



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103517877 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201180015930. 9

CO1D 7/26(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 12

H01M 4/58(2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2010-0114451 2010. 11. 17 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/007593 2011. 10. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/067348 KO 2012. 05. 24

(73) 专利权人 韩国地质资源研究院

地址 韩国大田市 305-350 儒城区柯亭洞 30 番地

(72) 发明人 郑景友 李珍荣 金俊秀 尹虎成

金哲主 丁康燮 金炳圭

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51) Int. Cl.

CO1D 15/08(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0074744 A1, 2004. 04. 22,

CN 101654262 A, 2010. 02. 24,

CN 101875497 A, 2010. 11. 03,

US 5993759 A, 1999. 11. 30,

CN 101654262 A, 2010. 02. 24,

张绍成、冉广芬. 吸附法盐湖卤水提锂工艺试验. 《盐湖研究》. 1997, 第 5 卷 (第 1 期), 第 59-68 页.

肖小玲等. “吸附法盐湖卤水提锂的研究进展”. 《盐湖研究》. 2005, 第 13 卷 (第 2 期), 第 66-69 页.

审查员 李召

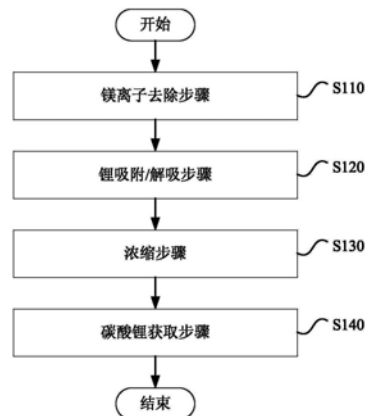
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

由盐水制备高纯度碳酸锂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由盐水制备高纯度碳酸锂的方法。本发明的由盐水制备碳酸锂的方法包括如下的步骤：镁去除步骤，从盐水去除镁离子；锂吸附/解吸步骤，向去除了所述镁离子的盐水投入吸附剂来吸附锂离子之后，将吸附有所述锂离子的吸附剂投入到强酸溶液来解吸锂离子；浓缩步骤，对解吸了所述锂离子的强酸溶液进行浓缩；以及碳酸锂获取步骤，使包含在所述浓缩溶液中的锂离子与碳酸前驱体进行化学反应来获取碳酸锂。



1. 一种由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,包括如下的步骤:  
镁去除步骤,通过加入氧化钙将镁离子沉淀成氢氧化镁沉淀物从盐水去除镁离子;  
锂吸附/解吸步骤,向去除了所述镁离子的盐水投入吸附剂来吸附锂离子之后,将吸附有所述锂离子的吸附剂投入到强酸溶液来解吸锂离子;  
浓缩步骤,对解吸了所述锂离子的强酸溶液进行浓缩;以及  
碳酸锂获取步骤,使包含在所述浓缩溶液中的锂离子与碳酸前驱体进行化学反应来获取碳酸锂;  
其中所述吸附剂是氧化锰或氧化铝,在所述浓缩步骤中,浓缩所述强酸溶液,以使锂离子的浓度达到4重量百分比以上。
2. 根据权利要求1所述的由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,所述强酸选自盐酸、硫酸以及硝酸之中。
3. 根据权利要求1所述的由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,在所述浓缩步骤中,对解吸了所述锂离子的强酸溶液进行浓缩,以使锂离子的浓度达到 $6 \pm 0.5$ 重量百分比。
4. 根据权利要求1所述的由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,利用太阳能进行所述浓缩。
5. 根据权利要求1所述的由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,在所述锂吸附/解吸步骤或所述浓缩步骤之后,还包括中和所述强酸溶液的步骤。
6. 根据权利要求1所述的由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,所述碳酸前驱体包括二氧化碳。
7. 根据权利要求1所述的由盐水制备碳酸锂的方法,其特征在于,所述盐水是含有离子形态的锂、镁、钠、钾、氯以及硼的人工盐水。

## 由盐水制备高纯度碳酸锂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂二次电池(Li Secondary Battery)等的碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )制备方法,更详细地,涉及一种由盐水(brine)制备高纯度碳酸锂的方法。

### 背景技术

[0002] 随着对锂二次电池的需求增加,应用于正极材料等的碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )的需求也不断增加。

[0003] 这种碳酸锂能够通过各种方法制备而成,但最近正进行着旨在由包含在盐水(brine)中的锂制备碳酸锂的诸多研究。

[0004] 盐水中含有离子形态的锂、镁、钠、氯等诸多成分。

[0005] 为了由这种盐水制备碳酸锂,以往是包括从含在盐水中的诸多成分中分离出除了锂之外的其它成分来制备锂溶液后,浓缩所制备的锂溶液的过程。

[0006] 然而,分离出除了锂之外的剩余成分来制备锂溶液需要经过复杂的工序,而且需要消耗较多的工序时间。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于,提供一种以简单的工序和较短的时间由盐水(brine)制备纯度达99%的高纯度碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )的由盐水制备碳酸锂的方法。

[0008] 用于实现上述目的的本发明实施例的由盐水制备碳酸锂的方法包括如下的步骤:镁去除步骤,从盐水(brine)去除镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ );锂吸附/解吸步骤,向去除了所述镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )的盐水投入吸附剂来吸附锂离子( $\text{Li}^+$ )之后,将吸附有所述锂离子( $\text{Li}^+$ )的吸附剂投入到强酸溶液来解吸锂离子( $\text{Li}^+$ );浓缩步骤,对解吸了所述锂离子( $\text{Li}^+$ )的强酸溶液进行浓缩;以及碳酸锂获取步骤,使包含在所述浓缩溶液中的锂离子( $\text{Li}^+$ )与碳酸前驱体进行化学反应来获取碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )。

[0009] 用于实现上述目的的本发明另一实施例的由盐水制备碳酸锂的方法包括如下的步骤:镁去除步骤,从盐水去除镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ );锂吸附/解吸步骤,向去除了所述镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )的盐水投入吸附剂来吸附锂离子( $\text{Li}^+$ )之后,将吸附有所述锂离子( $\text{Li}^+$ )的吸附剂投入到强酸溶液来解吸锂离子( $\text{Li}^+$ );以及碳酸锂获取步骤,使被所述强酸溶液解吸的锂离子( $\text{Li}^+$ )与碳酸前驱体进行化学反应来获取碳酸锂。

[0010] 本发明的由盐水制备碳酸锂的方法具有通过镁离子去除过程、锂离子( $\text{Li}^+$ )吸附/解吸过程、浓缩过程以及碳酸锂获取过程等简单的工序就能制备高纯度碳酸锂的优点。

[0011] 并且,本发明的由盐水制备碳酸锂的方法不需要去除除了镁之外的其他杂质的工序,由此具有工序时间较短的优点。

### 附图说明

[0012] 图1是简要表示本发明实施例的由盐水制备碳酸锂的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0013] 以下参照附图详细实施的实施例会让本发明的优点和特征以及实现这些优点和特征的方法更加明确。

[0014] 但是,本发明不局限于以下所公开的实施例,能够以各种方式实施,本实施例只用于使本发明的公开内容更加完整,有助于本发明所属技术领域的普通技术人员完整地理解本发明的技术领域,本发明由权利要求书的范围而定义。

[0015] 下面,将对本发明的由盐水制备碳酸锂的方法进行详细说明。

[0016] 图1是简要表示本发明实施例的由盐水制备碳酸锂的方法的流程图。

[0017] 参照图1,图示出的由盐水制备碳酸锂的方法包括镁去除步骤S110、锂吸附/解吸步骤S120、浓缩步骤S130以及碳酸锂获取步骤S140。

### [0018] 镁去除

[0019] 在镁去除步骤S110中,从盐水(brine)去除镁离子( $Mg^{2+}$ )。

[0020] 镁离子( $Mg^{2+}$ )的大小相对小于锂离子( $Li^+$ )的大小。由此,在吸附锂离子( $Li^+$ )时,会出现镁离子( $Mg^{2+}$ )与锂离子( $Li^+$ )一同被吸附的情况,因而需要在进行吸附锂离子( $Li^+$ )的过程之前事先从盐水去除镁离子( $Mg^{2+}$ )。

[0021] 镁离子( $Mg^{2+}$ )的去除通过如下的方法进行:使镁离子( $Mg^{2+}$ )沉淀成氢氧化镁(Magnesium hydroxide)、草酸镁(Magnesium oxalate)、碳酸镁(Magnesium carbonate)等形态的沉淀物来将镁离子( $Mg^{2+}$ )去除。

[0022] 表1示出了通过镁离子( $Mg^{2+}$ )的去除方法得出的镁离子( $Mg^{2+}$ )的去除率以及锂共沉淀率。

[0023] (表1)

[0024]

分类	氢氧化物 (hydroxide)	草酸盐 (oxalate)	碳酸盐 (carbonate)
Mg 去除率 (%)	99.9	99.9	99.9
Li 共沉淀率 (%)	4.7	15.3	12.2

[0025] 参照表1,就镁离子( $Mg^{2+}$ )而言,不管是氢氧化物形态、草酸盐形态还是碳酸盐形态,其去除率均达到99.9%。

[0026] 然而,锂离子( $Li^+$ )的共沉淀率(co-precipitation)因每种沉淀物的形态而异。更具体地,与草酸盐或碳酸盐形态相比,氢氧化物形态的锂离子( $Li^+$ )的共沉淀率最低,因而最优选地,就镁离子( $Mg^{2+}$ )而言,使镁离子( $Mg^{2+}$ )沉淀成氢氧化镁形态的沉淀物来将其去除。

[0027] 以氢氧化镁沉淀物的形态去除镁离子( $Mg^{2+}$ )的情况下,利用NaOH、KOH、CaO等物质析出氢氧化镁。

[0028] 此时优选地,出于经济层面的考虑,利用上述物质中的CaO。

### [0029] 锂的吸附/解吸

[0030] 接着,在锂吸附/解吸步骤S120中,向通过镁去除步骤S110去除了镁离子( $Mg^{2+}$ )的

盐水投入吸附剂来吸附规定时间锂离子( $\text{Li}^+$ ) (锂的吸附)之后,将吸附有所述锂离子( $\text{Li}^+$ )的吸附剂投入到盐酸( $\text{HCl}$ )等强酸溶液来重新解吸锂离子( $\text{Li}^+$ ) (锂的解吸)。

[0031] 此时,利用氧化锰或氧化铝来吸附锂离子( $\text{Li}^+$ )。

[0032] 表2示出了基于吸附剂的每单位质量的锂以及其它离子的吸附量。

[0033] (表2)(单位:mg/g)

[0034]

分类	Li	Mg	Na	K	Ca	B
氧化锰	17.3	0	0.3	0.1	1.1	0.05
氧化铝	12.5	0	0.1	0.1	0.8	0.02

[0035] 参照上述表2,与将氧化铝用作锂离子吸附剂的情况相比,将氧化锰用作锂离子吸附剂的情况的锂离子( $\text{Li}^+$ )的吸附率更高。由此优先地,将氧化锰用作吸附剂来提高锂离子( $\text{Li}^+$ )的吸附量。

[0036] 用于解吸锂离子( $\text{Li}^+$ )的强酸利用盐酸、硝酸、硫酸等。

[0037] 在锂吸附/解吸步骤S120之后或以下要说明的浓缩步骤S130之后,还进行中和强酸溶液的过程。

[0038] 浓缩

[0039] 接着,在浓缩步骤S130中,对解吸了锂离子( $\text{Li}^+$ )的强酸溶液进行浓缩。

[0040] 浓缩所述强酸溶液,使得锂离子( $\text{Li}^+$ )的浓度达到4重量百分比以上,更优选为达到 $6 \pm 0.5$ 重量百分比。如果浓缩后的锂离子( $\text{Li}^+$ )浓度也达不到4重量百分比,就能够视为基于浓缩的锂离子( $\text{Li}^+$ )浓度增加程度不充分,虽然浓缩越充分,锂离子( $\text{Li}^+$ )的浓度就越增加,但这同时也需要消耗更多的时间和成本,所以优选为使锂离子( $\text{Li}^+$ )的浓度约达到6重量百分比。

[0041] 另一方面,利用太阳能进行浓缩。

[0042] 在本发明中,盐水既能利用天然盐水,也能如下表3所示,利用含有离子形态的锂、镁、钠、钾、氯以及硼的人工盐水。

[0043] 表3表示利用人工盐水时的组成例。

[0044] (表3)

[0045]

分类	Li	Mg	Na	K	Cl	B
浓度 (ppm)	500	10000	100000	20000	200000	50

[0046] 表4示出了基于吸附剂的浓缩后的锂和其它离子的含量,是以氢氧化镁形态从表3所示的人工盐水去除镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )之后,经过吸附以及盐酸中的解吸过程后利用太阳能进行浓缩的结果。

[0047] (表4)(单位:ppm)

[0048]

分类	Li	Mg	Na	K	B
氧化锰	1040	0	16	4.8	2
氧化铝	760	0	5.2	4.8	0.8

[0049] 参照表4,将氧化锰用作锂离子吸附剂的情况下,即使在经过锂离子(Li<sup>+</sup>)解吸和浓缩过程之后,也是锂的浓度更高,这就表明无论使用何种吸附剂,都能得到杂质的浓度显著降低的锂浓缩溶液。

[0050] 该浓缩步骤S130并非必经步骤,但通过浓缩能够提高锂离子(Li<sup>+</sup>)的含量比,因而具有能够增加最终获取的碳酸钠的量的优点。

[0051] 碳酸锂的获取

[0052] 接着,在碳酸锂获取步骤S140中,使包含在浓缩溶液中的锂离子(Li<sup>+</sup>)与碳酸前驱体进行化学反应来获取碳酸锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)。

[0053] 碳酸前驱体包含二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。

[0054] 通过所公开的上述方法,即镁离子(Mg<sup>2+</sup>)去除、锂离子吸附/解吸、浓缩以及碳酸锂获取的过程制备碳酸锂的情况下,碳酸锂的纯度达到了99%。鉴于这种情况,通过本发明的制备方法制备的碳酸锂具有约为99±1重量百分比的高纯度。

[0055] 如上所述,本发明的由盐水制备碳酸锂的方法即使以简单的工序也能制备高纯度的碳酸锂,且不需要去除除了镁之外的其它杂质的工序,因而能够缩短工序时间。

[0056] 以上,参照附图对本发明的实施例进行了说明,但本发明不局限于上述实施例,能够进行各种变形来实施各种方式,对于本发明所属领域的普通技术人员来说,应当理解,在不变更本发明的技术思想或必须性特征的前提下,能够实施其它各种实施方式。由此,如上所述的实施例在所有方面上均作为示例性说明,并不用于限定本发明。

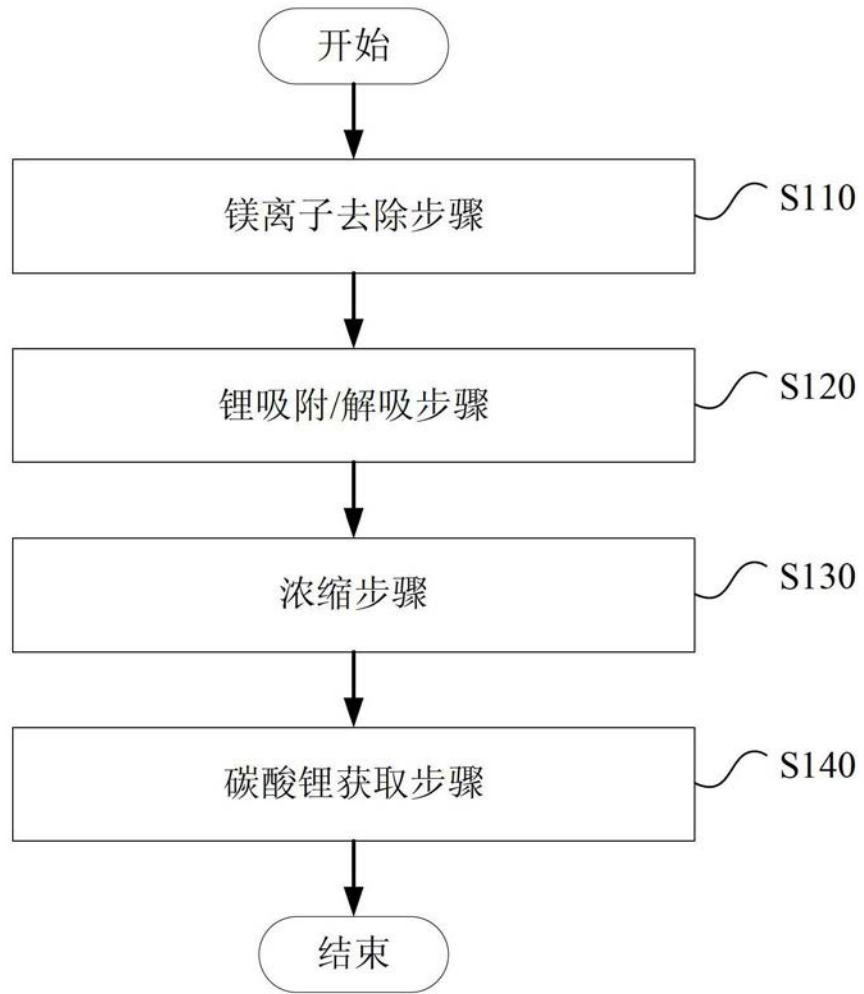


图1