

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 829**

51 Int. Cl.:

**C22B 7/04** (2006.01)

**C22B 26/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2017 PCT/EP2017/077048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2018 WO18082961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2017 E 17787424 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3535429**

54 Título: **Proceso para la recuperación de litio**

30 Prioridad:

**07.11.2016 EP 16197579**

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

**18.03.2021**

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)**

**Rue du Marais 31**

**1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**OOSTERHOF, HARALD y**

**DUPONT, DAVID**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 812 829 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 para la recuperación de litio

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la recuperación de litio a partir de una escoria que contiene litio.

10 Tal escoria se puede obtener al reciclar baterías de ion de litio o sus productos derivados mediante el uso de un proceso de fusión pirometalúrgico. Las baterías y un flujo formador de escoria, que comprenden uno o más óxidos de silicio, calcio, aluminio, magnesio, hierro y manganeso, se funden entre sí a temperatura alta. Se elige un potencial de oxígeno que resulta en la formación de una fase metálica de cobalto-níquel-cobre, y una escoria. Los elementos más fácilmente oxidados, donde se encuentran en litio, se indican con la escoria. La fracción orgánica en las baterías se piroliza de forma efectiva y los volátiles residuales se capturan en un sistema de purificación de gas residual.

15 Se ha estudiado la recuperación de litio de tales escorias, pero sigue siendo compleja y costosa. De acuerdo con procesos conocidos, la escoria se filtra en condiciones ácidas. A continuación se obtiene un lixiviado que contiene la mayor parte del litio. Sin embargo, el aluminio en la escoria es parcialmente soluble, causando problemas tales como la precipitación de aluminatos de litio y la formación de escamas de hidróxido de aluminio que tienden a adsorber litio. Estos fenómenos pueden degradar el rendimiento de recuperación de litio.

20 A pesar de estos obstáculos técnicos, la escoria, emitida desde el tratamiento pirometalúrgico de las baterías de ion de litio, representa una fuente de alto grado de litio.

25 El documento CN105907983(A) propone un método para extraer litio desde dicha escoria. La escoria se disuelve en ácido sulfúrico en condiciones diluidas para evitar la precipitación de aluminatos de litio cuando la solución se neutraliza a un pH de aproximadamente 6. El lixiviado debe concentrarse por evaporación del agua antes de ser procesado adicionalmente. Aunque técnicamente factible, este proceso no es económico ya que las condiciones de funcionamiento diluidas exigen una etapa de evaporación posterior costosa. Además, las cantidades de reactivos necesarios para la posterior neutralización y purificación son considerables, lo que conduce a la producción de yeso que no se puede formular.

30 El documento WO2011141297(A1) usa una escoria que contiene litio producido a partir del tratamiento pirometalúrgico de las baterías de ión de litio como un aditivo en el hormigón. Este método aprovecha las propiedades beneficiosas del litio para reducir la reacción de metales alcalinos en el hormigón. Proporciona una utilización significativa de la escoria como tal, pero que no conduce a la recuperación de litio. Esto reduce el valor económico de la escoria.

35 Los procesos de recuperación de litio relevantes son también conocidos por los documentos US-2 801 153 A y CN 1 229 059 A.

40 Por lo tanto, parece que la separación de litio de las escorias que contienen aluminio y litio es problemática, tanto como la lixiviación de aluminio y litio durante el tratamiento con ácido, y tienden a precipitarse conjuntamente.

45 Otra fuente de litio aprovechada ampliamente es el espodúmeno. El espodúmeno es un mineral de piroxeno que consiste en aluminosilicato de litio,  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ . El equivalente de aproximadamente 80.000 toneladas de carbonato de litio se produce anualmente de esta fuente. La hoja de flujo de procesamiento de espodúmeno normalmente consiste en una serie de operaciones unitarias, que comprende las etapas de:

- tostar espodúmeno para convertirlo de la alfa a la variante beta;
- hacer reaccionar la variante beta con ácido sulfúrico con un exceso estequiométrico de ácido;
- repulpar el producto de reacción con agua, formando una suspensión acuosa ácida;
- neutralizar la suspensión acuosa ácida a un pH entre 5 y 7, mediante la adición de al menos un agente neutralizante;
- filtrar la suspensión acuosa neutralizada, obteniendo así una solución que contiene litio y un residuo;
- purificación y precipitación del litio, típicamente, como hidróxido o carbonato.

55 Después de que las menas de espodúmeno se han extraído, concentrado y triturado, el material finamente dividido se somete a una primera etapa de tratamiento a alta temperatura durante la cual se convierte el alfa-espodúmeno en beta-espodúmeno. Después de la transformación de la fase, el material se mezcla con ácido sulfúrico y se somete a una etapa de tostado que apunta a liberar el litio del mineral. Esta etapa se realiza a 250-300 °C, con un exceso de litio c.r.a. ácido.

60 El material tostado se mezcla posteriormente con agua, sobre la cual el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  se disuelve, junto con el ácido sulfúrico libre. Notablemente, no se lixivia el aluminio en esta etapa. Esto se supone que se debe al marco de aluminosilicato estable que se forma durante la conversión de alfa a beta de espodúmeno. A continuación, se añade un agente neutralizante convencional tal como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para neutralizar el ácido libre y precipitar un número de impurezas.

De forma típica, la etapa de neutralización se lleva a cabo a un pH de 5 a 6 para eliminar impurezas tales como aluminio, silicio y hierro de la solución. Se aplica una etapa de separación sólido-líquido para separar la solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  bruta del residuo que contiene silicatos de aluminio, yeso e impurezas precipitadas principalmente.

5 Después se aplican otras etapas de purificación para eliminar el calcio, el magnesio y otras impurezas.

Aunque las variantes de este proceso son aplicadas por diferentes productores de litio, la mayoría de estas hojas de flujo presentan algunos inconvenientes inherentes. En particular, el exceso de ácido sulfúrico que se utiliza en la etapa de tostado debe neutralizarse antes de las etapas de purificación, y esto requerirá cantidades considerables de agente neutralizante. Típicamente, se utilizan compuestos basados en calcio, lo que conduce a la formación de una gran cantidad de yeso, que se considera como un desecho no deseado, pero inevitable.

Se ha descubierto ahora que la hoja de flujo de procesamiento del espodúmeno habitual, y la hoja de flujo para procesar las escorias que contienen litio y aluminio, se pueden combinar de una manera para resolver los problemas asociados con cada uno.

Para este fin, se describe un proceso para la recuperación de litio de las escorias metalúrgicas, que comprende las etapas de tostar el espodúmeno para convertirlo de la alfa a la variante beta; hacer reaccionar la variante beta con ácido sulfúrico con un exceso estequiométrico de ácido; repulpar el producto de reacción con agua, formando una suspensión acuosa ácida (mezcla sólido/líquido); neutralizar la suspensión acuosa ácida a un pH entre 5 y 7, mediante la adición de al menos un agente neutralizante; filtrar la suspensión acuosa neutralizada, obteniendo así una solución que contiene litio y un residuo; caracterizado que, en una o ambas de las etapas de repulpar y neutralizar la suspensión acuosa ácida, se añade la escoria metalúrgica que contiene litio como agente de neutralización.

25 Como la persona experta apreciará, el repulpado y la neutralización se pueden combinar en una sola etapa.

La escoria metalúrgica que contiene litio se utiliza de esta manera para sustituir al menos parte del agente neutralizante convencional. En esta etapa de neutralización, la mayor parte del litio en la escoria se libera y suplementa el litio liberado por el espodúmeno.

Para asegurar la liberación óptima del litio de la escoria, se prefiere neutralizar con la escoria que contiene litio hasta un pH inferior a 4. Después, se puede proceder con un agente de neutralización convencional para alcanzar un pH entre 5 y 7. Este último intervalo de pH proporciona la purificación preliminar del lixiviado, en particular por precipitación de aluminio. Los agentes convencionales adecuados son  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que pueden combinarse. También son adecuados los agentes basados en sodio.

Típicamente, la escoria que contiene litio se origina por la fusión de baterías primarias o secundarias que contienen litio o sus productos derivados, tales como baterías gastadas, desechos de baterías, masa negra, etc., siempre y cuando permanezcan grandes cantidades de litio.

Las escorias adecuadas pueden tener una composición en peso de acuerdo con: 3 % <  $\text{Li}_2\text{O}$  < 20 %; 38 % <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  < 65 %;  $\text{CaO}$  < 55 %; y  $\text{SiO}_2$  < 45 %.

Con respecto a la recuperación de litio de las escorias de aluminio y litio, la introducción de la escoria en la hoja de flujo de espodúmeno da lugar a sólo un aumento modesto de la concentración de aluminio en el lixiviado. La cantidad de escoria utilizada para realizar la neutralización es, de hecho, relativamente menor en vista de la cantidad total de lixiviado. Se ha determinado que este aumento modesto de la concentración de aluminio puede ser tratado, ya que no produce pérdidas inaceptables de litio.

Con respecto a la hoja de flujo de espodúmeno, la incorporación de la escoria como agente neutralizante reduce significativamente la cantidad de yeso que se forma durante la neutralización convencional. Neutralizar con un compuesto que contiene litio también enriquece la solución en litio, lo que conduce generalmente a una mejor economía y rendimiento de recuperación.

En otra realización, se realiza una primera etapa de neutralización utilizando un agente de neutralización libre de litio convencional. Esto va seguido de una segunda etapa de neutralización llevada a cabo utilizando una escoria que contiene litio. Opcionalmente, y por las razones explicadas anteriormente, puede realizarse una tercera etapa de neutralización utilizando un agente convencional. El fundamento detrás de este esquema es que se lixivie menos aluminio de la escoria, ya que no se encuentra bajo las condiciones fuertemente ácidas iniciales. El contenido de litio todavía se lixivia con rendimientos elevados, siempre que el pH siga siendo inferior a aproximadamente 4.

En otra realización, la escoria que contiene litio se añade al espodúmeno en la etapa de reacción. Esta realización es especialmente útil cuando la escoria es más rica en litio que el espodúmeno, ya que conducirá a un aumento ventajoso de la concentración de litio en el lixiviado. Sin embargo, la cantidad de yeso no se reduce en este caso.

En el Ejemplo 1, se ilustra una hoja de flujo de espodúmeno típico que comprende las etapas:

- tratamiento térmico 1050 °C durante 30 min.;
  - tostado con sulfato a 250 °C durante 30 min., usando 1,4 veces la cantidad estequiométrica requerida para la lixiviación de litio en espodúmeno (3,3 % Li), correspondiente a 330 g de ácido sulfúrico por kg de espodúmeno, de los cuales hay un exceso de 95 g; y,
- 5 - filtración con una relación líquido/sólido de 1,85 durante 15 min. a temperatura ambiente.

Tabla 1: Composición inicial de beta-espodúmeno tostado (%)

Li	Ca	Al	Si
3,3	0	14	30

10 Tabla 2: Composición de la solución ácida de lixiviación (g/l)

Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca	Al	Si
140	51	0	0	0

15 El exceso de ácido se neutraliza añadiendo Ca(OH)<sub>2</sub>, seguido de filtración. La composición elemental del filtrado permanece de esta manera prácticamente sin cambios. La solución puede purificarse y precipitarse el litio, dando como resultado un rendimiento de litio de aproximadamente un 90 %.

20 En el Ejemplo 2 se aplican las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Sin embargo, el exceso de ácido se neutraliza a aproximadamente 1 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que corresponde a un pH de aproximadamente 2, mediante la adición de una escoria que contiene litio de acuerdo con la composición indicada en la Tabla 3.

20 Tabla 3: Composición de la escoria que contiene litio (%)

Li	Ca	Al	Si
5,0	8,98	17,66	10,61

25 Tabla 4: Composición de la solución de lixiviación después de la neutralización con escoria (g/l)

Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al	Ca	Si
164	1	2,2	0,5	-

30 La concentración de litio en la solución es significativamente mayor que cuando se usa un agente neutralizante convencional, gracias a la contribución del litio en la escoria. Sin embargo, el lixiviado contiene una cantidad limitada de aluminio. Por lo tanto, es importante mostrar que esta cantidad limitada no resultará en pérdidas de litio.

Este es el objeto del Ejemplo 3.

35 En este Ejemplo, se prepara una solución ácida que contiene 18 g/l de Li (equivalente a 143 g/l de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 50 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esto corresponde a la composición de una solución de lixiviación de espodúmeno típica. Esta solución se calienta a 70 °C y posteriormente se neutraliza a un pH de 2,5 usando una muestra molida de escoria que contiene litio. El litio (3 %), el aluminio (19 %), el calcio (19 %), y el SiO<sub>2</sub> (21 %) son los constituyentes más importantes de la escoria, que se descubrió que también contienen trazas de Co, Cu, Fe, Mg, Ni y Mn.

40 Después de la neutralización a pH 2,5, una muestra de la suspensión acuosa se filtra y lava, y tanto el filtrado como el residuo se analizan por litio y aluminio. El filtrado contiene 6,4 g/l de Al y el residuo contiene 0,11 % de Li. A partir de estos valores, se determinan rendimientos de lixiviación de aproximadamente 100 % para el litio y el aluminio.

45 El pH de la suspensión acuosa se eleva más aún a 5,5 con la cal, para purificarlo al precipitar el aluminio disuelto. Esta suspensión acuosa se filtra y lava, y tanto el filtrado como el residuo se analizan por litio y aluminio. El filtrado contiene 1,1 mg/l de Al, lo que indica que prácticamente todo el aluminio se precipita. Se descubrió que el residuo contiene 0,58 % de Li.

50 Por lo tanto, el aluminio se elimina completamente del filtrado. Como para el litio, se puede calcular que la solución contiene, además de todo el litio de la solución original, también aproximadamente el 60 % del litio añadido con la escoria. Por lo tanto, la recuperación total de litio en el filtrado purificado es buena.

55 El Ejemplo 4 ilustra que una reducción en la cantidad de aluminio en la solución de lixiviación limita aún más la pérdida de litio cuando se purifica la solución. Hasta ahora, la cantidad de escoria utilizada en la etapa de neutralización se reduce y se complementa con otro agente neutralizante, tal como cal.

## ES 2 812 829 T3

Se preparan la misma solución ácida y escoria molida como en el Ejemplo 3. Sin embargo, esta solución se neutraliza a un pH de 0,5 en lugar de 2,5 mediante la escoria. La cantidad de escoria es aproximadamente la mitad de la cantidad necesaria en el Ejemplo 3.

- 5 Después de la neutralización hasta pH 0,5 con escoria, el pH de la suspensión acuosa se eleva más aún a 5,5 con la cal, para purificarla al precipitar el aluminio disuelto. Esta suspensión acuosa se filtra y lava, y tanto el filtrado como el residuo se analizan por litio y aluminio. El filtrado contiene 1 mg/l de Al, lo que indica que prácticamente todo el aluminio se precipita. Se descubrió que el residuo contiene 0,3 % de Li
- 10 Por lo tanto, el aluminio se elimina completamente del filtrado. Como para el litio, se puede calcular que la solución contiene, además de todo el litio de la solución original, también aproximadamente el 80 % del litio añadido con la escoria. Por lo tanto, la recuperación total de litio en el filtrado purificado es excelente.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la recuperación de litio de escorias metalúrgicas que comprende las etapas de:
- 5
- tostar espodúmeno para convertirlo de la alfa a la variante beta;
  - hacer reaccionar la variante beta con ácido sulfúrico, usando un exceso estequiométrico de ácido;
  - repulpar el producto de reacción con agua, formando una suspensión acuosa ácida;
  - neutralizar la suspensión acuosa ácida a un pH entre 5 y 7, mediante la adición de al menos un agente neutralizante;
- 10
- filtrar la suspensión neutralizada, obteniendo así una solución que contiene litio y un residuo;
- caracterizado que la escoria metalúrgica que contiene litio se añade en una o más de las etapas de reacción, repulpado, y neutralización de la suspensión acuosa ácida.
- 15
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde la escoria metalúrgica que contiene litio se añade en una o ambas de las etapas de repulpar y neutralizar la suspensión acuosa ácida, como un agente neutralizante.
3. Proceso según la reivindicación 2, donde, en la etapa de neutralizar la suspensión acuosa ácida, se añade escoria metalúrgica que contiene litio como un primer agente de neutralización hasta que se alcanza un pH inferior a 4, donde después se añade un segundo agente de neutralización hasta que se alcanza un pH entre 5 y 7.
- 20
4. Proceso según las reivindicaciones 2 o 3, en donde el segundo agente de neutralización comprende  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , o  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- 25
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la escoria metalúrgica que contiene litio se produce por fusión de baterías que contienen litio o sus productos derivados.
- 30
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la escoria metalúrgica que contiene litio tiene una composición en peso de acuerdo con:  $3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$ ;  $38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$ ;  $\text{CaO} < 55\%$ ; y  $\text{SiO}_2 < 45\%$ .
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas adicionales de purificar la solución que contiene litio, y de separar el litio por precipitación.