



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114774714 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号 202210708339.1

C22B 21/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.22

C22B 7/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

(71) 申请人 广东芳源新材料集团股份有限公司

地址 529145 广东省江门市新会区古井镇
临港工业园A区11号

申请人 江门市芳源新能源材料有限公司

(72) 发明人 刘京星 许健勇 黄新强 吴芳
罗爱平

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 薛建强

(51) Int. Cl.

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 47/00 (2006.01)

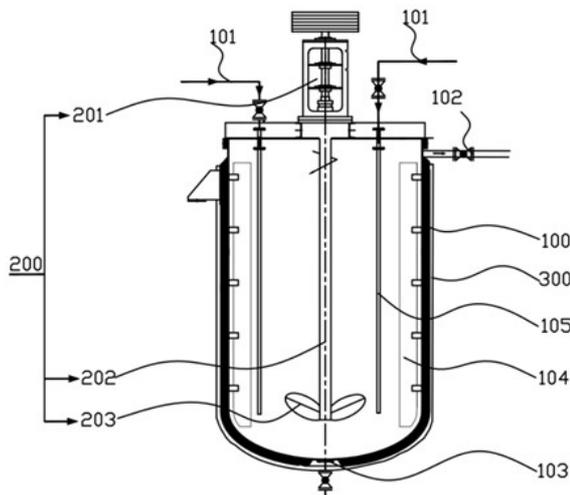
权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置

(57) 摘要

本发明提供了一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,包括装置本体,所述装置本体上设有若干个进料口,位于所述装置本体上端侧壁的溢流口和位于所述装置本体底部的卸料口;与所述装置本体密封连接,用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置;和包裹于所述装置本体外侧,用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置;其中,所述从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离得到母液。与现有技术相比,该装置的结构简单,降低了生产成本及操作要求。



1. 从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于包括:装置本体,所述装置本体上设有若干个进料口,位于所述装置本体上端侧壁的溢流口和位于所述装置本体底部的卸料口;与所述装置本体密封连接,用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置;和包裹于所述装置本体外侧,用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置;其中,所述从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离得到母液。

2. 根据权利要求1所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述搅拌装置包括电机、搅拌轴和与搅拌轴连接的搅拌桨叶。

3. 根据权利要求2所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述搅拌桨叶为涡轮形状,且所述搅拌桨叶沿所述搅拌轴从上至下的中轴线方向构成 30° ~ 45° 的夹角。

4. 根据权利要求3所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述搅拌桨叶的数量为2~6片。

5. 根据权利要求4所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述进料口设置有延伸至所述装置本体内底部区域的进料管道。

6. 根据权利要求5所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述进料管道的末端与所述搅拌桨叶水平轴线平齐,且与所述搅拌桨叶在搅拌时形成的圆最外沿的距离为30~50mm。

7. 根据权利要求6所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述装置本体内的侧壁还设有用于阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转涡流的若干挡板。

8. 根据权利要求7所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,当所述挡板的数量为偶数个时,其对称且均匀分布于所述装置本体的内侧壁。

9. 根据权利要求8所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述挡板的数量为2~8个,且均匀分布于所述装置本体的内侧壁。

10. 根据权利要求9所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述溢流口位于所述装置本体的满液位线体积的80%~90%处。

11. 根据权利要求1至10中的任一项所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述球形氢氧化物中的锂含量 $\leq 10\text{ppm}$,母液中三元金属离子M的含量 $\leq 5\text{ppm}$ 。

12. 根据权利要求5所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述球形氢氧化物中的锂含量 $\leq 10\text{ppm}$,母液中三元金属离子M的含量 $\leq 5\text{ppm}$ 。

13. 根据权利要求7所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述球形氢氧化物中的锂含量 $\leq 10\text{ppm}$,母液中三元金属离子M的含量 $\leq 5\text{ppm}$ 。

14. 根据权利要求11所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述锂溶液中的锂浓度为 $0.1\sim 30.0\text{g/L}$,三元金属离子M的浓度为 $80.0\sim 130.0\text{g/L}$ 。

15. 根据权利要求14所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述锂溶液中的锂浓度为 $0.1\sim 25.0\text{g/L}$ 。

16. 根据权利要求12至14中的任一项所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述三元金属离子M为镍、钴、锰、铝中的至少一种。

17. 根据权利要求16所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,形成所述球形氢氧化物的步骤包括:在所述锂溶液中加入氨水和强碱进行反应,搅拌,使所述三元金属离子M形成球形氢氧化物。

18. 根据权利要求17所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,所述强碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。

19. 根据权利要求17所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,反应温度为40°C~70°C。

20. 根据权利要求17所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,反应pH值为10.5~12.0。

21. 根据权利要求17所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,其特征在于,搅拌速度为90~200rpm。

22. 一种如权利要求1至21中的任一项所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置的应用,其特征在于,在母液中加入碳酸钠,调节pH,使所述母液中的锂沉淀为碳酸锂。

23. 根据权利要求22所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置的应用,其特征在于,对沉淀得到所述碳酸锂进行洗涤,离心,干燥,分散,除磁,包装,得到电池级碳酸锂和碳酸锂洗涤液。

24. 根据权利要求23所述的从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置的应用,其特征在于,将所述碳酸锂用于合成锂离子电池。

从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料领域,具体而言,涉及一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有的特殊储能性质,在电池市场发展迅猛,但随着锂电池充放电循环使用,在其寿命到期后需要回收。目前,回收废旧锂离子电池的一般步骤为拆卸、筛分、破碎和提取,经过破碎后的阴极粉末再经过湿法或者火法处理后得到想要的产品。湿法处理的优点是回收率高,可达90%左右,但处理工序复杂,处理成本较大。且湿法回收过程中通常最后才能提取锂,一般在其萃取钴、锰、镍等金属离子后,余下锂元素大部分都在其萃取余液中,由于此时萃取液中的锂含量低(一般都在1.5~2.0g/L),再次使其富集较为困难,采用蒸发浓缩结晶手段等回收成本高,往往都未经回收,尾水经处理后排放,造成了环境污染和资源浪费。火法是指将正极粉末加入造渣剂后在1300℃以上的高温条件下熔炼造渣以分离有价金属,虽然火法处理量大,工序简单,但是对锂的回收率很低,目前产业上基本不用。

[0003] 因此,除萃取法外,如何从锂溶液中分离锂与三元金属离子M(镍、钴、锰、铝等),并具有较高生产效率和可接受的成本区间,实现锂与三元金属离子M的高效分离,进一步以及如何实现从电池废料的源头,经过锂回收后的、含量低的(一般都在1.5~2.0g/L)锂回收相关技术及回收装置,目前还没有报道。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决上述现有技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提供一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的方法,该方法通过使锂溶液中的三元金属离子M形成球形氢氧化物来进行分离,具有较高生产效率和可接受的成本区间,并且实现了锂的完全回收,有效利用了锂资源,也避免了对环境造成碱金属污染。

[0005] 本发明所采取的技术方案是:

第一方面,本发明提供了一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的方法,使所述锂溶液中的三元金属离子M形成球形氢氧化物,分离,得到球形氢氧化物及母液,实现锂溶液中锂与三元金属离子M的分离。通过使锂溶液中的三元金属离子M形成球形氢氧化物,将三元金属离子M与锂元素分离,避免了采用逐级萃取-反萃的方式,生产工序及生产设备得到简化,成本大幅度降低。

[0006] 在本发明的一些实施方式中,锂溶液为硫酸锂、氯化锂或硝酸锂中的一种溶液。在本发明的一些实施方式中,锂溶液为硫酸锂溶液。

[0007] 在本发明的一些实施方式中,球形氢氧化物中锂含量 ≤ 10 ppm,母液中三元金属离子M的含量 ≤ 5 ppm。在本发明的一些实施方式中,球形氢氧化物中锂含量 ≤ 5 ppm,母液中三元金属离子M的含量 ≤ 2 ppm。在本发明的一些实施方式中,球形氢氧化物中锂含量 ≤ 2 ppm,母液中三元金属离子M的含量 ≤ 2 ppm。在本发明的一些实施方式中,球形氢氧化物中锂含量

$\leq 2\text{ppm}$,母液中三元金属离子M的含量 $\leq 1\text{ppm}$ 。

[0008] 在本发明的一些实施方式中,锂溶液中锂浓度为 $0.1\sim 30.0\text{g/L}$,三元金属离子M浓度为 $80.0\sim 130.0\text{g/L}$ 。事实上,本发明中对锂溶液中锂的浓度与三元金属离子M的浓度并无限制,其可以在各自的饱和浓度下实现分离,但是锂浓度太低(如 $\leq 2.0\text{g/L}$)时,此时得到分离后的母液虽然含锂,但是要对其中的锂实现回收利用的成本较高,需要用蒸发浓缩结晶手段蒸发大量的水,使母液中的锂浓缩后沉锂回收。考虑到在实际生产应用中,在回收含锂萃取尾水中提取锂时,对相关工艺的衔接等,将锂溶液中锂浓度控制为 $5.0\sim 30.0\text{g/L}$,三元金属离子M浓度为 $80.0\sim 130.0\text{g/L}$ 。在本发明的一些实施方式中,锂溶液中锂浓度为 $0.1\sim 25.0\text{g/L}$ 。在本发明的一些实施方式中,锂溶液中锂浓度为 $0.1\sim 20.0\text{g/L}$ 。在本发明的一些实施方式中,锂溶液中锂浓度为 $5.0\sim 20.0\text{g/L}$ 。在本发明的一些实施方式中,锂溶液中锂浓度为 $15.0\sim 20.0\text{g/L}$ 。

[0009] 在本发明的一些实施方式中,三元金属离子M为镍、钴、锰、铝中的至少一种。一般的,三元金属离子M可以是单独的镍、钴、锰、铝,也可以是镍和钴、镍和锰、镍和铝、钴和锰、钴和铝、锰和铝,还可以是镍钴锰、镍钴铝、镍锰铝、锰钴铝,也可以是镍、钴、锰、铝四种金属离子混合。在本发明中,对这些金属离子之间的比例并无特别限制,在不超过各自溶解上限的范围内,可以根据实际需要进行相应任意比例调整,本发明对此不做具体限定。

[0010] 在本发明的一些实施方式中,三元金属离子M为镍,锂溶液为硫酸锂溶液。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,形成球形氢氧化物的步骤包括:在锂溶液中加入氨水和强碱溶液,搅拌反应,使三元金属离子M形成球形氢氧化物。此时,由于锂溶液中的三元金属离子M在氨水和强碱溶液的共同作用下,反应生成球形氢氧化物,并且球形氢氧化物中夹带的锂很少,在 10ppm 以下,分离球形氢氧化物沉淀,锂基本上留在了母液中,实现了锂溶液中锂与三元金属离子M的分离。

[0012] 在本发明的一些实施方式中,强碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾溶液中的至少一种,具体的,本发明的一些实施方式中,强碱溶液可以是氢氧化钠,也可以是氢氧化钾,还可以是二者的混合溶液。

[0013] 在本发明的一些实施方式中,反应温度为 $40^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 。当反应温度小于 40°C ,球形氢氧化物中夹带锂的含量较高,大于 10ppm (0.01g/L),不能很好的实现锂与镍的分离,当反应温度高于 70°C 时,此时虽然能够实现本发明的技术方案,但是具有较高的能耗,因此将反应温度控制为 $40^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 是较为适宜的。

[0014] 在本发明的一些实施方式中,反应pH值为 $10.5\sim 12.0$ 。不同pH值对球形氢氧化物的形成以及三元金属离子M与锂的分离有显著的影响。当pH值 < 10.5 时,金属离子M沉淀不完全,滤液中三元金属离子M的含量较高,在 5ppm 以上;当pH值 > 12.0 时,球形氢氧化物中夹带的锂含量较高,在 10ppm 以上,无法很好的实现镍与锂的有效分离。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,搅拌速度为 $90\sim 200\text{rpm}$,因为在本发明的实施方式中,发现转速低于 90rpm 时,会存在球形氢氧化物夹带锂的含量将超过 10ppm ,转速过高,超过 200rpm 时,对球形氢氧化物夹带锂的含量基本都在 10ppm 以下,但过高的转速,对于反应时的能耗要求也较高,因此将搅拌速度控制为 $90\sim 200\text{rpm}$ 是较为适宜的。

[0016] 在上述技术方案的基础上,发明人进一步从电池废料的源头,即经过湿法回收钴、锰、镍等金属离子,锂元素大部分都在其萃取余液中,由于此时萃取余液中的锂含量低(一般

都在1.5~2.0g/L),获得了一种从低含锂量的电池废料中回收锂的方法,避免了目前存在的对余锂采用蒸发浓缩结晶手段等回收成本高,或未经回收,尾水经处理后直接排放,造成了环境污染和资源浪费的问题。

[0017] 第二方面,本发明提供了一种从低含锂量的电池废料中回收锂的方法,包括如下步骤:电池废料通过溶解浸出得到浸出液,除杂与萃取,蒸发结晶,沉淀球形氢氧化镍并分离,然后沉淀锂盐,实现锂的回收。

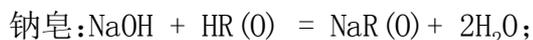
[0018] 在本发明的一些实施方式中,所述浸出液中的锂含量不超过2.0g/L。在本发明的一些实施方式中,所述浸出液中的锂含量为1.5~2.0g/L。在本发明的另一些实施方式中,所述浸出液中的锂含量为不超过1.0g/L。在本发明的其它一些实施方式中,所述浸出液中的锂含量为不超过0.5g/L。

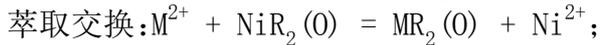
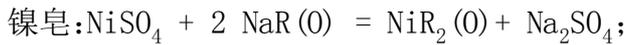
[0019] 具体的,在本发明的一些实施方式中,浸出方式可以是将含低含锂电池废料投入浆化槽,用浓硫酸(或洗渣水)将其溶解为以硫酸镍、硫酸钴为主的混合浆料(含其他杂质),使粗料充分溶解后过滤得到浸出液。在本发明中,对此不做具体限定,本领域技术人员可以采用任何最终能够得到浸出液的相关技术手段。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤中需要处理的离子包括铁离子、钙离子、镁离子、氟离子、铜离子、锌离子、铝离子、锰离子、钴离子中的至少两种,且至少包括锰离子和钴离子。在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤中需要处理的离子包括铁离子、钙离子、锰离子、钴离子中的至少两种,且至少包括锰离子和钴离子。在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤中需要处理的离子包括铁离子、钙离子、镁离子、锰离子、钴离子中的至少两种,且至少包括锰离子和钴离子。在本发明的另一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤中需要处理的离子包括铁离子、镁离子、钙离子、氟离子、铜离子、锰离子、钴离子中的至少两种,且至少包括锰离子和钴离子。在本发明的又一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤中需要处理的离子包括铁离子、镁离子、钙离子、氟离子、铜离子、锌离子、锰离子、钴离子中的至少两种,且至少包括锰离子和钴离子。在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤中需要处理的离子为锰离子和钴离子。

[0021] 进一步,在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤,当浸出液中含有铁离子、镁离子、氟离子、钙离子、铜离子、锌离子、铝离子、锰离子、钴离子时,各离子去除的顺序为铁离子>锌离子、钙离子、铝离子、铜离子、锰离子>氟离子>钴离子>镁离子。采用上述萃取顺序的原因是,铁离子的去除通过调节浸出液的pH值去除,降低萃取剂的使用。之后采用P204萃取剂对铜离子、锌离子、钙离子、铝离子、锰离子进行萃取去除。在本发明的一些实施方式中,萃取除氟在用P204(磷酸二异辛酯)萃取剂萃取锌离子、铝离子、铜离子、锰离子之后,因氟会与锰、铝离子络合,从而造成无法将氟离子萃取出去,因此,在本发明中,如果浸出液中含有氟离子,则氟离子的萃取顺序在P204萃取锌离子、铝离子、铜离子、锰离子之后进行。

[0022] 进一步,在本发明的一些实施方式中,用P204萃取锌离子、钙离子、铝离子、铜离子、锰离子时,可以加入硫酸镍进行转皂,使锌离子、钙离子、铝离子、铜离子、锰离子等在P204下进行转皂,避免了大量使用酸性和碱性溶液,用以萃取和反萃,同时又使浸出液中的锌离子、钙离子、铝离子、铜离子、锰离子等进入到萃取相中,具体的转皂反应方程式如下:





[0023] 虽然P507(2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯)萃取剂也能对铜离子、锌离子、钙离子、铝离子、锰离子进行萃取,但P507对铜离子、锌离子、钙离子、铝离子、锰离子的萃取级数没有P204高,同时,P507对于锰离子和钴离子的萃取曲线非常接近,通常也难以对锰与钴进行分离。因此,在本发明的一些实施方式中,选择采用P204对铜离子、锌离子、钙离子、铝离子、锰离子进行萃取去除。在本发明的一些实施方式中,当然也可以采用P507对铜离子、锌离子、铝离子、钙离子、锰离子进行萃取,此时将大部分的钴离子也一并萃取了,但并不妨碍本发明技术方案实现,浸出液中主要为镍、镁、锂溶液。

[0024] 在本发明的一些实施方式中,用P507萃取剂萃取钴后,浸出液中主要为镍、镁、锂溶液。进一步,用N290((2,4,4三甲基戊基)膦酸)萃取剂萃取镁,浸出液主要为镍、锂溶液。

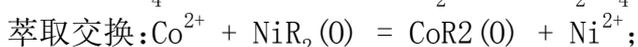
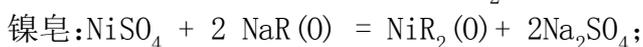
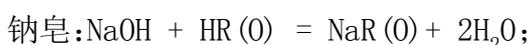
[0025] 具体的,在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,将浸出液pH调节至3.5~5.5,使铁离子转化为氢氧化铁沉淀后,过滤去除。在本发明的另一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,将浸出液pH调节至4.0~5.5,使铁离子转化为氢氧化铁沉淀后,过滤去除。在本发明的另一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,将浸出液pH调节至4.5~5.5,使铁离子转化为氢氧化铁沉淀后,过滤去除。在本发明的一些实施方式中,除铁过程中还可以加入双氧水、空气、氧气等氧化组分促进对二价的铁离子的氧化过程,将亚铁氧化成三价铁,用液碱调节pH值至3.5~5.5,进而使三价铁水解为水合氢氧化铁沉淀,用于去除粗料溶液中的铁杂质。在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,如果浸出液中铁离子含量已经低于5ppm时,则无需对铁离子进行沉淀去除。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,采用P204萃取剂对浸出液中含有的铜离子、锌离子、钙离子、铝离子、锰离子进行萃取去除。经过P204萃取剂萃取后,可以较彻底除去铜、锌、铝、钙、锰等阳离子杂质,此时,浸出液中主要为镁、钴、镍和锂的离子溶液,铜、锰、锌、铝、钙等阳离子杂质进入有机相,浸出液中其各自含量 $\leq 5\text{ppm}$,经反铜锰、反锌铝等反萃工序回收萃取剂。

[0027] 在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,如果浸出液中还含有氟离子,则对经过N290萃取剂萃取后的浸出液,采用HBL221萃取剂对浸出液中含有的氟离子进行萃取去除。其中,HBL221萃取剂为磷酸酯类萃取剂,商业购得自湖南宏邦材料科技有限公司。如浸出液中不含有氟离子,则无需进行该步骤。

[0028] 在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,对经过HBL221萃取剂萃取后的浸出液,用P507萃取剂对浸出液中含有的钴离子进行去除,此时浸出液中主要为镍、镁和锂的离子溶液。

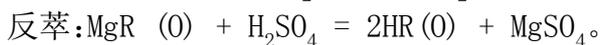
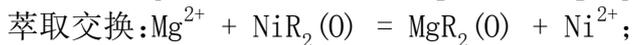
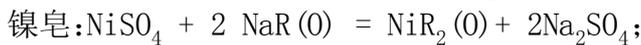
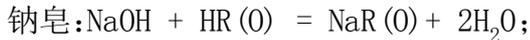
[0029] 进一步,在本发明的一些实施方式中,用P507萃取钴离子时,可以加入硫酸镍进行转皂,使钴离子在P507下进行转皂,避免了大量使用酸性和碱性溶液,用以萃取和反萃,同时又使浸出液中的钴离子进入到萃取相中,具体的转皂反应方程式如下:





[0030] 在本发明的一些实施方式中,所述除杂与萃取步骤时,对经过P507萃取剂萃取后的浸出液,用N290萃取剂萃取,对其中含有的镁离子进行去除,此时浸出液中主要为镍和锂的离子溶液。

[0031] 进一步,在本发明的一些实施方式中,用N290萃取镁离子时,可以加入硫酸镍进行转皂,使镁离子在N290下进行转皂,避免了大量使用酸性和碱性溶液,用以萃取和反萃,同时又使浸出液中的镁离子进入到萃取相中,具体的转皂反应方程式如下:



[0032] 因此,在本发明的一些实施方式中,经过转镍皂萃取后,浸出液中的镍含量浓度升高,在后续通过蒸发结晶析出,与用强酸强碱溶液进行萃取反萃相比,降低了相关酸和碱的使用,也减少了萃取级数,相关生产工艺得到优化,生产成本降低。

[0033] 在本发明的一些实施方式中,所述步骤蒸发结晶具体为,浓缩浸出液,使浸出液中的镍以硫酸镍的方式结晶析出。由于经过除镁后的浸出液主要是硫酸镍与硫酸锂的混合溶液,此时对该浸出液进行浓缩,并蒸发使硫酸镍先达到饱和析出结晶,硫酸锂未饱和和富集于母液中。进一步,在通过分离结晶析出的硫酸镍后,虽然母液中溶液组成仍然为硫酸镍和硫酸锂的溶液,但是此时硫酸锂的浓度得到显著的富集。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,分离后的母液中锂含量的上限可以是硫酸锂在饱和浓度下的锂含量。当然,从本发明的前后工艺的适配性以及成本的角度考虑,在本发明的一些实施方式中,使所述分离后的母液中锂含量为5.0~30.0g/L。在本发明的一些实施方式中,使所述分离后的母液中锂含量为5.0~25.0g/L。在本发明的一些实施方式中,使所述分离后的母液中锂含量为8.0~22.0g/L。在本发明的一些实施方式中,使所述分离后的母液中锂含量为16.0~20.0g/L。

[0035] 在本发明的一些实施方式中,分离结晶析出的所述硫酸镍后,得到硫酸镍晶体和分离后的母液。进一步,在本发明的一些实施方式中,分离硫酸镍晶体的方式为离心。在本发明的另一些实施方式中,分离硫酸镍晶体的方式为过滤。

[0036] 在本发明的一些实施方式中,所述步骤沉淀球形氢氧化镍使镍与锂分离具体为,在所述分离后的母液中加入氨水和强碱溶液进行反应,搅拌,形成球形氢氧化镍,分离所述球形氢氧化镍后,得到硫酸锂母液。此时,由于分离后的母液中的镍离子在氨水和强碱溶液的共同作用下,反应生成球形氢氧化镍沉淀,并且球形氢氧化镍中夹带的锂很少,在10ppm以下,分离球形氢氧化镍沉淀,锂基本上留在了硫酸锂母液中,且硫酸锂母液中镍的含量在5ppm以下,实现了分离后的母液中的锂与镍离子的分离。

[0037] 在本发明的一些实施方式中,强碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种,具体的,本发明的一些实施方式中,强碱溶液可以是氢氧化钠,也可以是氢氧化钾,还可以是二者的混合溶液。

[0038] 在本发明的一些实施方式中,反应温度为40℃~70℃。当反应温度小于40℃,球形氢氧化镍中夹带锂的含量较高,大于10ppm,不能很好的实现锂与镍的分离,当反应温度高

于70℃,时,此时虽然能够实现本发明的技术方案,但是具有较高的能耗,因此将反应温度控制为40℃~70℃是较为适宜的。

[0039] 在本发明的一些实施方式中,反应pH值为10.5~12.0。不同pH值对球形氢氧化镍的形成以及镍与锂的分离有显著的影响。当pH值<10.5时,球形氢氧化镍沉淀不完全,母液中残留镍的含量较高,在5ppm以上;当pH值>12.0时,球形氢氧化镍中夹带的锂含量较高,在10ppm以上,都无法很好的实现镍与锂的有效分离。

[0040] 在本发明的一些实施方式中,搅拌速度为90~200rpm,因为在本发明的实施方式中,发现转速低于90rpm时,会存在球形氢氧化镍夹带锂的含量将超过10ppm,转速过高,超过200rpm时,对球形氢氧化镍夹带锂的含量基本都在10ppm以下,但过高的转速,对于反应时的能耗要求也较高,因此将搅拌速度控制为90~200rpm是较为适宜的。

[0041] 在本发明的一些实施方式中,所述步骤沉淀锂盐实现锂的回收具体为,将碳酸钠溶液加入到所述硫酸锂母液中,将锂离子沉淀为碳酸锂予以回收,并得到沉锂尾液。当然,本发明中也可以通过通入二氧化碳气体与加入氢氧化钠或者氢氧化钾来调节pH,使硫酸锂在碱性条件下,反应生成碳酸锂沉淀。

[0042] 在本发明的一些实施方式中,对沉淀得到所述碳酸锂进行洗涤,离心,干燥,分散,除磁,包装,得到电池级碳酸锂和碳酸锂洗涤液。

[0043] 在本发明的一些实施方式中,对沉淀碳酸锂后的沉锂尾液和碳酸锂洗涤液,加入碳酸钠,调节pH后,循环用于锂盐沉淀。

[0044] 需要说明的是,在本发明中,所用萃取剂P204、P507、N290和HBL221均可商业购得,其中HBL221萃取剂为磷酸酯类萃取剂,商业购得自湖南宏邦新材料有限公司。

[0045] 应当理解的是,在本发明中,所述除杂与萃取步骤时,各离子去除的先后顺序并无特别限制,只要是能够去除,最终得到含有硫酸锂和硫酸镍的浸出液即可。本发明中,去除顺序为铁离子>锌离子、铝离子、钙离子、铜离子、锰离子>氟离子>钴离子>镁离子,仅仅是从工艺适配性的角度考虑,其也可以是铁离子、锌离子、铝离子、钙离子、铜离子、锰离子、钴离子一并萃取后,再去除氟离子(如有),得到主要为硫酸锂和硫酸镍的浸出液即可。本领域技术人员可以根据工艺需要,适当调整除杂的杂质离子的去除顺序与批次,以及是否是总得一次性萃取后,再进行分别用不同的萃取剂进行萃取分离,或者不分离,本领域技术人员可以根据需要进行调整。

[0046] 第三方面,本发明提供了一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,包括装置本体,所述装置本体上设有若干个进料口,位于所述装置本体上端侧壁的溢流口和位于所述装置本体底部的卸料口;与所述装置本体密封连接,用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置;和包裹于所述装置本体外侧,用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置;其中,所述从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离。与现有技术相比,该装置的结构得到简化,降低了生产成本及操作要求。

[0047] 在本发明的一些实施方式中,所述搅拌装置包括电机、搅拌轴和与搅拌轴连接的搅拌桨叶。

[0048] 在本发明的一些实施方式中,所述搅拌桨叶为涡轮形状,且所述搅拌桨叶沿所述搅拌轴从上至下的中轴线方向构成30°~45°的夹角。在本发明的一些实施方式中,所述搅拌

桨叶的数量为2~6片。在本发明的一些实施方式中,所述搅拌桨叶的数量为2片。在本发明的一些实施方式中,所述搅拌桨叶的数量为3片。在本发明的另一些实施方式中,所述搅拌桨叶的数量为6片。将搅拌桨叶设置为涡轮形状,并通过对搅拌桨叶数量的选择,及搅拌桨叶与搅拌轴间的角度控制,使其沿所述搅拌轴从上至下的中轴线方向构成 30° ~ 45° 的夹角,与现有的无角度水平两叶搅拌桨叶相比,搅拌效果提升了1~4倍,当搅拌桨叶的数量为6叶时,搅拌效果最好,达到4倍。

[0049] 在本发明的一些实施方式中,所述进料口设置有延伸至搅拌桨叶所述装置本体内底部区域的进料管道。

[0050] 在本发明的一些实施方式中,所述进料管道的末端与所述搅拌桨叶水平轴线平齐(或基本平齐),且与所述搅拌桨叶在搅拌时形成的圆最外沿的距离为30~50mm。此位置进料可使料液获得最大搅拌线速度,料液将以最快速率分散在反应装置内,形成球形氢氧化物。

[0051] 在本发明的一些实施方式中,所述装置本体侧壁还设有用于阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转液流的若干挡板。装置本体侧壁上挡板的设置,避免了物料转速较慢时,物料在搅拌桨叶带动下跟随选择,形成V字形旋涡。此时随着搅拌装置的搅拌速度提升,V字形旋涡并不会消失,且出现逐渐加深,导致形成气蚀,将大大影响搅拌效果。此时,设置于装置本体侧壁的挡板可有效阻挡旋转产生的V字形旋涡,并使其生成反向涡流作用,使物料达到充分接触,加快传质,更有利于球形氢氧化物沉淀反应。

[0052] 在本发明的一些实施方式中,当所述挡板的数量为偶数个时,其对称且均匀分布于所述装置本体的内侧壁。挡板均匀分布于所述装置本体的内侧壁时,在搅拌桨叶的配合下,可以使搅拌效率达到最佳。

[0053] 在本发明的一些实施方式中,所述挡板的数量为2~8个,且均匀分布于所述装置本体的内侧壁。本领域技术人员应当理解的是,在本发明中对于挡板的数量,并无特别的限制,因为挡板的大小可以根据实际情况来调整,因而对其数量也就并无特别限制。此处,将所述挡板的数量限制为2~8个,是因为就一般而论,采用2~8个挡板已经足够阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转涡流。

[0054] 在本发明的一些实施方式中,所述溢流口位于所述装置本体的满液位线体积的80%~90%处。溢流口的位置设置,主要是兼顾装置本体内反应时的反应时间以及进料速度,在本发明中,将所述溢流口位于所述装置本体的满液位线体积的80%~90%处,是比较合适的。应当理解的是,本领域技术人员,可以根据本发明,对此做出适应性的调整,也应当在本发明的保护范围之内。

[0055] 在本发明的一些实施方式中,所述球形氢氧化物中的锂含量 $\leq 10\text{ppm}$,母液中三元金属离子M的含量 $\leq 5\text{ppm}$ 。

[0056] 在本发明的一些实施方式中,所述锂溶液中的锂浓度为0.1~30.0g/L,三元金属离子M的浓度为80.0~130.0g/L。

[0057] 在本发明的一些实施方式中,所述锂溶液中的锂浓度为0.1~25.0g/L。

[0058] 在本发明的一些实施方式中,所述三元金属离子M为镍、钴、锰、铝中的至少一种。

[0059] 在本发明的一些实施方式中,形成所述球形氢氧化物的步骤包括:在所述锂溶液中加入氨水和强碱进行反应,搅拌,使所述三元金属离子M形成球形氢氧化物。

[0060] 在本发明的一些实施方式中,所述强碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一

种。

[0061] 在本发明的一些实施方式中,反应温度为40℃~70℃。

[0062] 在本发明的一些实施方式中,反应pH值为10.5~12.0。

[0063] 在本发明的一些实施方式中,搅拌速度为90~200rpm。

[0064] 在本发明的一些实施方式中,在母液中加入碳酸钠,调节pH,使所述母液中的锂沉淀为碳酸锂。

[0065] 一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置的应用,对沉淀得到所述碳酸锂进行洗涤,离心,干燥,分散,除磁,包装,得到电池级碳酸锂和碳酸锂洗涤液,将所述碳酸锂用于合成锂离子电池。

[0066] 本发明至少具以下有益效果之一:

本发明提供了一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的方法,该方法通过使锂溶液中的三元金属离子M形成球形氢氧化物,分离,具有较高生产效率和可接受的成本区间,并且实现了锂的完全回收,有效利用了锂资源,也避免了对环境造成碱金属污染。同时与现有技术相比,避免了采用萃取回收三元金属离子M从而使其与锂分离,由于电池中三元金属离子M含量极高,因此避免了大量萃取剂的使用,降低了生产成本,同时基本实现了对锂的完全回收,沉淀后的锂溶液中三元金属离子M含量小于5ppm,为有效利用锂资源提供了新的技术路线。

[0067] 进一步,利用本发明中的技术方案,通过对前端电池溶解并回收锂后的余锂(一般 $\leq 2\text{g/L}$)各组分回收,提供了一种从低含锂量的电池废料中回收锂的方法,实现了低浓度的锂及电池中镍、钴、锰等金属元素的回收,与现有对余锂溶液采用蒸发结晶浓缩回收锂的技术路线,降低了能耗要求,且同时有着巨大的成本优势。

[0068] 进一步,还提供了一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,该装置结构简单,降低了生产成本及操作要求。

[0069] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0070] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施方式的描述中将变得明显和容易理解,其中:

图1是锂溶液中分离锂与三元金属离子M的工艺流程图。

[0071] 图2是低含锂量的电池废料中回收锂的工艺流程图。

[0072] 图3是锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置示意图。

[0073] 图4是实施方式1中球形氢氧化镍的SEM电镜图。

[0074] 图中:反应装置-100;进料口101;溢流口102;卸料口103;挡板-104;进料管道-105;搅拌装置-200;电机-201;搅拌轴-202;搅拌桨叶-203;控温装置-300。

具体实施方式

[0075] 下面结合具体实施方式对本发明进行详细说明。以下实施方式将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通

技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0076] 本发明实施方式中元素含量测试采用ICP-OES原子发射光谱,“/”表示未检出该项。

[0077] 实施方式1:

含有三元金属离子M(镍)的硫酸锂溶液,镍浓度为120g/L,锂浓度为18.0g/L,含有三元金属离子M(镍)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为160rpm,pH值为12.0,合成温度为60℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍)的硫酸锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化镍中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0078] 实施方式2:

含有三元金属离子M(镍)的硫酸锂溶液,镍浓度为120g/L,锂浓度为25.0g/L,含有三元金属离子M(镍)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为160rpm,pH值为12.0,合成温度为60℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍)的硫酸锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化镍中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0079] 实施方式3:

含有三元金属离子M(钴)的硫酸锂溶液,钴浓度为110g/L,锂浓度为30.0g/L,含有三元金属离子M(钴)的硫酸锂溶液和氢氧化钾溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为160rpm,pH值为12.0,合成温度为60℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(钴)的硫酸锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化钴中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0080] 实施方式4:

含有三元金属离子M(钴)的硫酸锂溶液,钴浓度为100g/L,锂浓度为5.0g/L,含有三元金属离子M(钴)的硫酸锂溶液和氢氧化钾溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为180rpm,pH值为11.0,合成温度为40℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(钴)的硫酸锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化钴中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0081] 实施方式5:

含有三元金属离子M(锰)的硫酸锂溶液,锰浓度为90g/L,锂浓度为16.0g/L,含有三元金属离子M(锰)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为200rpm,pH值为11.0,合成温度为50℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(锰)的硫酸锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化锰中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0082] 实施方式6:

含有三元金属离子M(锰)的硫酸锂溶液,锰浓度为80g/L,锂浓度为8.0g/L,含有三元金属离子M(锰)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为140rpm,pH值为10.5,合成温度为70℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(锰)的硫酸锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球

形氢氧化锰中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0083] 实施方式7:

含有三元金属离子M(镍)的氯化锂溶液,镍浓度为120g/L,锂浓度为12.0g/L,含有三元金属离子M(镍)的氯化锂溶液和氢氧化钠、氢氧化钾的混合溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为120rpm,pH值为11.5,合成温度为70℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍)的氯化锂溶液中M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和氯化锂溶液中剩余M含量进行检测。

[0084] 实施方式8:

含有三元金属离子M(镍和钴)的硝酸锂溶液,镍和钴的浓度之和为120g/L,锂浓度为2.0g/L,含有三元金属离子M(镍和钴)的硝酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为90rpm,pH值为12.0,合成温度为70℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用离心机进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍和钴)的硝酸锂溶液中金属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M(镍和钴)的含量进行检测。

[0085] 实施方式9:

含有三元金属离子M(镍和锰)的硫酸锂溶液,M浓度为130g/L,锂浓度为18.0g/L,含有三元金属离子M(镍和锰)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为100rpm,pH值为10.5,合成温度为45℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用过滤的方式进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍和锰)的硫酸锂溶液中金属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M的含量进行检测。

[0086] 实施方式10:

含有三元金属离子M(镍和铝)的硫酸锂溶液,M浓度为130g/L,锂浓度为0.1g/L,含有三元金属离子M(镍和锰)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为100rpm,pH值为10.5,合成温度为55℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用过滤的方式进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍和铝)的硫酸锂溶液中金属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M的含量进行检测。

[0087] 实施方式11:

含有三元金属离子M(镍、钴、锰)的硫酸锂溶液,M浓度为90g/L,锂浓度为10.0g/L,含有三元金属离子M(镍、钴、锰)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为120rpm,pH值为10.8,合成温度为60℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用过滤的方式进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍、钴、锰)的硫酸锂溶液中金属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M的含量进行检测。

[0088] 实施方式12:

含有三元金属离子M(镍、钴和铝)的硫酸锂溶液,M浓度为80g/L,锂浓度为20.0g/L,含有三元金属离子M(镍、钴和铝)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为160rpm,pH值为11.6,合成温度为60℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用过滤的方式进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍、钴和铝)的硫酸锂溶液中金

属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M的含量进行检测。

[0089] 实施方式13:

含有三元金属离子M(镍、钴和铝)的硫酸锂溶液,M浓度为120g/L,锂浓度为16.0g/L,含有三元金属离子M(镍、钴和铝)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为160rpm,pH值为11.8,合成温度为50℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用过滤的方式进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍、钴和铝)的硫酸锂溶液中金属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M的含量进行检测。

[0090] 实施方式14:

含有三元金属离子M(镍、钴、锰和铝)的硫酸锂溶液,M浓度为120g/L,锂浓度为18.0g/L,含有三元金属离子M(镍、钴、锰和铝)的硫酸锂溶液和氢氧化钠溶液、氨水一同进入合成反应釜,控制搅拌速度为160rpm,pH值为11.2,合成温度为50℃,反应釜满后正常溢流,溢流出浆料用过滤的方式进行固液分离,实现了含有三元金属离子M(镍、钴、锰和铝)的硫酸锂溶液中金属离子M与锂的有效分离,并对所得球形氢氧化物中锂残余量和硫酸锂溶液中剩余M的含量进行检测。

[0091] 对比方式1:

合成温度为35℃,其余实施条件同实施方式1。

[0092] 对比方式2:

pH值为13.0,其余实施条件同实施方式1。

[0093] 对比方式3:

pH值为10.0,其余实施条件同实施方式1。

[0094] 对比方式4:

搅拌速度为80rpm,其余实施条件同实施方式1。

[0095] 对实施方式1-14以及对比方式1-4得到球形氢氧化物中锂残余量和母液中的剩余M的含量进行检测,结果如表1所示:

表1 实施方式1-14与对比方式1-4中残余锂、母液中M含量

| 实施方式 | 母液 M 分析结果 (ppm) | | | | 球形氢氧化物分析结果 (ppm) |
|-------|-----------------|-----|-----|----|------------------|
| | Ni | Co | Mn | Al | Li |
| 1 | 5 | / | / | / | 2 |
| 2 | 2 | / | / | / | 5 |
| 3 | / | 2 | / | / | 3 |
| 4 | / | 1 | / | / | 5 |
| 5 | / | / | 1 | / | 2 |
| 6 | / | / | 0.5 | / | 6 |
| 7 | 1 | / | / | / | 2 |
| 8 | 1 | 1 | / | / | 5 |
| 9 | 2 | / | 2 | / | 7 |
| 10 | 1 | / | / | 1 | 3 |
| 11 | 1 | 0.5 | 1 | / | 5 |
| 12 | 1 | 2 | / | 1 | 2 |
| 13 | 1 | 1 | / | 1 | 3 |
| 14 | 1 | 1 | / | 1 | 2 |
| 对比方式1 | 2 | / | / | / | 26 |
| 对比方式2 | 1 | / | / | / | 34 |
| 对比方式3 | 21 | / | / | / | 6 |
| 对比方式4 | 4 | / | / | / | 55 |

实施方式1-14所得到的球形氢氧化物中的锂残余量均小于10ppm(0.01g/L),母液中剩余的M含量 \leq 5ppm,实现了锂溶液中三元金属离子M(镍、钴、锰和铝)与锂的有效分离,与现有技术中采用萃取的方式,对镍进行萃取,得到锂溶液,从上述实施方式、对比方式数据可以看出,本发明实现了锂溶液中含有的三元金属离子M的很好分离,提供了新的技术路线。

[0096] 进一步,对经过锂回收后的含量低的(一般都在1.5~2.0g/L)电池废料,通过溶解浸出得到浸出液,除杂与萃取,蒸发结晶,沉淀球形氢氧化镍使镍与锂分离,沉淀锂盐实现锂的回收。

[0097] 实施方式15:

电池废料通过溶解浸出得到浸出液,除杂与萃取,蒸发结晶,沉淀球形氢氧化镍使镍与锂分离,沉淀锂盐实现锂的回收。具体的,将含低含锂电池料投入浆化槽,用浓硫酸将其溶解为以硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为主的混合浆料,使粗料充分溶解后过滤得到浸出液(锂 \leq 2g/L)。对浸出液通入双氧水将亚铁氧化成三价铁,调节pH值至3.5使三价铁水解为水合氢氧化铁沉淀,过滤去除浸出液中的铁杂质,采用P204萃取剂对浸出液中含有的铜离子、锌离子、铝离子、钙离子、锰离子进行萃取去除,并转镍皂,HBL221萃取剂对浸出液中含有的氟离子进行萃取去除,N290萃取剂对浸出液中含有的镁离子进行去除,并转镍皂,P507萃取剂对浸出液中含有的钴离子进行去除,并转镍皂,得到含有硫酸镍和硫酸锂的浸出液,通过蒸发浓缩,使硫酸镍结晶析出,同时也使硫酸锂的浓度得到了提升,分离结晶析出的硫酸镍后,得到硫酸锂晶体和锂含量为30.0g/L的分离后的母液,此时分离后的母液中硫酸镍为饱和浓度,锂的浓度得到富集,为30.0g/L。在分离后的母液中加入氨水和强碱溶液

氢氧化钠,在温度为60℃,pH值为12.0,搅拌速度为160rpm的条件下进行反应,形成球形氢氧化镍,离心分离,得到的球形氢氧化镍和硫酸锂母液,实现了镍与锂的完全分离。将碳酸钠溶液加入到所述硫酸锂母液中,调节pH至合适值将锂离子沉淀为碳酸锂后,经过洗涤,离心,干燥,分散,除磁,包装,得到电池级碳酸锂。沉锂尾液和碳酸锂洗涤液,加入碳酸钠,调节pH后,循环用于碳酸锂沉淀,并对浸出液、各除杂与萃取后、蒸发结晶后、沉淀球形氢氧化镍后的元素含量进行检测。

[0098] 实施方式16:

蒸发浓缩,使硫酸镍结晶析出,使分离后的母液中锂含量为25.0g/L,其余同实施方式15。

[0099] 实施方式17:

除铁pH为4.0,分离后的母液中锂含量为20.0g/L,强碱溶液为氢氧化钾,反应温度为40℃,pH为11.5,搅拌速度为180rpm,其余同实施方式15。

[0100] 实施方式18:

除铁pH为4.0,分离后的母液中锂含量为12.0g/L,强碱溶液为氢氧化钾,反应温度为40℃,pH为11.0,搅拌速度为180rpm,其余同实施方式15。

[0101] 实施方式19:

除铁pH为4.0,通入氧气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为8.0g/L,反应温度为50℃,pH为11.0,搅拌速度为200rpm,其余同实施方式15。

[0102] 实施方式20:

除铁pH为4.5,通入氧气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为8.0g/L,反应温度为70℃,pH为10.5,搅拌速度为140rpm,其余同实施方式15。

[0103] 实施方式21:

除铁pH为4.5,通入氧气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为22.0g/L,强碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液,反应温度为70℃,pH为11.5,搅拌速度为120rpm,其余同实施方式15。

[0104] 实施方式22:

除铁pH为4.5,通入氧气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为22.0g/L,反应温度为70℃,搅拌速度为90rpm,其余同实施方式15。

[0105] 实施方式23:

除铁pH为5.0,通入空气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为22.0g/L,反应温度为45℃,pH为10.5,搅拌速度为100rpm,球形氢氧化镍和硫酸锂母液的分离方式为过滤,其余同实施方式15。

[0106] 实施方式24:

除铁pH为5.0,通入空气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为20.0g/L,反应温度为55℃,pH为10.5,搅拌速度为100rpm,球形氢氧化镍和硫酸锂母液的分离方式为过滤,其余同实施方式15。

[0107] 实施方式25:

除铁pH为5.0,通入空气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为16.0g/L,pH为10.8,搅拌速度为100rpm,球形氢氧化镍和硫酸锂母液的分离方式为压滤,其余同实施

方式15。

[0108] 实施方式26:

除铁pH为5.5,通入空气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为16.0g/L, pH为11.6,搅拌速度为160rpm,球形氢氧化镍和硫酸锂母液的分离方式为压滤,其余同实施方式15。

[0109] 实施方式27:

除铁pH为5.5,通入空气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为5.0g/L, 反应温度为50℃, pH为11.8,搅拌速度为160rpm,球形氢氧化镍和硫酸锂母液的分离方式为压滤,其余同实施方式15。

[0110] 实施方式28:

除铁pH为5.5,通入空气将亚铁氧化成三价铁,分离后的母液中锂含量为18.0g/L, 反应温度为50℃, pH为11.2,搅拌速度为160rpm,球形氢氧化镍和硫酸锂母液的分离方式为压滤,其余同实施方式15。

[0111] 实施方式29:

浸出液中不含有铁,无需进行除铁,其余同实施方式15。

[0112] 实施方式30:

浸出液中不含有镁,无需进行除镁,其余同实施方式15。

[0113] 实施方式31:

浸出液中不含有氟,无需进行除氟,其余同实施方式15。

[0114] 实施方式32:

电池废料通过溶解浸出得到浸出液,除杂与萃取,蒸发结晶,沉淀球形氢氧化镍使镍与锂分离,沉淀锂盐实现锂的回收。具体的,将含低含锂电池料投入浆化槽,用浓硫酸将其溶解为以硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为主的混合浆料,使粗料充分溶解后过滤得到浸出液(锂 \leq 2g/L)。对浸出液通入双氧水将亚铁氧化成三价铁,调节pH值至3.5使三价铁水解为水合氢氧化铁沉淀,过滤去除浸出液中的铁杂质,采用P204萃取剂对浸出液中含有的铜离子、锌离子、铝离子、钙离子、锰离子进行萃取去除,HBL221萃取剂对浸出液中含有的氟离子进行萃取去除,N290萃取剂对浸出液中含有的镁离子进行去除,P507萃取剂对浸出液中含有的钴离子进行去除,得到含有硫酸镍和硫酸锂的浸出液,通过蒸发浓缩,使硫酸镍结晶析出,同时也使硫酸锂的浓度得到了提升,分离结晶析出的硫酸镍后,得到硫酸锂晶体和锂含量为30.0g/L的分离后的母液,此时分离后的母液中硫酸镍为饱和浓度,锂的浓度得到富集,为30.0g/L。在分离后的母液中加入氨水和强碱溶液氢氧化钠,在温度为60℃,pH值为12.0,搅拌速度为160rpm的条件下进行反应,形成球形氢氧化镍,离心分离,得到的球形氢氧化镍和硫酸锂母液,实现了镍与锂的完全分离。将碳酸钠溶液加入到所述硫酸锂母液中,调节pH至合适值将锂离子沉淀为碳酸锂后,经过洗涤,离心,干燥,分散,除磁,包装,得到电池级碳酸锂。沉锂尾液和碳酸锂洗涤液,加入碳酸钠,调节pH后,循环用于碳酸锂沉淀,并对浸出液、各除杂与萃取后、蒸发结晶后、沉淀球形氢氧化镍后的元素含量进行检测。

[0115] 对实施方式15-31中浸出液各元素含量进行检测,结果如表2所示:

表 2 实施方式 15-31 浸出液中各元素含量

| 实施方式 | 各元素含量 (g/L) | | | | | | | | | |
|------|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|------|--------|
| | Ni | Co | Cu | Fe | Mg | Zn | Ca | Mn | Li | F |
| 15 | 48.86 | 25.76 | 0.0003 | 0.0008 | 0.9573 | 0.0010 | 0.0010 | 24.4053 | 1.64 | 0.2470 |
| 16 | 48.67 | 23.06 | 0.0002 | 0.0008 | 1.4542 | 0.0017 | 0.0007 | 23.6640 | 1.39 | 0.3655 |
| 17 | 50.83 | 27.43 | 0.0006 | 0.0010 | 1.0692 | 0.0013 | 0.0010 | 23.4802 | 1.50 | 0.2356 |
| 18 | 51.70 | 25.66 | 0.0007 | 0.0007 | 1.0063 | 0.0017 | 0.0024 | 24.7926 | 1.75 | 0.2069 |
| 19 | 48.73 | 27.45 | 0.0008 | 0.0009 | 0.8299 | 0.0012 | 0.0018 | 26.9184 | 1.31 | 0.1192 |
| 20 | 48.84 | 26.83 | 0.0005 | 0.0006 | 1.3000 | 0.0018 | 0.0012 | 23.0249 | 1.29 | 0.3140 |
| 21 | 50.83 | 25.44 | 0.0005 | 0.0006 | 1.3199 | 0.0016 | 0.0009 | 24.2919 | 1.41 | 0.1486 |
| 22 | 50.15 | 25.68 | 0.0004 | 0.0001 | 1.1733 | 0.0009 | 0.0021 | 22.8047 | 1.23 | 0.1513 |
| 23 | 50.98 | 23.85 | 0.0002 | 0.0009 | 1.1244 | 0.0004 | 0.0025 | 26.6527 | 1.08 | 0.2166 |
| 24 | 52.13 | 23.65 | 0.0002 | 0.0008 | 1.2767 | 0.0001 | 0.0019 | 23.6662 | 1.44 | 0.1853 |
| 25 | 49.50 | 24.77 | 0.0002 | 0.0006 | 1.3123 | 0.0015 | 0.0029 | 23.9282 | 1.33 | 0.3685 |
| 26 | 49.83 | 24.36 | 0.0009 | 0.0007 | 1.0818 | 0.0003 | 0.0028 | 23.1164 | 1.21 | 0.2034 |
| 27 | 48.96 | 25.63 | 0.0002 | 0.0004 | 1.1489 | 0.0011 | 0.0016 | 22.9744 | 1.27 | 0.1838 |
| 28 | 48.66 | 24.17 | 0.0010 | 0.0009 | 0.9923 | 0.0006 | 0.0025 | 23.9485 | 1.02 | 0.1376 |
| 29 | 48.31 | 24.42 | 0.0001 | / | 1.0218 | 0.0009 | 0.0024 | 24.6426 | 1.19 | 0.2408 |
| 30 | 51.59 | 22.68 | 0.0006 | 0.0002 | / | 0.0015 | 0.0024 | 25.0758 | 1.03 | 0.2719 |
| 31 | 51.99 | 23.50 | 0.0005 | 0.0001 | 1.3310 | 0.0005 | 0.0025 | 26.0183 | 1.07 | / |

[0116] 对实施方式15-31中除杂与萃取后的各元素含量进行检测,结果如表3所示:

表 3 实施方式 15-31 除杂与萃取后的各元素含量

| 实施方式 | 各元素含量 (g/L) | | | | | | | | | |
|------|-------------|----|----|----|----|----|----|----|------|---|
| | Ni | Co | Cu | Fe | Mg | Zn | Ca | Mn | Li | F |
| 15 | 101.50 | / | / | / | / | / | / | / | 2.07 | / |
| 16 | 99.88 | / | / | / | / | / | / | / | 2.08 | / |
| 17 | 98.08 | / | / | / | / | / | / | / | 2.29 | / |
| 18 | 102.19 | / | / | / | / | / | / | / | 2.30 | / |
| 19 | 101.32 | / | / | / | / | / | / | / | 2.45 | / |
| 20 | 98.39 | / | / | / | / | / | / | / | 2.33 | / |
| 21 | 99.78 | / | / | / | / | / | / | / | 2.42 | / |
| 22 | 101.63 | / | / | / | / | / | / | / | 2.14 | / |
| 23 | 99.64 | / | / | / | / | / | / | / | 2.24 | / |
| 24 | 101.71 | / | / | / | / | / | / | / | 2.47 | / |
| 25 | 101.12 | / | / | / | / | / | / | / | 2.46 | / |
| 26 | 100.06 | / | / | / | / | / | / | / | 2.02 | / |
| 27 | 98.04 | / | / | / | / | / | / | / | 2.17 | / |
| 28 | 102.17 | / | / | / | / | / | / | / | 2.20 | / |
| 29 | 97.54 | / | / | / | / | / | / | / | 2.23 | / |
| 30 | 102.21 | / | / | / | / | / | / | / | 2.44 | / |
| 31 | 101.26 | / | / | / | / | / | / | / | 2.21 | / |

[0117] 对实施方式15-31中蒸发结晶后的硫酸镍晶体中锂含量,分离后的母液中锂和镍的含量,以及球形氢氧化镍沉淀中的锂含量和硫酸锂母液中的镍含量进行检测,结果如表4所示:

表4 实施方式15-31 蒸发结晶后的硫酸镍晶体, 分离后的母液中, 球形氢氧化镍沉淀和硫酸锂母液中的锂和镍含量

| 实施方式 | 硫酸镍晶体 (wt%) | | 分离后的母液 (g/L) | | 球形氢氧化镍沉淀 (g/L) | 硫酸锂母液 (g/L) |
|------|-------------|--------|--------------|------|----------------|-------------|
| | Ni | Li | Ni | Li | Li | Ni |
| 15 | 20.72 | 0.0254 | 119.03 | 30.0 | 0.002 | 0.002 |
| 16 | 21.06 | 0.0101 | 118.42 | 25.0 | 0.005 | 0.002 |
| 17 | 20.14 | 0.0188 | 110.01 | 20.0 | 0.003 | 0.001 |
| 18 | 20.80 | 0.0167 | 114.84 | 12.0 | 0.005 | 0.0005 |
| 19 | 20.63 | 0.0196 | 114.10 | 8.0 | 0.002 | 0.001 |
| 20 | 20.30 | 0.0282 | 114.78 | 8.0 | 0.006 | 0.003 |
| 21 | 21.24 | 0.0197 | 114.27 | 22.0 | 0.002 | 0.001 |
| 22 | 20.38 | 0.0152 | 119.16 | 22.0 | 0.005 | 0.001 |
| 23 | 20.02 | 0.0189 | 112.65 | 22.0 | 0.007 | 0.002 |
| 24 | 20.89 | 0.0173 | 117.08 | 20.0 | 0.003 | 0.001 |
| 25 | 21.38 | 0.0123 | 113.49 | 16.0 | 0.005 | 0.001 |
| 26 | 21.45 | 0.0123 | 117.57 | 16.0 | 0.002 | 0.001 |
| 27 | 20.04 | 0.0282 | 113.33 | 5.0 | 0.003 | 0.001 |
| 28 | 20.56 | 0.0171 | 115.89 | 18.0 | 0.002 | 0.001 |
| 29 | 20.59 | 0.0140 | 116.23 | 30.0 | 0.002 | 0.002 |
| 30 | 20.31 | 0.0126 | 111.21 | 30.0 | 0.005 | 0.004 |
| 31 | 20.10 | 0.0130 | 118.94 | 30.0 | 0.003 | 0.003 |

需要说明的是, 此处, 硫酸镍结晶后, 该分离后的母液是镍、锂的混合离子溶液, 其饱和程度受两种离子相互影响, 同时温度变化也会对镍离子浓度造成影响, 此外, 洗涤硫酸镍晶体的洗涤液, 也会对其浓度有一些影响, 因此会略有不同。

[0118] 实施方式15-31显示了对经过锂回收后的含量低的(一般都在1.5~2.0g/L)电池废料, 通过溶解浸出得到浸出液, 除杂与萃取, 蒸发结晶, 沉淀球形氢氧化镍使镍与锂分离, 沉淀锂盐实现锂的回收方法。除杂后的浸出液(Ni约为100g/L, Li约为2g/L), 与进行镍萃取相比, 分离每吨锂需萃取50吨镍, 而萃取分离成本约为6000元/吨镍, 成本高, 且此时, 分离后的母液中锂浓度仍然还是约2.0g/L, 如果要对锂的进一步回收, 此时还需要对分离后的锂进行大量的浓缩, 结晶, 能耗高, 成本高。采用本发明技术方案, 分离每吨镍成本约为1000元/吨镍, 且使分离后的母液中锂浓度得到了大幅度的提升, 可以根据镍结晶的情况进行浓缩, 理论上最高可以达到硫酸锂的溶解度上限。在本发明中, 考虑其前后工艺的衔接性, 为5.0~30.0g/L, 进一步降低了浓缩锂需要的能耗成本, 具有非常大的产业优势。

[0119] 如图3所示, 一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置, 包括装置本体100, 所述装置本体上设有3个进料口101, 所述进料口设置有延伸至所述装置本体内底部区域的进料管道105, 分别用于输送含有三元金属离子M的锂溶液, 氨水和强碱氢氧化钠溶液。在所述装置本体上端侧壁上, 满液位线体积的80%处设置有溢流口102和位于所述装置本体底部的卸料口103, 用于清洗与卸料。与所述装置本体密封连接, 用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置200, 搅拌装置包括用以传动的电机201, 与电机相连的搅拌轴202和与搅拌轴相连的涡轮形状的搅拌桨叶203; 和包裹于所述装置本体外侧, 用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置300, 控温装置可以是如油/气换热器形式, 通过与所述装置本体相接触进行加热, 或者利用油或水基冷却回路对所述装置本体进行冷却降温。所述控温装置用以加热或

者冷却取决于循环回路中的介质是冷媒还是热媒。所述搅拌桨叶的数量为6片,且所述搅拌桨叶203沿所述搅拌轴202从上至下的中轴线方向构成 45° 的夹角。在所述进料管道的末端与所述搅拌桨叶水平轴线平齐,且与所述搅拌桨叶在搅拌时形成的圆最外沿的距离为30mm。在所述装置本体内的侧壁还设有用于阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转涡流的4块挡板,设置于装置本体内侧壁的挡板可有效阻挡旋转产生的V字形旋涡,并使其生成反向涡流作用,使物料达到充分接触,加快传质,更有利于球形氢氧化物沉淀反应。其中,所述从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离。

[0120] 如图3所示,一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,包括装置本体100,所述装置本体上设有4个进料口101,所述进料口设置有延伸至所述装置本体内底部区域的进料管道105,其中三个进料口分别用于输送含有三元金属离子M的锂溶液,氨水和强碱氢氧化钠溶液,另外一个进料口关闭。在所述装置本体上端侧壁上,满液位线体积的85%处设置有溢流口102和位于所述装置本体底部的卸料口103,用于清洗与卸料。与所述装置本体密封连接,用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置200,搅拌装置包括用以传动的电机201,与电机相连的搅拌轴202和与搅拌轴相连的涡轮形状的搅拌桨叶203;和包裹于所述装置本体外侧,用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置300,控温装置可以是油/气换热器形式,通过与所述装置本体相接触进行加热,或者利用油或水基冷却回路对所述装置本体进行冷却降温。所述控温装置用以加热或者冷却取决于循环回路中的介质是冷媒还是热媒。所述搅拌桨叶的数量为5片,且所述搅拌桨叶203沿所述搅拌轴202从上至下的中轴线方向构成 30° 的夹角。在所述进料管道的末端与所述搅拌桨叶水平轴线平齐,且与所述搅拌桨叶在搅拌时形成的圆最外沿的距离为40mm。在所述装置本体内的侧壁还设有用于阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转涡流的6块挡板,设置于装置本体内侧壁的挡板可有效阻挡旋转产生的V字形旋涡,并使其生成反向涡流作用,使物料达到充分接触,加快传质,更有利于球形氢氧化物沉淀反应。其中,所述从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离。

[0121] 如图3所示,一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,包括装置本体100,所述装置本体上设有3个进料口101,所述进料口设置有延伸至所述装置本体内底部区域的进料管道105,分别用于输送含有三元金属离子M的锂溶液,氨水和强碱氢氧化钠溶液。在所述装置本体上端侧壁上,满液位线体积的90%处设置有溢流口102和位于所述装置本体底部的卸料口103,用于清洗与卸料。与所述装置本体密封连接,用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置200,搅拌装置包括用以传动的电机201,与电机相连的搅拌轴202和与搅拌轴相连的涡轮形状的搅拌桨叶203;和包裹于所述装置本体外侧,用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置300,控温装置可以是油/气换热器形式,通过与所述装置本体相接触进行加热,或者利用油或水基冷却回路对所述装置本体进行冷却降温。所述控温装置用以加热或者冷却取决于循环回路中的介质是冷媒还是热媒。所述搅拌桨叶的数量为2片,且所述搅拌桨叶203沿所述搅拌轴202从上至下的中轴线方向构成 35° 的夹角。在所述进料管道的末端与所述搅拌桨叶水平轴线平齐,且与所述搅拌桨叶在搅拌时形成的圆最外沿的距离为50mm。在所述装置本体内的侧壁还设有用于阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转涡流的8块挡板,设置于装置本体内侧壁的挡板可有效阻挡旋转产生的V字形旋涡,并使其生成反向

涡流作用,使物料达到充分接触,加快传质,更有利于球形氢氧化物沉淀反应。其中,所述从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离。

[0122] 如图3所示,一种从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,包括装置本体100,所述装置本体上设有3个进料口101,所述进料口设置有延伸至所述装置本体内底部区域的进料管道105,分别用于输送含有三元金属离子M的锂溶液,氨水和强碱氢氧化钾溶液。在所述装置本体上端侧壁上,满液位线体积的80%处设置有溢流口102和位于所述装置本体底部的卸料口103,用于清洗与卸料。与所述装置本体密封连接,用于在所述装置本体内搅拌的搅拌装置200,搅拌装置包括用以传动的电机201,与电机相连的搅拌轴202和与搅拌轴相连的涡轮形状的搅拌桨叶203;和包裹于所述装置本体外侧,用于加热或者冷却所述装置本体的控温装置300,控温装置可以是如油/气换热器形式,通过与所述装置本体相接触进行加热,或者利用油或水基冷却回路对所述装置本体进行冷却降温。所述控温装置用以加热或者冷却取决于循环回路中的介质是冷媒还是热媒。所述搅拌桨叶的数量为6片,且所述搅拌桨叶203沿所述搅拌轴202从上至下的中轴线方向构成45°的夹角。在所述进料管道的末端与所述搅拌桨叶水平轴线平齐,且与所述搅拌桨叶在搅拌时形成的圆最外沿的距离为30mm。在所述装置本体内的侧壁还设有用于阻挡所述搅拌装置在搅拌时产生旋转涡流的2块挡板,设置于装置本体内侧壁的挡板可有效阻挡旋转产生的V字形旋涡,并使其生成反向涡流作用,使物料达到充分接触,加快传质,更有利于球形氢氧化物沉淀反应。其中,所述装置用于使锂溶液中三元金属离子M形成球形氢氧化物的沉淀,使锂溶液中的锂与三元金属离子M分离。

[0123] 用本发明中从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,分离锂与三元金属离子M时,得到的球形氢氧化物中的锂含量 $\leq 10\text{ppm}$,母液中三元金属离子M的含量 $\leq 5\text{ppm}$ 。

[0124] 用本发明中从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,分离锂与三元金属离子M时,锂溶液中的锂浓度为0.1~30.0g/L,三元金属离子M的浓度为80.0~130.0g/L。

[0125] 用本发明中从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,分离锂与三元金属离子M时,锂溶液中的锂浓度为0.1~25.0g/L。

[0126] 用本发明中从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,分离锂与三元金属离子M时,三元金属离子M为镍、钴、锰、铝中的至少一种。

[0127] 用本发明中从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,分离锂与三元金属离子M时,形成所述球形氢氧化物的步骤包括:在所述锂溶液中加入氨水和强碱进行反应,其中反应温度为40°C~70°C,反应pH值为10.5~12.0,搅拌速度为90~200rpm,使所述三元金属离子M形成球形氢氧化物。其中,所述强碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。

[0128] 用本发明中从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置,分离锂与三元金属离子M时,在得到的母液中加入碳酸钠,调节pH,使所述母液中的锂沉淀为碳酸锂。

[0129] 从锂溶液中分离锂与三元金属离子M的装置的应用,对沉淀得到碳酸锂进行洗涤,离心,干燥,分散,除磁,包装,得到电池级碳酸锂,将所述碳酸锂用于合成锂离子电池。

[0130] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”“第二”等仅用于描述目的,术语“上下左右、中”等仅用于描述相对方位,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量或实际具体位置。由此,限定有“第一”“第二”的特征可以明示

或者隐含地包括至少一个该特征。在本发明的描述中,在本发明中,除非另有明确的规定和限定,术语“相连”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系,除非另有明确的限定。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0131] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施方式”“一些实施方式”“示例”“具体示例”或“一些示例”等的描述意指结合该实施方式或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施方式或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施方式或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施方式或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施方式或示例以及不同实施方式或示例的特征进行结合和组合。

[0132] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施方式,可以理解的是,上述实施方式是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施方式进行变化、修改、替换和变型。

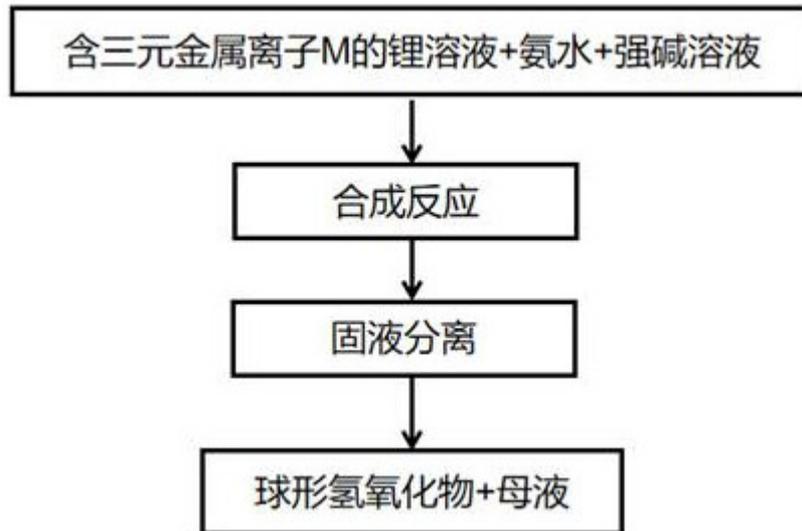


图1



图2

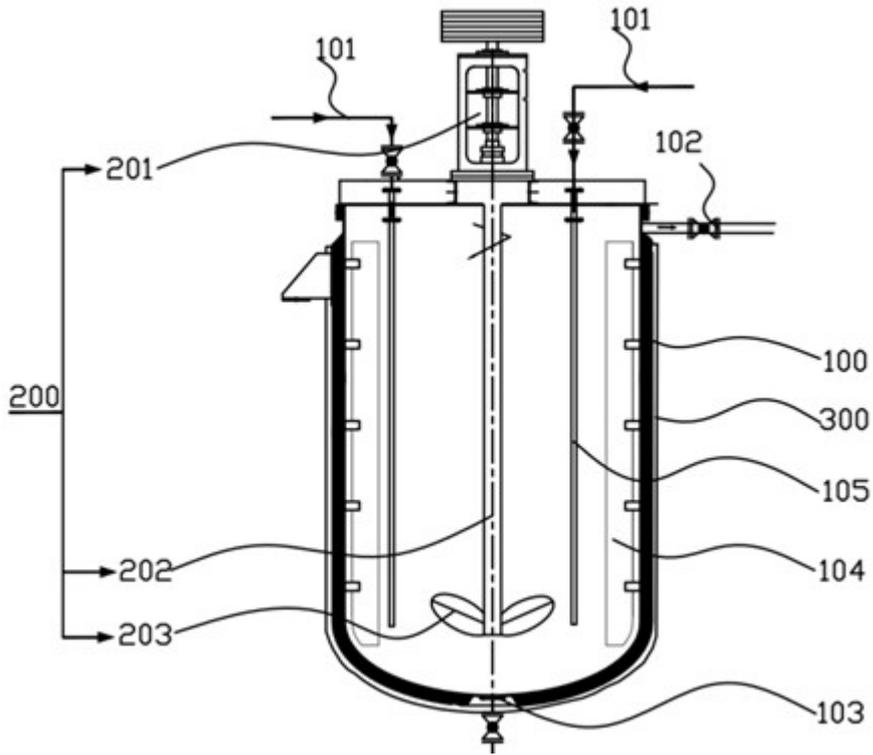


图3

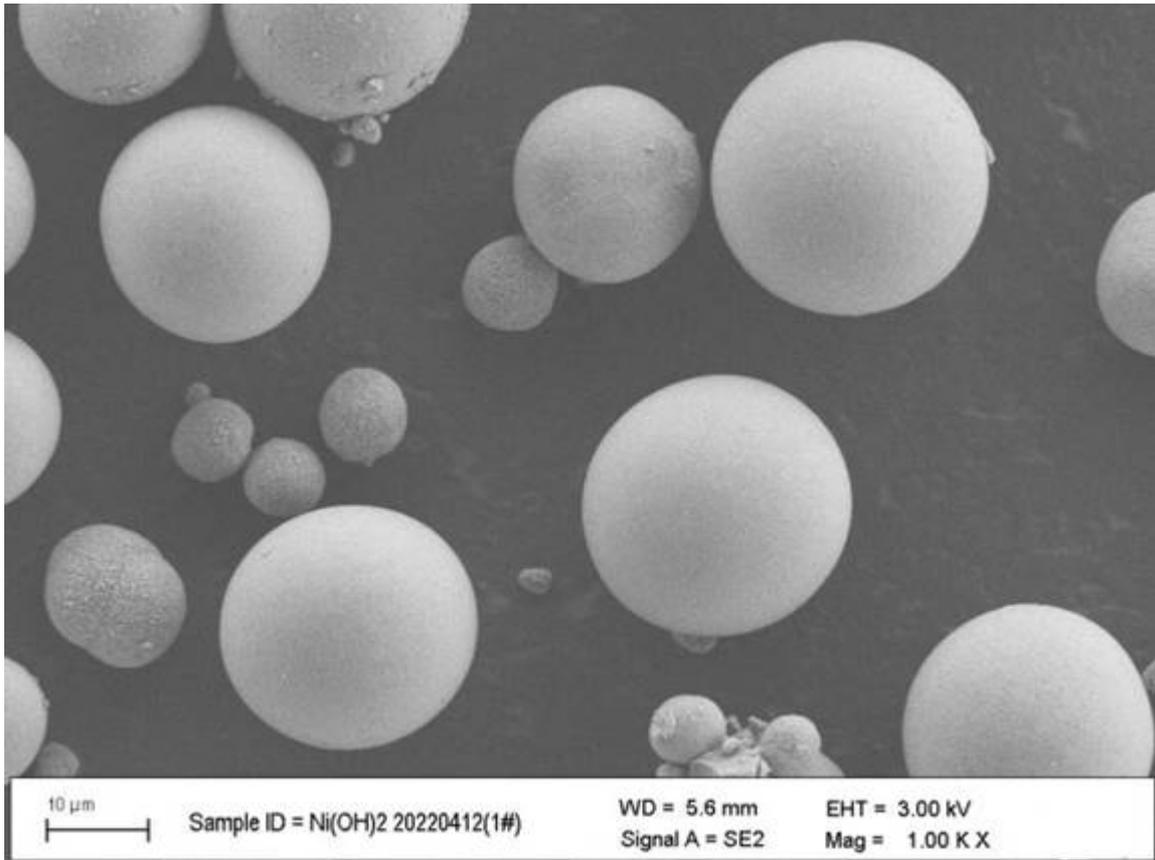


图4