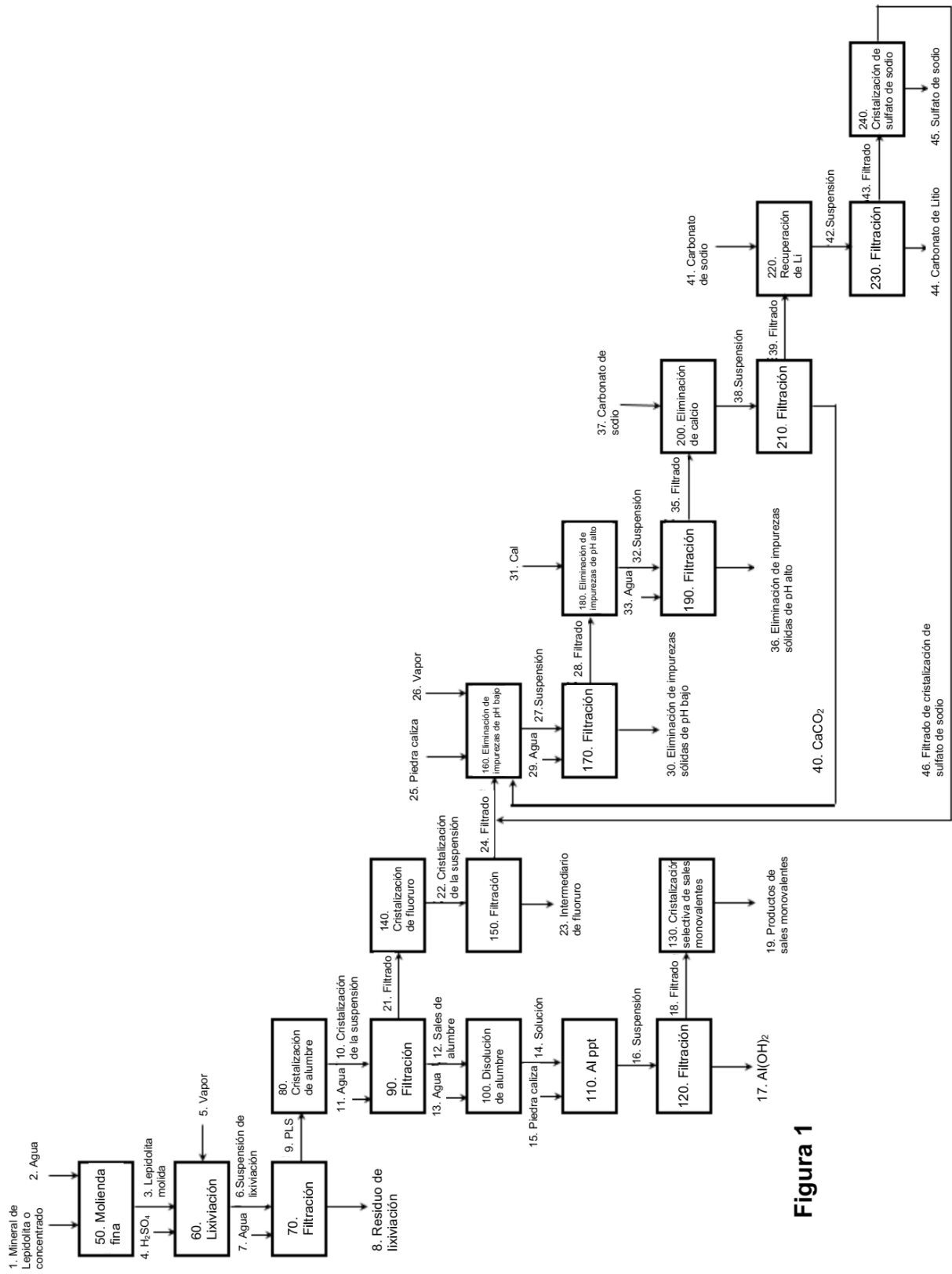


Figura 1

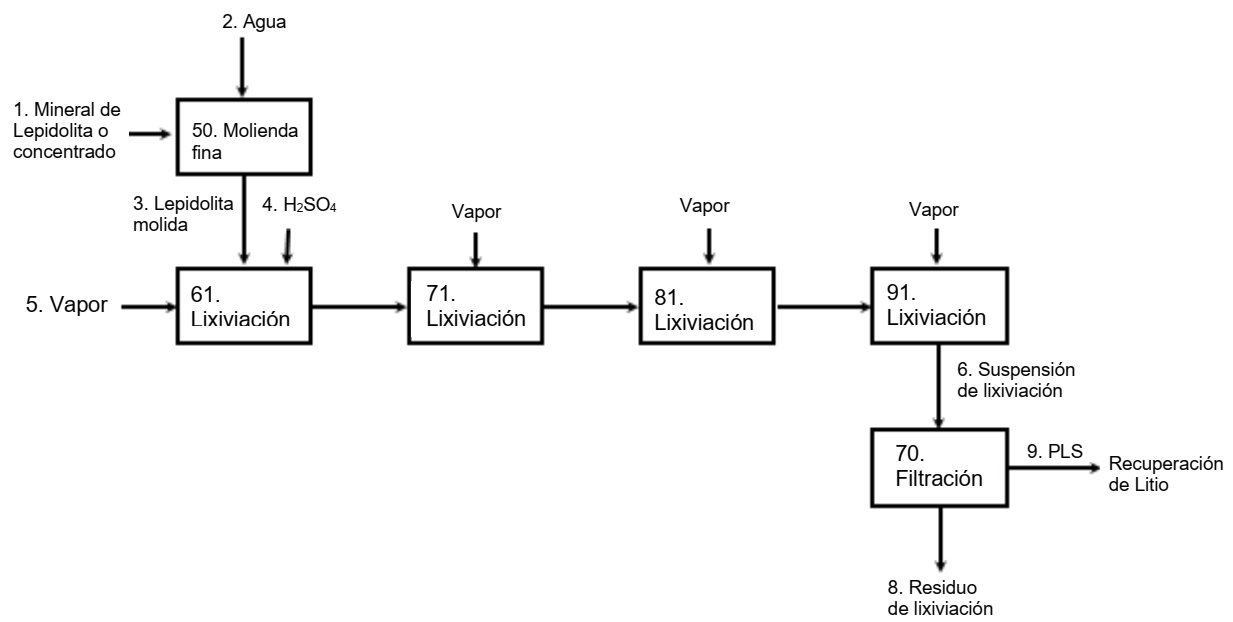


Figura 2

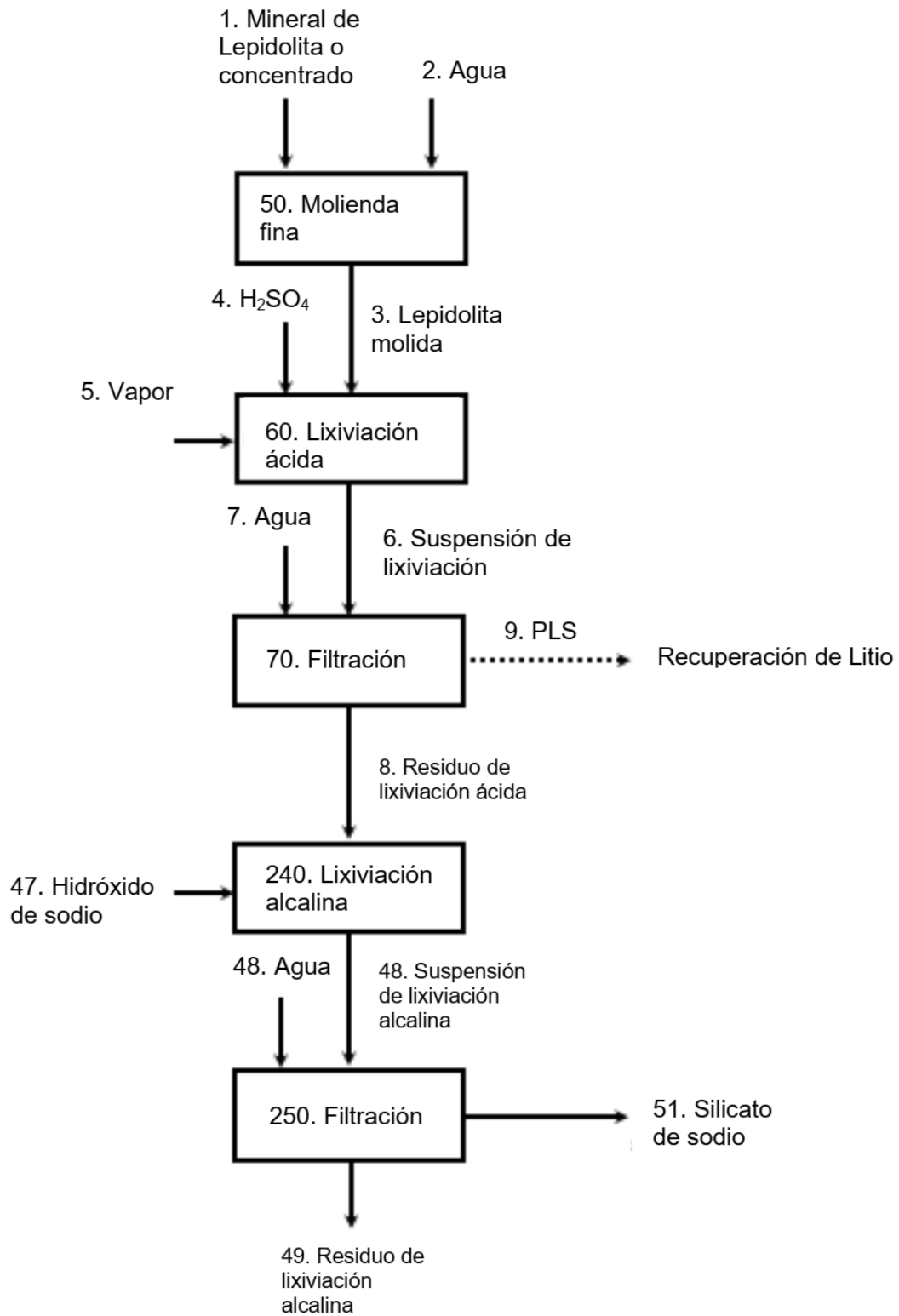


Figura 3

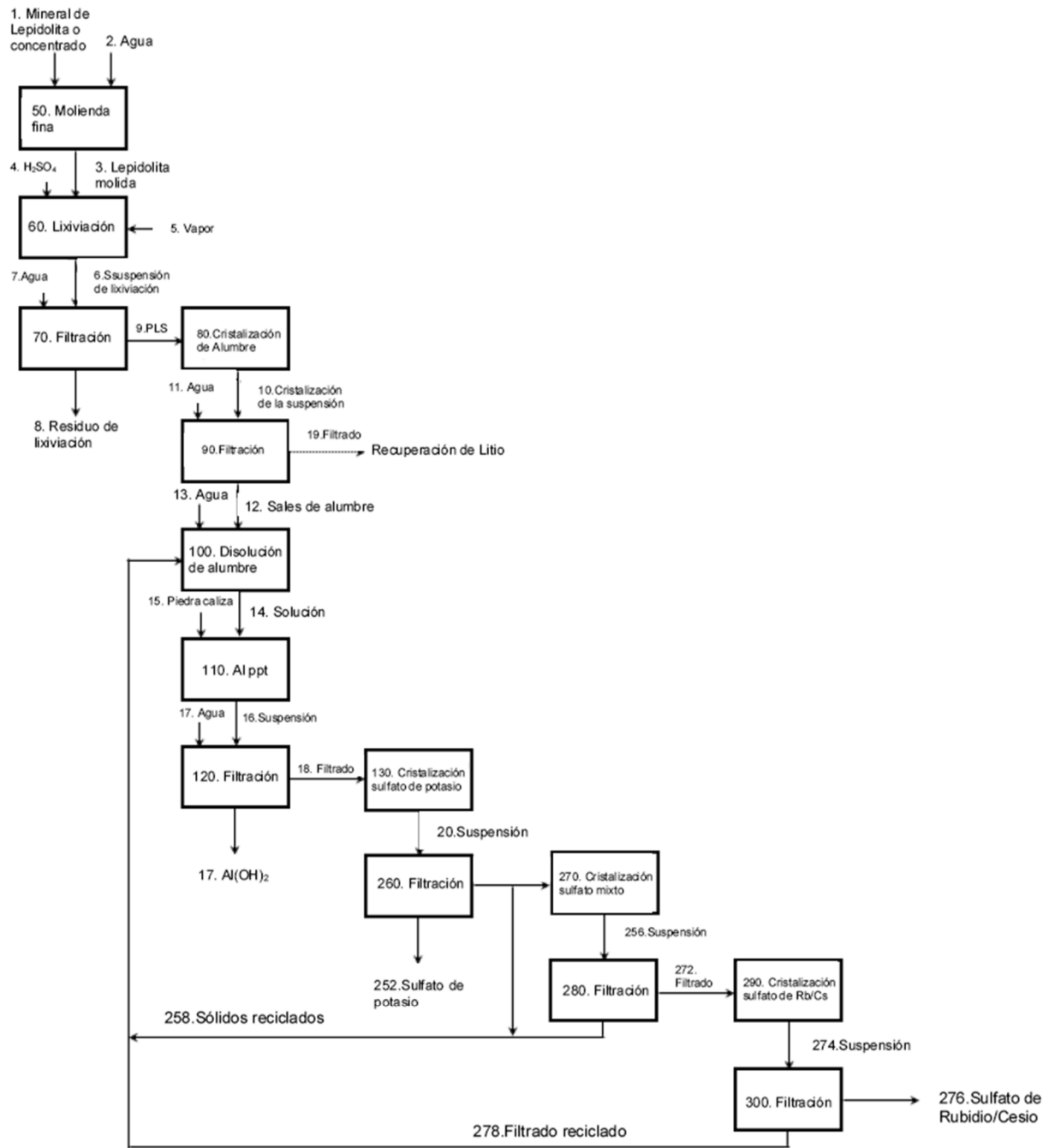


Figura 4