



(43) Date de la publication internationale
24 septembre 2015 (24.09.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/140478 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C01D 15/00 (2006.01) C01D 15/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/050710
- (22) Date de dépôt international :
20 mars 2015 (20.03.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1452368 21 mars 2014 (21.03.2014) FR
- (71) Déposants : BRGM [FR/FR]; Tour Mirabeau, 39-43 Quai André Citroën, F-75015 Paris (FR). MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORPORATION [JP/JP]; 1-1, Marunouchi 1-chome, CHIYODA-KU, Tokyo, 100-8251 (JP).
- (72) Inventeurs : TASAKI, Ken; 410 Palos Verdes Boulevard, Redondo Beach, California 90277 (US). AZAROUAL, Mohamed; 9 rue Nicolas Poussin, F-45100 Orleans (FR). LASSIN, Arnault; 162 rue des Murlins, F-45000 Orleans (FR). ANDRE, Laurent; 321 allée des Griottes, F-45160 Saint Hilaire Saint Mesmin (FR). KERVEVAN, Christophe; 57 rue des Vignes, F-45370 Clery Saint Andre (FR).
- (74) Mandataire : ANDRIEUX, Benoît; LLR, 11 boulevard de Sébastopol, F-75001 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR EXTRACTING LITHIUM BY EVAPORATION

(54) Titre : PROCÉDÉ D'EXTRACTION DU LITHIUM PAR ÉVAPORATION

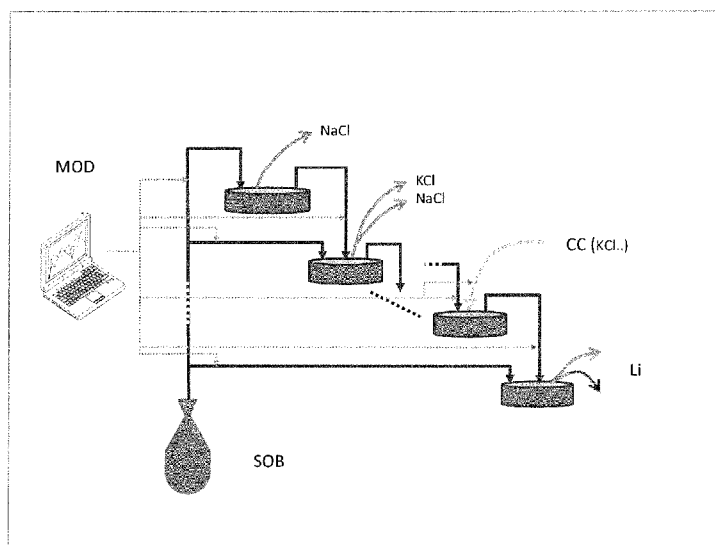


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a method for extracting lithium contained in a brine, in which: i. a first evaporation rate (T1) of the brine is defined, said rate being less than the evaporation rate enabling undesirable salts to be precipitated; ii. some of the initial brine is fed into an evaporation tank, and the concentration of the brine is controlled by stopping the evaporation when the evaporation rate of the brine reaches the first evaporation rate (T1); iii. a mixture is then formed by reinjecting the concentrated brine from the previous step into some of the initial brine; iv. steps i through iii are repeated, the initial brine portion being replaced with the mixture until a lithium-enriched brine having an evaporation rate equal to a predefined second evaporation rate (T2) is obtained; and v. precipitation of lithium contained in the lithium-enriched brine is brought about.

(57) Abrégé : Procédé d'extraction du lithium contenu dans une saumure, dans lequel : i. on définit un premier taux d'évaporation (T1) de la saumure, ce taux étant inférieur au taux d'évaporation

[Suite sur la page suivante]



TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

permettant une précipitation de sels indésirables; ii. on introduit une partie de la saumure initiale dans un bassin d'évaporation, et l'on contrôle la concentration de la saumure en stoppant l'évaporation lorsque le taux d'évaporation de la saumure atteint le premier taux d'évaporation (T1); puis iii. on forme un mélange en réinjectant la saumure concentrée à l'étape précédente dans une partie de la saumure initiale; iv. on reproduit les étapes i à iii, en remplaçant la partie de saumure initiale par le mélange, jusqu'à obtenir une saumure enrichie en lithium ayant un taux d'évaporation égale à un second taux d'évaporation (T2) prédéfini; et v. on provoque une précipitation de lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium.

Procédé d'extraction du Lithium par évaporation

La présente invention concerne le domaine de l'extraction de lithium contenu dans une saumure.

En particulier l'invention concerne un procédé pour synthétiser et extraire des sels de lithium solides (chlorures, carbonate, hydroxydes ou sulfates de lithium) à partir
5 d'une saumure naturelle ou industrielle, par une gestion de la précipitation des substances valorisables lorsque la saumure est soumise à évaporation.

Le lithium est un composé chimique très prisé actuellement par différentes industries. Il intervient par exemple dans la constitution de nombreuses batteries, ainsi que dans des produits pharmaceutiques.

10 Le lithium peut être extrait de minéraux, mais le plus souvent, il provient de saumures qui constituent la source la plus abondante et facile à exploiter afin de produire ce composé chimique à fort enjeu économique.

Pour extraire le lithium des saumures naturelles et industrielles, divers procédés existent. On connaît par exemple des méthodes de précipitation, de carbonisation, de
15 calcination, d'échange ionique et d'adsorption.

Cependant, ces procédés d'extraction présentent plusieurs difficultés liées notamment à la surconcentration progressive des différents sels indésirables, et liées à une mauvaise maîtrise de leur chronologie de précipitation avant de parvenir au produit solide ciblé et valorisable. Le produit solide valorisable est du carbonate de lithium
20 (Li_2CO_3) ou d'autres sels de Li dont les chlorures, les hydroxydes ou les sulfates.

Les méthodes d'évaporation des saumures sont parmi les plus utilisées compte tenu de leurs coûts relativement modérés et les contextes climatiques et géographiques de ces ressources (hautes altitudes comme en Amérique Latine et en Chine). Ces procédés sont basés sur l'évaporation continue des saumures dans des bassins de
25 grande étendue, pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois selon les conditions climatiques du site. Ces procédés comportent souvent des ajouts externes d'additifs chimiques, essentiellement des sels et des bases (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.), afin de faire évoluer la saumure vers des conditions alcalines permettant le dépôt de carbonate de lithium (Li_2CO_3) souvent associé à d'autres sels co-précipités.

30 Cependant, ces procédés restent très coûteux en produits chimiques rajoutés, en retraitement pour purifier les sels de lithium. De plus ces procédés ont un impact environnemental important.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients en fournissant un procédé amélioré d'extraction du lithium contenu dans une saumure, au moyen d'une gestion
35 maîtrisée de la précipitation des substances valorisables lors de l'évaporation de la saumure.

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé d'extraction du lithium contenu dans une saumure, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

- i. on définit un premier taux d'évaporation (T1) de la saumure, ce taux étant inférieur au taux d'évaporation permettant une précipitation de sels indésirables ;
- 5 ii. on introduit une partie de la saumure initiale dans un bassin d'évaporation, et l'on contrôle la concentration de la saumure en stoppant l'évaporation lorsque le taux d'évaporation de la saumure atteint le premier taux d'évaporation (T1) ; puis
- iii. on forme un mélange en réinjectant la saumure concentrée à l'étape précédente dans une partie de la saumure initiale ;
- 10 iv. on reproduit les étapes i à iii, en remplaçant la partie de saumure initiale par le mélange, jusqu'à obtenir une saumure enrichie en lithium ayant un taux d'évaporation égale à un second taux d'évaporation (T2) prédéfini ; et
- v. on provoque une précipitation de lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium.

- 15 Selon ce procédé, peu de substances chimiques autres que les sels de la saumure sont utilisées, diminuant ainsi les coûts de production et les impacts environnementaux.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet de réduire le coût du procédé mais également de réduire l'impact environnemental, par la réduction et la rationalisation de l'utilisation de composés chimiques agressifs tels que des bases ou des acides forts.

- 20 Selon l'invention, on peut définir le premier taux d'évaporation (T1) de la saumure en réalisant les étapes suivantes :

- on définit des indices de saturation en sels indésirables ;
- on définit pour chaque indice de saturation un seuil (généralement égal à zéro), au-delà duquel le sel indésirable auquel est associé ce seuil précipite ;
- 25 - on modélise l'évolution des indices de saturation, au cours de l'évaporation de la saumure, au moyen d'un outil de modélisation thermodynamique ;
- on compare la valeur des indices modélisés au seuil ;
- on détermine le taux d'évaporation de la saumure lorsqu'au moins le seuil est atteint par un indice, définissant le premier taux d'évaporation (T1) de la saumure.

- 30 On peut définir l'indice de saturation IS en sel indésirable par une fonction thermodynamique mesurant un écart par rapport à un équilibre thermodynamique de la saumure vis-à-vis du sel indésirable, tel que :

- a) si $IS > 0$, alors la saumure présente un excès de masse par rapport aux conditions thermodynamiques d'équilibre, et le sel indésirable précipite ;
- 35 b) si $IS = 0$, alors la saumure présente un état d'équilibre ;
- c) si $IS < 0$, alors la saumure est sous-saturée vis-à-vis de la quantité de masse nécessaire pour précipiter le sel indésirable.

Les sels indésirables sont par exemple la halite et/ou la carnalite.

Selon un mode de réalisation, on forme le mélange en mélangeant la saumure concentrée et une partie de la saumure initiale selon des proportions (P1) déterminées par simulations numériques, au moyen d'un outil de modélisation thermodynamique, en testant différents mélanges pour déterminer la proportion P1 qui maximise la concentration en lithium de la saumure.

Selon l'invention, on peut définir le second taux d'évaporation (T2) de la saumure par simulations numériques, au moyen d'un outil de modélisation thermodynamique, en testant différents taux d'évaporation pour déterminer le taux d'évaporation (T2) qui maximise la concentration en lithium de la saumure.

Selon un mode de réalisation, on provoque la précipitation de lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium, en ajoutant au moins un composé chimique.

Le composé chimique peut être choisi parmi le chlorure, une base ou un sulfate.

Le composé chimique peut être extrait au cours du procédé lors de l'étape ii.

On peut également provoquer la précipitation de lithium en ajoutant un additif chimique permettant de faire évoluer le mélange favorablement vers des conditions alcalines permettant un dépôt de carbonate de lithium (Li_2CO_3).

L'additif chimique peut être choisi parmi des sels, des acides ou des bases.

Enfin, selon un mode de réalisation, avant de réaliser le mélange, on retire de la saumure concentrée des premiers sels précipités.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des figures annexées, qui sont fournies à titre d'exemples et ne présentent aucun caractère limitatif, dans lesquelles :

- La figure 1 est un schéma de principe du procédé décrivant une série de bassins d'évaporation (BEV1 à BEV8), connectés avec la source de saumure initiale (SOB) afin de contrôler les séries évaporitiques dont le chemin réactionnel est orienté favorablement pour précipiter des sels de lithium de pureté industrielle (SLI).
- La figure 2 est un schéma de principe de développement des séries évaporitiques dont le chemin réactionnel est orienté favorablement pour précipiter des sels de lithium (i.e. Li_2CO_3) de pureté industrielle (SLI).
- La figure 3 illustre un exemple de simulations réalisées à partir de l'outil logiciel (MOD) de modélisation thermodynamique dédié aux systèmes aqueux fortement salés.

On se réfère maintenant à la figure 1 qui décrit schématiquement le procédé selon l'invention. Ce procédé est basé sur une réutilisation de la saumure initiale, à différentes étapes de son évaporation, en la réinjectant au cours du procédé

d'évaporation afin de concentrer les sels de lithium tout en contrôlant la séquence évaporitique (figure 2). La figure 2 est un schéma de principe de développement des séries évaporitiques dont le chemin réactionnel est orienté favorablement pour précipiter des sels de lithium (Li_2CO_3) de pureté industrielle. L'axe des abscisses représente l'avancement de l'évaporation (EVAP) et l'axe des ordonnées représente la qualité et la quantité des sels précipités (QUA). SAUInit représente la saumure initiale et SAUConc représente la saumure finale, concentrée en sel de lithium.

L'objectif est d'éviter la co-précipitation du lithium dans des doubles sels non-valorisables. La saumure résultante est ainsi continuellement enrichie en lithium afin qu'un ultime traitement chimique permette d'extraire un composé solide débarrassé de toute impureté.

Le procédé, selon l'invention, d'extraction de lithium contenu dans une saumure comporte les étapes suivantes :

- i. on définit un premier taux d'évaporation (T1) de la saumure, ce taux étant inférieur au taux d'évaporation permettant une précipitation de sels indésirables ;
- ii. on introduit une partie de la saumure initiale (SAUInit) dans un bassin d'évaporation (BEV1), et l'on contrôle la concentration de la saumure en stoppant l'évaporation lorsque le taux d'évaporation de la saumure atteint le premier taux d'évaporation (T1) ; puis
- iii. on forme un mélange en réinjectant la saumure concentrée à l'étape précédente dans une partie de la saumure initiale ;
- iv. on reproduit les étapes i à iii, en remplaçant la partie de saumure initiale par le mélange, jusqu'à obtenir une saumure enrichie (SAUConc) en lithium ayant un taux d'évaporation égale à un second taux d'évaporation (T2) prédéfini ; et
- v. on provoque une précipitation de lithium (SLI) contenu dans la saumure enrichie en lithium.

Ce procédé permet de maîtriser les différentes étapes de l'évaporation en réintégrant dans le processus global des saumures à des niveaux précis de l'état d'avancement de l'évaporation.

Pour définir ces états d'avancement de l'évaporation, on utilise un outil logiciel (MOD) de modélisation thermodynamique dédié aux systèmes aqueux fortement salés. Un tel logiciel permet d'étudier l'état d'avancement de l'évaporation de tout type de saumures naturelles ou industrielles.

De tels outils sont bien connus des spécialistes. On connaît par exemple l'outil décrit dans les documents suivants :

- Azaroual M., Kervévan Ch., Durance M.-V. Durst P. (2004) SCALE2000: reaction–

transport software dedicated to thermokinetic prediction and quantification of scales Applicability to desalination problems. Desalination. Vol. 156, 409-419.

- Azaroual M., Kervévan C., Durance M.V., Brochot S. (2002) User's Manual of SCALE2000 (V2.1) – Software for thermodynamic and kinetic calculations applicable to petroleum, hydrothermal, and industrial brines: Na-K-Ca-Mg-Ba-Sr-Fe-H-OH-SO₄-CO₃-HCO₃-Cl-Ac-HS-SiO₂-CO₂-AcH-H₂S-H₂O. (User's Manual). ISBN 2-7159-0919-5, 44 p.

Cet outil de modélisation thermodynamique permet d'optimiser les taux d'évaporation et de mélange des saumures de manière à concentrer la solution en lithium, tout en diminuant les concentrations en cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc.) et en certains anions (i.e., Cl⁻, SO₄⁼,...) indésirables.

Les étapes du procédé sont détaillées ci-après.

i. Définition d'un premier taux d'évaporation (T1) de la saumure

Au cours de cette étape, on définit un premier taux d'évaporation (T1) de la saumure, ce taux étant inférieur au taux d'évaporation permettant une précipitation de certains sels indésirables.

De façon générale, on appelle « sels indésirables » des sels dont la précipitation perturbe le chemin réactionnel favorisant la précipitation du lithium.

Ces sels correspondent a priori à tous les sels autres que les sels de Lithium : il s'agit de tous les sels « stériles » ne contenant pas le Lithium. Leur précipitation et l'ordre de leur apparition dépendent énormément de la spécificité de la saumure initiale (type d'éléments chimiques en forte concentration, rapport des concentrations, etc.).

Au cours du procédé, on maîtrise les conditions de précipitation des différents sels indésirables (stériles), l'ordre de leur apparition, et l'identification du chemin réactionnel le plus favorable (au sens de la précipitation des sels de lithium) permettant d'identifier l'étape critique de réalisation des boucles internes.

Ainsi, on ne souhaite pas forcément empêcher la précipitation de tous les sels indésirables, comme expliqué ultérieurement, mais à maîtriser leur apparition.

Par exemple, si la saumure est tellement complexe (fortement concentrée à tel point que l'on rentre vite, dès les premiers taux d'évaporation, dans le domaine de stabilité des sels stériles), on cherche plutôt à favoriser la précipitation de certains sels indésirables, et notamment les sels les plus faciles à gérer. On oriente ainsi les précipitations des différents sels, en modifiant le flux et la vitesse d'évaporation dans le bassin dédié.

Le taux d'évaporation T1 est ainsi le taux pour lequel au moins un indice de saturation annonce l'approche de la précipitation d'au moins un sel indésirable comme

la halite et la carnalite par exemple, dont on souhaite empêcher la précipitation. Un indice de saturation est une fonction thermodynamique (bien connue des spécialistes) mesurant l'écart d'une saumure par rapport à l'équilibre thermodynamique de celle-ci vis-à-vis d'un certain nombre de minéraux susceptibles de précipiter. En effet, lors de l'évaporation progressive de la saumure, la concentration en sels augmente de façon continue, faisant évoluer le système vers des conditions d'équilibres thermodynamique, avec plusieurs sels dans un ordre bien déterminé thermodynamiquement.

Le taux d'évaporation T1 est déterminé grâce à une analyse fine de l'évolution des indices de saturation des sels au moyen de l'outil de modélisation thermodynamique dédié aux systèmes aqueux fortement salés. Le principe pour déterminer ce taux est décrit ci-après :

En fonction de la composition de la saumure et notamment en sels indésirables, on définit des indices de saturation (IS) en sels indésirables. Puis on définit pour chaque indice de saturation un seuil au-delà duquel le sel indésirable auquel est associé ce seuil précipite. Puis, on modélise l'évolution des indices, au cours de l'évaporation de la saumure, au moyen de l'outil de modélisation thermodynamique, et l'on compare la valeur des indices modélisés au seuil. Enfin, lorsqu'au moins un seuil est atteint par un indice, on détermine le taux d'évaporation de la saumure. Ce taux est le taux T1 recherché.

De façon préférentielle, on définit le seuil à zéro de façon à obtenir les trois scénarios suivants :

- a) $IS > 0$: la saumure présente un excès de masse par rapport aux conditions thermodynamiques d'équilibre, et le sel indésirable précipite ;
- b) $IS = 0$: la saumure présente un état d'équilibre. Cet état peut correspondre à l'état obtenu après précipitation du sel concerné ;
- c) $IS < 0$: à l'inverse la saumure est sous-saturée vis-à-vis de la quantité de masse nécessaire pour précipiter un minéral (c'est-à-dire pour retrouver l'équilibre thermodynamique).

Ainsi, la concentration des éléments chimiques augmente avec l'évaporation et à chaque fois que l'on se rapproche du seuil ($IS = 0$) on décide si la précipitation de(s) sel(s) concerné(s) est à réaliser ou à éviter. Si l'on souhaite que la précipitation du sel concerné se produise, on continue l'évaporation. A l'inverse, et si on veut éviter la précipitation du sel concerné car elle nuit aux performances du procédé, alors on rajoute un sel (ou on fait une boucle avec un taux d'évaporation amont précis) afin de détourner la précipitation de ce sel par l'apport d'un ion commun pour précipiter un autre sel plus favorable pour cette étape.

ii. Concentration de la saumure initiale par évaporation solaire

On introduit la saumure (SAU_{init}) dans un premier bassin d'évaporation, dans lequel la saumure se concentre par évaporation solaire.

- 5 On contrôle la concentration de la saumure en stoppant l'évaporation lorsque le taux d'évaporation de la saumure atteint le premier taux d'évaporation (T1). Ainsi, au taux d'évaporation T1, l'évaporation est arrêtée pour éviter la précipitation du ou des sels indésirables (Mg et SO₄ par exemple). Cette étape contribue au contrôle du chemin réactionnel et à la réduction du poids des sels difficiles à gérer comme Mg et SO₄ par
- 10 exemple.

Selon un mode de réalisation préféré, on extrait les premiers sels précipités dans la saumure concentrée (saumure au taux d'évaporation T1), tels que NaCl. Il s'agit des sels indésirables pour lesquels le taux T1 n'a pas été défini afin d'éviter leur

15 précipitations.

Le retrait de ces sels, dans le premier bassin d'évaporation est réalisé en laissant les sels se déposer et en extrayant la saumure. Cette saumure, avec la meilleure stoechiométrie pour parvenir à précipiter dans une étape ultérieure le sel de lithium ciblé, est transférée vers un autre bassin (étape iv) afin de précipiter un autre sel tout

20 en garantissant l'augmentation continue de la concentration en lithium.

Mais si la quantité du sel déposée dans un bassin devient trop encombrante, on peut racler le bassin et créer des tas de sels stériles.

iii. Réinjection de la saumure résultante dans la saumure initiale

- 25 Au cours de cette étape, on forme un mélange en réinjectant la saumure concentrée à l'étape ii dans une partie de la saumure initiale.

La saumure concentrée, et éventuellement débarrassée de sels précipités (saumure obtenue à la fin de l'étape ii), est réinjectée dans la saumure initiale selon une proportion P1.

- 30 Cette proportion P1 est déterminée au moyen de l'outil de modélisation thermodynamique dédié aux systèmes aqueux fortement salés.

Pour ce faire, on réalise des simulations numériques, au moyen de l'outil de modélisation thermodynamique, en testant différents mélanges pour déterminer la proportion P1 qui maximise la concentration en lithium de la saumure. Ainsi, on teste

35 différents mélanges (principe de titration), c'est-à-dire différentes proportions de saumure initiale et de saumure concentrée, pour examiner les tendances à saturation de la saumure issue du mélange vis-à-vis des sels indésirables. En d'autres termes :

- on choisit une proportion P entre la saumure concentrée et la saumure initiale ; puis
- on simule l'évaporation de ce mélange en déterminant la précipitation des sels identifiés un après un dans l'ordre de leur apparition, tout en analysant l'impact de ces précipitations sur l'état de saturation d'autres sels ; puis
- on réalise une optimisation pour déterminer la proportion P qui maximise la concentration en lithium de la saumure. Ce taux de mélange le plus favorable pour précipiter les sels indésirables est noté P1.

10 Par un effet d'ions communs, ce mélange entraîne une surconcentration de certains sels non-valorisables qui précipitent et qui ainsi nettoient la saumure des substances indésirables.

iv. Concentration du mélange de saumures par évaporations/retraits successifs

15 Au cours de cette étape, on reproduit les étapes i à ii, en remplaçant la partie de saumure initiale par le mélange, autant de fois que nécessaire pour obtenir une saumure enrichie en lithium, c'est-à-dire jusqu'à obtenir une saumure enrichie en lithium ayant un taux d'évaporation égale à un second taux d'évaporation T2 prédéfini.

Ainsi, la nouvelle saumure ainsi formée par ce mélange est à son tour évaporée
20 dans un bassin d'évaporation, comme à l'étape ii.

Cette boucle de mélange est donc initiée au taux d'évaporation T1 afin de détourner le système, pour éviter la précipitation des sels indésirables, et/ou à l'inverse, pour amplifier cette précipitation afin de réduire la concentration des ions impliqués dans ces sels.

25 La saumure enrichie en lithium est définie par un taux d'évaporation T2.

Le taux d'évaporation T2 est déterminé au moyen de l'outil de modélisation thermodynamique dédié aux systèmes aqueux fortement salés. Pour ce faire, on réalise des simulations numériques en testant différents taux d'évaporation pour déterminer le taux d'évaporation T2 qui maximise la concentration en lithium de la saumure. On réalise ainsi les étapes suivantes :

- on choisit un taux d'évaporation T ; puis
- on simule la précipitation des sels indésirables dans ce système afin de tracer le chemin réactionnel emprunté par le système ; puis
- on identifie dans la séquence évaporitique le taux d'évaporation optimum (T2) permettant de précipiter à un stade précoce ces sels indésirables.

v. Précipitation de lithium sous la forme souhaitée

Au taux d'évaporation T2, on provoque la précipitation du lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium.

Pour ce faire, on peut ajouter un composé chimique (CC), tel qu'un chlorure, une base ou un sulfate, éventuellement récupéré au cours du procédé lors de l'étape ii, pour
5 provoquer la précipitation de lithium sous la forme souhaitée à partir de la saumure « mature ».

Selon le type de saumure évaporée, il est également possible de provoquer la précipitation du lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium, en ajoutant un additif chimique permettant de faire évoluer le mélange vers des conditions alcalines
10 permettant un dépôt de carbonate de lithium (Li_2CO_3).

On peut ainsi intégrer, dans le processus de concentration de la saumure, un sel (i.e., KCl, NaCl, etc.) ayant précipité à un stade précoce de l'évaporation et ainsi de renforcer l'ampleur des réactions favorables à la précipitation de certains sels indésirables tels que les doubles sels (figure 3). Le choix du sel à rajouter est fait grâce
15 au suivi de l'évolution des valeurs des indices de saturation des sels indésirables lors de l'évaporation.

Quand on se rapproche de la saturation vis-à-vis d'un sel (et donc de sa précipitation) on rajoute un autre sel contenant l'un des ions communs (Na^+ , SO_4^{2-} , K^+ , etc.) afin d'orienter la réaction, et précipiter le sel ciblé et qui permet par ailleurs de
20 réduire l'ion qui risque de concurrencer la précipitation du sel de Lithium désiré (toujours par l'effet de l'ion commun). La proportion du mélange ou la quantité de sel à rajouter est décidé par rapport à la quantité de sels que l'on cherche à précipiter.

Dans certains cas et pour des saumures aux propriétés physico-chimiques et thermodynamiques particulières, le rajout de composés chimiques spécifiques, tels que
25 des acides ou des bases (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.), peut être réalisé afin de faire évoluer la saumure vers des conditions alcalines permettant le dépôt de carbonate de lithium (Li_2CO_3).

Exemples de modélisations thermodynamiques

La figure 3 illustre un exemple de simulations réalisées à partir de l'outil logiciel (MOD) de modélisation thermodynamique dédié aux systèmes aqueux fortement salés : la simulation montre l'évolution des quantités calculées de sels produits (APM) après plusieurs cycles d'évaporation/mélange, de boucles courtes internes et ajout final de KCl (en partie récupéré au cours du procédé), en fonction de la perte totale en eau
35 (TWL). A gauche, le lithium est contenu dans un chlorure de lithium pur.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction du lithium contenu dans une saumure, caractérisé en ce que l'on réalise les étapes suivantes :
 - 5 i. on définit un premier taux d'évaporation (T1) de la saumure, ce taux étant inférieur au taux d'évaporation permettant une précipitation de sels indésirables ;
 - ii. on introduit une partie de la saumure initiale dans un bassin d'évaporation, et l'on contrôle la concentration de la saumure en stoppant l'évaporation lorsque
10 le taux d'évaporation de la saumure atteint le premier taux d'évaporation (T1) ; puis
 - iii. on forme un mélange en réinjectant la saumure concentrée à l'étape précédente dans une partie de la saumure initiale ;
 - iv. on reproduit les étapes i à iii, en remplaçant la partie de saumure initiale par
15 le mélange, jusqu'à obtenir une saumure enrichie en lithium ayant un taux d'évaporation égale à un second taux d'évaporation (T2) prédéfini ; et
 - v. on provoque une précipitation de lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on définit le premier taux
20 d'évaporation (T1) de la saumure en réalisant les étapes suivantes :
 - on définit des indices de saturation en sels indésirables ;
 - on définit pour chaque indice de saturation un seuil, au-delà duquel le sel indésirable auquel est associé ce seuil précipite ;
 - on modélise l'évolution des indices, au cours de l'évaporation de la
25 saumure, au moyen d'un outil de modélisation thermodynamique ;
 - on compare la valeur des indices modélisés au seuil ;
 - on détermine le taux d'évaporation de la saumure lorsqu'au moins un seuil est atteint par un indice, définissant le premier taux d'évaporation (T1) de la saumure.
- 30 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on définit un indice de saturation IS en sel indésirable par une fonction thermodynamique mesurant un écart par rapport à un équilibre thermodynamique de la saumure vis-à-vis du sel indésirable, tel que :
 - a) si $IS > 0$, alors la saumure présente un excès de masse par rapport aux
35 conditions thermodynamiques d'équilibre, et le sel indésirable précipite ;
 - b) si $IS = 0$, alors la saumure présente un état d'équilibre ;
 - c) si $IS < 0$, alors la saumure est sous-saturée vis-à-vis de la quantité de masse

nécessaire pour précipiter le sel indésirable.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les sels indésirables sont la halite et/ou la carnalite.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on forme un mélange en mélangeant la saumure concentrée et une partie de la saumure initiale selon des proportions (P1) déterminées par simulations numériques, au moyen d'un outil de modélisation thermodynamique, en testant différents mélanges pour déterminer la proportion P1 qui maximise la concentration en lithium de la saumure.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on définit le second taux d'évaporation (T2) de la saumure par simulations numériques, au moyen d'un outil de modélisation thermodynamique, en testant différents taux d'évaporation pour déterminer le taux d'évaporation (T2) qui maximise la concentration en lithium de la saumure.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on provoque la précipitation de lithium contenu dans la saumure enrichie en lithium, en ajoutant au moins un composé chimique.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le composé chimique est choisi parmi le chlorure, une base ou un sulfate.
- 20 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel on extrait le composé chimique au cours du procédé lors de l'étape ii.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on provoque la précipitation de lithium en ajoutant un additif chimique permettant de faire évoluer le mélange vers des conditions alcalines permettant un dépôt de carbonate de lithium (Li_2CO_3).
- 25 11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'additif chimique est choisi parmi des sels, des acides ou des bases.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, avant de réaliser le mélange, on retire de la saumure concentrée des premiers sels précipités.
- 30

1/3

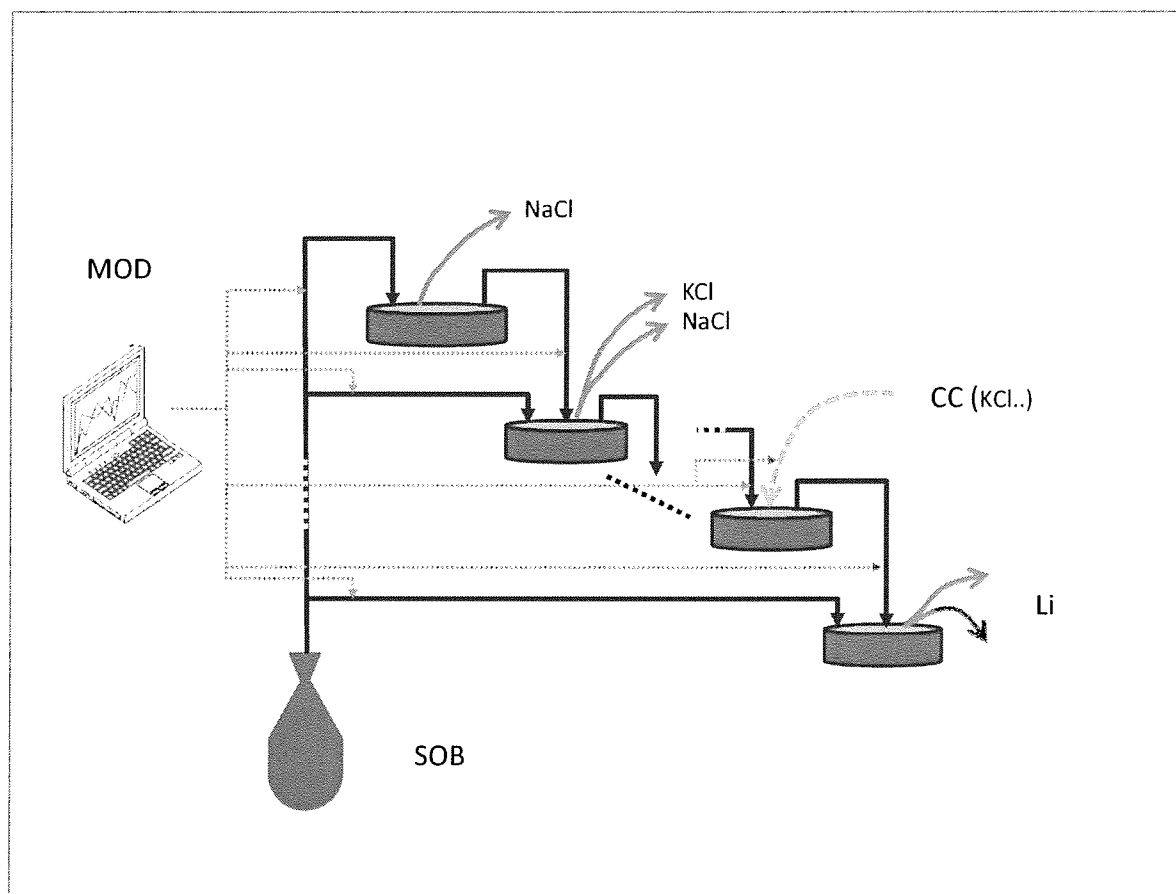


Fig. 1

2/3

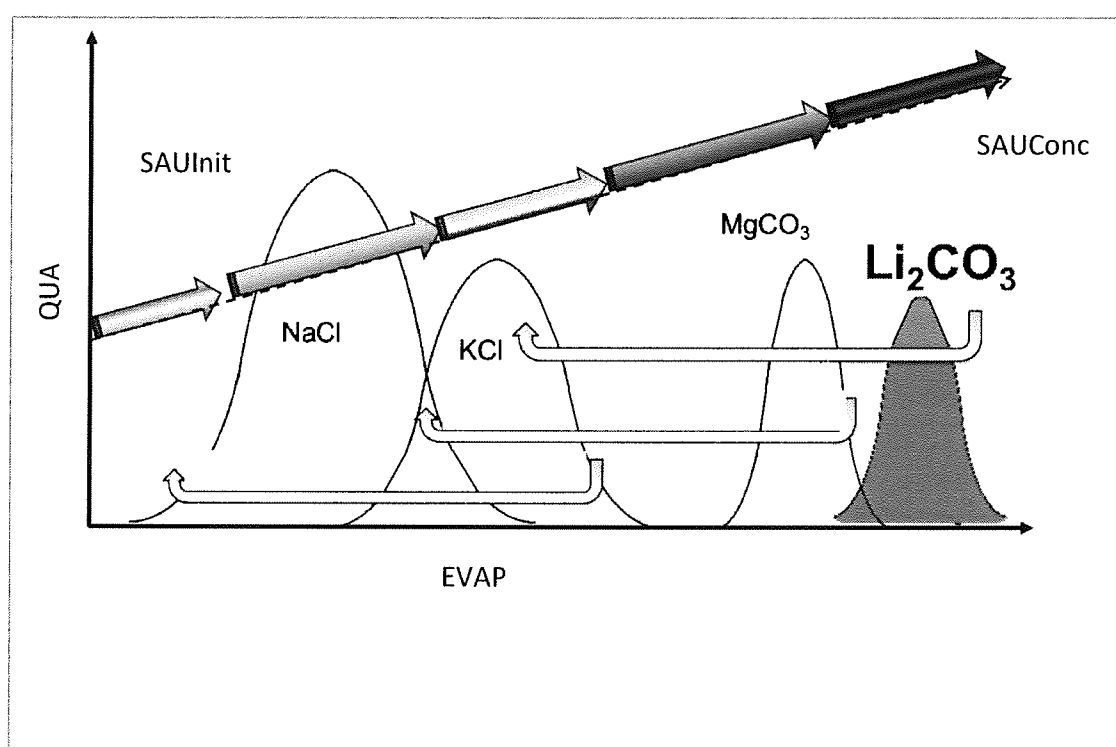


Fig. 2

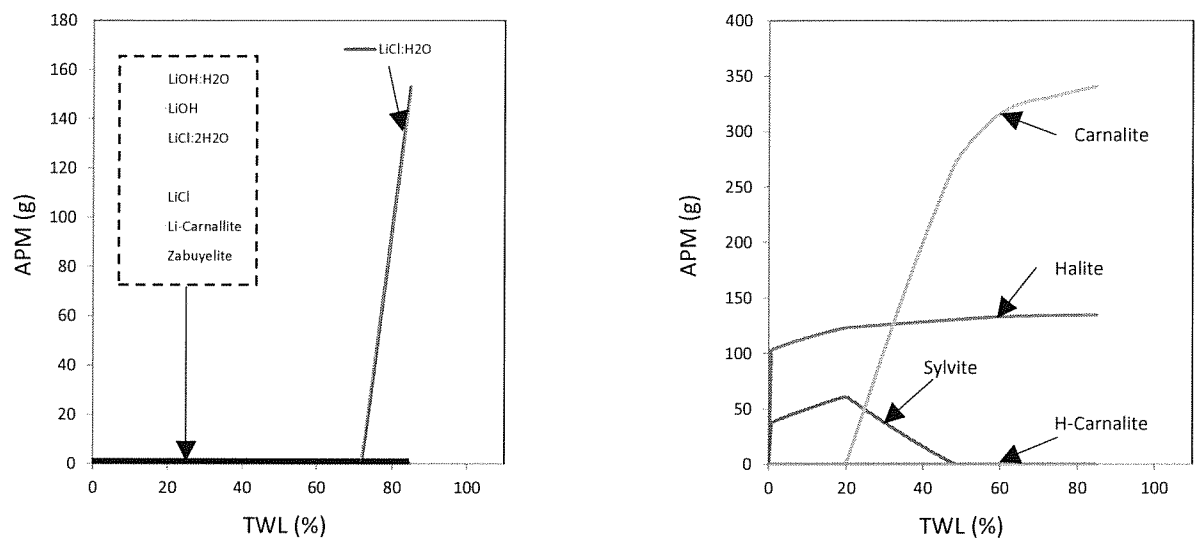


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01D15/00 C01D15/08
ADD.

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)
C01D

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 287 163 A (GARRETT DONALD E ET AL) 1 September 1981 (1981-09-01) figures; examples -----	1-12
A	US 4 271 131 A (BROWN PATRICK M ET AL) 2 June 1981 (1981-06-02) claims; figures -----	1-12
A	US 4 243 392 A (BROWN PATRICK M ET AL) 6 January 1981 (1981-01-06) the whole document ----- -/--	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

23 June 2015

Date of mailing of the international search report

01/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engelen, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/050710

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 199712 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-119369 XP002729969, & CN 1 141 263 A (TARIM ASSOCIATES FOR SCIENT MI [CH]) 29 January 1997 (1997-01-29) abstract -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050710

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4287163	A	01-09-1981	NONE	

US 4271131	A	02-06-1981	IL 59809 A	15-05-1983
			US 4271131 A	02-06-1981

US 4243392	A	06-01-1981	IL 59812 A	15-05-1983
			US 4243392 A	06-01-1981

CN 1141263	A	29-01-1997	AU 6055896 A	23-01-1997
			CN 1141263 A	29-01-1997
			JO 1940 B	15-12-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050710

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01D15/00 C01D15/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 287 163 A (GARRETT DONALD E ET AL) 1 septembre 1981 (1981-09-01) figures; exemples -----	1-12
A	US 4 271 131 A (BROWN PATRICK M ET AL) 2 juin 1981 (1981-06-02) revendications; figures -----	1-12
A	US 4 243 392 A (BROWN PATRICK M ET AL) 6 janvier 1981 (1981-01-06) le document en entier ----- -/-	1-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 juin 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 01/07/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Engelen, Karen

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 199712 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-119369 XP002729969, & CN 1 141 263 A (TARIM ASSOCIATES FOR SCIENT MI [CH]) 29 janvier 1997 (1997-01-29) abrégé -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050710

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4287163	A	01-09-1981	AUCUN	
US 4271131	A	02-06-1981	IL 59809 A	15-05-1983
			US 4271131 A	02-06-1981
US 4243392	A	06-01-1981	IL 59812 A	15-05-1983
			US 4243392 A	06-01-1981
CN 1141263	A	29-01-1997	AU 6055896 A	23-01-1997
			CN 1141263 A	29-01-1997
			JO 1940 B	15-12-1997