



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115286020 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号	202211235797.4	C01G 53/00 (2006.01)
(22) 申请日	2022.10.10	C01B 25/45 (2006.01)
(71) 申请人	广州天赐高新材料股份有限公司	C01D 15/00 (2006.01)
地址	510760 广东省广州市黄埔区云埔工 业区东诚片康达路8号	H01M 10/0525 (2010.01)
(72) 发明人	吴宇鹏 程俊 檀智祥 刘雅婷	H01M 4/505 (2010.01)
	陈传林 韩恒 苏俊 黄兵	H01M 4/525 (2010.01)
(74) 专利代理机构	广州市科丰知识产权代理事 务所(普通合伙) 44467	H01M 4/58 (2010.01)
专利代理师	罗啸秋	H01M 10/056 (2010.01)
(51) Int. Cl.		H01M 4/02 (2006.01)
	C01D 15/08 (2006.01)	
	C01B 25/30 (2006.01)	
	C01G 45/12 (2006.01)	
	C01G 51/00 (2006.01)	

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法、锂离子电池

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池领域,公开了一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,包括如下步骤:步骤1:将粉末状的含锂的电解铝废渣、含可溶性钙盐的溶液、粉末状且过量的氧化钙或氢氧化钙混合,以使反应体系的pH值在反应过程中持续稳定在9~11;搅拌反应,过滤得到沉淀和滤液;步骤2:将滤液和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应,得到碳酸锂或磷酸锂沉淀以及母液;步骤3:将碳酸锂或磷酸锂沉淀洗涤后作为锂离子电池的电解液中锂盐或正极材料的原材料制备得到锂盐或正极材料。该方法的优势为:工艺流程短、碳酸锂或磷酸锂纯度高、无腐蚀性气体产生、收率高。同时,本发明还公开了一种锂离子电池。

1. 一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:将粉末状的含锂的电解铝废渣、含可溶性钙盐的溶液、粉末状且过量的氧化钙或氢氧化钙混合,以使反应体系的pH值在反应过程中持续稳定在9~11;搅拌反应4-6小时,反应温度为50~100℃,以使氟元素形成氟化钙沉淀,过滤得到沉淀和滤液;

可溶性钙盐中钙离子的摩尔量与电解铝废渣中氟元素的摩尔比为1:1~3;

含可溶性钙盐的溶液和电解铝废渣的体积重量比为20~50ml/g;

步骤2:将滤液和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应,得到碳酸锂或磷酸锂沉淀以及母液;

步骤3:将碳酸锂或磷酸锂沉淀提纯后作为锂离子电池的电解液中锂盐或正极材料的原材料制备得到锂盐或正极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述含可溶性钙盐为氯化钙、硝酸钙、醋酸钙中的一种或多种组合。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,含可溶性钙盐的溶液和电解铝废渣的体积重量比为30~50ml/g。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2中的滤液在和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应之前,向滤液中加入氟化锂、氟化钠或氟化钾,以完全沉淀滤液中的钙离子。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述电解铝废渣为去除铁粉的电解铝废渣,所述电解铝废渣中各元素的质量百分比含量为:

F 40-50%;

Al 10-20%;

Na 20-30%;

CaO 2-5%;

Li 1%-3%;

余量其他杂质。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,步骤1的反应温度为80~95℃。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,滤液和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应之前,所述滤液经过浓缩处理。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述可溶性碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾或碳酸铵;所述可溶性磷酸盐为磷酸钠、磷酸钾或磷酸铵。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,经过提纯后的碳酸锂或磷酸锂沉淀,经过干燥处理,其纯度大于99%。

10. 根据权利要求9所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述碳酸锂作为正极材料的锂源;所述正极材料为锰酸锂、钴酸锂、镍酸锂或磷酸铁锂。

11. 根据权利要求10所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述碳酸锂作为正极材料的改性材料;

将碳酸锂、正极材料以0.1-5:100的比例混合,在600-1000℃的条件下焙烧,得到碳酸锂改性的正极材料。

12. 根据权利要求9所述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,其特征在于,所述碳酸锂作为电解液中锂盐的制备原料。

13. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极、电解液和隔膜;所述正极中的活性成分为采用如权利要求10或11所述方法制备的正极材料。

14. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极、电解液和隔膜;所述电解液中的锂盐为如权利要求12所述方法制备得到的锂盐。

锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体为一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法、锂离子电池。

背景技术

[0002] 碳酸锂是制备锂离子电池电解液中的锂盐以及正极材料中的最重要的原材料,碳酸锂的价格近期已经逼近50万元/吨的历史高位,因此实现碳酸锂的回收利用以制备电池材料是一个非常重要的方向。

[0003] 现有技术中,针对锂的回收大多纯度不够,需要进行再次提纯。

[0004] 在D1:文献《电解铝废渣提锂工艺研究》王建萍等人著中,记载了从电解铝废渣中提取锂的方法,具体为:将电解铝废渣和浓硫酸加热反应,将反应后的混合物加水溶解、过滤,加入碳酸钠反应制得氢氧化铝和碳酸锂,再通入二氧化碳生成可溶性碳酸氢锂和氢氧化铝分离,碳酸氢锂通过重结晶的方法得到电池级碳酸锂;

在这个方法中存在的缺陷在于:1、流程较长;2、加酸高温焙烧,能耗高、对设备有腐蚀、且带入新杂质;3、加碱除杂会带入大量钠离子;4、浸出除杂等步骤均会损失锂导致锂回收率不高;5、焙烧后的原料会含有大量的酸或者游离的氟,对环境有污染,不环保。6.需要重结晶再次提纯。

[0005] 在D2:CN2018112007989公开了一种电解铝废渣中锂的提取方法,包括如下步骤:(1)将电解铝废渣与浓硫酸反应,反应得到混合物A;(2)将混合物A加水溶解后过滤,得到滤液B,在滤液B中缓慢加入氧化钙,将所得溶液过滤,得到滤渣C和滤液D;(3)滤液D加热并蒸发浓缩,过滤后滤液进一步蒸发浓缩,得到滤液E,滤液E维持加热状态;(4)在滤液E中饱和碳酸钠溶液,得到悬浊液F,将悬浊液F过滤,得到滤饼,对滤饼进行洗涤、干燥,即可得到碳酸锂产品。

[0006] 其实施例1记载:将已经去除碳和铁的电解铝废渣50kg与浓硫酸100kg反应,反应温度为250℃,反应6小时后,得到混合物A,同时采用水吸收反应产生的HF,所得HF水溶液可以用于制备冰晶石;将混合物A加500kg水溶解后过滤,得到滤液B,在滤液B中缓慢加入氧化钙,直至溶液pH值达到7.5,将所得溶液过滤,得到滤渣C和滤液D,所得滤渣C主要成分为氢氧化铝和硫酸钙,氢氧化铝可以用于制备冰晶石等副产品,硫酸钙可用于制备石膏粉等副产品。将滤液D加热至90℃蒸发浓缩,浓缩过程pH值升高至10.5停止,过滤去除析出的氢氧化铝,然后继续蒸发浓度滤液至减重到80kg,得到滤液E,滤液E维持90℃。在90℃的滤液E中加入90℃的饱和碳酸钠溶液80kg,得到悬浊液F,将悬浊液F过滤,得到滤饼,对滤饼进行洗涤、干燥,即可得到碳酸锂产品。滤液用于制备硫酸钠、冰晶石等副产品,也可以回流继续加工提取残留锂。

[0007] 该方案存在的问题如下:

1.HF具有强腐蚀性,对设备会产生严重腐蚀,即使其采用水吸收HF,也无法避免在吸收之前HF对设备的腐蚀,且采用水吸收HF时反应容器需要特制;

2. 其采用氧化钙用于沉铝,但是在后续的滤液浓缩过程中,依然有氢氧化铝析出;
3. 工艺流程过长。

[0008] 为了解决以上问题,D3:CN2022107227256公开了一种铝电解废料的锂盐回收方法及回收设备,涉及铝电解技术领域,无需焙烧、加酸或加碱,能够简化锂盐回收流程,包括:将铝电解废料的粉料与水和提锂剂混合,以溶出锂盐,得到溶出浆液;对所述溶出浆液进行多级除杂,得到锂盐。

[0009] 在进行相关验证实验中发现,如果仅仅加入硫酸钙、硫酸镁、氯化钙或氯化镁,锂的浸出率并不会太高、纯度也不会太高。

[0010] 同时,D3的第22段记载:在所述铝电解废料的粉料的含氟量大于5000mg/L的情况下,对所述铝电解废料的粉料进行提氟洗涤后,进行固液分离,得到含氟溶液和固体渣,其中,所述固体渣用于与水和所述提锂剂进行混合;可见,对比文件推荐的方法是预先除氟,其认为氟太多会对锂的溶出造成影响。但是通过实验发现,对氟的洗脱必然会导致锂的流失。

[0011] 同时,其说明书67和71段记载:铝电解废料的粉料与水的固液比的范围为1:3~1:5,提锂剂的加入量是与铝电解废料的粉料中锂和氟完全反应所需提锂剂的理论值的1.8~2.2倍。溶出反应时间为1~2小时,反应温度范围为80~95℃;利用氢氧化钠,将第一溶出液的pH值控制在11~12,进行沉淀。可以将镁、钙、铝、铁等杂质以固体形式沉淀去除。

[0012] 在电解铝废渣的锂浸出实验中,发现按照以上的固液比,其收率并不理想;且在中性或酸性(若对体系不加调控,溶液最终呈酸性)环境下,废料中的其他金属元素会溶出,且锂的收率显著的不可接受的偏低。

[0013] 本案解决的技术问题是:如何从电解铝废渣中提取高效沉淀锂以直接制备锂离子电池的锂盐或正极材料。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,该方法的优势为:工艺流程短、碳酸锂或磷酸锂纯度高、无腐蚀性气体产生、收率高。

[0015] 同时,本发明还公开了一种锂离子电池。

[0016] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤1:将粉末状的含锂的电解铝废渣、含可溶性钙盐的溶液、粉末状且过量的氧化钙或氢氧化钙混合,以使反应体系的pH值在反应过程中持续稳定在9~11;搅拌反应4-6小时,反应温度为50~100℃,以使氟元素形成氟化钙沉淀,过滤得到沉淀和滤液;

可溶性钙盐中钙离子的摩尔量与电解铝废渣中氟元素的摩尔比为1:1~3;

含可溶性钙盐的溶液和电解铝废渣的体积重量比为20~50ml/g;

步骤2:将滤液和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应,得到碳酸锂或磷酸锂沉淀以及母液;

步骤3:将碳酸锂或磷酸锂沉淀提纯后作为锂离子电池的电解液中锂盐或正极材料的原材料制备得到锂盐或正极材料。

[0017] 在本发明中,电解铝废渣中含有大量的氟,但是仅有少量的氟是以LiF的形式存

在,其他的F以氟的钠盐、钾盐、铝盐、钙盐等形式存在,当电解铝废渣分散到水中时,真正以游离态存在于溶液中的氟很少,经过水洗测试,当电解铝废渣分散到不同pH的水中时,水中的氟含量为几百至几千ppm,pH越大,水中的氟含量越高;这也意味着绝大部分的氟并没有溶解于水中,绝大部分与氟伴生的锂也很难溶于水,所以,提氟是提锂的前提,氟锂同步提取是锂高收率的前提。

[0018] 需要说明的是:步骤1中可采用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或氧化钙调节溶液pH。在本发明中,最优选为氢氧化钙或氧化钙。

[0019] 氢氧化钠、氢氧化钾会引入其他杂质,同时使用氢氧化钠、氢氧化钾,在反应过程中,需要不断调节体系pH,工艺会更加复杂。

[0020] 本发明采用氧化钙或氢氧化钙的优势如下:

1. 无需考虑氧化钙或氢氧化钙的用量,只需要加入过量的氧化钙或氢氧化钙,在反应过程中,以固态形式存在的氧化钙或氢氧化钙会不断的补入溶液中,维持溶液pH为碱性;同时,其不会引入钠离子、钾离子等,产生的钙离子会和F离子结合沉淀;

2. 本发明的碱性环境可以使铝、铁等无法以离子态存在于滤液中,保证沉锂得到的产品纯度高,可直接用于锂盐或正极材料的制备。

[0021] 3. 不引入其他金属离子,使经过步骤2得到的母液可回用到步骤1,只需要调节母液中的可溶性钙盐浓度即可。需要说明的是,本发明中的母液不能无限次数的回用,当溶液中的钠离子浓度过高,则母液通过MVR蒸发提取钠盐。

[0022] 4. 最重要的是,控制体系pH是提高锂收率的重要手段,在本发明的若干次实验中可以发现,如果采用酸性或中性,其锂收率低于50%,随着体系pH的降低,收率逐渐降低直至20%,并且从中性至酸性,铝溶出会增加,导致锂的纯度达不到99%以上。

[0023] 所述含可溶性钙盐为氯化钙、硝酸钙、醋酸钙中的一种或多种组合;可溶性钙盐中钙离子的摩尔量与电解铝废渣中氟元素的摩尔比为1:1~3。

[0024] 在电解铝废渣中,有些氟化合物是难溶的,在本发明中,即使氟相比钙是适当过量的,也不会对反应结果造成明显的影响,因为在反应过程中,氧化钙/氢氧化钙会在调节pH的过程中不断向溶液补充钙离子。

[0025] 优选地,在本发明中,钙离子相对于氟元素过量,生产中轻微过量即可,比如1:1.6~1.95或1:1.8~1.9;优选为1:1.8或1:1.9。过量的钙元素存在滤液中,后期加入可溶性氟盐即可去除。

[0026] 在实际生产中,可溶性钙盐还可以选择为:葡萄糖酸钙、磷酸二氢钙、硝酸钙、硫酸氢钙、亚硫酸氢钙、次氯酸钙、溴化钙、碘化钙、氯酸钙、高氯酸钙、高锰酸钙等。

[0027] 在实际生产中,还可以采用可溶性钡盐替代可溶性钙盐,采用钡盐可以预期的是并不会广泛的采用,钡盐的价格过高,不具有经济性,除非是以氟化钡作为目标产品。

[0028] 优选地,含可溶性钙盐的溶液的溶质浓度为3-10%。

[0029] 优选地,含可溶性钙盐的溶液和电解铝废渣的体积重量比为30~50ml/g,含可溶性钙盐的溶液的溶质浓度为4-9%。

[0030] 需要说明的是:含可溶性钙盐或钡盐的溶液和电解铝废渣的体积重量比对锂的纯度影响不大,但是对收率影响显著,经过反复实验我们发现,最优的用量为30ml/g,超过30ml/g的收率不会明显降低,但是用量低于30ml/g,收率会明显降低;以15ml/g、20ml/g、

30ml/g为例,15ml/g条件下,锂收率降低了18.7%;20ml/g条件下,锂收率降低了9.2%。

[0031] 所以从生产经济性角度来说,推荐30ml/g。

[0032] 优选地,步骤2中的滤液在和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应之前,向滤液中加入氟化锂、氟化钠或氟化钾,以完全沉淀滤液中的钙离子或钡离子。本步骤是在进行步骤2之前进行,以保证滤液中无钙离子,避免产生碳酸钙沉淀,影响锂的纯度。氟化锂、氟化钠或氟化钾过量加入即可,过量的幅度不会对结果产生决定性影响。

[0033] 在上述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法中,所述去除铁粉且粉碎成粉末状的电解铝废渣中各元素的质量百分比含量为:

F 40-50%;

Al 10-20%;

Na 20-30%;

CaO 2-5%;

Li 1%-3%;

余量其他杂质。

[0034] 在本发明的实施例中,虽然只给出了一种废渣的具体含量,但是基于理论分析我们可以得知,在常规的电解铝废渣的物质组成中,均适用于本发明的方法,本发明的方法可处理绝大多数种类的电解铝废渣。

[0035] 在上述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法中,步骤1的反应温度为80~95℃。

[0036] 在实验过程中,我们发现,温度会决定锂的收率,但是不会决定锂的纯度。

[0037] 通过实验发现,常温、50℃、80℃收率逐渐增加,80℃及以上收率不会明显变化;从生产可控角度来说,建议采用70~85℃的温度范围。

[0038] 反应温度在本发明中比较重要,虽然氢氧化钙的溶解度随着温度的升高而降低,但是氟化钙在高温下的沉淀更为稳定。所以本发明选择80℃更加侧重于关注氟化钙的沉淀反应。

[0039] 通过温度对反应的结果的影响,我们也可以证明氟从废渣中溶出是有利于锂的溶出的,氟离子的完全沉淀可显著提高锂离子的收率。

[0040] 在上述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法中,所述步骤2中,滤液和可溶性碳酸盐或可溶性磷酸盐反应之前,所述滤液经过浓缩处理,浓缩处理可采用常规的减压蒸馏的方法。为了保证回收率,碳酸盐沉淀时建议锂浓度需大于10g/L,磷酸盐沉淀时锂浓度大于5g/L。

[0041] 在上述的锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法中,所述可溶性碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾或碳酸铵;所述可溶性磷酸盐为磷酸钠、磷酸钾或磷酸铵。

[0042] 在实际应用中,可溶性碳酸盐、可溶性磷酸盐的种类可更多,比如碳酸氢钠,碳酸氢钾,碳酸氢铵,磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵等。

[0043] 可溶性碳酸盐和滤液或浓缩液反应时,可溶性碳酸盐以溶液的形式,通过滴加、一次性或其他方式加入;

可溶性磷酸盐和滤液或浓缩液反应时,可直接加入磷酸盐固体,也可以以溶液的

形式通过滴加、一次性或其他方式加入；

在本发明中，所述步骤3中，经过提纯后的碳酸锂或磷酸锂沉淀，经过干燥处理，其纯度大于99%。

[0044] 在某些实施例中，纯度可达到99.2%以上；

在某些实施例中，纯度可达到99.5%以上；

在某些实施例中，纯度更可达到99.9%以上。

[0045] 本发明所述的提纯一般是指洗涤即可。本发明的部分实施例制备得到碳酸锂符合YS/T 582-2013《电池级碳酸锂》的关于碳酸锂纯度 $\geq 99.5\%$ 的标准。

[0046] 在本发明中，所述碳酸锂作为正极材料的锂源；

所述正极材料为锰酸锂、钴酸锂、镍酸锂或磷酸铁锂。

[0047] 作为本发明的另外一种产物，磷酸锂同样可也作为正极材料的原材料，比如CN202210138034.1所公开的一种纳米磷酸锂包覆的高镍三元正极材料及其制备方法，其使用磷酸锂作为正极包覆层材料；磷酸锂同样也是磷酸铁锂正极材料制备的重要原材料。

[0048] 作为一种本发明的碳酸锂作为正极材料的一种原料的实现形式，所述碳酸锂作为正极材料的改性材料；

将碳酸锂、正极材料以0.1~5:100的比例混合，在600~1000℃的条件下焙烧，得到碳酸锂改性的正极材料。

[0049] 在本发明中，所述碳酸锂作为电解液中锂盐的制备原料。

[0050] 作为一种本发明的碳酸锂作为电解液锂盐制备的一种原料的实现形式，所述锂盐为六氟磷酸锂；所述六氟磷酸锂的制备方法为：

以六氟磷酸和吡啶为原料反应生成吡啶六氟磷酸；

以吡啶六氟磷酸和碳酸锂为原料反应制备吡啶六氟磷酸锂；

将吡啶六氟磷酸锂在真空条件下分解得到电池级六氟磷酸锂。

[0051] 同时，本发明还公开了一种锂离子电池，包括正极、负极、电解液和隔膜；所述正极中的活性成分为采用如上所述方法制备的正极材料。

[0052] 同时，本发明还公开了一种锂离子电池，包括正极、负极、电解液和隔膜；所述电解液中的锂盐为如上所述方法制备得到的锂盐。

[0053] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：

本发明通过加入可溶性钙盐（例如氯化钙）置换直接提锂，提锂率高达99%以上；杂质浸出少；可溶性钙盐可固定游离氟，不需要加酸，对环境友好；直接置换提锂流程短，锂损失少，锂综合回收率高。

[0054] 具体来说，本发明具有如下优势：

1、直接加可溶性钙盐置换，提锂率高，流程短，锂综合回收率高；

2、不需要高温焙烧、能耗低；

3、加入氯化钙或氧化钙固化游离氟，使其无害化，环境友好；

4、碱性浸出，浸出液杂质少；

5、碳酸盐、磷酸盐复合收锂，锂回收率高。

具体实施方式

[0055] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动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。

[0056] 实施例1

一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤1:将含锂的电解铝废渣、含CaCl₂的溶液混合,并加入氧化钙以使溶液呈碱性,搅拌反应,过滤得到沉淀和滤液;

电解铝废渣的成分如下表1:

表1 电解铝废渣成分表

元素	F	Al	Na	Ca	Li	K	其他
wt%	49.89	11.71	21.39	2.23	1.82	1.84	11.12

需要说明的是,从电解铝工厂获取的废渣需要预先经过干磨至100目或更细,除碳、铁后进行步骤1反应。表1中的其他包括但不限于二氧化硅、三氧化二铁、硫酸根、磷酸根等。

[0057] 含可溶性钙盐的溶液的体积为6L,其中含CaCl₂的浓度为5.3wt%;

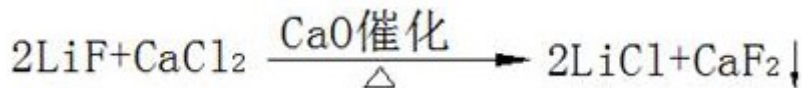
电解铝废渣为200g;

氧化钙的用量为380g;

采用pH检测仪检测溶液pH为10.05;

反应温度为80℃;反应时间为4h。

[0058] 反应过程中,涉及的相关反应方程式为:



在此过程中,由于体系维持在碱性条件下,即使废渣中存在铝离子、铁离子、亚铁离子等,都会以沉淀的形式存在,不会进入到滤液中;

而在碱性环境下可溶的其他微量金属,大部分在和碳酸盐反应的时候也依然是可溶的或微溶的,在后续的步骤2的反应中,滤液中的微量金属即使和碳酸盐反应,也依然会处于游离的离子态存在。

[0059] 所以,基于以上分析,采用氯化钙作为沉淀剂,采用氧化钙作为催化剂,其能够保证步骤2的沉淀锂的纯度和收率。在进行步骤2之前,对溶液中的钙离子进行检测,如果发现有残留钙离子,加入氟盐如LiF除钙。

[0060] 步骤2:将滤液采用蒸发或膜浓缩的方式进行浓缩,浓缩后的滤液中Li⁺浓度为12.13g/L,浓缩液和含碳酸钠的溶液反应,过滤得到碳酸锂沉淀以及母液;

浓缩液的体积为0.3L;含可溶性碳酸盐的溶液为0.0875L;其中碳酸钠的浓度为400g/L;

以碳酸钠作为沉淀剂为例,其化学方程式为:



步骤3:将碳酸锂沉淀用去离子水洗涤,然后干燥,干燥后的碳酸锂作为锂离子电池的电解液中锂盐或正极材料的原材料制备得到锂盐或正极材料。

[0061] 在本步骤3中,碳酸锂的纯度>99.9%;收率为99.35%。

[0062] 采用本步骤3中的碳酸锂制备正极材料的方法为:

将碳酸锂、磷酸铁锂以0.8:100的比例混合,在850℃的条件下焙烧,得到碳酸锂改性的正极材料。

[0063] 采用本步骤3中的碳酸锂制备锂盐的方法可参考ZL201610074045.2,一种电池级六氟磷酸锂的制备方法中实施例1所述方法实施。

[0064] 上述得到的锂盐和正极材料可作为电解液中的锂盐以及正极中的活性成分,制备锂离子电池。

[0065] 实施例2

一种锂离子电池锂盐或正极材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤1:将含锂的电解铝废渣、含可溶性钙盐的溶液混合,并加入氧化钙以使溶液呈碱性,搅拌反应,过滤得到沉淀和滤液;

电解铝废渣的成分如实施例1。

[0066] 含可溶性钙盐的溶液的体积为5L,其中含CaCl₂的浓度为5.4wt%;

电解铝废渣为167g;

氧化钙的用量为320g;

采用pH检测仪检测溶液pH为10.15;

反应温度为80℃;反应时间为4h。

[0067] 步骤2:将滤液采用蒸发或膜浓缩的方式进行浓缩,浓缩后的滤液中Li⁺浓度为12.15g/L,浓缩液和含碳酸钠的溶液反应,过滤得到碳酸锂沉淀以及母液;

浓缩液的体积为0.25L;含可溶性碳酸盐的溶液为0.074L;其中碳酸钠的浓度为400g/L;

步骤3:将碳酸锂沉淀用去离子水洗涤,然后干燥,干燥后的碳酸锂作为锂离子电池的电解液中锂盐或正极材料的原材料制备得到锂盐或正极材料。

[0068] 本实施例中,碳酸锂的纯度为99.8%;收率为99.48%。

[0069] 采用本步骤3中的碳酸锂制备正极材料的方法为:

将碳酸锂、钴酸锂以1:100的比例混合,在750℃的条件下焙烧,得到碳酸锂改性的正极材料。

[0070] 采用本步骤3中的碳酸锂制备锂盐的方法可参考ZL201610074045.2,一种电池级六氟磷酸锂的制备方法中实施例1所述方法实施。

[0071] 上述得到的锂盐和正极材料可作为电解液中的锂盐以及正极中的活性成分,制备锂离子电池。

[0072] 实施例3

大体同实施例1,不同的是,含可溶性钙盐的溶液的体积为4L,其中含CaCl₂的浓度为5.3wt%;电解铝废渣为134g;氧化钙的用量为260g;采用pH检测仪检测溶液pH为10.25;反应温度为85℃;反应时间为5h。

[0073] 步骤2中,浓缩液含锂12.2g/L,浓缩液0.2L,含可溶性碳酸盐的溶液为0.508L;其

中碳酸钠的浓度为400g/L。

[0074] 本实施例中,碳酸锂的纯度为99.7%;收率为99.34%。

[0075] 实施例4

大体同实施例1,不同的是,步骤2中使用的沉淀剂为磷酸三钠,向浓缩液中直接投入磷酸钠固体,磷酸钠的摩尔量为锂摩尔量的0.36倍。

[0076] 本实施例中,碳酸锂的纯度大于99.9%;收率为99.05%。

[0077] 实施例5

大体同实施例1,不同的地方在于,步骤1中,反应温度为95℃;
最终测得碳酸锂的纯度>99.9%,收率为99.57%。

[0078] 实施例6

大体同实施例1,不同的地方在于,步骤1中,反应温度为50℃;
最终测得碳酸锂的纯度>99.4%,收率为77.99%。

[0079] 实施例7

大体同实施例1,不同的地方在于,步骤1中,反应温度为常温(25℃)。

[0080] 最终测得碳酸锂的纯度>99.5%,收率为70.76%。

[0081] 实施例8

大体同实施例7,不同的地方在于,步骤1中,含可溶性钙盐的溶液的体积为3L,其中含CaCl₂ 318g。

[0082] 最终测得碳酸锂的纯度为99.5%,收率为57.49%。

[0083] 实施例9

大体同实施例7,不同的地方在于,步骤1中,含可溶性钙盐的溶液的体积为4L,其中含CaCl₂ 318g。

[0084] 最终测得碳酸锂的纯度为99.7%,收率为64.21%。

[0085] 实施例10

大体同实施例7,不同的地方在于,步骤1中,含可溶性钙盐的溶液的体积为10L,其中含CaCl₂ 318g。

[0086] 最终测得碳酸锂的纯度为99.8%,收率为69.35%。

[0087] 实施例11

大体同实施例2,不同的是,步骤1采用的是含可溶性钡盐的溶液,含可溶性钡盐的溶液的体积为5L,其中含氯化钡的浓度为10.2wt%。使用相同的量的氧化钙调节体系pH;

本实施例中,碳酸锂的纯度为99.6%;收率为98.53%。

[0088] 对比例1

大体同实施例1,不同的地方在于,步骤1中,不含氧化钙;
步骤1反应结束后,测得滤液pH为2.87,滤液中含有大量铝离子。

[0089] 产品收率为21.89%。

[0090] 结果分析:

通过实施例1和对比例1的对比我们可以得到如下结论:酸性环境不利于锂浸出;

究其根源来说,通过水洗测试可见,废渣中的F并不容易溶出,在酸性环境下,即使有氯化钙的存在,废渣中固定的F也不容易和钙离子结合从原始的废渣中析出并以氟化钙

的形式存在；在碱性环境下，废渣中固定F是较为容易和钙离子结合并从原始的废渣中析出，并以氟化钙的形式沉淀。

[0091] 通过实施例1和对比例1的对比，我们还可以进一步得到结论：废渣中的F的浸出并沉淀是高效的Li浸出的前提条件；

虽然实施例7-10证明了温度、用水量会严重影响收率，但是最差的情况也可以达到50%的收率以上。而影响因素pH将显著的、根本性的影响锂的浸出。

[0092] 所以，高效的F浸出并沉淀是高效的Li浸出的前提，而实现该前提的必要手段就是pH的控制。

[0093] 本发明的另外还存在两个不同于现有技术的重要发现：

发现1：用水量将严重影响锂的收率。水固比大于30将使本发明的方案具有工业化的应用前景；

发现2：选择氧化钙或氢氧化钙是本发明的最优选方案，其不仅仅避免引入其他杂质，其还无需中途调pH，基于氧化钙或氢氧化钙的溶解度特性，可实现体系pH智能化控制。

[0094] 通过以上实验结果可以得知：

1. 本发明的流程简单，主要步骤只需要2步即可完成；
2. 全程无浓酸；
3. F离子被固定了，不会产生HF，对生产过程的安全性和设备的成本都有好处。

[0095] 4. 反应过程不需要高温焙烧、能耗低。

[0096] 5. 产出的碳酸锂可以直接作为正极材料、电解液的锂盐的合成的原料使用，具有纯度高、收率高的优势。

[0097] 从工业目的来说，如果以回收高纯锂为目的，那么在工业应用过程中最重要需要关注的参数就是pH；

如果实现全面清洁生产、环保为目的，那么在工业应用过程中，用水量、温度都应该纳入考虑指标内，因为过低的浸出会意味着滤渣一旦再次水洗将会使水洗溶液F超标，不符合环保标准。