

(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



(10) 国际公布号
WO 2017/005113 A1

(43) 国际公布日
2017年1月12日 (12.01.2017)

WIPO | PCT

- (51) 国际专利分类号: *C01D 15/08* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/087443
- (22) 国际申请日: 2016年6月28日 (28.06.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权: 201510392024.0 2015年7月3日 (03.07.2015) CN
- (71) 申请人: 青海恒信融锂业科技有限公司 (QINGHAI HXR LITHIUM TECH, LTD.) [CN/CN]; 中国青海省格尔木市昆仑经济开发区商业街80#房, Qinghai 816000 (CN)。
- (72) 发明人: 杨发平 (YANG, Faping); 中国陕西省西安市凤城五路紫薇风尚12304号, Shaanxi 710018 (CN)。 刘炳生 (LIU, Bingsheng); 中国上海市普陀区同普路688弄21号202室, Shanghai 200062 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市海淀区彩和坊路10号1号楼10层, Beijing 100080 (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, 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) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING LITHIUM FROM SALT LAKE BRINE

(54) 发明名称: 从盐湖卤水中提取锂的方法

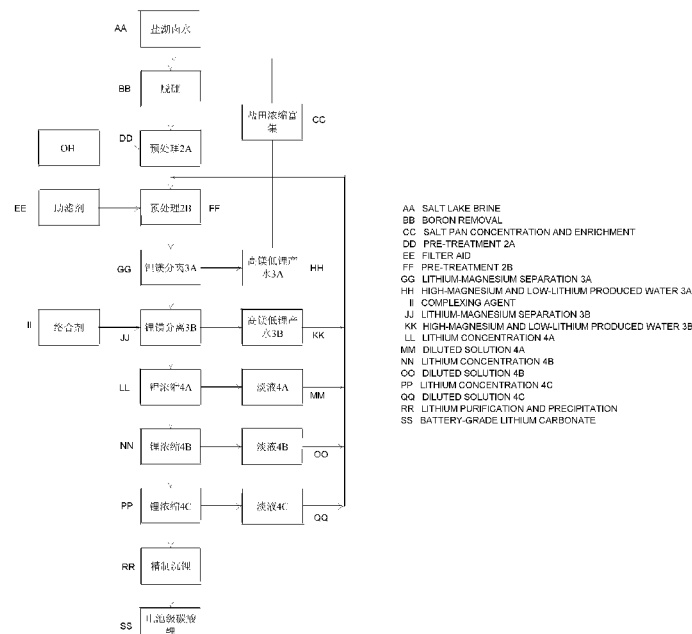


图 4

(57) Abstract: Provided is a method for separating and extracting lithium from brine, comprising: 1) acidification to remove boron: adding an acid to the brine to precipitate boric acid, and performing solid-liquid separation to obtain a first supernatant; 2) pre-treatment: removing a part of sulfate ions and magnesium ions from the first supernatant by precipitation, to obtain a second supernatant; 3) lithium-magnesium separation: separating lithium and magnesium in the second supernatant using a lithium-magnesium separation membrane, to obtain a high-magnesium and low-lithium produced water and a high-lithium and low-magnesium produced water; 4) lithium concentration: concentrating, using a lithium-concentration membrane, the high-lithium and low-magnesium produced water obtained in step 3), to obtain a concentrated solution and a diluted solution; and 5) lithium purification and precipitation: increasing a pH of the concentrated solution obtained in step 4), removing Mg²⁺ by precipitating Mg(OH)₂ to obtain a third supernatant, introducing CO₃²⁻ in the third supernatant to precipitate Li⁺ in the form of Li₂CO₃, and separating, rinsing and drying a precipitate to obtain a battery-grade lithium carbonate product.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2017/005113 A1



一种从卤水中分离提取锂的方法，包括：1)酸化除硼，往卤水中加酸沉淀出硼酸，固液分离，得到第一清液；2)预处理，以沉淀的方式除去第一清液中部分硫酸根和镁离子，得到第二清液；3)锂镁分离，采用锂镁分离膜分离第二清液中的锂和镁，得到高镁低锂产水和高锂低镁产水；4)锂浓缩，采用锂浓缩膜浓缩步骤3所得的高锂低镁产水，得浓缩液和淡液；5)精制沉锂，升高步骤4所得浓缩液的pH，将 Mg^{2+} 以 $Mg(OH)_2$ 沉淀的形式去除，得到第三清液，在第三清液中引入 CO_3^{2-} ， Li^+ 以 Li_2CO_3 的形式沉淀，分离出沉淀物并洗涤干燥后得到电池级碳酸锂产品。

从盐湖卤水中提取锂的方法

技术领域

5 本公开涉及膜分离技术领域，尤其涉及化学沉淀法和膜分离法结合从盐湖水中提取锂的方法。

背景技术

10 近几十年来人类一直在努力寻找可替代化石能源的新能源，而新能源最普遍的利用方式是将各种形式的能量转化为电能储存起来。锂离子电池由于具备比容量高、工作温度范围宽、自放电率低、循环寿命长、安全性能好等突出的优势，在移动通信设备和各种数码产品中得到了广泛应用，并被公认为是电动汽车的理想电源。由此，即使近年来全球经济增速放缓，锂行业表现却格外突出，锂产品是价格上涨的少数工业品之一，因而锂资源的获取也
15 成为了世界各国关注的热点。

发明内容

本发明的实施例提供一种从卤水中分离提取锂的方法，包括：

- 1) 酸化除硼，往卤水中加酸，沉淀出硼酸，固液分离，得到第一清液；
- 20 2) 预处理，以沉淀的方式除去所述第一清液中部分硫酸根和镁离子，得到第二清液；
- 3) 锂镁分离，采用锂镁分离膜分离所述第二清液中的锂和镁，得到高镁低锂产水和高锂低镁产水；
- 4) 锂浓缩，采用锂浓缩膜浓缩步骤 3 所得的所述高锂低镁产水，得浓缩
25 液和淡液；
- 5) 精制沉锂，升高步骤 4 所得浓缩液的 pH，将 Mg^{2+} 以 $Mg(OH)_2$ 沉淀的形式去除，得到第三清液，在所述第三清液中引入 CO_3^{2-} ， Li^+ 以 Li_2CO_3 的形式沉淀，分离出沉淀物并洗涤干燥后得到电池级碳酸锂产品。

在本发明的一种实施方式中，例如可以将上述步骤 3 的高镁低锂产水、
30 步骤 4 的淡液中的至少一种返回与步骤 2 的所述第二清液合并。

在本发明的一种实施方式中，例如，预处理的步骤 2 包括步骤 2A 和步骤 2B，步骤 2A 包括：调节步骤 1 的所述第一清液的 pH 至 7-9，卤水中的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，固液分离后得到清液 2A 进入步骤 2B 继续处理或者进入步骤 3 继续处理；步骤 2B 包括：与后续步骤的返回清液合并后，卤水中剩余的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分继续以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，固液分离后得到清液 2B 进入步骤 3 继续处理。

在本发明的一种实施方式中，例如，锂镁分离的步骤 3 包括步骤 3A 和步骤 3B，步骤 3A 包括：在步骤 2 所得清液中加入酸，调节 pH 至 7-8.5，利用锂镁分离膜分离清液得到高镁低锂产水 3A 和高锂低镁产水 3A，其中高镁低锂产水 3A 返回盐田浓缩富集后，再与原料卤水合并，高锂低镁产水 3A 则进入步骤 3B 继续处理或进入步骤 4 继续处理；步骤 3B 包括：在高锂低镁产水 3A 中加入络合剂，利用锂镁分离膜分离高锂低镁产水 3A 得到高镁低锂产水 3B 和高锂低镁产水 3B，其中高镁低锂产水 3B 返回与步骤 2A 的清液合并，高锂低镁产水 3B 则进入步骤 4 继续处理。

在本发明的一种实施方式中，例如，锂浓缩的步骤 4 包括步骤 4A、步骤 4B 和步骤 4C，步骤 4A 包括：采用锂浓缩膜对步骤 3 的高锂低镁产水进行浓缩，得到浓缩液 4A 和淡液 4A，其中淡液 4A 返回与步骤 2A 的清液合并，浓缩液 4A 则进入步骤 4B 继续处理或进入步骤 5 继续处理；步骤 4B 包括：采用锂浓缩膜对步骤 4A 的浓缩液 4A 进行浓缩，得到浓缩液 4B 和淡液 4B，其中淡液 4B 返回与步骤 2A 的清液合并，浓缩液 4B 则进入步骤 4C 继续处理或进入步骤 5 继续处理；步骤 4C 包括：采用锂浓缩膜对步骤 4B 的浓缩液 4B 进行浓缩，得到浓缩液 4C 和淡液 4C，其中淡液 4C 返回与步骤 2A 的清液合并，浓缩液 4C 则进入步骤 5 继续处理。

在本发明的一种实施方式中，例如，上述步骤 1 酸化除硼包括：加酸调节盐湖卤水 pH 为 2-4 至硼酸结晶析出，固液分离得到清液和粗硼酸。

在本发明的一种实施方式中，例如，上述步骤 2B 包括：在清液 2A 中加入助滤剂，与后续步骤的返回清液合并后，卤水中剩余的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分继续以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，采用聚四氟乙烯微滤膜将 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮状物分离后得到清液 2B 进入步骤 3 继续处理。

在本发明的一种实施方式中，例如，上述高镁低锂产水 3A 中锂离子浓

度小于 150ppm，高锂低镁产水 3A 中锂离子浓度大于 300ppm；高锂低镁产水 3B 中锂离子浓度大于 300ppm 且锂镁质量比大于 1。

在本发明的一种实施方式中，例如，上述浓缩液 4A 中锂离子浓度大于 1000ppm 且锂镁质量比大于 1；浓缩液 4B 中锂离子浓度大于 2000ppm 且锂
5 镁质量比大于 1；浓缩液 4C 中锂离子浓度大于 16000ppm 且锂镁质量比大于 1。

在本发明的一种实施方式中，例如，步骤 2A 中，所述调节步骤 1 的所述第一清液的 pH 的方式包括：加入 NaOH、NH₄OH、KOH 或 Ca(OH)₂。

在本发明的一种实施方式中，例如，所述助滤剂为珍珠岩、硅藻土或纤维
10 素，所述助滤剂的加入量为 30-50ppm。

在本发明的一种实施方式中，例如，在步骤 3A 中，在步骤 2 所得清液中加入的酸包括盐酸、硫酸、硝酸中的一种或其组合。

在本发明的一种实施方式中，例如，在步骤 3B 中，在高锂低镁产水 3A 中加入的络合剂为复配 EDTA 钠盐、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸盐、氨基
15 三亚甲基膦酸、二乙烯三氮五亚甲基膦酸、羟基亚乙基二膦酸或六偏磷酸钠，浓度为 3-6ppm。

在本发明的一种实施方式中，例如，其中步骤 5 中得到清液的方法为：
往步骤 4 的浓缩液中加入氢氧化钠，得到料浆，此料浆中部分 Mg²⁺以 Mg(OH)₂
20 的形式沉淀，将上述料浆固液分离得到氢氧化镁沉淀和一浸滤液，氢氧化镁沉淀再用水或滤液进行一次以上的浸取，固液分离得氢氧化镁沉淀和滤液，将此滤液用于配置氢氧化钠继续回用，一浸滤液过滤得到清液。

在本发明的一种实施方式中，例如，所述固液分离的方法包括：高速离心分离、板框固液分离、聚四氟乙烯微滤膜分离和/或过滤。

25 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例，而非对本发明的限制。

图 1 为本发明一实施例提供的一种从卤水中分离提取锂的方法流程图；

30 图 2 为本发明又一实施例提供的一种从卤水中分离提取锂的方法流程

图；

图 3 为本发明第三实施例提供的一种从卤水中分离提取锂的方法流程图；

图 4 为本发明第四实施例提供的一种从卤水中分离提取锂的方法流程图。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例的附图，对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，
10 所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

除非另作定义，此处使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本发明专利申请说明书以及权
15 利要求书中使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性，而只是用来区分不同的组成部分。同样，“一个”或者“一”等类似词语也不表示数量限制，而是表示存在至少一个。

除非另作定义，本文中 ppm 均为质量比例，中文与化学式表述含义相同，
例如镁离子与 Mg^{2+} 、硫酸根离子与 SiO_4^{2-} 等。

20 在已探明的世界锂资源中，卤水锂资源占 61%、矿石锂资源占 34%、油田和地热水锂资源占 5%。就目前的经济、技术现状而言，从盐湖卤水中提取锂无论在成本和规模上均优于矿石提锂，全球有 70% 的锂产品来自盐湖卤水。我国盐湖卤水锂储量占到总储量的 80% 以上，然而从盐湖卤水中提取的锂却只占到总提取量的 8%，原因是多方面的。其中最主要的原因在于，
25 中国盐湖卤水大多是高镁锂比的卤水，由于 Mg^{2+} 与 Li^+ 在物理化学性质上非常相似，导致镁锂分离困难，无法用简单的化学方法（如沉淀法）直接提取锂，目前已有的从高镁锂比卤水中提取锂的方法包括有机溶剂萃取法、离子交换法、电渗析法、纳滤膜法等。有机溶剂萃取法生产成本低、对设备腐蚀严重，目前还在试验阶段；离子交换法采用的吸附剂价格很高，生产率低，且极易
30 被污染，无法大规模生产；电渗析法则需要消耗大量电能，且生产过程中产

生大量有毒的氯气；纳滤膜法相对上述方法有很大的优势。从原理上来说，纳滤膜是一种压力驱动膜，在膜上带有荷电基团，通过静电相互作用，产生Donnan效应，对不同价态的离子具有不同的选择透过性，从而实现不同价态离子的分离。一般来说，纳滤膜对单价离子的截留率为10%~80%，具有相当大的渗透性，而二价及多价盐的截留率均在90%以上，从而实现一价锂离子与二价镁离子的分离。国内已有企业利用该技术从盐湖卤水中提取锂，但依然存在若干问题导致生产效率低下、成本却居高不下。

本领域已存在若干纳滤膜从卤水中分离提取锂的技术，中国科学院青海湖研究所的中国专利申请号0310808088.X通过商品化的多级纳滤膜从盐湖卤水中分离镁和富集锂，但卤水在进入纳滤膜分离之前未除去硫酸根、硼酸根等杂质离子，导致膜分离效率低，并且使用过程中纳滤膜的孔道经常被絮状沉淀物堵塞，影响生产并且成本升高，使用该技术提纯得到的富锂卤水也达不到实际工业应用的浓度和纯度；王辉的中国专利申请号201010295933.X先用水稀释高含盐的原料卤水，然后通过一级或多级纳滤膜分离镁和锂，最后通过反渗透膜或膜蒸馏系统进行浓缩，该技术同样没有考虑到除镁以外的其他离子对分离过程的影响，膜分离效率不高，此外此方法将纳滤膜多级串联，下一级浓水返回上一级进料，如此会导致镁锂比升高，降低膜分离效率。

对于现有技术中存在的上述问题，本发明的实施例提供一种结合了化学药剂法、物理除杂法、纳滤膜分离法、浓缩膜法等方法的综合性锂离子(Li^+)提取方法，通过化学药剂法、物理除杂法等膜分离法以外的其他方法，在膜分离前预先除去盐湖卤水中存在的大部分杂质离子，如 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 B^{2+} 等，为膜分离创造良好的条件，大大提高了膜分离效率、优化了分离效果；在膜分离过程中以及膜分离之后，同样结合上述方法，进一步提高了提取锂的效率和纯度。在本发明出现以前，采用膜分离法从盐湖提取锂一般仅能达到工业级，并且由于大量杂质离子的存在，膜分离过程中经常产生大量沉淀而造成膜的污堵，一方面影响生产进度，另一方面也增加了生产成本。而采用本发明的方法从盐湖卤水中提取锂则可达到电池级的纯度，同时大量杂质离子在膜分离以前即被去除，膜分离过程中的污堵问题也得到了解决，大大延长了生产周期，降低了生产成本。

需要说明的是，在本文中，锂镁分离步骤中的“高镁低锂产水”不意味

着其中镁的浓度比锂高、“高锂低镁产水”也不意味着其中锂的浓度比镁高，而是说在同一步骤（如步骤 3A）中，“高镁低锂产水”中的锂镁比（质量比）要低于“高锂低镁产水”中的锂镁比（质量比）。

5 实施例 1

如图 1 所示，原料为来自盐湖的含锂卤水或其他来源的含锂卤水。本发明实施例中采用的盐湖卤水都是高镁锂比的盐湖卤水，镁锂比（ $Mg^{2+}:Li^+$ 质量比）一般在 20 以上。

往原料卤水中加酸，调节卤水 pH 为 2-4 至硼酸结晶析出，固液分离得
10 到清液和粗硼酸。粗硼酸可以进一步处理出售，清液则进入步骤 2 进行预处理。

在预处理步骤中，以沉淀的方式除去卤水中部分硫酸根和镁离子（硫酸根去除率 90%左右，镁离子去除率 10-15%左右），固液分离，清液进入下一步骤继续处理。沉淀的方式包括常规的化学或物理沉淀方法，如加入碱液
15 使镁离子以氢氧化镁的形式沉淀，加入钡离子使硫酸根离子沉淀，或改变溶液温度使得硫酸钙溶解度改变从而沉淀等。

采用锂镁分离膜对预处理步骤的清液进行锂镁分离，得到高镁低锂产水和高锂低镁产水，其中高锂低镁产水进入下一步骤继续处理。所述高锂低镁产水中的锂离子含量大于 300PPM，锂镁质量比大于 1: 1。所述锂镁分离膜
20 可以采用可以分离一价离子和二价离子的纳滤膜。纳滤膜是一种压力驱动膜，由于在膜上或膜中常带有荷电基团，通过静电相互作用，产生 Donnan 效应，对不同价态的离子，具有不同的选择性，从而实现不同价态离子的分离。本领域已存在商品化的锂镁分离膜，如 Membrane Products、Nitto、Osmonics 等公司都有相关的产品系列。当然，本发明实施例提供的上述工艺也可以利
25 用自行制备的锂镁分离膜。

对上一步骤所得的高锂低镁产水进行浓缩，得浓缩液和淡液，其中浓缩液进入下一步骤继续处理。浓缩的方法可以采用锂浓缩膜处理高锂低镁产水。所述锂浓缩膜一般为反渗透膜，可以采用商品化的产品，如陶氏（DOW）、科氏（KOCH）、海德能（HYDRANAUTICS）、GE、东丽（TORAY）等
30 的系列产品。本发明实施例提供的上述工艺也可以利用自行制备的锂浓缩膜。

浓缩所得到的浓缩液中锂含量大于 16000PPM，锂镁质量比大于 1:1。

精制沉锂，升高上一步骤的浓缩液的 pH，将 Mg^{2+} 以 $Mg(OH)_2$ 沉淀的形式去除，得到清液，在清液中引入 CO_3^{2-} ， Li^+ 以 Li_2CO_3 的形式沉淀，分离出沉淀物并洗涤干燥得到电池级碳酸锂产品，纯度 >99.5%。

5

实施例 2

如图 2 所示，本发明的又一实施例提供一种从卤水中分离提取锂的方法，与实施例 1 提供的方法相比，本实施例提供的方法具有更多细分的步骤，包括：

10 1) 酸化除硼，清液进入下一步骤继续处理；

2) 预处理，以沉淀的方式除去卤水中部分硫酸根和镁离子；预处理步骤 2 包括步骤 2A 和步骤 2B，步骤 2A 包括：升高步骤 1 的清液的 pH，调节 pH 至 7-9，卤水中的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，固液分离后得到清液 2A 进入步骤 2B 继续处理；步骤 2B 包括：在清液 2A 中
15 加入助滤剂（如均粒珍珠岩，加入量为 30-50ppm），卤水中剩余的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分继续以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，固液分离后得到清液 2B 进入步骤 3 继续处理。

3) 锂镁分离，采用锂镁分离膜分离锂和镁，得到高镁低锂产水和高锂低镁产水；步骤 3 包括步骤 3A 和步骤 3B，步骤 3A 包括：在步骤 2B 所得清液中加入酸，调节 pH 至 7-8.5，利用锂镁分离膜分离清液得到高镁低锂产水
20 3A 和高锂低镁产水 3A，高锂低镁产水 3A 进入步骤 3B 继续处理；步骤 3B 包括：在高锂低镁产水 3A 中加入络合剂（所述络合剂可以采用水处理领域常用的阻垢剂，例如可以为复配 EDTA 钠盐、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸盐、氨基三亚甲基膦酸、二乙烯三氨五亚甲基膦酸、羟基亚乙基二膦酸或六
25 偏磷酸钠，浓度为 3-6ppm），利用锂镁分离膜分离高锂低镁产水 3A 得到高镁低锂产水 3B 和高锂低镁产水 3B，高锂低镁产水 3B 进入步骤 4 继续处理。

4) 锂浓缩，采用锂浓缩膜浓缩步骤 3 所得的高锂低镁产水，得浓缩液和淡液，其中浓缩液进入下一步骤继续处理；锂浓缩的步骤 4 包括步骤 4A、步骤 4B 和步骤 4C，步骤 4A 包括：采用锂浓缩膜对步骤 3 的高锂低镁产水进
30 行浓缩，得到浓缩液 4A 和淡液 4A，浓缩液 4A 进入步骤 4B 继续处理；步

骤 4B 包括: 采用锂浓缩膜对步骤 4A 的浓缩液 4A 进行浓缩, 得到浓缩液 4B 和淡液 4B, 浓缩液 4B 进入步骤 4C 继续处理; 步骤 4C 包括: 采用锂浓缩膜对步骤 4B 的浓缩液 4B 进行浓缩, 得到浓缩液 4C 和淡液 4C, 浓缩液 4C 进入步骤 5 继续处理。

- 5 5) 精制沉锂, 升高步骤 4 的浓缩液的 pH, 将 Mg^{2+} 以 $Mg(OH)_2$ 沉淀的形式去除, 得到清液, 在清液中引入 CO_3^{2-} , Li^+ 以 Li_2CO_3 的形式沉淀, 分离出沉淀物并干燥得到电池级碳酸锂产品, 纯度 >99.7%。上述得到清液的方法为: 往步骤 4 的浓缩液中加入氢氧化钠, 得到料浆, 此料浆中部分 Mg^{2+} 以 $Mg(OH)_2$ 的形式沉淀, 将上述料浆固液分离得到氢氧化镁沉淀和一浸滤液, 10 氢氧化镁沉淀再用水或滤液进行一次以上的浸取, 固液分离得氢氧化镁沉淀和滤液, 将此滤液回用于配置氢氧化钠溶液, 一浸滤液过滤得到清液。

实施例 2 提供的上述方法具有更多的细分步骤, 一方面可以使得锂镁分离效果更佳, 获得最终产品碳酸锂的纯度也更高; 另一方面将卤水中沉淀物去除更加彻底, 减少了膜分离过程中的污堵情况, 使得该方法连续运行的时间大大延长, 提高了整个工艺的自动化程度。以预处理步骤 2 为例, 采用 2A 和 2B 两个预处理步骤, 能够将卤水中的硫酸根离子和镁离子降低得更多, 减少了进入下一步骤的沉淀物, 从而减小了膜分离过程中污堵概率, 有利于后续 15 的锂镁分离。需要说明的是, 步骤 2、3、4 并不需要同时进行细分, 可以根据实际需要 20 对某一些步骤进行细分, 而其他步骤则一步完成。本实施例最终获得的碳酸锂纯度 >99.6%。

实施例 3

如图 3 所示, 本发明的又一实施例提供一种从卤水中分离提取锂的方法, 与实施例 2 提供的方法相比, 本实施例提供的方法回收各个步骤产生的 Li^+ 25 含量较低的溶液, 以提高整体的锂离子提取率。本实施例中与实施例 2 相同的内容将从略, 重点描述不相同的部分。如图 3 所示, 步骤 3A 得到的高镁低锂产水 3A 返回盐田浓缩富集后, 再与原料卤水合并, 步骤 3B 得到的高镁低锂产水 3B 返回与步骤 2A 的清液合并, 步骤 4A 得到的淡液 4A 返回与步骤 2A 的清液合并, 步骤 4B 得到的淡液 4B 返回与步骤 2A 的清液合并, 步 30 骤 4C 得到的淡液 4C 返回与步骤 2A 的清液合并。由于各步骤产生的 Li^+ 含

量较低的溶液得到了回收利用，卤水中 Li^+ 总体的提取率得到了提高，可由 40% 提高到 80% 以上。需要说明的是，上述 Li^+ 含量较低的溶液并不需要同时回收，实际生产中可根据情况合理选择其中一部分回收利用，以兼顾成本与锂离子提取率。本实施例最终获得的碳酸锂纯度 $>99.7\%$ ，卤水中锂回收率在 5 80% 以上。

实施例 4

如图 4 所示，本发明的又一实施例提供一种从卤水中分离提取锂的方法，与实施例 3 提供的方法相比，本实施例提供的方法增加了助剂，以进一步优
10 化各步骤的处理效果。本实施例中与前述实施例相同的内容将从略，重点描述不相同的部分。如图 4 所示，步骤 2A 包括：升高步骤 1 的清液的 pH 至 7-9，卤水中的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀。升高 pH 的方式包括但不限于，往溶液中加入 NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或氨水，形成沉淀后通过高速离心或板框固液分离，固形物可以作为镁产品的原料进一
15 步处理。pH 的升高可以促进镁的去处，此过程可以脱除 20~30% 的镁。

如图 4 所示，在预处理 2B 中引入助滤剂。在清液 2A 中加入助滤剂，如均粒珍珠岩，加入量为 30-50ppm，卤水中剩余的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分继续以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，采用聚四氟乙烯微滤膜将 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮状物分离后得到清液 2B 进入步骤 3 继续处理。助滤剂是能提高滤液过滤
20 效率的物质。一般而言，为防止滤渣堆积过于密实，使过滤顺利进行，助滤剂可采用细碎程度不同的不溶性惰性材料。本发明中上述助滤剂的例子包括但不限于珍珠岩、硅藻土、纤维素等。

如图 4 所示，可在步骤 3B 中引入络合剂。在高锂低镁产水 3A 中加入络合剂，如复配 EDTA 钠盐，3-6ppm，利用锂镁分离膜分离高锂低镁产水 3A
25 得到高镁低锂产水 3B 和高锂低镁产水 3B，其中高镁低锂产水 3B 返回与步骤 2A 的清液合并，高锂低镁产水 3B 则进入步骤 4 继续处理。上述络合剂的作用是与钙、钡、锶等络合，防止硫酸钙、碳酸钙、硫酸锶、硫酸钡等在膜表面结垢，对膜造成破坏。本发明中上述络合剂的例子包括但不限于复配 EDTA 钠盐、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸盐、氨基三亚甲基磷酸、二乙烯
30 三氨五亚甲基磷酸、羟基亚乙基二磷酸或六偏磷酸钠等。

以上所述仅是本发明的示范性实施方式，而非用于限制本发明的保护范围，本发明的保护范围由所附的权利要求确定。

本申请要求于 2015 年 7 月 3 日递交的中国专利申请第 201510392024.0 号的优先权，在此全文引用上述中国专利申请公开的内容以作为本申请的一

5 部分。

权利要求书

1、一种从卤水中分离提取锂的方法，包括：

5 1) 酸化除硼，往卤水中加酸，沉淀出硼酸，然后进行固液分离，得到第一清液；

2) 预处理，以沉淀的方式除去所述第一清液中部分硫酸根和镁离子，得到第二清液；

3) 锂镁分离，采用锂镁分离膜分离所述第二清液中的锂和镁，得到高镁低锂产水和高锂低镁产水；

10 4) 锂浓缩，采用锂浓缩膜浓缩步骤3所得的所述高锂低镁产水，得浓缩液和淡液；

5) 精制沉锂，升高步骤4所得浓缩液的pH值，将 Mg^{2+} 以 $Mg(OH)_2$ 沉淀的形式去除，得到第三清液，在所述第三清液中引入 CO_3^{2-} ， Li^+ 以 Li_2CO_3 的形式沉淀，分离出沉淀物并洗涤干燥后得到电池级碳酸锂产品。

15 2、根据权利要求1所述的方法，其中，将步骤3的高镁低锂产水、步骤4的淡液中的至少一种返回与步骤2的所述第二清液合并。

3、根据权利要求1或2所述的方法，其中，步骤2包括步骤2A和步骤2B，

20 步骤2A包括：调节步骤1的所述第一清液的pH值至7-9，使得所述卤水中的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，进行固液分离后得到清液2A，将所述清液2A进入步骤2B继续处理或者进入步骤3继续处理；

25 步骤2B包括：卤水中剩余的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分继续以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀，固液分离后得到清液2B，将所述清液2B进入步骤3继续处理。

4、根据权利要求3所述的方法，其中，步骤3包括步骤3A和步骤3B，

30 步骤3A包括：在步骤2所得清液中加入酸，调节pH值至7-8.5，利用所述锂镁分离膜分离清液得到高镁低锂产水3A和高锂低镁产水3A，其中高镁低锂产水3A返回盐田浓缩富集后，再与原料卤水合并，所述高锂低镁产水3A则进入步骤3B继续处理或进入步骤4继续处理；

步骤 3B 包括: 在所述高锂低镁产水 3A 中加入络合剂, 利用步骤 3A 中所述锂镁分离膜或者新的锂镁分离膜分离所述高锂低镁产水 3A, 得到高镁低锂产水 3B 和高锂低镁产水 3B, 其中所述高镁低锂产水 3B 返回与步骤 2A 的清液合并, 所述高锂低镁产水 3B 则进入步骤 4 继续处理。

5 5、根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 步骤 4 包括步骤 4A、步骤 4B 和步骤 4C,

步骤 4A 包括: 采用所述锂浓缩膜对步骤 3 的高锂低镁产水进行浓缩, 得到浓缩液 4A 和淡液 4A, 其中所述淡液 4A 返回与步骤 2A 的清液合并, 所述浓缩液 4A 则进入步骤 4B 继续处理或进入步骤 5 继续处理;

10 步骤 4B 包括: 采用步骤 4A 中所述锂浓缩膜或者新的锂浓缩膜对步骤 4A 的浓缩液 4A 进行浓缩, 得到浓缩液 4B 和淡液 4B, 其中所述淡液 4B 返回与步骤 2A 的清液合并, 所述浓缩液 4B 则进入步骤 4C 继续处理或进入步骤 5 继续处理;

15 步骤 4C 包括: 采用步骤 4A 中所述锂浓缩膜或者步骤 4B 中所述锂浓缩膜或者新的锂浓缩膜对步骤 4B 的浓缩液 4B 进行浓缩, 得到浓缩液 4C 和淡液 4C, 其中所述淡液 4C 返回与步骤 2A 的清液合并, 所述浓缩液 4C 则进入步骤 5 继续处理。

20 6、根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 步骤 1 中, 加所述酸调节所述卤水的 pH 值为 2-4 至所述硼酸结晶析出, 然后进行所述固液分离得到所述第一清液和粗硼酸。

25 7、根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 在所述步骤 2B 中, 在所述清液 2A 中加入助滤剂, 再与后续步骤返回的清液合并, 所得到的处理液中剩余的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的一部分继续以硫酸钙和氢氧化镁的形式沉淀, 然后采用聚四氟乙烯微滤膜将沉淀出的硫酸钙和氢氧化镁絮状物分离后, 得到清液 2B 进入步骤 3 继续处理。

8、根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述高镁低锂产水 3A 中锂离子浓度小于 150ppm, 所述高锂低镁产水 3A 中锂离子浓度大于 300ppm; 所述高锂低镁产水 3B 中锂离子浓度大于 300ppm 且锂镁质量比大于 1。

30 9、根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述浓缩液 4A 中锂离子浓度大于 1000ppm 且锂镁质量比大于 1; 所述浓缩液 4B 中锂离子浓度大于 2000ppm

且锂镁质量比大于 1; 所述浓缩液 4C 中锂离子浓度大于 16000ppm 且锂镁质量比大于 1。

10、根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 步骤 2A 中, 所述调节步骤 1 的所述第一清液的 pH 值的方式包括: 加入 NaOH、NH₄OH、KOH 或 Ca(OH)₂。

5 11、根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述助滤剂为珍珠岩、硅藻土或纤维素, 所述助滤剂的加入量为 30-50ppm。

12、根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 在步骤 3A 中, 在步骤 2 所得清液中加入的酸包括盐酸、硫酸、硝酸中的一种或其组合。

10 13、根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 在步骤 3B 中, 在高锂低镁产水 3A 中加入的络合剂包括复配 EDTA 钠盐、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸盐、氨基三亚甲基磷酸、二乙烯三氨五亚甲基磷酸、羟基亚乙基二磷酸或六偏磷酸钠, 所述络合剂的浓度为 3-6ppm。

15 14、根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 在步骤 5 中, 向步骤 4 的浓缩液中加入氢氧化钠, 得到料浆, 将所述料浆中部分 Mg²⁺以 Mg(OH)₂ 的形式沉淀, 将上述料浆进行固液分离得到氢氧化镁沉淀和浸液, 将所述浸液过滤得到所述第三清液。

15、根据权利要求 14 所述的方法, 其中, 将所述氢氧化镁沉淀再用水或浸液进行一次以上的浸取, 固液分离得氢氧化镁沉淀和滤液, 将所述滤液用于配置氢氧化钠继续回用。

20 16、根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述固液分离的方法包括: 高速离心分离、板框固液分离、聚四氟乙烯微滤膜分离和/或过滤。

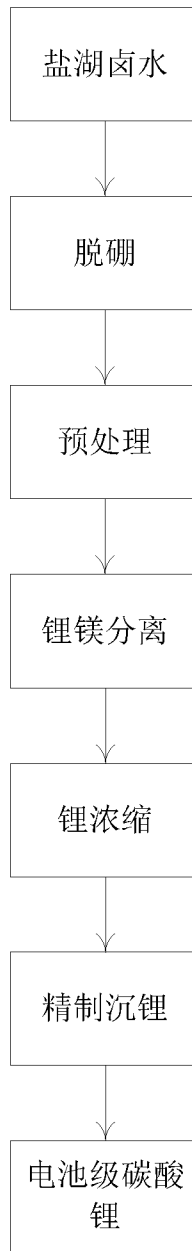


图 1

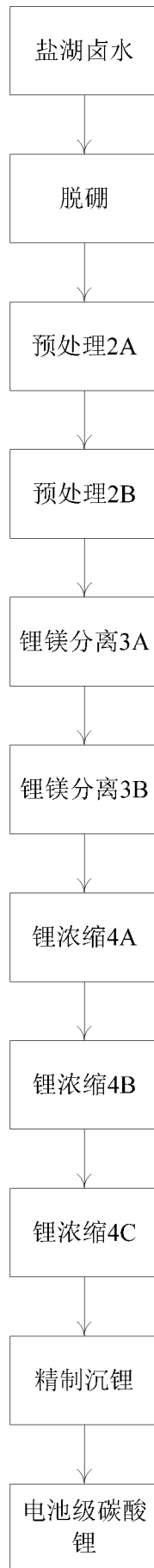


图 2

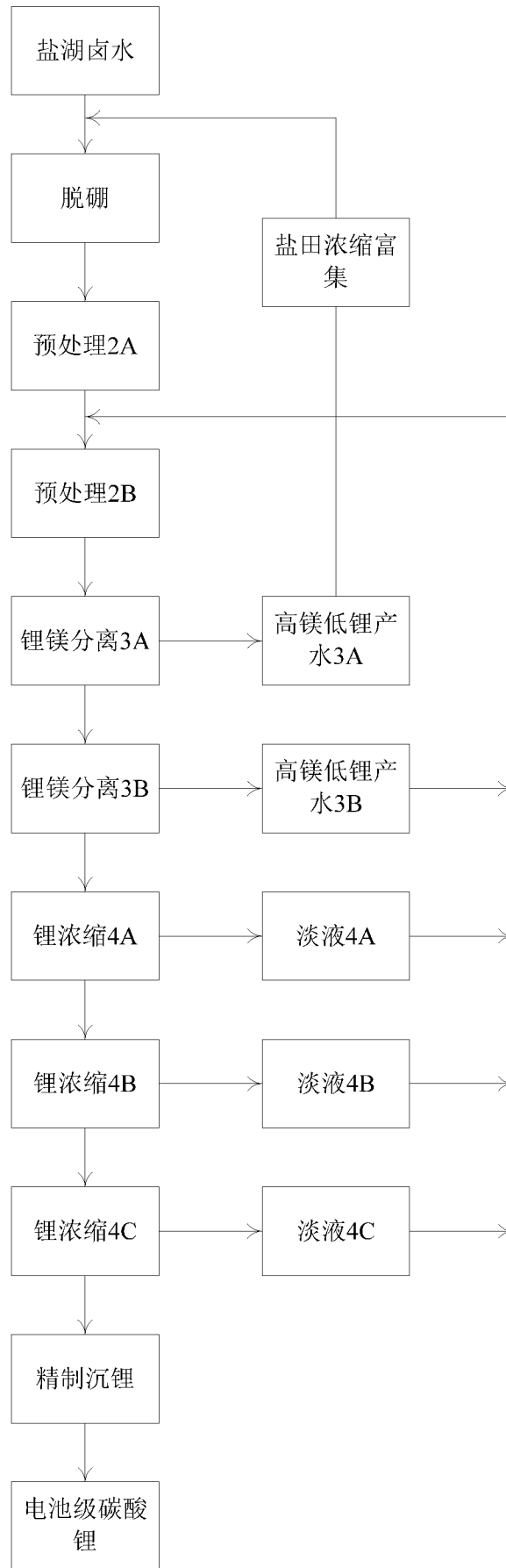


图 3

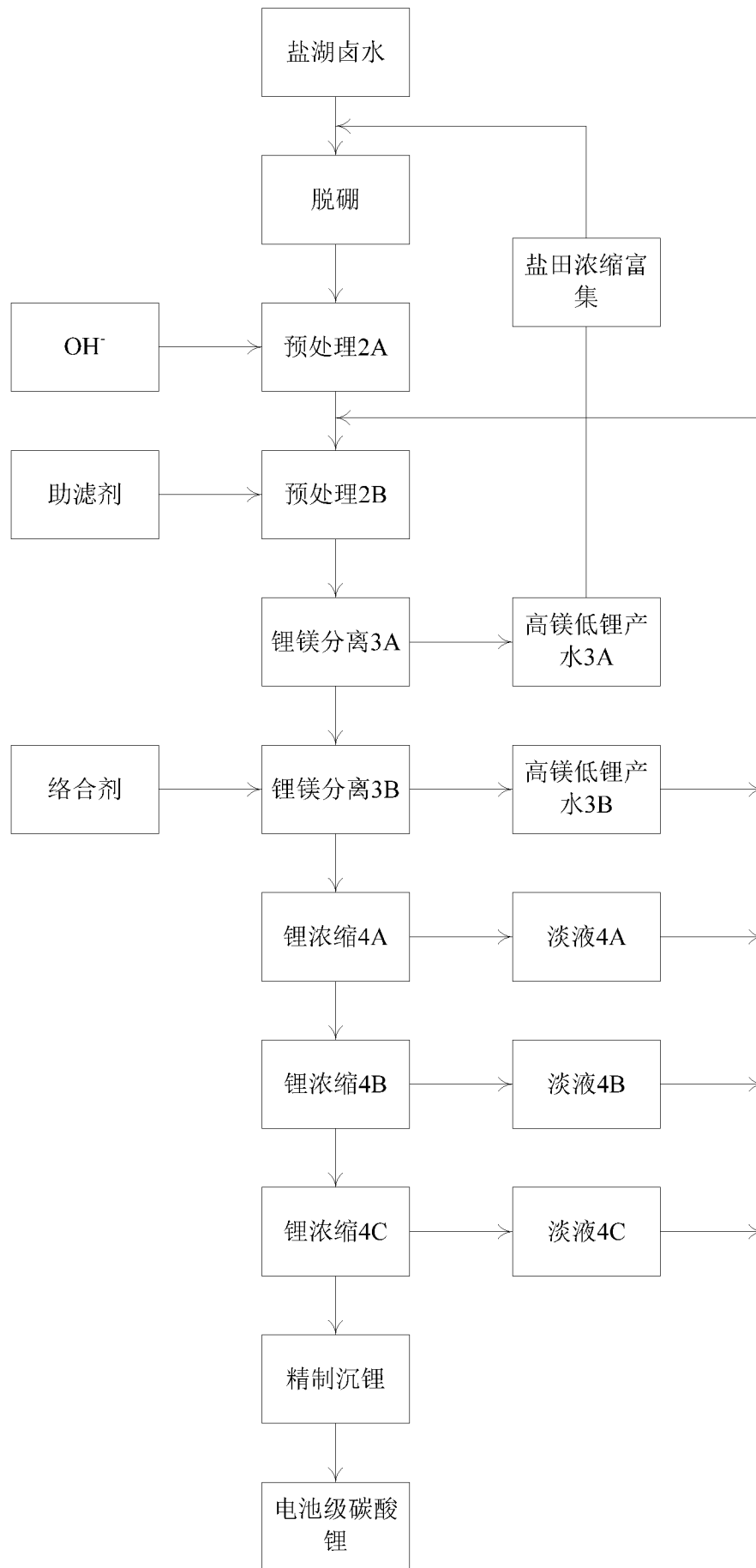


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/087443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 15/08 (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)

C01D 15/-

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)

CPRS, CNKI, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: Mg, Li, Lithium, brine, H3BO3, boric acid, magnesium, membrane, Li2CO3, lithium carbonate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104961143 A (QINGHAI HENGXINRONG LITHIUM TECHNOLOGY CO., LTD.), 07 October 2015 (07.10.2015), claims 1-16	1-16
Y	CN 101024502 A (WESTERN MINING GROUP CO., LTD. et al.), 29 August 2007 (29.08.2007), claims 1-2	1-16
Y	CN 102433434 A (WANG, Hui), 02 May 2012 (02.05.2012), description, paragraphs [0005], [0015] and [0016]	1-16
A	CN 103570048 A (QINGHAI INSTITUTE OF SALT LAKES, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 12 February 2014 (12.02.2014), the whole document	1-16
A	CN 103572071 A (QINGHAI INSTITUTE OF SALT LAKES, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 12 February 2014 (12.02.2014), the whole document	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
19 August 2016 (19.08.2016)

Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
SHI, Weiliang
Telephone No.: (86-10) **62085011**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/087443

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104961143 A	07 October 2015	None	
CN 101024502 A	29 August 2007	CN 100528753 C	19 August 2009
CN 102433434 A	02 May 2012	None	
CN 103570048 A	12 February 2014	None	
CN 103572071 A	12 February 2014	CN 103572071 B	02 March 2016

<p>A. 主题的分类</p> <p>C01D 15/08 (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>C01D 15/-</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>CPRS, CNKI, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 卤水, 镁, Mg, Li, 锂, 膜, 硼酸, 碳酸锂, Lithium, brine, H3BO3, boric acid, magnesium, membrane, Li2CO3, lithium carbonate</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>PX</td> <td>CN 104961143 A (青海恒信融锂业科技有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-16</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101024502 A (西部矿业集团有限公司等) 2007年 8月 29日 (2007 - 08 - 29) 权利要求1-2</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102433434 A (王辉) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 说明书第[0005]、[0015]和[0016]段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103570048 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103572071 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文</td> <td>1-16</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	PX	CN 104961143 A (青海恒信融锂业科技有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-16	1-16	Y	CN 101024502 A (西部矿业集团有限公司等) 2007年 8月 29日 (2007 - 08 - 29) 权利要求1-2	1-16	Y	CN 102433434 A (王辉) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 说明书第[0005]、[0015]和[0016]段	1-16	A	CN 103570048 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文	1-16	A	CN 103572071 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文	1-16
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 104961143 A (青海恒信融锂业科技有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-16	1-16																		
Y	CN 101024502 A (西部矿业集团有限公司等) 2007年 8月 29日 (2007 - 08 - 29) 权利要求1-2	1-16																		
Y	CN 102433434 A (王辉) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 说明书第[0005]、[0015]和[0016]段	1-16																		
A	CN 103570048 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文	1-16																		
A	CN 103572071 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文	1-16																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><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>“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>2016年 8月 19日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 9月 27日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>史卫良</p> <p>电话号码 (86-10) 62085011</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/087443

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	104961143	A	2015年 10月 7日	无			
CN	101024502	A	2007年 8月 29日	CN	100528753	C	2009年 8月 19日
CN	102433434	A	2012年 5月 2日	无			
CN	103570048	A	2014年 2月 12日	无			
CN	103572071	A	2014年 2月 12日	CN	103572071	B	2016年 3月 2日