

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年9月26日 (26.09.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/192575 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 1/28 (2023.01) C02F 9/00 (2023.01)
C02F 1/24 (2023.01) C01F 5/20 (2006.01)
C02F 1/66 (2023.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/082233

(22) 国际申请日: 2023年3月17日 (17.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING

TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 彭小聪 (PENG, Xiaocong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。张荣荣 (ZHANG, Rongrong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。刘勇奇 (LIU, Yongqi); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。巩勤学 (GONG, Qinxue); 中国广东

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING HIGH-COD NICKEL-COBALT-LITHIUM-MAGNESIUM WASTEWATER AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 高COD镍钴锂镁废水的资源化方法及其应用

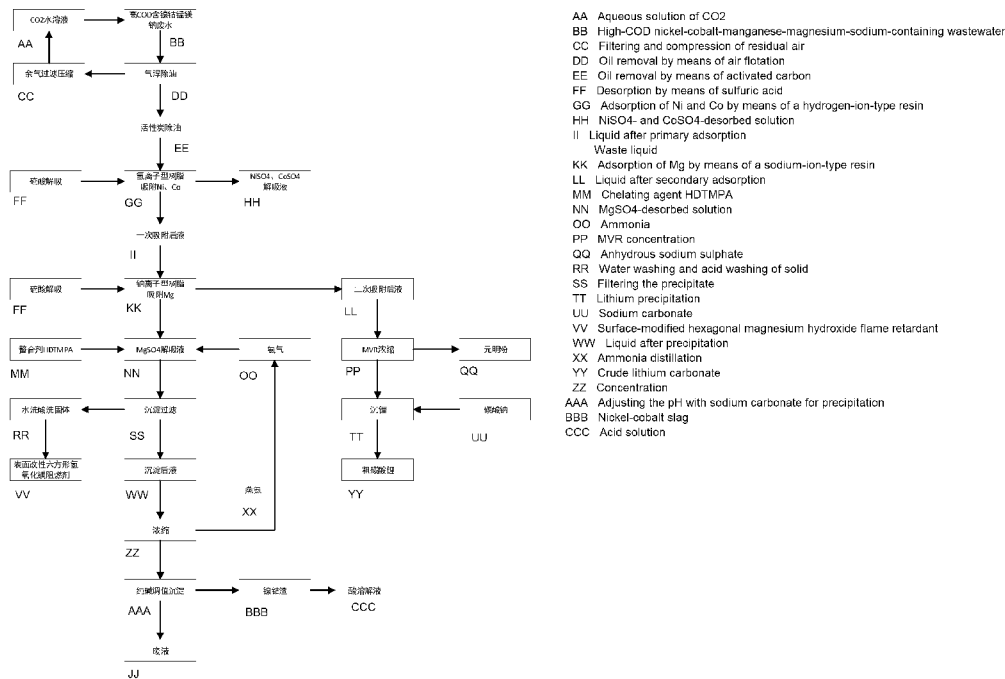


图 1

(57) Abstract: A method for recycling high-COD nickel-cobalt-lithium-magnesium wastewater and the use thereof. The method comprises: carrying out an oil removal treatment on high-COD nickel-cobalt-lithium-magnesium wastewater; adsorbing Ni and Co ions in the liquid, which has been subjected to oil removal, with a hydrogen-ion-type resin; adsorbing Mg ions in the liquid, which has been subjected to primary adsorption, with a sodium-ion-type resin; then desorbing the adsorbed sodium-ion-type resin with an acid to obtain a magnesium salt desorption solution; and adding an organic phosphine chelating agent to the magnesium salt desorption

WO 2024/192575 A1

省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

- (74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

solution, introducing ammonia thereto to carry out a magnesium precipitation reaction, and washing the precipitate with water and a dilute acid to obtain a hexagonal magnesium hydroxide solid. The COD-removed wastewater is subjected to the combined adsorption of two segments of resins of the hydrogen-ion-type resin and the sodium-ion-type resin, which contributes to subsequently obtaining a hexagonal magnesium hydroxide flame retardant solid with a higher purity; and the chelating agent can be grafted to the surface of the resulting hexagonal magnesium hydroxide solid to modify the hexagonal magnesium hydroxide solid, such that the thermal stability and the flame retardance of the modified hexagonal magnesium hydroxide solid can be improved.

(57) 摘要: 一种高COD镍钴锂镁废水的资源化方法及其应用, 包括对高COD镍钴锂镁废水进行除油处理, 用氢离子型树脂对除油后液中的Ni、Co离子进行吸附, 用钠离子型树脂对一次吸附后液中的Mg离子进行吸附, 再用酸对吸附后的钠离子型树脂进行解吸处理, 得到镁盐解吸液, 在镁盐解吸液中加入有机膦类螯合剂、并通入氨气进行沉镁反应, 沉淀物用水和稀酸洗涤, 得到六方型氢氧化镁固体。除COD后的废水经过氢离子型树脂和钠离子型树脂两段树脂联合吸附作用, 有利于后续得到纯度更高的六方型氢氧化镁阻燃剂固体, 螯合剂可以接枝到生成的六方型氢氧化镁固体表面对其进行改性, 改性后的六方型氢氧化镁固体的热稳定性和阻燃性能得到改善。

高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法及其应用

技术领域

本发明属于废水处理及金属资源回收利用技术领域，具体涉及一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法及其应用。

背景技术

伴随着中国新能源行业的快速发展，锂离子电池因其具备储存能量大、可快速充放电、循环寿命长、环境友好等特点得到了广泛应用，正负极材料是锂离子电池中的核心关键材料，锂离子电池的能量密度下限取决于正负极材料，并且正负极材料占锂离子电池成本的 60%~70%。因此加快正负极材料的研发和改进生产工艺，不仅有利于提高锂离子电池的综合性能，同时还可能显著降低目前过高的电池成本。

三元正极材料湿法冶炼过程中，萃取分离提纯硫酸镍钴锰的精制过程中，会有大量高 COD 含镍钴锂镁废水产生，由于镍钴、锂的高经济属性，该类废水具有很高的回收价值，目前采用的工艺为活性炭除油后、使用硫化钠除去镍钴锰金属，得到的滤渣返回浸出工序，向得到的含锂镁硫酸钠溶液中加入氢氧化钠得到氢氧化镁，压滤后形成固废和废液，废水再经过蒸发浓缩，得到硫酸钠、硫酸锂。该工艺靠化学沉淀法来去除金属，锂的损失较大，去除能力有限，使得后端蒸发浓缩工艺处理负荷较高，在一定程度上增加了运营成本。由此可见，目前处理含重金属、盐度高、COD 偏高的含镁废水的方法，使用硫化钠除镍钴的同时，会有部分镁被沉淀并再次进入系统；硫化钠不仅容易造成环境污染，还会损害作业环境中工人的健康；使用氢氧化钠回调沉镁，氢氧化钠的用量较多；沉淀法还存在锂损失较高的问题。因此，急需研发一种处理高 COD 含镍钴锂镁废水的方法并实现资源化利用。

发明内容

本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法及其应用，在处理高 COD 镍钴锂镁废水的同时制备

表面改性的六方型氢氧化镁阻燃剂，并在后端浓缩液中沉淀回收镍钴，实现废水废渣中金属的高效回收和高值化利用。

根据本发明的一个方面，提出了一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法，包括以下步骤：

S1：对高 COD 镍钴锂镁废水进行除油处理，得到除油后液；

S2：用氢离子型树脂对所述除油后液中的 Ni、Co 离子进行吸附，得到一次吸附后液；

S3：用钠离子型树脂对所述一次吸附后液中的 Mg 离子进行吸附，得到二次吸附后液，再用酸对吸附后的钠离子型树脂进行解吸处理，得到镁盐解吸液；

S4：在所述镁盐解吸液中加入有机膦类螯合剂、并通入氨气进行沉镁反应，陈化后固液分离，所得沉淀物用水和稀酸洗涤，得到六方型氢氧化镁固体。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述高 COD 镍钴锂镁废水中 COD 含量为 1000-1500 mg/L，镍金属含量为 30-100 mg/L，钴金属含量为 15-100 mg/L，锂金属含量为 0.5-10g/L，镁金属含量为 50-150mg/L。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述除油的过程为：先向所述高 COD 镍钴锂镁废水中通入高压 CO₂ 水溶液或高压 CO₂ 液体进行气浮除油，再将气浮除油后的废水经过填充柱进行吸附除油，得到所述除油后液。进一步地，所述高压 CO₂ 水溶液为饱和的 CO₂ 加压水溶液，加压压力为 0.5-7 Mpa，高压 CO₂ 水溶液的用量为高 COD 镍钴锂镁废水体积的 8-12%。进一步地，所述气浮除油的时间为 2-4 h。使用高压 CO₂ 水溶液进行气浮除油，可以利用 CO₂ 在减压下从溶液中析出的过程特征，气化或者使废水中呈微乳化状的油类物质团聚上浮，且高压二氧化碳经除油吸附处理后，可以再利用空气压缩机重复利用，降低生产过程中的辅料消耗。本发明联用高压 CO₂ 水溶液进行气浮除油和填充柱吸附除油，可以有效降低废水中 COD 含量，减少油类物质对后续工段吸附树脂的污染，增强工艺稳定性。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S1 中，经所述气浮除油后的 CO₂ 通过空气过滤净化，在 0.5-1 Mpa 的压力下压缩回用至气浮除油工序。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述填充柱的除油填充物为活性炭或乙烯基-丙烯腈共聚物凝胶型除油树脂。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S1 中，经所述除油后高 COD 镍钴锂镁废水中 COD 含量为 50-200 mg/L。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S2 中，所述氢离子型树脂为聚苯乙烯分子骨架螯合树脂。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S2 中，所述氢离子型树脂的吸附条件为：树脂吸收塔装填高径比 (2-3): 1，流速 4-5 BV/h，溶液控制 pH 为 5-8。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S2 中，还包括：用酸对吸附后的氢离子型树脂进行解吸再生处理，得到镍钴解吸液。进一步地，所用酸为质量浓度 10%-20%的硫酸，酸洗过程保持 $\text{pH} > 3$ 。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述钠离子型树脂为苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂、苯乙烯-二乙烯苯交联氨基磷酸螯合树脂或聚苯乙烯共聚 I 型季胺官能基树脂。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述钠离子型树脂的吸附条件为：树脂吸收塔装填高径比 (2-3): 1，流速 3-5 BV/h，溶液控制 pH 为 7-9。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S3 中，采用质量浓度 10%-20%的硫酸进行解吸，酸洗流量为 2-4 BV/h。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述钠离子型树脂经解吸后，用流量 2-5 BV/h 的 20wt%-30wt%氢氧化钠溶液进行再生 1-2 h。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S3 中，还包括：对所述二次吸附后液进行 MVR 浓缩得到元明粉和浓缩后液，所述浓缩后液用碳酸钠进行沉锂得到粗碳酸锂。二次吸附后液本身盐分较高，通过蒸发浓缩至原体积的 1/5-1/3 后可得到元明粉。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，所述镁盐解吸液中镁离子的浓度为 0.5-2.5 mol/L。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，通入所述氨气保持溶液 pH 为 10-12。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，所述有机膦类整合剂为己二胺四甲叉膦酸 (HDTMPA)、乙二胺四亚甲基膦酸、羟基乙叉二膦酸 (HEDP)、氨基三亚甲基膦酸、己基膦酸或十二烷基膦酸中的至少一种。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，所述有机膦类整合剂的添加量为氢氧化镁理论产量的 1 wt%-5 wt%。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，所述沉镁反应的温度为 40-80℃。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，所述陈化的时间为 2-6 h。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，所述稀酸的质量浓度为 1%-5%。进一步地，所述稀酸为稀盐酸。

在本发明的一些实施方式中，步骤 S4 中，还包括：将所述固液分离后的滤液进行蒸发浓缩，蒸出的氨气回用到沉镁操作中，蒸发浓缩后的溶液加入碱调节 pH 值进行沉淀，得到镍钴渣。进一步地，所述镍钴渣进行酸溶后返回步骤 S2 氢离子型树脂进行吸附，解吸后得到镍钴解吸液，或返回前端萃取工序进行提纯生产精制镍钴溶液。

本发明还提供所述的资源化方法制得的六方型氢氧化镁固体在阻燃材料中的应用。

根据本发明的一种优选的实施方式，至少具有以下有益效果：

1、本发明除 COD 后的废水经过氢离子型树脂和钠离子型树脂两段树脂联合吸附作用，可以增加镁盐解吸液中 Mg 离子的含量，减少镍钴锰金属的含量，有利于后续得到纯度更高的六方型氢氧化镁阻燃剂固体，而且解吸得到的镍钴盐溶液可以直接回用到前端萃取工序提纯生产精制镍钴盐产品。采用先吸附镍钴，再吸附镁，达到镍钴与镁的分离是目前实验最佳工艺，由于市面上吸附镍钴的树脂特效选择性更强，镁只会因镍钴、镁浓度差有少量夹带，不影响对镍钴的吸附容量；若先吸附废水中的镁，再吸附镍钴，一方面吸附镁的时候，镍钴会一同吸附上去，影响树脂对镁的吸附效果，另一方面增大了镍钴的损失。

2、本发明通过特效选择性树脂分段吸附镍钴、镁的组合工艺，可实现短程高效回

收废水中的镍钴锂，且两种树脂对 Li 离子的吸附量低，二次吸附后液中的锂经浓缩可副产元明粉，浓缩母液沉淀得到粗碳酸锂，综合回收率可达到 98%。

3、有机磷类整合剂可以与镁盐解吸液中的 Ni、Co、Ca、Fe 金属离子进行整合，在氨气的碱性条件下基本不会沉淀或被包夹在氢氧化镁沉淀中，整合剂具有多个磷酸基团，其分子链可以优先吸附在氢氧化镁晶面 (001) 和 (101) 晶面，而 (001) 和 (101) 晶面是正六方形片状的主要显露面，因此整合剂具有调控氢氧化镁晶型生长方向的作用，可以得到适用于阻燃剂的六方型晶体结构。此外，整合剂也可以接枝到生成的六方型氢氧化镁固体表面对其进行改性，改性后的六方型氢氧化镁固体碳链增多，热稳定性和阻燃性能得到改善，且可以提高氢氧化镁与阻燃基体材料之间的表面粘合力以及解决二者之间相容性差的问题，达到可以添加进聚合物进行阻燃的标准。

4、沉镁反应后所得沉淀物经稀酸洗涤，可以去除表面的络合杂质金属离子，同时使表面接枝的磷酸根基团成为 P(OH)，若不用稀酸洗涤，可能成为 P-O-M，不利于氢氧化镁的阻燃，采用浓度低的稀酸，对氢氧化镁固体的影响较少。

附图说明

下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明，其中：

图 1 为本发明实施例 1 的工艺流程图；

图 2 为本发明己二胺四甲叉磷酸 (HDTMPA) 表面改性的氢氧化镁原理示意图；

图 3 为本发明不同己二胺四甲叉磷酸 (HDTMPA) 加入量 (1%、3%、5%) 表面改性的六方型氢氧化镁 SEM 图；

图 4 为本发明对比例 2 未使用整合剂直接沉淀制备的氢氧化镁 SEM 图；

图 5 为改性前 (a)、后 (b) 氢氧化镁的 DSC 曲线。

具体实施方式

以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本发明的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本发明的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动

的前提下所获得的其他实施例，均属于本发明保护的范围。

实施例 1

一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法，参照图 1，具体过程为：

步骤（1）：高 COD 镍钴锂镁废水在静置后，通入 0.5 MPa 的 CO₂ 水溶液进行气浮除油操作 4 h，其中高压 CO₂ 水溶液的用量为高 COD 镍钴锂镁废水体积的 10%，高 COD 镍钴锂镁废水中 COD 含量为 1500 mg/L，镍金属含量 100 mg/L，钴金属含量 35 mg/L，锂金属含量 10 g/L，镁金属含量 150 mg/L；

步骤（2）：气浮除油后的废水再次经过活性炭填充柱进行吸附除油，溶液的 COD 可以降至 150 mg/L；

步骤（3）：将步骤（2）得到的废水用聚苯乙烯分子骨架螯合树脂（西安蓝晓科技有限公司氢离子型树脂 D463 树脂）进行 Ni、Co 金属离子吸附，树脂吸收塔装填高径比 2：1，流速 4 BV/h，溶液控制 pH 为 5，吸附操作后得到一次吸附后液；使用 10% 的硫酸对聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行解吸再生，酸洗过程保持 pH>3，得到镍 2.4 g/L、钴 0.9 g/L、镁 0.1 g/L 的硫酸镍钴解吸液；

步骤（4）：将步骤（3）得到的一次吸附后液通入苯乙烯-二乙烯苯交联氨基膦酸螯合树脂（西安蓝晓科技有限公司氨基膦酸螯合树脂 LSC-850）进行 Mg 金属离子吸附，操作条件为树脂吸收塔装填高径比 3：1，流速 5 BV/h，溶液控制 pH 为 9，操作后得到二次吸附后液；二次吸附后液进行 MVR 浓缩结晶得到元明粉，浓缩母液使用碳酸钠进行沉锂操作得到粗碳酸锂；

步骤（5）：使用流量为 2 BV/h 的 10% 硫酸对步骤（4）中吸附饱和的苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂进行解吸操作，得到硫酸镁解吸液；再用流量 5 BV/h 的 20% 氢氧化钠溶液对进行苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂再生 2 h；

步骤（6）：添加螯合剂 HDTMPA、通入氨气对镁盐解吸液进行沉镁反应，镁盐解吸液浓度为 0.5 mol/L，通入氨气保持溶液 pH 为 10，螯合剂添加量为氢氧化镁理论产量的 1%，反应温度为 40℃，沉淀陈化反应时间 2 h；陈化过滤后，水洗后再使用 1% 的稀盐酸洗涤，最后再使用水进行洗涤，干燥后得到六方型氢氧化镁固体；

步骤(7): 将步骤(6)中沉镁过滤后得到滤液进行蒸发浓缩, 蒸出的氨气回用到步骤(6), 浓缩母液加入纯碱进行调值沉淀, 得到镍钴渣; 镍钴渣使用低酸进行溶解后得到酸溶液返回步骤(3)进行镍钴金属吸附和解吸操作进行回收。

实施例 2

一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法, 具体过程为:

步骤(1): 高 COD 镍钴锂镁废水在静置后, 通入 3 MPa 的 CO_2 水溶液进行气浮除油操作 3 h, 其中高压 CO_2 水溶液的用量为高 COD 镍钴锂镁废水体积的 8%, 高 COD 镍钴锂镁废水中 COD 含量为 1300 mg/L, 镍金属含量 50 mg/L, 钴金属含量 25 mg/L, 锂金属含量 5 g/L, 镁金属含量 100 mg/L;

步骤(2): 气浮除油后的废水再次经过活性炭填充柱进行吸附除油, 溶液的 COD 可以降至 100 mg/L;

步骤(3): 将步骤(2)得到的废水用聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行 Ni、Co 金属离子吸附, 树脂吸收塔装填高径比 2.5: 1, 流速 4.5 BV/h, 溶液控制 pH 在 7, 吸附操作后得到一次吸附后液; 使用 15% 的硫酸对聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行解吸再生, 酸洗过程保持 $\text{pH} > 3$, 得到镍 2.6 g/L、钴 1.2 g/L、镁 0.15 g/L 的硫酸镍钴解吸液;

步骤(4): 将步骤(3)得到的一次吸附后液通入苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂进行 Mg 金属离子吸附, 操作条件为树脂吸收塔装填高径比 2.5: 1, 流速 4 BV/h, 溶液控制 pH 为 8, 操作后得到二次吸附后液; 二次吸附后液进行 MVR 浓缩结晶得到元明粉, 浓缩母液使用碳酸钠进行沉锂操作得到粗碳酸锂;

步骤(5): 使用流量为 2 BV/h 的 10% 硫酸对步骤(4)中吸附饱和的苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂进行解吸操作, 得到硫酸镁解吸液; 再用流量 5 BV/h 的 20% 氢氧化钠溶液对进行苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂再生 2 h;

步骤(6): 添加螯合剂 HDTMPA、通入氨气对镁盐解吸液进行沉镁反应, 镁盐解吸液浓度为 1.5 mol/L, 通入氨气保持溶液 pH 为 11, 螯合剂添加量为氢氧化镁理论产量的 3%, 反应温度为 60°C , 沉淀陈化反应时间 4 h; 陈化过滤后, 水洗后再使用 3% 的稀盐酸洗涤, 最后再使用水进行洗涤, 干燥后得到六方型氢氧化镁固体;

步骤(7): 将步骤(6)中沉镁过滤后得到滤液进行蒸发浓缩, 蒸出的氨气回用到步骤(6), 浓缩母液加入纯碱进行调值沉淀, 得到镍钴渣; 镍钴渣使用低酸进行溶解后得到酸溶液返回步骤(3)进行镍钴金属吸附和解吸操作进行回收。

实施例 3

一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法, 具体过程为:

步骤(1): 高 COD 镍钴锂镁废水在静置后, 通入 7 MPa 的 CO₂ 水溶液进行气浮除油操作 2 h, 其中高压 CO₂ 水溶液的用量为高 COD 镍钴锂镁废水体积的 10%, 高 COD 镍钴锂镁废水中 COD 含量为 1000 mg/L, 镍金属含量 30 mg/L, 钴金属含量 15 mg/L, 锂金属含量 0.5 g/L, 镁金属含量 50 mg/L;

步骤(2): 气浮除油后的废水再次经过活性炭填充柱进行吸附除油, 溶液的 COD 可以降至 50 mg/L;

步骤(3): 将步骤(2)得到的废水用聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行 Ni、Co 金属离子吸附, 树脂吸收塔装填高径比 3: 1, 流速 5 BV/h, 溶液控制 pH 为 8, 吸附操作后得到一次吸附后液; 使用 20% 的硫酸对聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行解吸再生, 酸洗过程保持 pH > 3, 得到镍 2.8 g/L、钴 1.3 g/L、镁 0.25 g/L 的硫酸镍钴解吸液;

步骤(4): 将步骤(3)得到的一次吸附后液通入苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂进行 Mg 金属离子吸附, 操作条件为树脂吸收塔装填高径比 2: 1, 流速 3 BV/h, 溶液控制 pH 为 7, 操作后得到二次吸附后液; 二次吸附后液进行 MVR 浓缩结晶得到元明粉, 浓缩母液使用碳酸钠进行沉锂操作得到粗碳酸锂;

步骤(5): 使用流量为 2 BV/h 的 10% 硫酸对步骤(4)中吸附饱和的苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂进行解吸操作, 得到硫酸镁解吸液; 再用流量 5 BV/h 的 20% 氢氧化钠溶液对进行苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂再生 2 h;

步骤(6): 添加螯合剂 HDTMPA、通入氨气对镁盐解吸液进行沉镁反应, 镁盐解吸液浓度为 2.5 mol/L, 通入氨气保持溶液 pH 为 12, 螯合剂添加量为氢氧化镁理论产量的 5%, 反应温度为 80°C, 沉淀陈化反应时间 6 h; 陈化过滤后, 水洗后再使用 5% 的稀盐酸洗涤, 最后再使用水进行洗涤, 干燥后得到六方型氢氧化镁固体;

步骤(7): 将步骤(6)中沉镁过滤后得到滤液进行蒸发浓缩, 蒸出的氨气回用到步骤(6), 浓缩母液加入纯碱进行调值沉淀, 得到镍钴渣; 镍钴渣使用低酸进行溶解后得到酸溶液返回步骤(3)进行镍钴金属吸附和解吸操作进行回收。

对比例 1

一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法, 与实施例 1 的区别在于, 先吸附镁, 再吸附镍钴, 具体过程为:

步骤(1)和(2)与实施例 1 相同;

步骤(3): 将步骤(2)得到的废水通入苯乙烯-二乙烯苯交联氨基膦酸螯合树脂进行 Mg 金属离子吸附, 操作条件为树脂吸收塔装填高径比 3: 1, 流速 5 BV/h, 溶液控制 pH 为 9, 操作后得到一次吸附后液;

步骤(4): 将步骤(3)得到的一次吸附后液通入聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行 Ni、Co 金属离子吸附, 树脂吸收塔装填高径比 2: 1, 流速 4 BV/h, 溶液控制 pH 为 5, 操作后得到二次吸附后液; 使用 10% 的硫酸对聚苯乙烯分子骨架螯合树脂进行解吸再生, 酸洗过程保持 $\text{pH} > 3$, 得到镍 2.1 g/L, 钴 0.5 g/L, 镁 0.05 g/L 硫酸镍钴解吸液;

步骤(5): 使用流量为 2 BV/h 的 10% 硫酸对步骤(3)中吸附饱和的苯乙烯-二乙烯苯交联氨基膦酸螯合树脂进行解吸操作, 得到硫酸镁解吸液; 再用流量 5 BV/h 的 20% 氢氧化钠溶液对苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂再生 2h;

步骤(6): 将步骤(4)中得到的二次吸附后液进行 MVR 浓缩结晶得到元明粉, 浓缩母液使用碳酸钠进行沉锂操作可以得到粗碳酸锂。

对比例 2

苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂, 与实施例 3 的区别在于, 沉镁反应未添加螯合剂, 具体过程为:

步骤(1)至(5)与实施例 3 相同;

步骤(6): 未添加螯合剂, 直接通入氨气对镁盐溶液进行沉镁, 镁盐溶液浓度为 2.5 mol/L, 通入氨气保持溶液 pH 为 12, 反应温度为 80°C, 沉淀陈化反应时间 6 h; 陈化过

滤后，在进行水洗，干燥后得到六方型氢氧化镁固体。

对实施例 1-3 与对比例 1 的硫酸镁解吸液的金属元素组成进行检测，结果如下表 1 所示。

表 1 硫酸镁解吸液的金属元素组成

元素含量 wt%	Mg	Ca	Ni	Co	Fe	Li
实施例 1	83	1	3	2	4	7
实施例 2	78	2	5	4	6	5
实施例 3	74	3	8	5	4	6
对比例 1	62	8	12	7	5	6

注：元素含量 wt%指硫酸镁解吸液中各金属元素占总金属元素的比值。

由表 1 可见，对比例 1 硫酸镁解吸液中的 Mg 含量明显降低，同时镍钴元素增加，这是由于苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂对镁的特效选择性不够强，在吸附镁的时候，部分镍钴会一同吸附上去，影响树脂对镁的吸附效果。而实施例 1 先吸附镍钴，再吸附镁，聚苯乙烯分子骨架整合树脂对镍钴的特效选择性更强，镁只有少量夹带，不影响对镍钴的吸附容量。

对实施例 1-3 与对比例 2 的氢氧化镁固体的金属元素组成、比表面积 (BET)、D50 进行检测，结果如下表 2 所示。

表 2 氢氧化镁固体的金属元素组成、BET、D50

元素含量 wt%	Mg	Ca	Ni	Co	Fe	Li	BET/(m ² /g)	D50/μm
实施例 1	98.1	0.19	0.007	0.004	0.005	0.003	11.5	2.5
实施例 2	97.7	0.12	0.005	0.003	0.004	0.005	10.8	2.3
实施例 3	96.4	0.07	0.004	0.002	0.007	0.006	10.1	2.1
对比例 2	90.1	2.54	0.823	0.316	0.017	0.004	20.3	0.5

由表 2 可见，对比例 2 制得的氢氧化镁固体中杂质元素明显比实施例 3 的多，这是由于实施例 3 加入整合剂后，整合剂可以与硫酸镁解吸液中的 Ni、Co、Ca、Fe 金属离

子进行整合，基本不会沉淀或被包夹在氢氧化镁沉淀中，提高了氢氧化镁的纯度。对比例 2 的比表面积也明显比实施例 3 高，表明未使用整合剂生成的氢氧化镁晶体有明显缺陷，晶型不完整。

实施例 1-3 与对比例 1-2 的各金属收率如下表 3 所示。

表 3 实施例和对比例的各金属收率

收率%	镍	钴	锂	镁
实施例 1	94.8	94.1	98.2	94.7
实施例 2	95.1	97.9	97.9	93.2
实施例 3	97.3	98.6	98.3	92.5
对比例 1	90.4	89.3	98.8	91.9
对比例 2	97.3	98.6	98.3	92.2

对比例 1 镍钴镁回收率明显降低，这是由于苯乙烯-二乙烯苯交联氨基膦酸整合树脂对镁的特效选择性不够强，在吸附镁的时候，部分镍钴会一同吸附上去，影响树脂对镁的吸附效果。而实施例 1 先吸附镍钴，再吸附镁，聚苯乙烯分子骨架整合树脂对镍钴的特效选择性更强，镁只有少量夹带，不影响对镍钴的吸附容量。对比例 2 镍钴锂镁回收率与实施例 3 相差不大，这是由于实施例 3 加入的整合剂不影响镁的回收率，只对六方型氢氧化镁晶型有影响。采用特效选择性树脂分段吸附镍钴、镁组合工艺，可以增加镍钴锂镁回收率。

图 3 为使用不同加入量（1%、3%、5%）的己二胺四甲叉膦酸（HDTMPA）进行表面改性的六方型氢氧化镁 SEM 图；图 4 为对比例 2 未使用整合剂直接沉淀制备的氢氧化镁 SEM 图。由图中可见，在分别加入 1%、3%、5% HDTMPA 的条件下制备的六方型氢氧化镁与不加入整合剂有着明显的不同，未使用整合剂生成的晶体形貌不一，交错重叠，团聚严重，晶体有明显缺陷。随着 HDTMPA 加入，得到的晶型更加完整，排列更加整齐，团聚情况得到改善。加入较少量 HDTMPA（1%），晶型仍有不规则、团聚的片状，这是由于整合剂分子链不足。加入较多 HDTMPA（5%），过长的分子链可能导致六边形薄片生长过程相互缠绕。加入适量的 HDTMPA（3%）可得到更多改性成功的六

方型氢氧化镁。

图 5 为分别对应于实施例 3 和对比例 2 的改性前 (a)、后 (b) 的氢氧化镁的 DSC 曲线。六方型氢氧化镁固体表面经过 HDTMPA 改性后, 碳链增多, 热稳定性和阻燃性能得到改善, 改性后氢氧化镁的吸热量增加, 吸热焓增大, 由于螯合剂 HDTMPA 接枝后, 热解温度升高。

上面结合附图对本发明实施例作了详细说明, 但是本发明不限于上述实施例, 在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内, 还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外, 在不冲突的情况下, 本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

权 利 要 求 书

1. 一种高 COD 镍钴锂镁废水的资源化方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1：对高 COD 镍钴锂镁废水进行除油处理，得到除油后液；

S2：用氢离子型树脂对所述除油后液中的 Ni、Co 离子进行吸附，得到一次吸附后液；

S3：用钠离子型树脂对所述一次吸附后液中的 Mg 离子进行吸附，得到二次吸附后液，再用酸对吸附后的钠离子型树脂进行解吸处理，得到镁盐解吸液；

S4：在所述镁盐解吸液中加入有机磷类螯合剂、并通入氨气进行沉镁反应，陈化后固液分离，所得沉淀物用水和稀酸洗涤，得到六方型氢氧化镁固体。

2. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述高 COD 镍钴锂镁废水中 COD 含量为 1000-1500 mg/L，镍金属含量为 30-100 mg/L，钴金属含量为 20-100 mg/L，锂金属含量为 0.5-10g/L，镁金属含量为 50-150mg/L。

3. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述除油的过程为：先向所述高 COD 镍钴锂镁废水中通入高压 CO₂ 水溶液或高压 CO₂ 液体进行气浮除油，再将气浮除油后的废水经过填充柱进行吸附除油，得到所述除油后液。

4. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S2 中，所述氢离子型树脂为聚苯乙烯分子骨架螯合树脂。

5. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S3 中，所述钠离子型树脂为苯乙烯-二乙烯苯共聚磺酰基树脂、苯乙烯-二乙烯苯交联氨基磷酸螯合树脂或聚苯乙烯共聚 I 型季胺官能基树脂。

6. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S3 中，还包括：对所述二次吸附后液进行 MVR 浓缩得到元明粉和浓缩后液，所述浓缩后液用碳酸钠进行沉锂得到粗碳酸锂。

7. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S4 中，所述有机磷类螯合剂为己二胺四甲叉磷酸、乙二胺四亚甲基磷酸、羟基乙叉二磷酸、氨基三亚甲基磷酸、

己基膦酸或十二烷基膦酸中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S4 中，所述有机膦类螯合剂的添加量为氢氧化镁理论产量的 1wt%-5wt%。

9. 根据权利要求 1 所述的资源化方法，其特征在于，步骤 S4 中，还包括：将所述固液分离后的滤液进行蒸发浓缩，蒸出的氨气回用到沉镁操作中，蒸发浓缩后的溶液加入碱调节 pH 值进行沉淀，得到镍钴渣。

10. 如权利要求 1-9 任一项所述的资源化方法制得的所述六方型氢氧化镁固体在阻燃材料中的应用。

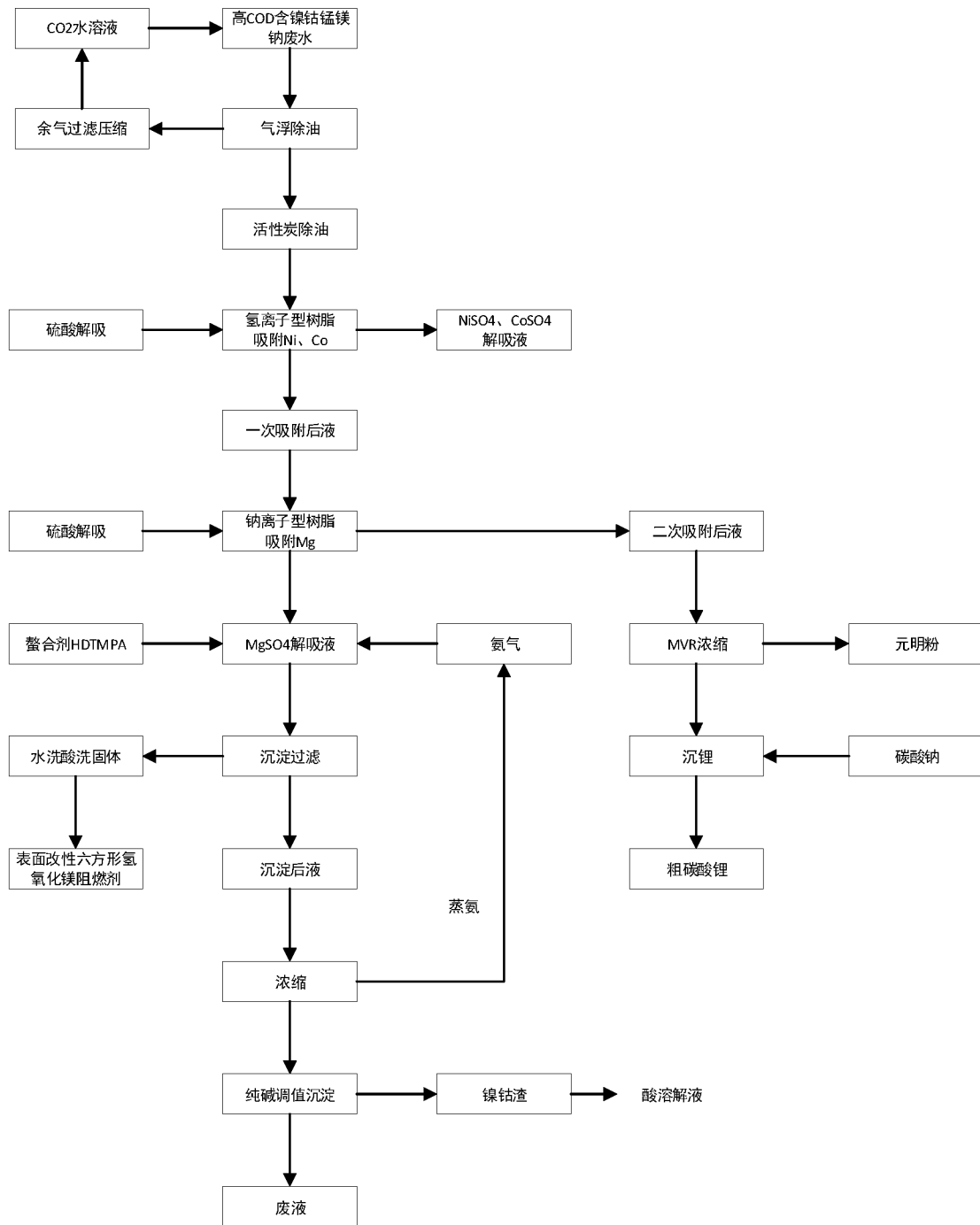


图 1

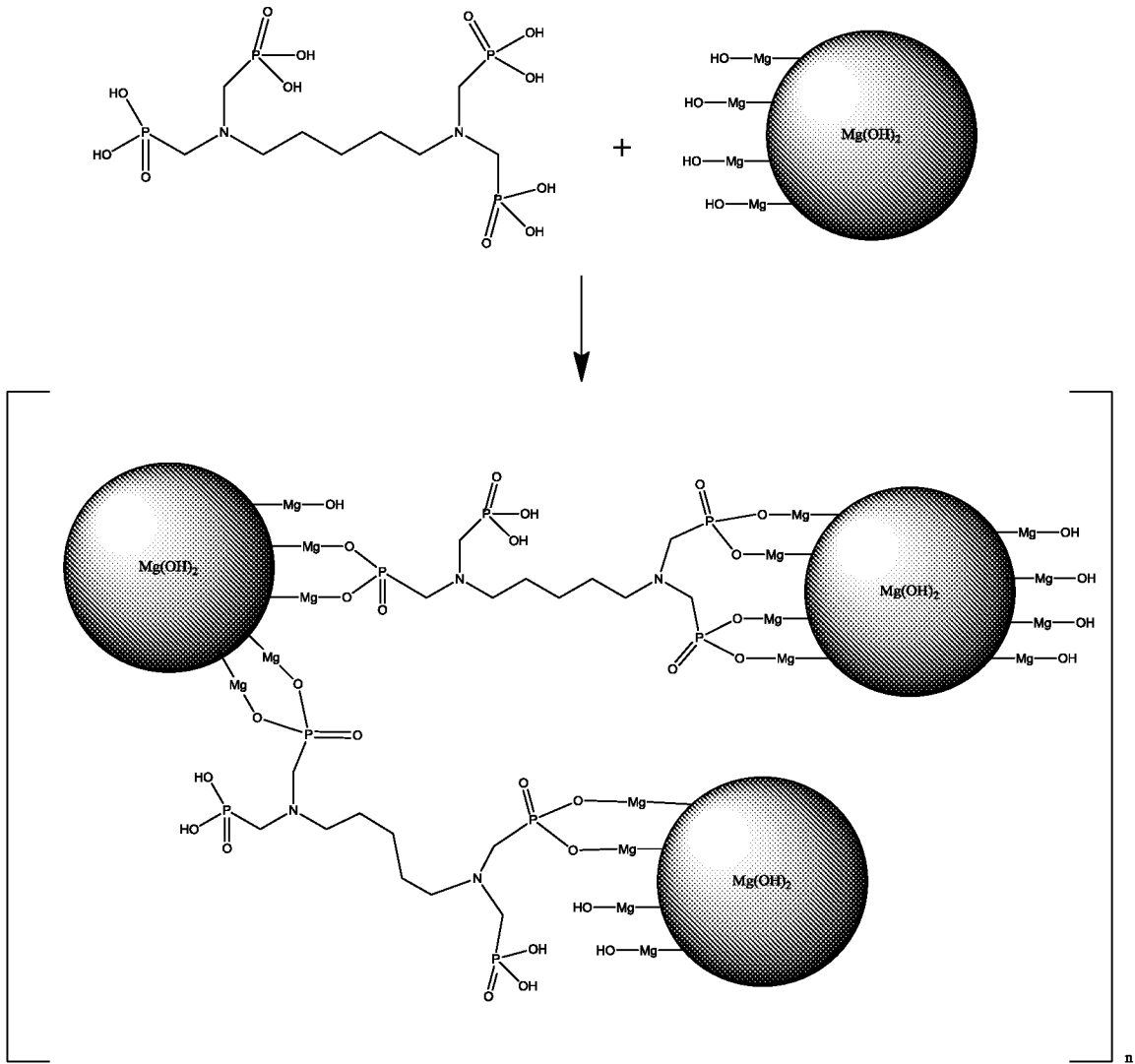


图 2

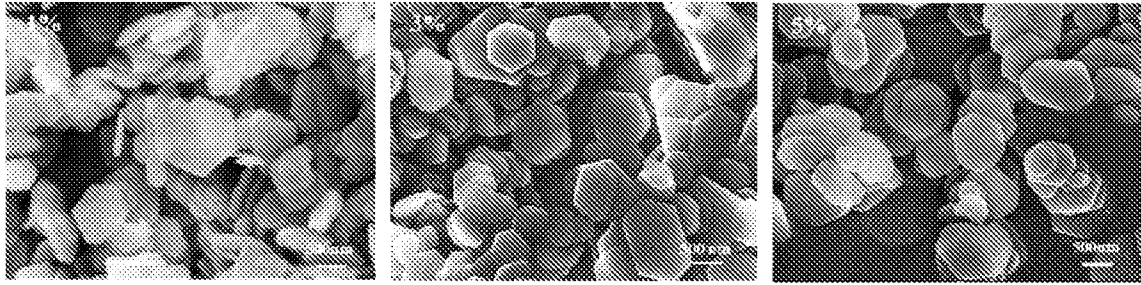


图 3

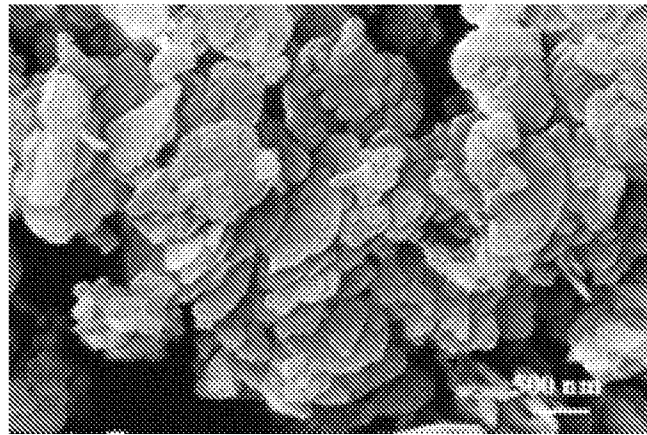


图 4

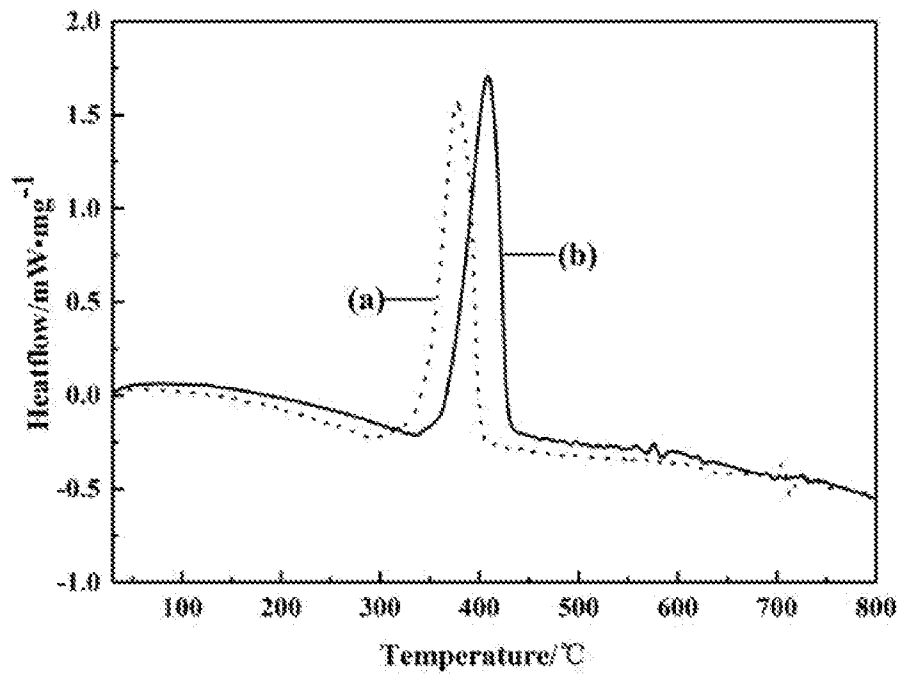


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/082233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C02F1/28(2023.01)i; C02F1/24(2023.01)i; C02F1/66(2023.01)i; C02F9/00(2023.01)i; C01F5/20(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C02F; C01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, ENTXTC, DWPI, WPABS, 中国期刊网全文数据库, CJFD, ISI Web of Science: 氨基三亚甲基膦酸, 氨水, 沉淀, 除油, 二氧化碳, 改性, 己二胺四甲叉磷酸, 己基磷酸, 六边, 六方, 六角, 镁, 气浮, 氢氧化镁, 十二烷基磷酸, 树脂, 吸附, 亚氨基二乙酸基树脂, 亚胺基二乙酸基树脂, 乙二胺四亚甲基磷酸, 阻燃, 膦, 螯合, 羟基乙叉二磷酸, ATMP, co2, cod, HDTMPA, HEDP, nh3, nh4oh, "Mg(OH)2", flame retardant, Chelat+, phosphine, magnesium hydroxide, resin, absorb+, Phosphine		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103101936 A (LIAONING TAXACEAE TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 15 May 2013 (2013-05-15) description, paragraph 5, embodiments 2-5	10
Y	李宏涛 (LI, Hongtao). "功能化氢氧化镁及本征阻燃聚酯的制备及性能 (Non-official translation: Preparation and Properties of Functionalized Magnesium Hydroxide and Intrinsic Flame Retardant Polyester)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (China Master's Theses Full-Text Database, Engineering Science & Technology I), 15 February 2023 (2023-02-15), B016-1555 ISSN: 1674-0246, page 22, last paragraph, and page 37, paragraph 3	10
Y	WO 2018040703 A1 (JINGMEN GEM CO., LTD.) 08 March 2018 (2018-03-08) description, page 3, paragraph 6	10
Y	CN 110194852 A (ATK FLAME RETARDANT MATERIALS COMPANY) 03 September 2019 (2019-09-03) claims 1-2	10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 November 2023		Date of mailing of the international search report 14 November 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/082233

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1401574 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 12 March 2003 (2003-03-12) embodiments 1-6	10
Y	CN 1740269 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 01 March 2006 (2006-03-01) claim 1	10
A	CN 113307438 A (SCIENCE ENVIRONMENTAL CO., LTD.) 27 August 2021 (2021-08-27) entire document	1-10
A	CN 108179272 A (MEISHAN SHUNYING POWER BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 19 June 2018 (2018-06-19) entire document	1-10
A	CN 113249571 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 13 August 2021 (2021-08-13) entire document	1-10
A	JP 2022030391 A (EGS K.K.) 18 February 2022 (2022-02-18) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/082233

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103101936	A	15 May 2013	CN	103101936	B	21 October 2015
WO	2018040703	A1	08 March 2018	CN	106315630	A	11 January 2017
				CN	106315630	B	25 August 2017
CN	110194852	A	03 September 2019	CN	110194852	B	03 May 2022
CN	1401574	A	12 March 2003	None			
CN	1740269	A	01 March 2006	CN	100375778	C	19 March 2008
CN	113307438	A	27 August 2021	None			
CN	108179272	A	19 June 2018	None			
CN	113249571	A	13 August 2021	CN	113249571	B	23 September 2022
JP	2022030391	A	18 February 2022	JP	7249317	B2	30 March 2023

<p>A. 主题的分类</p> <p>C02F1/28(2023.01)i; C02F1/24(2023.01)i; C02F1/66(2023.01)i; C02F9/00(2023.01)i; C01F5/20(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C02F; C01F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNTEXT,ENTXTC,DWPI,WPABS,中国期刊网全文数据库,ISI Web of Science:氨基三亚甲基磷酸,氨水,沉淀,除油,二氧化碳,改性,己二胺四甲叉磷酸,己基磷酸,六边,六方,六角,镁,气浮,氢氧化镁,十二烷基磷酸,树脂,吸附,亚氨基二乙酸基树脂,亚胺基二乙酸基树脂,乙二胺四亚甲基磷酸,阻燃,磷,螯合,羟基乙叉二磷酸,ATMP, co2, cod, HDTMPA, HEDP, nh3, nh4oh, "Mg(OH)2", flame retardant, Chelat+, phosphine, magnesium hydroxide, resin, absorb+, Phosphine</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103101936 A (辽宁红豆杉技术发展有限公司) 2013年5月15日 (2013 - 05 - 15) 说明书第5段, 实施例2-5</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>李宏涛. "功能化氢氧化镁及本征阻燃聚酯的制备及性能" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 2023年2月15日 (2023 - 02 - 15), B016-1555 ISSN: 1674-0246, 第22页最后1段, 第37页第3段</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018040703 A1 (JINGMEN GEM CO., LTD.) 2018年3月8日 (2018 - 03 - 08) 说明书第3页第6段</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110194852 A (江苏艾特克阻燃材料有限公司) 2019年9月3日 (2019 - 09 - 03) 权利要求1-2</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1401574 A (清华大学) 2003年3月12日 (2003 - 03 - 12) 实施例1-6</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 103101936 A (辽宁红豆杉技术发展有限公司) 2013年5月15日 (2013 - 05 - 15) 说明书第5段, 实施例2-5	10	Y	李宏涛. "功能化氢氧化镁及本征阻燃聚酯的制备及性能" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 2023年2月15日 (2023 - 02 - 15), B016-1555 ISSN: 1674-0246, 第22页最后1段, 第37页第3段	10	Y	WO 2018040703 A1 (JINGMEN GEM CO., LTD.) 2018年3月8日 (2018 - 03 - 08) 说明书第3页第6段	10	Y	CN 110194852 A (江苏艾特克阻燃材料有限公司) 2019年9月3日 (2019 - 09 - 03) 权利要求1-2	10	Y	CN 1401574 A (清华大学) 2003年3月12日 (2003 - 03 - 12) 实施例1-6	10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 103101936 A (辽宁红豆杉技术发展有限公司) 2013年5月15日 (2013 - 05 - 15) 说明书第5段, 实施例2-5	10																		
Y	李宏涛. "功能化氢氧化镁及本征阻燃聚酯的制备及性能" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 2023年2月15日 (2023 - 02 - 15), B016-1555 ISSN: 1674-0246, 第22页最后1段, 第37页第3段	10																		
Y	WO 2018040703 A1 (JINGMEN GEM CO., LTD.) 2018年3月8日 (2018 - 03 - 08) 说明书第3页第6段	10																		
Y	CN 110194852 A (江苏艾特克阻燃材料有限公司) 2019年9月3日 (2019 - 09 - 03) 权利要求1-2	10																		
Y	CN 1401574 A (清华大学) 2003年3月12日 (2003 - 03 - 12) 实施例1-6	10																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"D" 申请人在国际申请中引证的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年11月7日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年11月14日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p>		<p>授权官员</p> <p>杨敏</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962695</p>																		

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 1740269 A (清华大学) 2006年3月1日 (2006 - 03 - 01) 权利要求1	10
A	CN 113307438 A (赛恩斯环保股份有限公司) 2021年8月27日 (2021 - 08 - 27) 全文	1-10
A	CN 108179272 A (眉山顺应动力电池材料有限公司) 2018年6月19日 (2018 - 06 - 19) 全文	1-10
A	CN 113249571 A (中国恩菲工程技术有限公司) 2021年8月13日 (2021 - 08 - 13) 全文	1-10
A	JP 2022030391 A (EGS K.K.) 2022年2月18日 (2022 - 02 - 18) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/082233

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103101936	A	2013年5月15日	CN	103101936	B	2015年10月21日
WO	2018040703	A1	2018年3月8日	CN	106315630	A	2017年1月11日
				CN	106315630	B	2017年8月25日
CN	110194852	A	2019年9月3日	CN	110194852	B	2022年5月3日
CN	1401574	A	2003年3月12日	无			
CN	1740269	A	2006年3月1日	CN	100375778	C	2008年3月19日
CN	113307438	A	2021年8月27日	无			
CN	108179272	A	2018年6月19日	无			
CN	113249571	A	2021年8月13日	CN	113249571	B	2022年9月23日
JP	2022030391	A	2022年2月18日	JP	7249317	B2	2023年3月30日