



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116964247 A

(43) 申请公布日 2023.10.27

(21) 申请号 202280013422.5

(22) 申请日 2022.02.09

(30) 优先权数据

63/147656 2021.02.09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/015850 2022.02.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/173852 EN 2022.08.18

(71) 申请人 能源探索技术有限公司

地址 美国得克萨斯州奥斯汀市前进环路
1624号

(72) 发明人 阿米特·帕特沃德罕 蒂格·伊根

(74) 专利代理机构 上海格联律师事务所 31412

专利代理师 夏海波

(51) Int.Cl.

C25B 1/16 (2006.01)

权利要求书3页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

直接生产氢氧化锂的系统和方法

(57) 摘要

本发明提供了通过利用阳离子选择性、一价的选择性、或者优选地锂选择性膜而直接生产氢氧化锂的系统和方法。锂选择性膜相对于多价的其他一价的离子具有高锂选择性,并且因此会防止在电渗析(ED)中镁沉淀,以及还解决了在大多数自然产生的盐水或者基于矿物的锂生产工艺中钠的存在。

1. 一种从含有Li和一种或多种杂质的混合物生产LiOH溶液的方法,包括:
 - (A) 将该混合物进料至包含离子选择性膜的ED单元;和
 - (B) 对该离子选择性膜施加电势差以获得分离的LiOH溶液,其中,该分离的LiOH溶液含有LiOH、小于约25ppm的Mg、和小于约50ppm的Ca。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,该LiOH溶液包含约5至约25ppm的Mg。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,该LiOH溶液包含约5至约50ppm的Ca。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,该分离的LiOH溶液包含约2至约14%的LiOH和水。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜包含在双极膜电渗析单元内。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中,该混合物含有约1000至约60000ppm的锂。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中,该混合物含有选自由一价和二价阳离子以及二价阴离子组成的组的杂质离子。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中,该混合物含有选自由K、Na、Mg和Ca离子组成的组的杂质离子。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中,该杂质离子为K。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中,该杂质离子为Na。
11. 根据权利要求8所述的方法,其中,该杂质离子为Mg。
12. 根据权利要求8所述的方法,其中,该杂质离子为Ca。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中,该混合物含有大于约2的Li/Mg离子的比例。
14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,其中,该混合物含有大于约3的Li/Ca离子的比例。
15. 根据权利要求1-14中任一项所述的方法,其中,该混合物含有大于约1.5的Li/Na离子的比例。
16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中,该混合物含有大于约1.5的Li/K离子的比例。
17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中,该混合物是来自选自由池蒸发、直接锂提取、和使用水、碱或酸浸出锂矿物组成的组的工艺的浓缩锂盐水。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中,该混合物为池蒸发的盐水。
19. 根据权利要求17所述的方法,其中,该混合物包括岩石渗滤液。
20. 根据权利要求17所述的方法,其中,该混合物是DLE生产的盐水。
21. 根据权利要求17-20中任一项所述的方法,其中,该混合物已被处理以除去杂质。
22. 根据权利要求17-20中任一项所述的方法,其中,该混合物未经处理。
23. 根据权利要求1-22中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜选自由锂选择性膜、一价选择性膜、和阳离子相对阴离子的选择性膜组成的组。
24. 根据权利要求1-23中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜为锂选择性膜。
25. 根据权利要求1-24中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜是锂选择性膜,该

锂选择性膜具有在Li/Mg,Ca至少为10范围内的选择性。

26. 根据权利要求1-25中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜是锂选择性膜,该锂选择性膜具有在Li/Na,K至少为3范围内的选择性。

27. 根据权利要求1-26中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜是包含聚合物基质的锂选择性膜。

28. 根据权利要求1-27中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜是包含聚合物基质和分散于该聚合物基质中的MOF颗粒的锂选择性膜。

29. 根据权利要求1-28中任一项所述的方法,其中,该离子选择性膜是阳离子相对阴离子的选择性膜,并且在将混合物进料至ED单元之前添加石灰或软化。

30. 根据权利要求1-29中任一项所述的方法,其中,该方法基本上不需LiOH的碳酸锂前体。

31. 根据权利要求1-30任一项所述的方法,其还包括在将该混合物进料至ED电池前将该混合物的一部分沉淀作为锂沉淀物,使得至少一部分进料接着推进通过电渗析以直接产生LiOH。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中,该锂沉淀物包括选自碳酸锂、磷酸锂和草酸锂组成的组的材料。

33. 根据权利要求1-32中任一项所述的方法,其还包括使氢氧化锂溶液结晶以产生氢氧化锂一水合物。

34. 根据权利要求1-33中任一项所述的方法,其中,该氢氧化锂溶液包含约2至约14%范围内的氢氧化锂。

35. 根据权利要求1-34中任一项所述的方法,其中,该氢氧化锂一水合物的纯度在大于95至99.9重量%的范围。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中,该氢氧化锂一水合物具有在95至99.9重量%范围内的纯度。

37. 根据权利要求1-36中任一项所述的方法,其还包括在将混合物进料至膜之前进行硼溶剂萃取或离子交换。

38. 根据权利要求1-37中任一项所述的方法,其中,该混合物是来自一系列盐水池中蒸发的浓缩物,并且该方法还包括膜分离Mg并将分离的Mg循环到先前的池中用于沉淀以产生到ED单元的、Mg含量较低的进料。

39. 根据权利要求1-38中任一项所述的方法,其中,在将该混合物送入ED单元之前对该混合物进行添加石灰和软化以除去多价离子。

40. 根据权利要求1-39中任一项所述的方法,其还包括使该LiOH溶液进行离子交换。

41. 一种系统,其配置为从含有锂和一种或多种杂质的混合物中生产LiOH,包括:

(A) 离子选择性膜,选自自由锂选择性膜、一价选择性膜、或者阳离子相对阴离子的选择性膜组成的组;

(B) 膜上游的进料口,配置为接收来自工艺的包含浓缩锂盐水的混合物,该工艺选自自由池蒸发、直接锂提取、和使用水或酸浸出锂矿物组成的组;和

(C) 膜下游的出口,配置为输送含有约2至14重量%LiOH、小于25ppm的Mg和小于50ppm的Ca的LiOH溶液。

42. 根据权利要求41所述的系统,其中,该LiOH溶液包含约5至约25ppm的Mg。
43. 根据权利要求41或42所述的系统,其中,该LiOH溶液包含约5至约50ppm的Ca。
44. 根据权利要求41-43中任一项所述的系统,其中,该膜为锂选择性膜。
45. 根据权利要求41-44中任一项所述的系统,其中,该膜是包含聚合物基质的锂选择性膜。
46. 根据权利要求45所述的系统,其中,该膜是锂选择性膜,该锂选择性膜包括聚合物基质和分布在聚合物基质中的MOF颗粒。
47. 根据权利要求41-45中任一项所述的系统,其中,该离子选择性膜是锂选择性膜,该锂选择性膜具有在Li/Mg,Ca至少为10范围内的选择性。
48. 根据权利要求41-47中任一项所述的系统,其中,该离子选择性膜是锂选择性膜,该锂选择性膜具有在Li/Na,K至少为3的范围内的选择性。
49. 根据权利要求41-48中任一项所述的系统,其中,该膜为锂选择性膜。
50. 根据权利要求41-49中任一项所述的系统,其中,该膜是ED单元的一部分。
51. 根据权利要求41-50中任一项所述的系统,其中,该膜是BPMED单元的一部分。
52. 根据权利要求41-51中任一项所述的系统,其还包括膜上游的出口,该出口被配置为将部分混合物作为锂沉淀物输送,使得至少一部分混合物随后推进通过电渗析以直接产生LiOH。
53. 根据权利要求52所述的系统,其中,锂沉淀物包括选自由碳酸锂、磷酸锂和草酸锂组成的组的材料。

直接生产氢氧化锂的系统和方法

[0001] 本申请要求享有2021年2月9日提交的美国临时申请号63/147656的优先权,其全部内容在此以引用方式并入。

技术领域

[0002] 本发明涉及简化和降低成本的工艺,用于直接生产高纯度锂产品,特别是氢氧化锂一水合物,而无需从盐水和矿物资源中生产碳酸锂前体。

背景技术

[0003] 世界上最大的锂资源和产区是南美洲的含锂盐水。锂需求压力已经使以前不经济的硬岩锂资源现在也变得可行,很大一部分新供应来自这些来源,这些来源主要位于澳大利亚。对锂前体(即碳酸锂和氢氧化物)的需求预测也发生了变化,未来的预测更看好氢氧化物。

[0004] 为了从上述任何资源生产锂,目前必须生产碳酸锂前体,然后将其转化为氢氧化锂。当最终目标是氢氧化锂时,这会带来巨大且可能不必要的成本。然而,这是必要的,因为目前还没有商业上可行的直接为氢氧化锂的途径。Grageda等人2020年描述了绕过碳酸锂生产的一些潜在好处,同时示出了这种方法的可行性,与预精纯或去除杂质离子之前的实际盐水相比,使用具有非常低的Li/Na,K和Li/Mg,Ca比率的非常清洁的盐水。尽管使用了这种清洁的盐水,Grageda等人报告了他们的氢氧化锂产品被一价杂质阳离子严重污染。

[0005] 天然衍生的锂卤水浓缩物,例如池蒸发的盐水,含有很大比例的非锂阳离子,如Na、K、Mg和Ca。特别是Na离子在锂提取过程中普遍存在,并且含锂盐水几乎总是被NaCl饱和并且带有大量的KCl。在一些硬质岩石来源如贾达尔石(jadarite)中,Na是锂矿物本身的一部分。锂辉石的苛性碱浸出也会引入大量过量的Na。即使在更普遍的锂辉石酸焙烧中,浸出水中的Na含量通常超过锂含量的25%。随着上述资源材料的加工,加入Na₂CO₃以去除Ca,并随后最终沉淀出碳酸锂,这也为工艺增加了更多的Na。

[0006] 虽然纯化的氯化锂或硫酸盐水可以进行膜电渗析以产生相对干净的氢氧化锂和酸溶液,但膜前纯化步骤可能成本高昂。在Gmar&Chagnes,2019中回顾了用于从盐水中分离锂的膜电渗析。传统的阳离子选择性电渗析(ED)膜在Li和Na,K,Ca或Mg之间没有选择性。因此,在存在非锂杂质阳离子的情况下,膜会将杂质阳离子与锂一起通过以产生混合氢氧化物并且会降低用于锂生产的电流的利用效率(Zhao等人,2020)。结果,对高钠锂盐水的ED不仅会导致LiOH产物的Na污染,而且还会消耗过多的电力来与Li⁺离子一起运输不需要的Na⁺离子。更重要的是,二价的氢氧化物非常不可溶,会在ED单元内沉淀,使此操作无法进行。

[0007] Nemaska Lithium公司已经研究并试行了一种直接从加拿大Whabouchi矿床的锂辉石生产LiOH的工艺。为此,对浸出液进行了非常深入的清洁,涉及一次和二次杂质去除步骤,然后在使用膜电渗析之前进行离子交换(Bourassa等人,2020)。电渗析膜的进料分别含有5.8和0.2mg/L Ca和Mg,Li/Na比为4。阴极电解液(LiOH流)含有相似的Li/Na比率,表明两者之间的选择性非常小。在近2M的[OH⁻]背景中,报告的阴极电解液Ca和Mg的最高含量分别

为4和0.55mg/L。平均而言,在6%LiOH溶液中,阴极电解液中的Ca水平为3.8mg/L,Mg低于0.07mg/L的检测限。

[0008] 巴克利等人(2020)还详细指明了在使用常规ED膜来电渗析为氢氧化锂时,进料盐水包含非常严格的要求,即含有不超过150ppb $Mg^{+}Ca$ (最好每种<50ppb)。传统的ED膜不是一价二价选择性的。即使是更现代的选择性膜通常也只有8-33范围的Li-Mg选择性(Gmar&Chagnes,2019)。

[0009] Qiu等人2019年示出了一种在无钠/钾进料盐水中采用五步分离工艺,利用两步的具有一价选择性膜的电渗析、沉淀和离子交换将Mg与Li分离、然后双极电渗析产生LiOH。几项研究报告了使用双极膜电渗析(BPMED)从含有锂的洁净溶液中生产LiOH的能力(Bunani、Arda等人,2017年;Bunani、Yoshizuka等,2017年;Jiang等人,2014)。双极膜电渗析类似于膜电渗析,其中阴离子和阳离子在电势下选择性地穿过半渗透膜以驱动离子并实现它们与载体(如水)的分离。双极膜通常包括阳离子和阴离子交换膜,它们将连接处的亲水界面夹在中间。在施加电流下,迁移到亲水连接处的水分子被分成 H^{+} 和 OH^{-} 离子,它们与其他阴离子和阳离子一起迁移以产生酸和碱。Bunani、Arda等人2017年使用双极电渗析膜分别以99.6%和88.3%作为LiOH和硼酸实现了Li和B的分离。在其他地方,Bunani、Yoshizuka等人2017年也显示出高回收率,同时实现了约 $10\times$ 的Li浓缩系数。然而,在溶液中存在 Na^{+} 等其他阳离子的情况下,仅实现了约2的低Li-Na选择性。这为寻求直接生产LiOH的途径提出了关键挑战,特别是基于未经过先前重要纯化步骤的自然资源。

[0010] 基于现有文献,在可以尝试ED之前,二价/多价离子的广泛还原是必要的,并且通常通过添加石灰然后软化来尝试。然而,这仍然留下了相当数量的镁,这取决于石灰pH值以及溶液中Ca的量。此外,一价杂质如Na和K留在溶液中,Na含量实际上由于添加Na去除Ca而增加。这种方法仍然面临同样的缺点,即使沉淀和结垢问题可能会减少。该产品仍然是LiOH和NaOH的混合物,需要使用多次分馏结晶和离子交换进行更广泛的处理。即使在电渗析前使用离子交换将二价/多价阳离子去除到超低水平,高Na水平也会导致低电流效率并产生混合的氢氧化物产品。Meng等人2021年回顾了生产碳酸锂和氢氧化物的此类方法。

[0011] 由于上述和相关的挑战,如下图1a所示,唯一商业化实行的LiOH生产路线涉及许多步骤,并且生产中间产品碳酸锂。来自蒸发池的浓缩盐水的锂含量约为2-6%,除Na外,还含有可观量的B、Mg和Ca。传统上,硼是通过使用不溶于水的酒精溶剂进行溶剂萃取从盐水中去除的。随后,使用石灰-苏打软化工艺通过沉淀除去Mg和Ca。盐水用石灰 $Ca(OH)_2$ 处理,pH值超过10,沉淀镁、铁、二氧化硅和其他重金属杂质。沉淀物体积大,需要大规模的固/液分离才能将盐水与固体分离。需要多级逆流洗涤和过滤阶段,以最大限度地减少固体粘附液中的锂损失。然后将盐水用钙饱和,钙通过加入控制量的苏打灰(Na_2CO_3)沉淀为 $CaCO_3$,以防止碳酸锂共沉淀。由此盐水相对洁净,基本上含有锂和钠阳离子,镁含量为<10ppm,钙含量为<30ppm。Na与Li的分离很难在保持Li水性的条件下进行。因此,Li被沉淀为碳酸锂,以将其与保持水性的钠分离。碳酸锂产品是粗品,必须提纯。为此,碳酸锂在 CO_2 下溶解以增加其溶解度。溶解的溶液被过滤以去除少量的不溶物,然后进行离子交换以去除少量溶解的杂质,如Na。然后用洁净蒸汽分离来自清洁盐水的 CO_2 ,以重新沉淀电池级碳酸锂。为了产生LiOH,电池级碳酸锂再次溶解并用石灰苛化,然后从沉淀物中分离出来,并且所得的LiOH溶液蒸发结晶。由于与石灰一起重新添加了一些杂质,氢氧化锂产品可能需要再溶解,进一

步使用离子交换和重结晶进行精纯。在某些情况下,粗碳酸锂直接推进到LiOH工艺。然而,在这些情况下,由于杂质含量较高,需要额外的离子交换和LiOH的多次重结晶。这些步骤如图1a所示。

[0012] 另一种新兴的锂盐水浓缩方法利用机械分离和热蒸发代替太阳能蒸发,被称为直接锂提取(DLE)。图2示出了所涉及的一般步骤,即使用离子交换、离子吸附或溶剂萃取将Li与主要杂质(如Na、K、Mg和Ca)粗略分离。随后使用纳滤进一步去除多价离子。然后使用反渗透来通过分离水以浓缩盐水(Li和剩余的杂质),直至驱动反渗透所需的压力变得不切实际。然后使用热蒸发进行额外的锂和杂质浓缩。然后,浓缩过的盐水按照图1a所示的相同步骤流入加工厂。

[0013] 所需要的是从含Li的混合物中制造LiOH的更有效的工艺,特别是天然存在的资源如盐水,而不需要将进料到ED或分离膜的盐水预纯化,尤其是不需要生产中间体碳酸锂。

发明内容

[0014] 使用合适的膜如LiTAS™,可以减省目前使用的一些或大部分处理步骤,从而从含锂资源如来自直接锂提取工艺的浓缩进料、盐水蒸发池、或通过其他手段如岩石渗滤液(rock leachate)更有效地生产氢氧化锂。

[0015] 本发明提供了从含有Li和一种或多种杂质的混合物中直接生产基本洁净的LiOH溶液的方法,通过将混合物进料至含有离子选择性膜的电渗析或BPMED单元,并且在电势差下操作该离子选择性膜以获得分离的LiOH溶液,其中该分离的LiOH溶液含有约2至14重量%的LiOH,镁在约0至3ppm的范围内,且Ca在约0至约5ppm的范围内。在该分离的LiOH溶液中的其他LiOH浓度也是可能的。在一个优选的实施方式中,离子选择性膜包含有BPMED单元。

[0016] 在一种情况下,该混合物含有约1500至约60000ppm的锂。在另一种情况下,该混合物含有选自由一价和二价阳离子以及二价阴离子组成的组的杂质离子。该杂质离子可以选自由Mg、Ca、Na和K离子组成的组。在一个方面,该混合物含有约3至约20范围内的Li/Mg离子的比例。在另一方面,该混合物含有约5至约10范围内的Li/Ca离子的比例。在又一方面,该混合物含有约1.5至约70范围内的Li/Na和Li/K离子的比例。优选地,该混合物是来自选自由池蒸发、直接锂提取和使用水或酸的锂矿物浸出液组成的组的工艺的浓缩盐水。该混合物可以包含岩石渗滤液,例如来自锂辉石、贾达尔石、锂蒙脱石粘土(hectorite clays)、锌瓦尔迪石(zinnwaldite)或其它含锂矿物。

[0017] 在一个方面,该离子选择性膜选自由锂选择性膜、一价阳离子选择性膜或阳离子相对阴离子的选择性膜组成的组。在优选的实施方式中,该离子选择性膜是具有10-100范围内选择性的锂选择性膜。在一个尤其优选的实施方式中,该离子选择性膜是包含聚合物基质和分布在聚合物基质中的金属有机骨架(MOF)颗粒的锂选择性膜。在另一个实施方式中,阳离子选择性膜是阳离子相对阴离子的选择性膜,并且然在将混合物进料至包含该膜的ED单元之前执行了添加石灰。

[0018] 在一个优选的实施方式中,该工艺绕过或至少显著减轻了形成碳酸锂作为LiOH前体的需要。在另一方面,该方法基本上没有碳酸锂形成作为LiOH的前体。在另一个实施方式中,可以从原料盐水中作为碳酸锂、磷酸锂、草酸锂或其它沉淀物产生部分锂分离,剩余的

含锂进料然后推进通过电渗析以直接产生LiOH。优选地,所得氢氧化锂溶液随后结晶以产生纯度在约95至99.9重量%范围内的氢氧化锂一水合物。在另一方面,氢氧化锂溶液包含5至14重量%范围内的氢氧化锂。

[0019] 在另一个实施方式中,硼溶剂萃取是在将混合物进料至ED单元或膜之前进行的。在又一个实施方式中,混合物是来自一系列盐水池的蒸发的浓缩物,并且该方法还包括膜分离Mg并将分离的Mg回收到先前的池中用于沉淀,以产生Mg含量较低的Li浓缩进料盐水,基本上如共同未决的美国专利申请号17/602808中所公开的那样,该申请标题为“从盐水中回收锂的系统和方法”,在此通过引用将其全文并入。

[0020] 本发明还提供了一种系统,配置为基本地直接生产LiOH而不生产碳酸锂前体。该系统包括含有离子选择性膜的ED或BP MED单元,所述离子选择性膜选自锂选择性膜、一价选择性膜或阳离子相对阴离子的选择性膜组成的组;膜上游的进料口,所述进料口配置为接收包含来自工艺的浓缩锂盐水的混合物,所述工艺选自池蒸发、直接锂提取和使用水或酸浸出锂矿物组成的组;以及膜下游的出口,所述出口配置为输送含有约2至约14重量% LiOH、Mg小于25ppm和Ca小于50ppm的LiOH溶液。在一些实施方式中,LiOH溶液含有少于20ppm、15ppm、10ppm和5ppm的Mg。所述LiOH溶液可包含约1ppm至约50ppm的Mg、约2.5ppm至约75ppm的Mg、约5至约50ppm的Mg、或约5ppm至约25ppm的Mg。在一些实施方式中,LiOH溶液含有少于50ppm、45ppm、40ppm、35ppm、30ppm、25ppm、20ppm、15ppm、10ppm和5ppm的Ca。该LiOH溶液可包含约1ppm至约50ppm的Ca、约2.5ppm至约75ppm的Ca、约5至约50ppm的Ca、或约5ppm至约25ppm的Ca。

[0021] 在一个优选的实施方式中,该系统包括的膜为锂选择性膜。在一个方面,该膜是锂选择性膜,包括聚合物基质和分布在聚合物基质中的MOF颗粒。在另一方面,锂选择性膜具有Li/Mg,Ca至少10和Li/Na,K至少3范围内的选择性。

附图说明

[0022] 图1示出了(a)用于LiOH生产的传统的工艺,(b)用于LiOH生产的简化低成本的基于锂选择性ED膜的生产工艺,以及(c)基于膜的工艺(b)的应用,可选地在进料盐水后添加石灰和软化。

[0023] 图2示出了典型的直接锂提取(DLE)工艺流程框图,示出了机械浓缩锂并从杂质中分离锂而不是使用太阳能蒸发池的一般步骤。

[0024] 图3示出了使用高Li选择性(例如LiTASTM)膜的、进料盐水的双极膜电渗析,该进料盐水含有不需要的一价和二价阳离子以及二价阴离子,以直接产生洁净的LiOH溶液。

[0025] 图4示出了典型的低硫酸盐智利蒸发池浓缩锂盐水的双极膜电渗析,使用(a)传统的阳离子选择性电渗析膜,(b)锂选择性膜,和(c)双极膜电渗析,该双极膜电渗析在进料盐水的石灰苏打软化以去除多价杂质如Mg和Ca之后使用阳离子相对阴离子的选择性膜。

[0026] 图5示出了典型的阿根廷蒸发池浓缩锂进料盐水的双极膜电渗析,使用(a)传统的阳离子选择性电渗析膜,(b)锂选择性膜,和(c)在进料盐水的石灰苏打软化后阳离子相对阴离子的选择性膜。

[0027] 图6示出了锂辉石硫酸焙烧浸出后的双极膜电渗析,采用(a)传统的阳离子选择性电渗析膜,(b)锂选择性膜,以及(c)在石灰苏打软化后阳离子相对阴离子的选择性膜。

具体实施方式

[0028] 使用合适的选择性膜,可以消除目前使用的一些或大部分处理步骤,从而从含锂资源如蒸发的盐水和岩石渗滤液中更有效地生产氢氧化锂。“选择性”是指例如锂选择性,这里定义为回收的锂离子/进料锂浓度的比例,与回收的其他离子/其它离子进料浓度的比例之间的比值。

[0029] 如图1b所示,盐水或矿物浸出溶液(例如,氯化锂或硫酸盐液)可以使用锂选择性阳离子膜直接进行电渗析。锂选择性阳离子膜在很大程度上只允许锂离子转移,产生高浓度的氢氧化锂溶液,准备好蒸发结晶。因此,应用例如Li/Na高选择性ED膜可以提供从浓度较低和不纯的盐水中直接生产LiOH的途径,并且可以消除中间 Li_2CO_3 工艺要求以及相关的资本和运营成本。

[0030] 如图1c所示,如果进料盐水的Mg、Ca负载量较高,则可以可选地在电渗析直接生产LiOH前添加石灰、苏打软化步骤,再次绕过中间 Li_2CO_3 的处理要求。在此过程中仍可节省大量资本和运营成本。

[0031] 在此提及的“直接”或“直接地”涉及LiOH生产,是指能够基本上绕过生产LiOH的中间碳酸锂前体的系统和工艺,并且在大多数情况下,还绕过天然存在的盐水、含锂岩石渗滤液或来自DLE工艺的进料的预精纯。有利地,我们发现在此教导的方法和系统大大减少了从包括天然存在的和/或其它杂质的含锂原料中产生高浓度LiOH的处理步骤的次数。所得的LiOH溶液可以很容易地通过例如蒸发来结晶以产生基本纯(例如95至99.9%纯度)的氢氧化锂一水合物。在一些实施方式中,方法或系统产生的最终锂产品,例如LiOH,其纯度大于约90重量%、92.5重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%、99.5重量%、99.9重量%或更纯。在一些实施方式中,方法或系统产生的最终锂产品纯度为约90重量%至约99.999重量%,纯度为约92.5重量%至约99.99重量%,纯度为约95重量%至约99.9重量%,或纯度为约96重量%至约99重量%。

[0032] 在此所用的术语“阳离子选择性电渗析膜”或“阳离子交换膜”或“阳离子相对阴离子的选择性膜”是指在阳离子和阴离子之间具有选择性的膜,但在诸如Li和Na、K、Ca或Mg的阳离子之间没有选择性。因此,在非锂杂质阳离子存在下,这种膜将杂质阳离子与锂一起通过而产生混合氢氧化物。“一价选择性膜”或“一价选择性阳离子交换膜”是指在一价离子和二价离子之间具有选择性的膜,因此允许一价离子如Na、K和Li,同时延缓二价/多价阳离子,如Ca或Mg。“一价选择性膜”也可以是一价选择性阴离子交换膜,其允许基本上只通过 Cl^- 或 F^- 等一价阴离子,同时延缓 SO_4^{2-} 等二价阴离子。“传统的电渗析膜”是指区分阳离子和阴离子的膜,在一价离子和二价离子之间基本上是非选择性的。

[0033] “电渗析”是指使用一个或多个离子交换膜在施加的电势差下将离子从进料流中分离至不同离子流中。可以使用任何合适的电势差,例如但不限于400至约3000A/m²范围内的电流。

[0034] “双极膜电渗析”或BP MED是指电渗析工艺或系统,其中阴离子和阳离子在电势下选择性地穿过半渗透膜以驱动离子并实现它们与载体(如水)的分离。双极膜通常包括阳离子和阴离子交换膜,它们将连接处的亲水界面夹在中间。在施加电流下,迁移到亲水连接处的水分子被分成 H^+ 和 OH^- 离子,它们与其他阴离子和阳离子一起迁移以产生酸和碱。在此使用的典型BP MED系统在图3中示出仅作为示意;使用在此的教导可以进行各种其他BP MED设

置。

[0035] 在此进料组分可含有杂质离子比Li/Mg通常大于3,更典型地大于5,且Li/Ca比大于1.5,通常大于3.5。进料锂含量通常大于1000ppm、大于5000ppm或大于10000ppm。例如,在此使用的原料可以具有下述组分,该组分含有不需要的杂质离子(例如一价和二价阳离子以及二价阴离子),杂质离子比Li/Mg为3至20,通常为5至15,且Li/Ca比为5至100,通常为20至50,且Li/Na,K比为1.5至10,通常为3.5至7.5,并且进料锂含量通常为1000至60000ppm,优选为5000ppm至25000,并且在池蒸发盐水的情况下,通常为10000至60000ppm。

[0036] 从在此公开的方法和系统得到的LiOH溶液通常含有高浓度的LiOH。例如,LiOH的浓度范围可以达到约2-14重量%的LiOH。在一些实施方式中,LiOH浓度至少为5%。其他浓度也是可能的。有利地,这些浓度可容易地结晶以产生基本上纯的氢氧化锂一水合物。

[0037] 参考图1b和1c的实施例,本发明提供了选择性膜电渗析,使得目前大多数工艺步骤(图1a)和中间体碳酸锂沉淀变得不必要。发明人发现,所需的膜Li/Mg,Ca选择性是进料Li/Mg和Li/Ca比率的函数。对于Li/Mg和Li/Ca比大于10,如典型的智利浓盐水,优选大于10的Li/Mg,Ca选择性,更优选Li/Mg,Ca选择性大于30或大于50。对于进料Li/Mg比小于10,例如某些阿根廷盐水,优选大于75的Li/Mg选择性。在进料Li/Mg比为2-5左右,可选地使用图1c中表示的方法,并且涉及在执行直接电渗析至LiOH之前化学沉淀Mg。在这种情况下,优选的Li/Mg选择性可以为大约10或更高,并且优选大于30。在所有情况下,超过10的较高Li/Na,K选择性是有益的,但不是必需的,并且对于图1c所示的方法特别有益。鉴于在此的教导,可以根据进料杂质含量选择合适的选择性,使得具有所述的选择性的膜直接产生非沉淀的LiOH溶液,优选最大Mg和Ca含量分别小于或等于约25ppm和约50ppm。这些Ca和Mg值高于使用 $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5.61\text{E}-12$ 和 $K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.02\text{E}-6$ (Lide, 2004)的溶解度积可以计算得出的值。然而,正如Bourassa等人(2020)所提到的,在使用超纯盐水电渗析生产LiOH的长期试运行中,钙和镁的浓度据报道高达4和0.55mg/L。不希望受到理论的束缚,与从溶解度产物计算的钙和镁水平相比,钙和镁的含量较高,表明某种稳定机制允许它们保留在溶液中,这可能是由于组分的活性和其他杂质离子的稳定影响。发明人已经通过实验证实,在5%LiOH溶液中,高达25mg/L的Mg和Mg和50mg/L的Ca可以保留在稳定的非沉降溶液中。

[0038] 应当理解,在本发明的实施方式中有用的膜可以包括任何能够实现从一种或多种杂质中分离至少一部分一价离子或锂的膜,并且优选靶向一价-一价和/或一价-多价分离。

[0039] 作为示例,一种特别合适的膜是LiTAS™膜。这种膜已被证明利用金属有机框架(MOFs)组分具有单价-二价离子选择性高达和大于500。这种膜也示出相应的Li-Mg选择性为1500(Lu等人,2020年)。LiTAS™膜还可以提供结合的Li-Na选择性MOFs,其示出的选择性约为1000。

[0040] 通过“LiTAS™”膜技术,我们指的是使用在聚合物载体中的金属有机骨架(MOF)纳米颗粒进行锂离子传输和/或分离。MOFs具有极高的内表面积和可调节的孔径,可实现离子的分离和传输,同时仅允许某些离子通过。这些MOF纳米颗粒形体像粉末,但是当与聚合物结合时,结合了的MOF和聚合物可以产生嵌入有该纳米颗粒的混合基质膜。MOF颗粒产生渗滤网络或多通道,允许选定的离子通过。提取锂时,将膜放置在模块外壳中。诸如蒸发的盐水之类的进料通过带有一层或多层膜的系统泵送,即使在高盐度下也能进行有效分离。虽然目前的分离器技术可能在一个或另一个领域有所欠缺,但LiTAS™是尤其优选和有效的。

LiTAS™膜技术美国专利申请号62/892439,2019年8月27日提交,国际专利WO公开号2019/113649A1,2019年6月20日公布,国际专利申请号PCT/US2020/047955,2020年8月26日提交,在此通过引用将其全文并入。特别地,LiTAS™膜可以是包含一个或多个纳米颗粒的聚合物膜。特别地,膜中的纳米颗粒可以包含一种或多种金属有机框架(MOFs),例如UiO-66、UiO-66-(CO₂H)₂、UiO-66-NH₂、UiO-66-SO₃、UiO-66-Br或其任意组合。其他MOFs包括ZIF-8、ZIF-7、HKUST-1、UiO-66或其组合。

[0041] 在此使用的膜也可以是具有足够高的锂/二价选择性的一价选择性阳离子交换膜,这取决于进料盐水Mg含量和应用类型(图1b或1c)。例如,Nie等人2017年提到了用于从高镁含量盐水中分离Li-Mg的一价选择性膜,实现了高Li回收率和20-33的良好选择性。

[0042] 另一个示例是含有离子载体的膜,离子载体是如Demeteret等2020年所讨论的在半渗透表面或膜上传输特定离子的材料。这种离子载体基于14-冠-4冠醚衍生物。其他可能的示例是电渗析中的被支撑的液体膜或离子液体膜,如Li等人2019年的一篇评论文章所述,其中描述了阳离子选择性膜(Li-Mg选择性在8-33之间,Li-Ca选择性在7左右,Li-Na选择性在3左右,Li-K选择性在5左右)。

[0043] 现参考图3,示出了应用于BPMED设置中的LiTAS™膜。在此设置中,除了与端电极相邻的电极冲洗通道外,电渗析单元还设置为三个隔室。包含阳离子交换膜、双极膜和阴离子交换膜的三个隔室元件(unit)设置为重复元件。可以在此处所考虑的ED或BPMED单元中提供任意数量的重复元件。本示例中的阳离子交换膜是一种锂选择性膜,基本上只允许锂离子和水以及少量杂质渗透。这些膜也可以是一价选择性的,允许一价离子如Na、K和Li,同时阻止二价/多价阳离子,如Ca或Mg。双极膜是如上所述的夹层状阳离子和阴离子交换膜。带正电荷的阴离子交换膜基本上只允许带负电荷的阴离子通过,排斥带正电荷的阳离子。这些膜也可以是一价选择性的,相对于二价阴离子如硫酸盐,基本上只允许一价阴离子如氯化物渗透。

[0044] 进料进入每个重复元件中的中央隔室。使用锂选择性膜时,基本上只有锂渗透穿过膜到相邻的碱回收隔室中。类似地,阴离子渗透穿过阴离子交换膜到酸回收室。隔室另一侧的双极膜向酸回收室提供H⁺离子,或向碱回收室提供OH⁻离子。以这种方式,可以直接从进料盐水或浸出溶液中产生洁净的LiOH流。

[0045] 在另一个实施方式(图1c)中,当进料盐水中含有过多量的多价离子时,通常Li/Mg和Li/Ca比率分别大于5和大于2,可以在添加石灰之后或者在添加石灰和软化步骤之后施用BPMED。然而,添加石灰和软化步骤通过用Ca代替镁离子和用Na代替Ca离子而增加了进料盐水的钠含量。在这种情况下,区分Li和Na的锂选择性膜是最优选的。然而,阳离子相对阴离子的选择性膜仅区分阳离子和阴离子,在某些情况下也可用于可行工艺,主要是在软化后,以产生可行的产物(图4c和5c)。在某些情况下,传统的ED膜仍然不可行,如高Ca水平所示,导致阴极电解液(图中的流BC)含有高Ca水平,这将倾向于在ED单元中沉淀。即使当传统的ED膜提供了可能的可行产品,在大多数情况下,如图5c所示,产品将具有相对较低的质量,需要类似于图1a所示步骤的额外处理步骤,即LiOH重结晶和离子交换(IX)以去除Na、K和其他痕量杂质。

[0046] 发明人惊奇地发现,可以通过在ED中使用适当选择性的膜来减少或消除传统的LiOH生产所需的大部分处理步骤。基于在此的教导和说明性实施例,重新排列处理步骤

或包括了额外的步骤的其它实施例对于本领域普通技术人员来说是可选的。例如,其它实施方式可包括从进料盐水中提取硼的溶剂萃取(SX)或IX用于从进料盐水中或在LiOH结晶期间去除硼。

示例

分析方法:

[0047] 以下段落中提供了来自不同地理和来源的多个现实生活中的盐水示例,这些示例示出了在此描述的系统和方法在多种情况下的适用性。基于实际的盐水化学,对有和没有锂选择性膜的电渗析分离进行了建模。

[0048] 对于锂选择性膜,基于记录的LiTAS™膜的性能,使用Li-Mg,Ca选择性为100。对于该选择性膜,使用Li-Na,K选择性为50。传统的ED建模在阳离子之间没有选择性。选择性在这里定义为回收的锂离子/进料锂浓度的比例,对比其他回收的阳离子/其他阳离子的进料浓度的比例。在所有情况下,氢氧化锂浓度均设定为5%,接近溶解度极限。盐酸浓度也设定ED出口为5%。使用的非选择性膜中Li的每次通过回收率为95%,其他阳离子的每次通过回收率为100%。由于Li是这些盐水中的主要成分,因此其他阳离子回收率设置得更高,并且随着该工艺继续进行而达到95%的Li回收率,其他阳离子的回收率将更高。对于Li选择性膜,使用相同的Li回收率95%,而其他阳离子回收率则根据选择性和相对浓度确定。将氢氧化锂和盐酸溶液分别设置为蒸发至14%的LiOH溶解度极限和30%的HCl溶解度极限。在硫酸盐系统中,硫酸被设置为浓缩至65%。来自这些蒸发的蒸汽将被冷凝并作为载体流体返回到ED单元,以回收额外的LiOH和HCl/H₂SO₄。由此,建立了合并了BP MED分离、蒸发、氢氧化锂一水合物结晶和过滤的稳态质量平衡模型。通过模型运行不同进料的化学性质来预测处于平衡状态的系统。特别是,碱隔室出口流中的杂质对于确保保持在溶液中的Mg和Ca水平是有意义的。

示例1,智利蒸发池盐水:

[0049] 在BP MED设置中操作的阳离子选择性ED膜与Li选择性膜在浓缩进料盐水上的性能对比如图4所示。ED的进料是池浓缩的盐水,例如,在一定程度的太阳蒸发后的天然盐水(例如,98%的体积)。这是一种典型的智利浓缩盐水组分,Li/Mg比约为10。另外的补充淡水示为分别添加到酸隔室和碱隔室中,以补充与浓缩过的酸流和碱流一起排出的水,以及LiOH·H₂O中的结晶水。大部分载体水是再循环蒸发结晶器蒸汽冷凝水。来自BP MED的锂耗尽流出物可以回收到蒸发池。图4a(非选择性膜)和图3b(选择性膜)之间的碱隔室出口组分比较显示,所得LiOH流的杂质水平存在显著差异。实际上,在图4a中ED出口的碱流中,镁浓度约为1200ppm是不可能的,因为该浓度超过了镁在该溶液中的溶解度。镁会在这些浓度下沉淀,使得使用传统的ED膜是不可能的。该流中的最大Mg和Ca水平需要分别低于3ppm和5ppm才能保持在溶液中,这是Li选择性膜可以实现的。使用Li选择性膜,LiOH流的杂质分布使其适合直接结晶为商业上可销售的锂产品,如图4b所示。

[0050] 图4c示出了在用石灰苏打软化处理浓缩的进料盐水以沉淀多价阳离子之后,将使用阳离子交换膜(其不同类型的阳离子之间没有选择性)的BP MED应用于处理流体。在这种情况下,LiOH浓缩流显示出低水平的Mg和Ca,但高K和升高的Na含量。除了前期的石灰苏打软化外,从该流生产氢氧化锂还可以选择性地包括LiOH重结晶和IX精纯。与传统生产工艺相比,这仍然提供了相当大的改进,因为绕过了碳酸锂生产并且工艺步骤显着减少。在a、

b和c的情况下,氢氧化锂一水合物的纯度分别为95%、99.9%和92%。

示例2,阿根廷蒸发池盐水:

[0051] 用ED处理该盐水的质量平衡总结如图5所示。图5a显示了使用阳离子选择性ED膜直接处理。浓缩池盐水Li含量为1.9%以及含其他成分如图所示。非选择性(传统的)ED在碱隔室中产生的镁水平为1662ppm,明显高于防止沉淀所需的低于3ppm。因此,与在此教导的用于直接LiOH生产的合适的ED膜的系统和方法相比,这种传统的膜分离不是优选的。

[0052] 图5b示出了使用锂选择性ED膜处理。碱隔室中的镁和钙水平低于3ppm和5ppm的最高限。值得注意的是,Na和K水平也很低,因此产生了高纯度的LiOH·H₂O产品。

[0053] 图5c示出了在对盐水进行石灰苏打软化处理以去除二价和多价阳离子之后,使用阳离子选择性ED膜处理盐水。在这种情况下,碱隔室中的镁和钙水平处于可接受的水平。因此,该过程是可能的;然而,由于碱隔室中的Na和K水平较高,因此生产相对粗糙(~71% LiOH·H₂O)的产品,其Li电流效率降低了60%。

示例3,硬岩(锂辉石)酸焙浸液:

[0054] 通过ED处理该材料的质量平衡总结如图6所示。如图所示的酸焙浸出组分是从Bourassa,2019年获得的。图6a示出了使用阳离子选择性常规ED膜直接处理。浓缩浸出液含2.1%的Li以及如图所示的其他成分。这是一个典型的硫酸盐系统。阳离子选择性常规ED在碱隔室中产生96ppm的Mg水平和263ppm的Ca,这通常是不切实际的(图6a)。如图6c所示,浸出液软化后,Ca和Mg水平分别降低到2和20ppm。碱隔室溶液现在处于可接受的Mg浓度1.2ppm。然而,12ppm的Ca浓度使得这种应用对于大多数目的通常不切实际。然而,通过使用Li选择性膜,非常干净的LiOH·H₂O产物是可能的(图6c)。

[0055] 除上述之外,表1中提供了用于典型玻利维亚盐水和其它智利盐水的附加示例。可以看出,Li选择性ED的应用在所有情况下都是有益的。对通过太阳能或DLE方式蒸发过的盐水或浓缩进料进行锂选择性膜电渗析可以解锁从进料盐水直接生产氢氧化锂、和矿物渗滤液直接锂提取的途径。在特定情况下(硬岩锂辉石除外),在应用传统的非阳离子选择性ED之前,可以选择软化进料盐水。然而,在这种情况下,产品可能相对粗糙,例如,被Na和K的氢氧化物污染,这将需要额外的纯化。锂电流效率降低也将归因于氢氧化物的回收。

[0056] 锂选择性ED提供了一种有效的途径来指导所有主要锂源(如南美盐水和锂辉石)中直接产生LiOH,这些锂源几乎占当今所有锂供应。此处教导的系统和方法也适用于锂的其他来源,例如锂蒙脱石粘土、贾达尔石、锌瓦尔迪石等。这些方法大大简化了流程,从而降低了资本、运营和试剂成本,并降低了生产成本。其他优点包括能够处理浓度明显较低的进料并获得更高的锂回收,因为避免了池和处理厂中沉淀物的损失。

表1使用在此公开的方法处理的各种实际盐水和硬岩源的浓缩LiOH(5%)溶液杂质曲线。与锂选择性膜一起使用的BPMED可产生最佳产品。与阳离子相对阴离子的选择性膜一起将BPMED用于软化过的进料,在大多数情况下会产生可行的工艺,但产品纯度较低。处理液是来自蒸发池的浓缩锂盐水或来自锂辉石焙烧和浸出的浸出液。在某些情况下,进料液还包括起初用石灰苏打软化以去除多价阳离子后的进料。

表1

资源	位置	ED 类型	杂质浓度曲线 (ppm)			
			Mg	Ca	Na	K
智利 I	进料	阳离子选择性*	1236*	184*	200	5239
	进料	Li-选择性	1.1	0	0	7
	软化了的	阳离子选择性 ⁺	1.2	4.6	2563	919
智利 II	进料	阳离子选择性*	739*	0	840	1108

资源	位置	ED 类型	杂质浓度曲线 (ppm)			
			Mg	Ca	Na	K
	进料	Li-选择性	0.34	0	0.87	1.5
	软化了的	阳离子选择性 ⁺	0.74	0	1484	1108
玻利维亚	进料	阳离子选择性*	406*	0	3	2
	进料	Li-选择性	0.1	0	0	0
	软化了的	阳离子选择性 ⁺	0.4	0	643	2
阿根廷	进料	阳离子选择性*	1662*	0	7287	6589
	进料	Li-选择性	2.3	0	425	412
	软化了的	阳离子选择性 ⁺	1.6	0	10062	6576
硬岩	进料	阳离子选择性*	96*	263*	1090	1512
	进料	Li-选择性	0	0	0	0
	软化了的	阳离子选择性*	1.2	12*	1365	1514

*沉淀使得工艺不可行。

⁺可行,但由于产品中的杂质较高,需要再加工,因此不太理想。

表1.使用在此公开的方法处理的各种实际盐水和硬岩源的浓缩LiOH(5%)溶液杂质曲线。与锂选择性膜一起使用的BPMED产生最佳产品。与阳离子相对阴离子的选择性膜一起将BPMED用于软化过的进料,在大多数情况下产生可行的工艺,但产品纯度较低。处理液是来自蒸发池的浓缩锂盐水或来自锂辉石焙烧和浸出的浸出液。在某些情况下,进料液还包括起初用石灰苏打软化以去除多价阳离子后的那些。

参考文献

Bourassa, G., Pearse, G., Mackie, S.C., Gladkovas, M., Symons, P., Genders, J.D., & Magnan, J. (2020). 美国专利号10,633,748B2, 华盛顿特区: 美国专利商标局。

Buckley, D.J., Genders, J.D., & Atherton, D. (2009). 国际公开号 W02009131628A1, 世界知识产权组织国际局。

Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K., & Nishihama, S. (2017). 工艺条件对使用双极膜电渗析 (BMED) 从水中回收锂和硼的影响, 《海水淡化》, 416, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.017>

Bunani, S., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Arda, M., & Kabay, N. (2017). 双极膜电渗析 (BMED) 以用于同时分离和回收水溶液中硼和锂的应用, 《海水淡化》, 424, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.029>

Demeter, E., Connor, M.J., & McDonald, B.M. (2020). 美国专利号 US 2020/0001251 A1, 华盛顿特区: 美国专利商标局。

Gmar, S., & Chagnes, A. (2019). 电渗析从初级和次级资源中回收锂的研究进展, 《湿法冶金》, 189, 105124. <https://doi.org/10.1016/j.hydomet.2019.105124>

Grageda, M., Gonzalez, A., Quispe, A., & Ushak, S. (2020). 膜电渗析生产电池级氢氧化锂的工艺分析, 《膜》, 10(9), 198. <https://doi.org/10.3390/membranes10090198>

Jiang, C., Wang, Y., Wang, Q., Feng, H., & Xu, T. (2014). 通过双极膜电-电渗析 (EEDBM) 从湖盐水生产氢氧化锂, 《工业与工程化学研究》, 53(14), 6103-6112. <https://doi.org/10.1021/ie404334s>

Li, X., Mo, Y., Qing, W., Shao, S., Tang, C.Y., & Li, J. (2019). 从水锂资源回收锂的基于膜的技术: 综述, 《膜科学杂志》, 591, 117317. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117317>

Lide, D.R. (ed.), 2004, 《CRC化学和物理手册》, 第85版, CRC出版社, ISBN 978-0849304859.

Lu, J., Zhang, H., Hou, J., Li, X., Hu, X., Hu, Y., Easton, C.D., Li, Q., Sun, C., Thornton, A.W., Hill, M.R., Zhang, X., Jiang, G., Liu, J.Z., Hill, A.J., Freeman, B.D., Jiang, L., & Wang, H. (2020). 用于整流由金属有机框架实现的亚纳米通道之高效金属离子筛分, 《自然材料》, 19(7), 767-774. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0634-7>

Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S.S., & Ghahreman, A. (2021). 矿物、盐水和锂离子电池的锂生产和回收的回顾, 《矿物加工和采掘冶金评论》, 42(2), 123-141. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>

Nie, X.-Y., Sun, S.-Y., Sun, Z., Song, X., & Yu, J.-G. (2017). 使用一价选择性离子交换膜通过电渗析从镁离子中离子分馏锂离子, 《海水淡化》, 403, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.010>

Park, S.K., Park, K.S., Li, S.G., Jung, W.C., Kim, K.Y., & Lee, H.W. (2020). 美国专利号 US10,661,227B2. 华盛顿特区: 美国专利商标局。

Qiu, Y., Yao, L., Tang, C., Zhao, Y., Zhu, J., & Shen, J. (2019). 堆叠电渗析和堆叠电渗析与双极膜结合到盐湖处理中以用于生产氢氧化锂, 《海水淡化》, 465, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.017>

doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.024

Zhao, Y., Wang, H., Li, Y., Wang, M., & Xiang, X. (2020). 从高镁/锂比盐湖卤水制备氢氧化锂的集成膜工艺, 《海水淡化》, 493, 114620. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114620>

传统的氢氧化锂生产

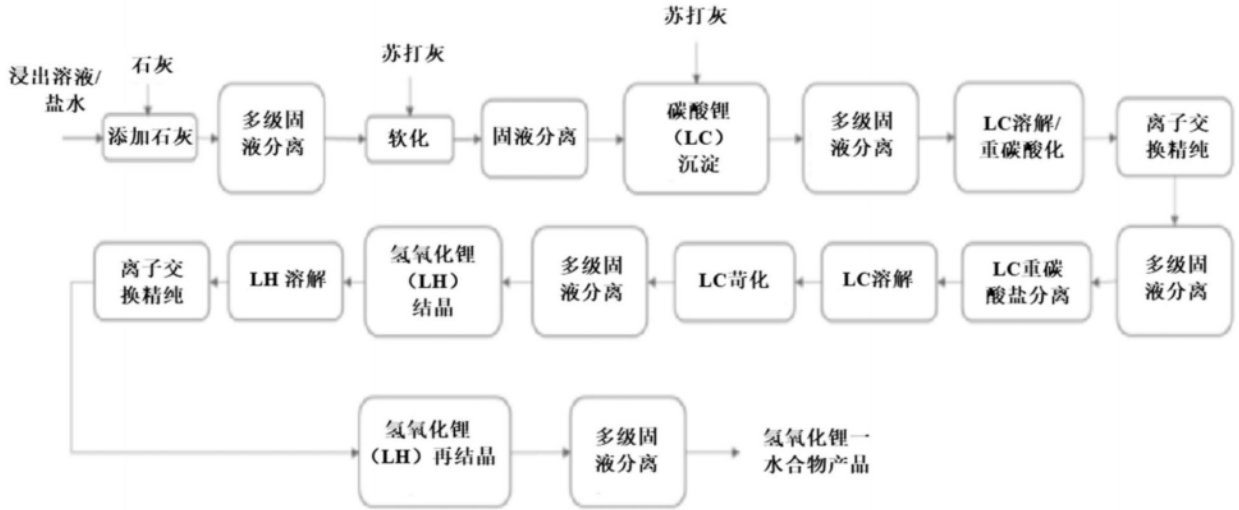


图1A

直接至氢氧化锂工序



图1B

直接生产氢氧化锂后软化



图1C



图2

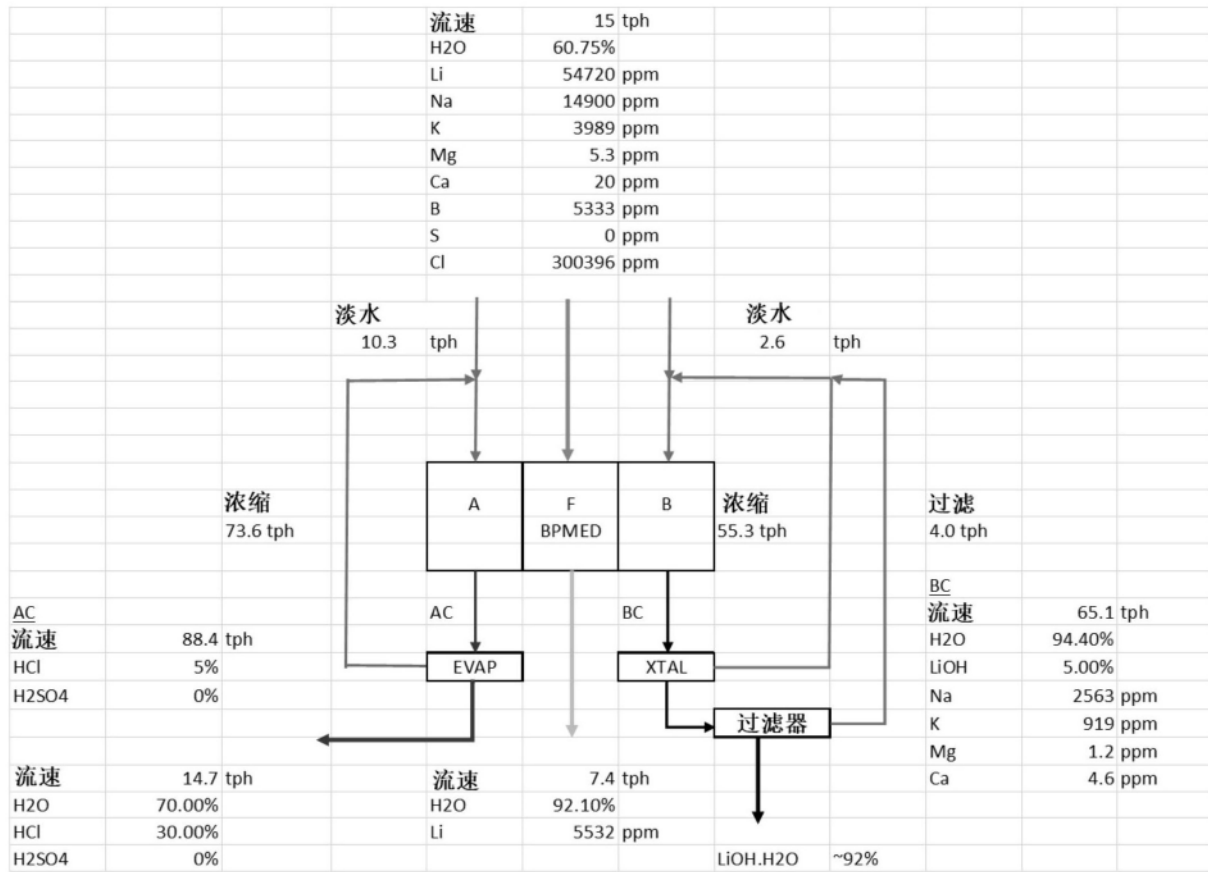


图4C

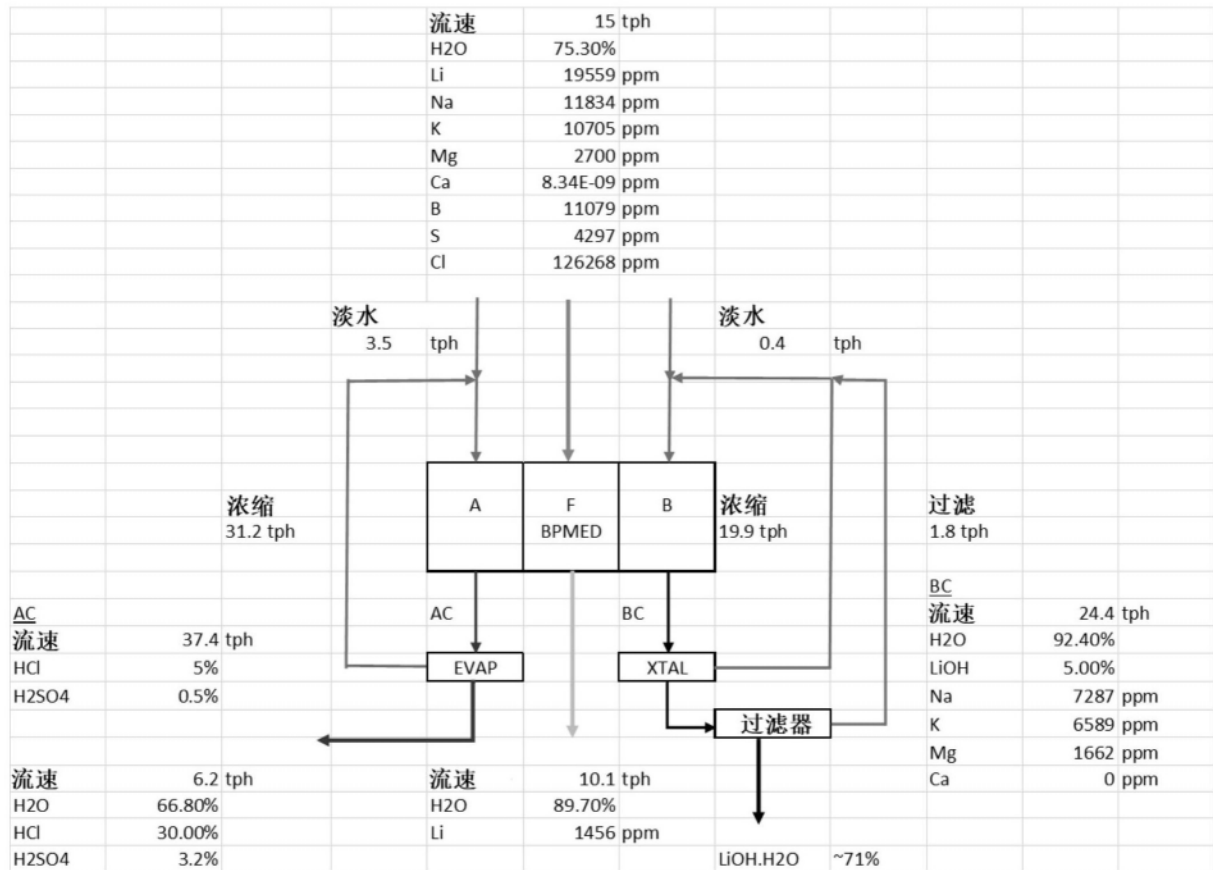


图5A

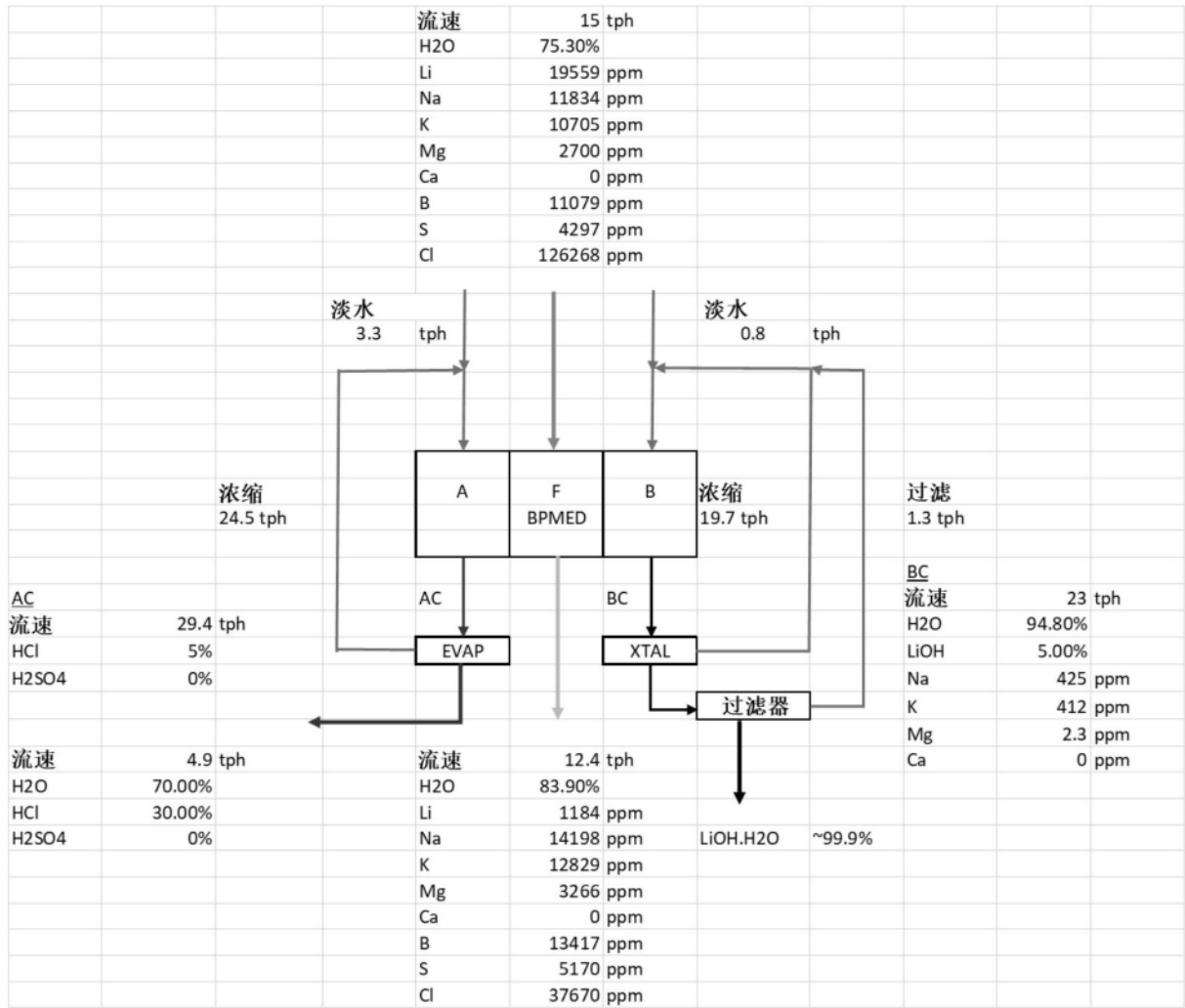


图5B

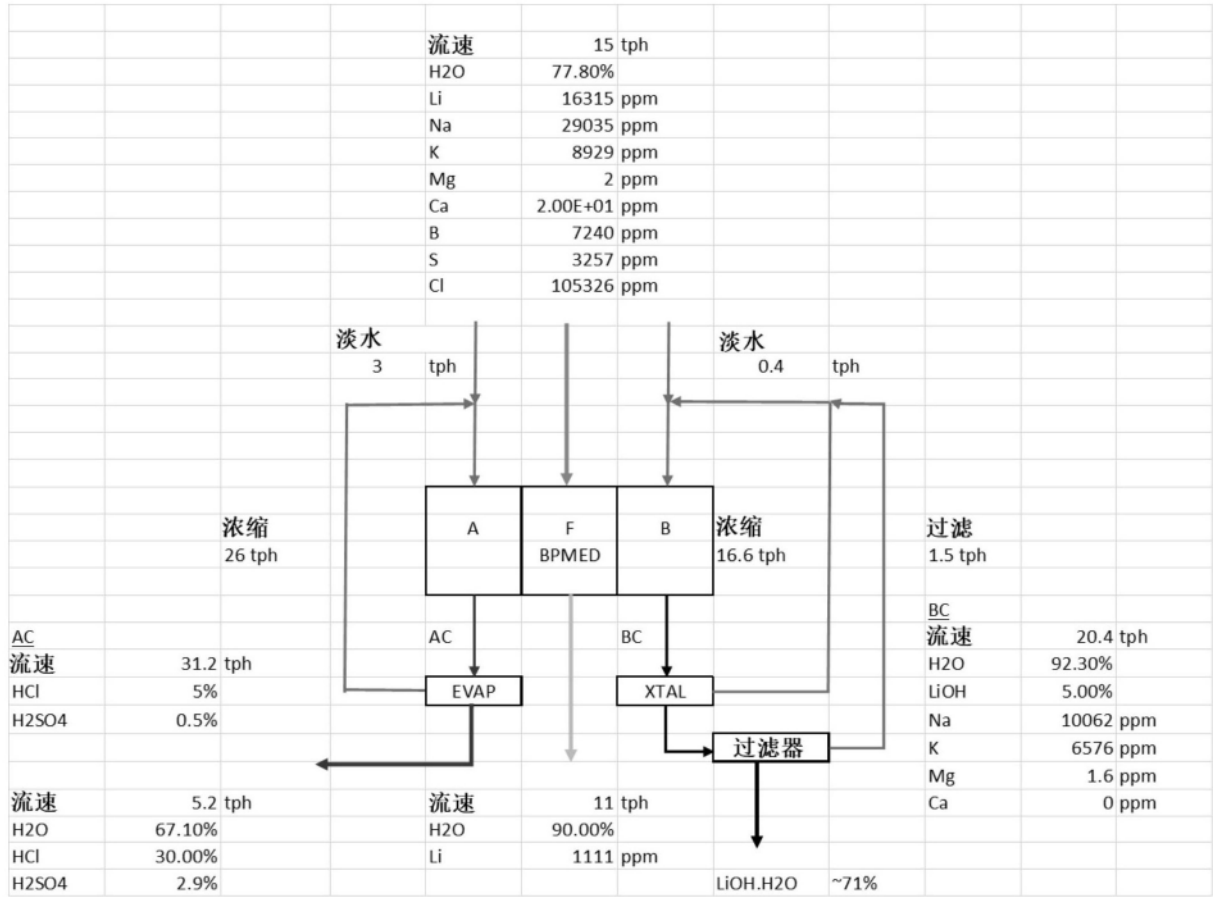


图5C

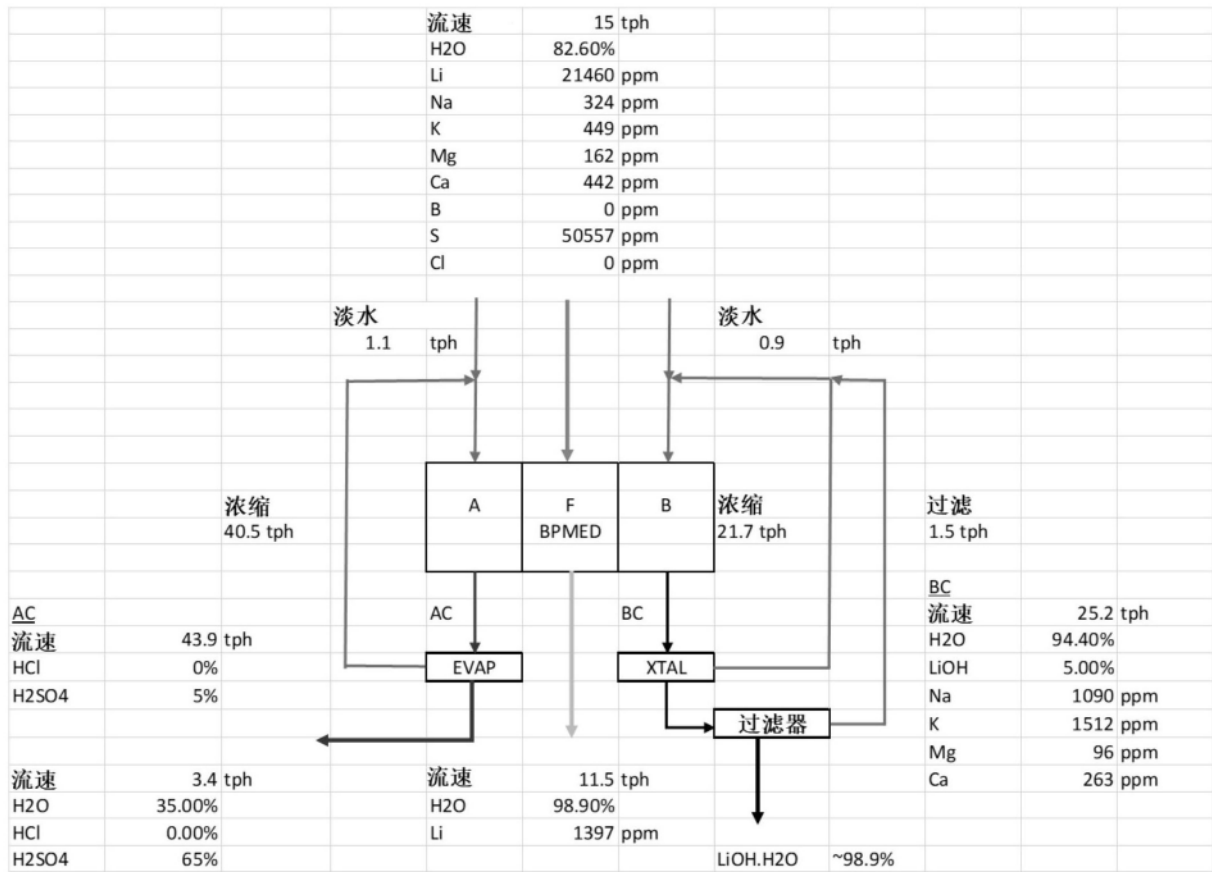


图6A

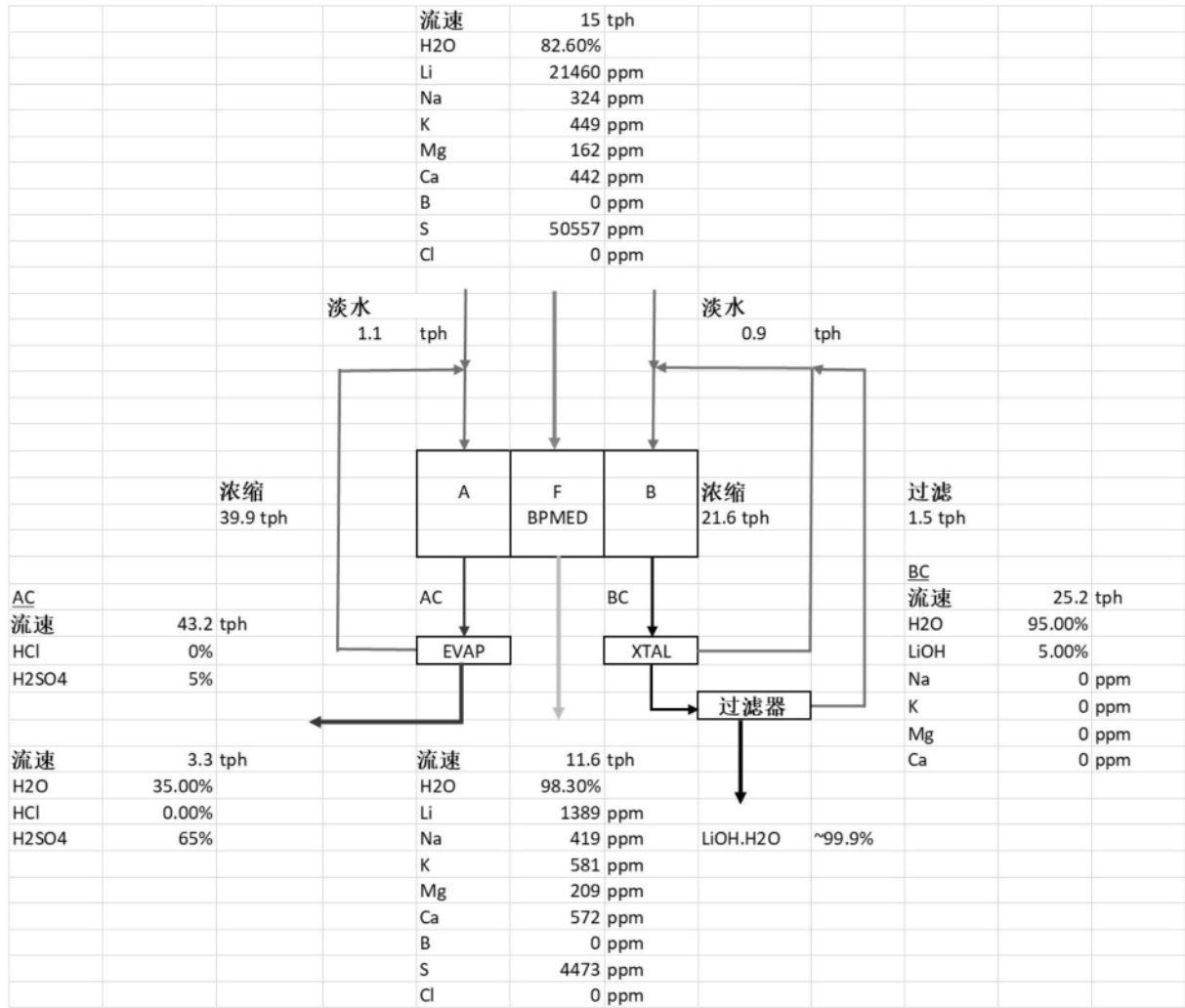


图6B

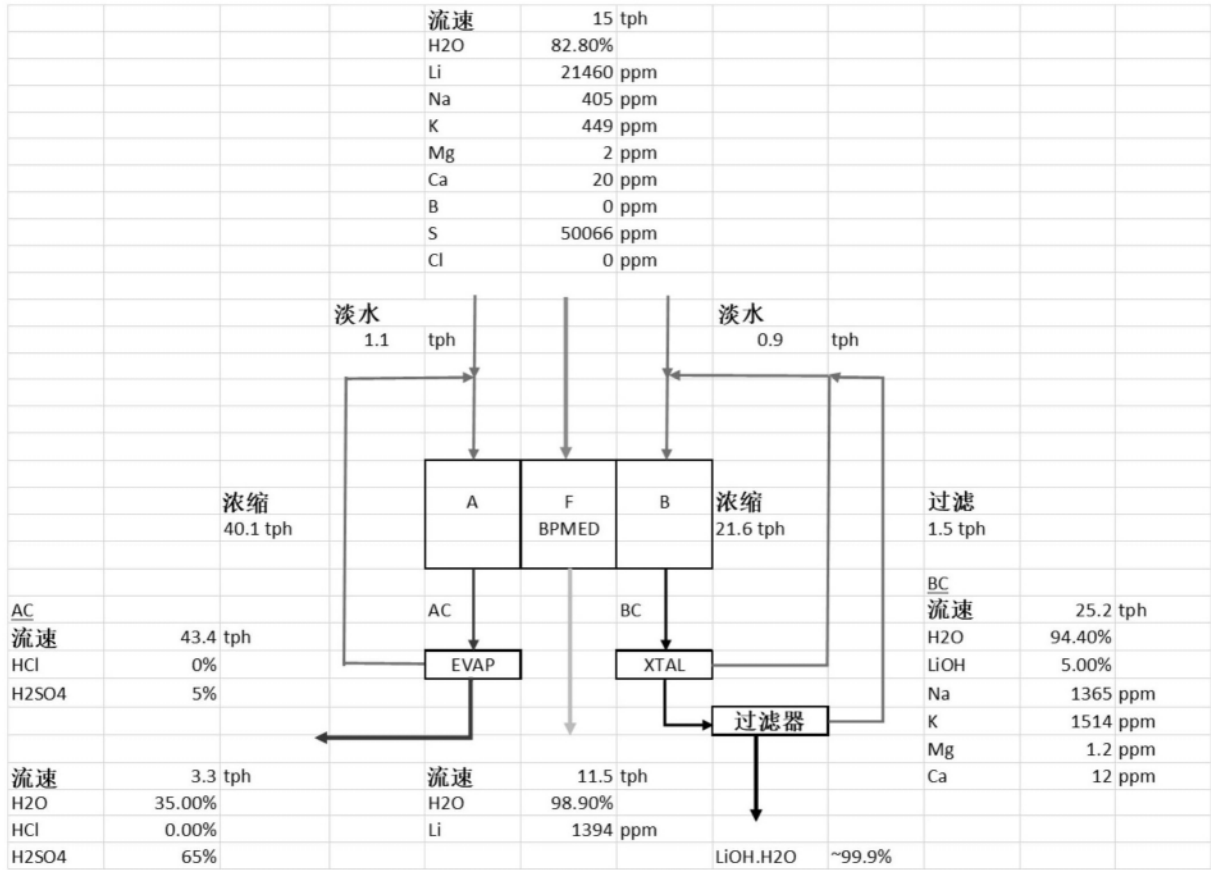


图6C