

19



LE GOUVERNEMENT  
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU600001

<https://patent.public.lu/fo-eregister/view/>

12

## BREVET D'INVENTION

B1

21

N° de dépôt: LU600001

51

Int. Cl.:

C01B 3/00, C01B 25/00, C22B 1/00

22

Date de dépôt: 21/12/2024

30

Priorité:

30/08/2024 CN 202411209263.3

43

Date de mise à disposition du public: 20/06/2025

47

Date de délivrance: 20/06/2025

DX

Date d'expiration: 21/12/2030

85

Date d'entrée en phase nationale:

86

N° de dépôt de la demande internationale:

73

Titulaire(s):

YUNNAN YUNLV RUNXIN ALUMINUM INDUSTRY CO.,  
LTD. – Honghe Hani and Yi Autonomous  
Prefecture (China)

72

Inventeur(s):

QIU Zhesheng – China, CHANG Sicheng – China, JIANG  
Jun – China, YANG Hanxuan – China, MENG Haiping –  
China, LI Junping – China, YANG Dong – China, YANG  
Jinxing – China, PU Tingting – China, LI Jiang – China,  
SUN Jian – China, ZHAO Huiquan – China, ZHAO  
Xiongyue – China, ZHAO Daxiu – China, LI Deneng –  
China, WU Jiahao – China, GU Lijuan – China, GUO  
Min – China

74

Mandataire(s):

IP SHIELD – 1616 Luxembourg (Luxemburg)

54

**Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke.**

57

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das technische Gebiet von Lithiumphosphat und offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, das die folgenden Schritte umfasst: S1 Entnahme von Elektrolyse-Aluminium-Überholungsschlacke bzw. Kohlenstoffschlacke, Durchführung einer Vorbehandlung und Mischen der verarbeiteten Elektrolyse-Aluminium-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, um das Mischmaterial zu erhalten; S2 schlämt das gemischte Material auf, führt nacheinander eine Alkalilaugung und eine Cyanidentfernungsbehandlung durch und trennt die Fest-Flüssig-Trennung, um die gemischte Material-Alkalilaugungslösung und den gemischten Material-Alkalilaugungsrückstand zu erhalten; S3 nimmt den gemischten Material-Alkalilaugungsrückstand, wäscht ihn, führt eine Säurelaugungsbehandlung durch und trennt die Fest-Flüssig-Trennung, um die gemischte Material-Säurelaugungslösung und den gemischten Material-Säurelaugungsrückstand zu erhalten; S4 mischt das obige gemischte Material alkalische Auslaugungslösung und gemischte Material saure Auslaugungslösung, führt Neutralisation und Fällung, Fest-Flüssig-Trennung durch, nimmt den Überstand, entfernt Verunreinigungen und erhält Lithiumsulfat-Reinigungslösung; S5 fügt Trinatriumsulfat zu der Lithiumsulfat-Reinigungslösung

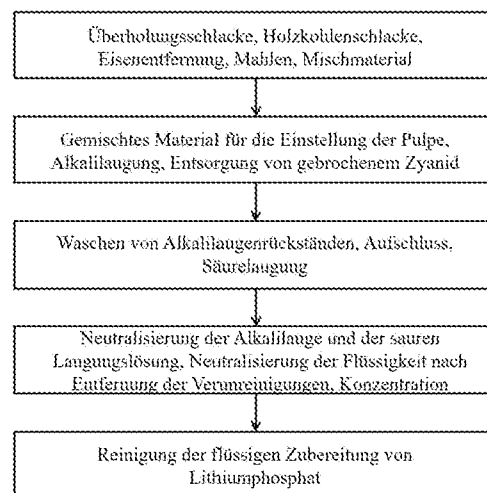


Bild 1

hinzu, erwärmt und reagiert, wodurch Lithiumphosphat erhalten wird. Die Methode ermöglicht ein effizientes Recycling des Lithiumelements in den niedrigen Lithiumgehalt der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke und der Kohlenstoffschlacke, mit einfacher und bequemer Bedienung, hoher Kontrollierbarkeit und niedrigen Verarbeitungskosten.

## Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke

LU600001

### Technischer Bereich

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das technische Gebiet von Lithiumphosphat und insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke.

### Technologie im Hintergrund

Aluminiumüberholungsschlacke ist eine Art fester Abfall, der im Prozess der Aluminiumelektrolyse entsteht, d.h. im Prozess der Aluminiumelektrolyse wird Bauxiterz bei hoher Temperatur und Elektrolysereaktion geschmolzen, um Aluminiummetall zu erhalten, und eine große Menge an festem Abfall fällt an, wenn der Elektrolysetank gewartet, gestört und repariert wird oder wenn der Elektrolyt ausgetauscht wird, d.h. es ist Aluminiumelektrolyseüberholungsschlacke. Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke enthält oft chemische Bestandteile wie Aluminium, die nicht vollständig elektrolysiert wurden und daher nach einer Behandlung und Extraktion wiederverwertet werden können, und die Nebenprodukte der Aluminium-Elektrolyse in der Abfallschlacke müssen angemessen behandelt werden, um ihre Auswirkungen auf die Umwelt und ihre Schäden zu verringern.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, dass Aluminiumüberholungsschlacke ein unvermeidliches Nebenprodukt der Aluminiumelektrolyse ist und dass es daher von entscheidender Bedeutung ist, Aluminiumüberholungsschlacke effizienter zu verarbeiten und zu verwerten. Derzeit wird die Aluminium-Elektrolyse Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke und andere feste Abfälle, nach der Reinigung und anderen Behandlungen, der verbleibende Rückstand ist vor allem durch Feuer oder Deponie behandelt, was zu einem großen Verlust von Fluor, Aluminium, Lithium und andere Elemente, gibt es eine Verschwendung von Ressourcen, Umweltverschmutzung und andere Fragen, und wurde immer von der industrialisierten Aluminium-Elektrolyse Produktionstechnologie Probleme geplagt.

Um elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke in größerem Umfang zu recyceln und die Wiederverwendung von elektrolytischer Aluminiumüberholungsschlacke effizienter und praktikabler zu gestalten, ist es daher dringend erforderlich, eine Behandlungsmaßnahme zu finden, mit der sowohl die Verschwendung von Abfallressourcen verringert als auch die Emission von umweltschädlichen Stoffen kontrolliert werden kann.

### Inhalt der Erfindung

Das technische Problem, das durch die vorliegende Erfindung gelöst werden soll:

Bei der Aluminiumelektrolyse reagiert Lithiumoxid oder ein anderes zugesetztes Lithiumsalz in Tonerde mit  $\text{AlF}_3$  oder  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  im geschmolzenen Elektrolyten bei hoher Temperatur unter Bildung von Lithiumfluorid. Mit der periodischen Zugabe von lithiumreichem Aluminiumoxid oder anderen Lithiumsalzen dringt weiterhin Lithiumoxid in den Elektrolyten ein, was zum Eindringen des wässrigen Elektrolyten mit Lithiumelementen in die Kathodenauskleidung, das Feuerfestmaterial oder die Kohlenstoffschlacke usw. führt, wodurch Probleme wie eine geringe effektive Ressourcennutzung entstehen.

Technische Lösung für die vorliegende Erfindung:

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke bereit, das die folgenden Schritte umfasst:

S1 Entnahme von elektrolytischer Aluminiumüberholungsschlacke bzw. Kohlenstoffschlacke,

Durchführung einer Vorbehandlung und Mischen der behandelten elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, um ein Gemisch zu erhalten;

S2 Aufschlammung des gemischten Materials, wiederum Alkalilaugung, Zyanidentfernungsbehandlung, Fest-Flüssig-Trennung, um die gemischte Material-Alkalilaugungslösung und gemischte Material-Alkalilaugungsschlacke zu erhalten;

S3 Man nimmt den gemischten alkalischen Laugungsrückstand, wäscht ihn, führt eine Säurelaugungsbehandlung und eine Fest-Flüssig-Trennung durch und erhält die gemischte saure Laugungslösung und den gemischten sauren Laugungsrückstand;

S4 Mischen der gemischten alkalischen Auslaugungslösung in Schritt S2 mit der gemischten sauren Auslaugungslösung in Schritt S3, Durchführen von Neutralisation und Fällung, Fest-Flüssig-Trennung, Entnehmen des Überstandes, Entfernen von Verunreinigungen und Erhalten der Lithiumsulfat-Reinigungslösung;

S5 Zugabe von Trinatriumsulfat zu der Lithiumsulfat-Reinigungslösung, Erhitzen und Reagieren, um das Lithiumphosphat zu erhalten.

Vorzugsweise werden in Schritt S1, in der Vorbehandlung, die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke auf 100-325 mesh gemahlen.

Vorzugsweise werden in Schritt S1 die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke in einem Massenverhältnis von 10:1-2 gemischt.

Vorzugsweise wird in Schritt S2 bei der Alkalilaugung Alkali zu dem Gemisch gegeben und gemischt, und das Fest-Flüssig-Verhältnis wird auf 1:4-6 und der pH-Wert auf 12-14 eingestellt.

Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Alkalilaugung 100-160°C, der Druck 0,1-0,5 MPa und die Zeit 3-5h.

Vorzugsweise umfasst das Waschen des gemischten Materials des alkalischen Auslaugungsrückstands in Schritt S3 die folgenden Schritte: Einbringen des alkalischen Auslaugungsrückstands in Wasser, Einstellen des Fest-Flüssig-Verhältnisses auf 1:2-5, Waschen und anschließendes Trennen von Fest-Flüssig, und das abgetrennte Filtrat wird zum Mischen des Gemischs in Schritt S2 verwendet, und das abgetrennte Filtrat wird als gemischtes Material des alkalischen Auslaugungsrückstands für das Säureauslaugen verwendet.

Vorzugsweise wird in Schritt S3 Säure zu dem gewaschenen, gemischten, alkalischen Auslaugungsrückstand gegeben, gemischt und das Fest-Flüssig-Verhältnis auf 1:5-10 eingestellt, der pH-Wert auf 2 bis 3 gesetzt, Wasserstoffperoxid zugegeben und die Säureauslaugungsbehandlung durchgeführt.

Vorzugsweise liegt die Temperatur der sauren Auslaugung über 85°C und die Zeit beträgt 3-5 Stunden.

Vorzugsweise wird in Schritt S4 der pH-Wert der gemischten Aufschlammung auf 4,5-5,0 eingestellt und das molare Massenverhältnis von Fluor und Aluminium in der Aufschlammung beträgt 1,6-1,65:1.

Vorzugsweise beträgt die Lithiumkonzentration in der Lithiumsulfat-Reinigungslösung 1-4 g/L.

Die vorteilhafte Wirkung der vorliegenden Erfindung wird in gezeigt:

Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat unter Verwendung von Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Holzkohleschlacke, das durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt wird, kann eine unschädliche Behandlung von elektrolytischer Aluminium-Überholungsschlacke und Holzkohleschlacke mit niedrigem Lithiumgehalt und ein effizientes

Recycling von Lithiumelementen erreichen. Es reduziert auch die Kosten für die Behandlung von Aluminium-Elektrolyse Überholung Schlacke und Kohlenstoff-Schlacke, ist einfach und bequem zu bedienen, hat eine hohe Kontrollierbarkeit in den Betriebsprozess, hat niedrige Behandlungskosten, hat erhebliche wirtschaftliche Vorteile, und kann weit in die industrialisierte Produktion von elektrolytischen Aluminium-Recycling und Wiederverwendung gefördert werden.

### **Beschreibung der beigefügten Zeichnungen**

Bild 1 zeigt ein Verfahrensfliessbild für die Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke in Ausführungsform 1.

### **Detaillierte Beschreibung**

Um den Zweck, die technischen Lösungen und die Vorteile der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung deutlicher zu machen, werden die technischen Lösungen in den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung im Folgenden klar und vollständig beschrieben. Soweit in den Ausführungsformen keine spezifischen Bedingungen angegeben sind, entsprechen sie den üblichen oder vom Hersteller empfohlenen Bedingungen. Wenn für die verwendeten Reagenzien oder Geräte kein Hersteller angegeben ist, handelt es sich um herkömmliche Produkte, die im Handel erhältlich sind.

Bei der Aluminiumelektrolyse reagiert Lithiumoxid oder andere zugesetzte Lithiumsalze in Aluminiumoxid mit  $\text{AlF}_3$  oder  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  im geschmolzenen Elektrolyten bei erhöhten Temperaturen unter Bildung von Lithiumfluorid. Durch die periodische Zugabe von lithiumreichem Aluminiumoxid oder anderen Lithiumsalzen gelangt das Lithiumoxid kontinuierlich in den Elektrolyten, was dazu führt, dass der wässrige Elektrolyt mit Lithiumelementen in die Kathodenauskleidung, das feuerfeste Material oder die Kohlenstoffschlacke usw. eindringt, wodurch Probleme wie eine geringe effektive Nutzung der Ressourcen entstehen. Ausgehend davon stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminiumelektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke bereit, das die folgenden Schritte umfasst:

(1) Die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke wird manuell sortiert, wobei zunächst Stahlstangen und Aluminiumblöcke usw. aussortiert werden, und dann einer mehrstufigen Zerkleinerung, Vermahlung, Magnetabscheidung und Enteisenung unterzogen; Kohlenstoffschlacke wird entnommen und vermahlen.

Die Mahlpartikelgröße der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke und des Kohlenstoffpulvers beträgt 100-325 Mesh, was die Auslaugungsrate wertvoller Elemente wie Fluor und Lithium in der Mischung verbessert, die Produktionskosten effektiv steuert und einen höheren Grad an Lithiumauslaugung und -recycling ermöglicht. Wenn die Partikelgröße der Überholungsschlacke zu groß ist, verringert sich die Auslaugungsrate von Fluor und Lithium und anderen wertvollen Elementen in der Überholungsschlacke, und wenn die Partikelgröße der Überholungsschlacke zu klein ist, führt dies zu einer übermäßigen Belastung der Kugelmöhlenganlage und erhöht die Produktionsverluste und Kosten.

Die oben behandelte elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Holzkohleschlacke werden in einem Massenverhältnis von 10:1-2 gemischt und gut gerührt, um eine Mischung zu erhalten. Durch das Mischen des Materials in diesem Verhältnisbereich kann das Zusammensetzungsverhältnis von Fluor und Aluminium im gemischten Material effektiv eingestellt werden, was der Synthese des Fluor-Aluminium-Vorläufers  $\text{Al}_2\text{F}_3 \cdot 24(\text{OH})_2 \cdot 76\text{-H}_2\text{O}$  in der Auslaugungslösung förderlich ist.

Nach dem Entfernen des Eisens und dem Mischen kann der Eintrag von Eisen in das System

verringert und das Verhältnis von Fluor zu Aluminium in der Mischung aus Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke angepasst werden, was der anschließenden Auslaugung der Mischung förderlich ist, wodurch die Auslaugungsrate des Lithiumelements in der Mischung verbessert wird.

(2) Das gemischte Material wird aufgeschlämmt, nacheinander einer Alkalilaugung und einer Behandlung zur Entfernung von Cyanid unterzogen und dann von den Feststoffen getrennt, um die gemischte Alkalilaugungslösung und den gemischten Alkalilaugungsrückstand zu erhalten.

Die Bedingungen für die Alkalilaugung sind: Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:4-6, pH-Wert von 12-14, Temperatur von 100-160 °C, Druck von 0,1-0,5MPa, Alkalilaugungszeit von 3-5h.

Insbesondere, wenn das Fest-Flüssig-Verhältnis der Mischung alkalische Auslaugung zu groß ist, wird es die Auslaugung Rate von Fluor und Lithium und andere wertvolle Elemente in der Mischung beeinflussen, und erhöhen die Viskosität der Aufschlämmung, was zu der Verstopfung der Pumpe Pipeline, etc. und wenn das Fest-Flüssig-Verhältnis der Mischung alkalische Auslaugung zu klein ist, wird es in den Verbrauch einer großen Menge von Lauge führen, die Erhöhung der Produktionskosten, und anschließend die Auswirkungen auf die Umwelt verschlimmern.

Die alkalische Auslaugung kann durch die Verwendung von Alkali wie Natriumhydroxidlösung und die Kontrolle des pH-Werts von 12-14 erfolgen, da eine zu niedrige Alkalikonzentration die Auslaugungsrate von wertvollen Elementen wie Fluor und Lithium in der Mischung beeinträchtigt und eine zu hohe Alkalikonzentration die Anforderungen an den Korrosionsschutz der Ausrüstung erhöht und die Produktionskosten steigert.

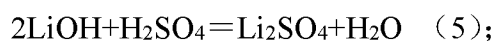
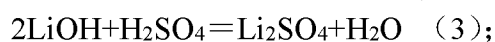
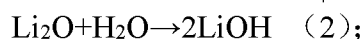
Die Cyanidentfernung kann durch Zugabe eines Cyanidentferners erfolgen, z. B. durch Zugabe von Wasserstoffperoxid, das den Cyanidgehalt nach dem Reaktionseffekt reduziert.

(3) Waschen des gemischten Materials alkalische Auslaugung Rückstand, gewinnen das restliche lösliche Natriumhydroxid, Natriumfluorid, etc. in der gemischten Material alkalische Auslaugung Rückstand, Fest-Flüssig-Trennung, und das Filtrat nach dem Waschen kann für das Mischen Aufschlämmung in der vorherigen Schritt verwendet werden, und das Filtrat Rückstand ist die saure Auslaugung Behandlung im nächsten Schritt unterzogen.

Das Fest-Flüssig-Verhältnis beim Waschen beträgt 1:2-5, und es wurde getestet, dass die Rückgewinnungsrate von Natriumhydroxid und Natriumfluorid 80-90% erreichen kann, wenn mit einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:2 gewaschen und dann mit einer 300m<sup>2</sup> Platten- und Rahmenfilterpresse rückgespült wird.

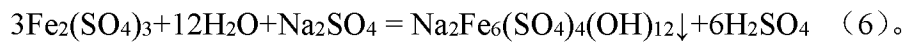
Durch die saure Auslaugung des gemischten alkalischen Auslaugungsrückstandes nach dem Waschen können die elementaren Bestandteile wie Fluor, Aluminium und Lithium in dem gemischten alkalischen Auslaugungsrückstand gelöst werden, und nach der Fest-Flüssig-Trennung erhält man die gemischte saure Auslaugungslösung und den gemischten sauren Auslaugungsrückstand.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen, die bei der sauren Auslaugung ablaufen, sind wie folgt:



Die Bedingungen für die saure Auslaugung sind: Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:5-10, Temperatur über 85 °C, Zugabe von Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 2-3 und Zugabe von

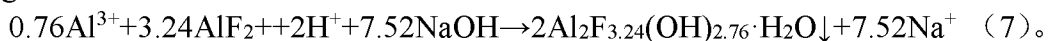
3-5 ‰ Wasserstoffperoxid zum Gesamtvolumen der Aufschlämmung, saure Auslaugungszeit von 3-5 h. Nach den Bedingungen der sauren Auslaugungsbehandlung kann die Fluorauslaugungsrate mehr als 90% erreichen, die Aluminiumauslaugungsrate kann mehr als 80% erreichen, die Lithiumauslaugungsrate kann mehr als 95% erreichen. Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid können die zweiwertigen Eisenionen, die in der Aufschlämmung gelöst wurden, zu dreiwertigen Eisenionen oxidiert werden, und die dreiwertigen Eisenionen und das Natriumsulfat in der Aufschlämmung bilden Natriumgelbferroalum  $[\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]_n$ , um den Eisengehalt in der sauren Auslaugung der Mischung zu reduzieren, und das Prinzip der Reaktion ist wie folgt:



(4) Mischen Sie das oben gemischte Material alkalische Auslaugung Lösung und gemischte Material saure Auslaugung Lösung, führen Sie die Neutralisation und Fällung, die Neutralisation Reaktionsbedingungen sind wie folgt: die Reaktionstemperatur ist 60-80 °C, der pH-Wert ist 4,5-5,0, das molare Massenverhältnis von Fluor und Aluminium in der Aufschlämmung ist 1,6-1,65:1, und die Reaktionszeit ist 3-5h; nach Fest-Flüssig-Trennung, der Überstand wird genommen.

Bei dem oben beschriebenen Reaktionsprozess ist die Neutralisations- und Fällungsreaktion nicht ausreichend, wenn der pH-Wert zu niedrig ist, und wenn der pH-Wert zu hoch ist, wird die Kryolithphase gebildet, was die Produktreinheit von Aluminiumfluorid und Aluminiumoxid beeinträchtigt.

Nach der Neutralisation und Fällung können Fluorionen und Aluminiumionen unter den oben genannten Bedingungen in einem Massenverhältnis von 1,62:1 zu dem Fluor-Aluminium-Vorläufer  $\text{Al}_2\text{F}_{3,24}(\text{OH})_{2,76} \cdot \text{H}_2\text{O}$  umgesetzt werden, wodurch die sinnvolle Nutzung von Fluor und Aluminium und anderen wertvollen Elementen in der Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Holzkohleschlacke realisiert werden kann, und das Reaktionsprinzip ist wie folgt:



Der Überstand wird zusätzlich zu Eisen, Silizium, Calcium, Magnesium und andere Verarbeitung wiederum, und zusätzlich zu Verunreinigungen Bedingungen: zunächst die Flüssigkeit nach der Zugabe von einem Volumenanteil von 3-5 ‰ Wasserstoffperoxid zu neutralisieren, und dann fügen Sie Kalk, stellen Sie den pH-Wert auf  $8 \pm 0,2$ , die Reaktion von 1-2h, fest-flüssig Trennung, und nehmen Sie die Trennung der klaren Flüssigkeit erhalten. Hinzufügen von Natriumhydroxid auf pH 10,5-11,5, Reaktion 1-2h, Fest-Flüssig-Trennung wieder, nehmen Sie die Trennung von Filtrat, stellen Sie den pH-Wert auf 7-8.

Nach der Neutralisierung der Flüssigkeit sind noch Fluor, Aluminium, Eisen, Silizium, Kalzium, Magnesium und andere Verunreinigungen vorhanden, so dass dem Überstand Wasserstoffperoxid zugesetzt wird, um die zweiwertigen Eisenionen zu dreiwertigen Eisenionen zu oxidieren, und Kalk, um den pH-Wert nach der Fest-Flüssig-Trennung einzustellen, damit Fluor, Aluminium, Eisen, Silizium und andere Verunreinigungen entfernt werden; durch Zugabe von Natriumhydroxid und Fest-Flüssig-Trennung können Kalzium, Magnesium und andere Verunreinigungen in der neutralisierten Flüssigkeit entfernt werden, und schließlich wird der pH-Wert auf die gemischte gereinigte Flüssigkeit mit Lithiumsulfat und Natriumsulfat eingestellt.

Dann, konzentriert durch Umkehrosmose-Membranfiltration, ist das System Membran Druck 7-8 MPa, das Volumenverhältnis von frischem Wasser zu konzentriertem Wasser ist etwa 4:6, und die Lithium-Konzentration in der gereinigten Flüssigkeit kann etwa 1,5-2 mal verbessert werden; Dann in 0-3 °C Gefrierkristallisation, kann eine große Anzahl von Mangan  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  zu entfernen, sondern auch weiter zu verbessern die Lithium-Konzentration in der Reinigungslösung

von etwa 1,2-1,3 mal, um die Lithiumsulfat-Reinigungslösung zu erhalten, und Lithium-Ionen <sup>LU600001</sup> der Lithiumsulfat-Reinigungslösung von Lithium-Ionen-Konzentration von bis zu mehr als 1g/L.

Die alkalische Laugungslösung wird mit der sauren Laugungslösung zur Neutralisierung und Ausfällung gemischt, und die Fluor- und Aluminiumelemente in der Laugungslösung werden recycelt, und der erhaltene Überstand wird dekontaminiert und dann durch Umkehrosmose-Membranfiltration und Gefrierkristallisation konzentriert, um das Mangan zu entfernen, wodurch die Lithiumionenkonzentration in der gereinigten Lösung effektiv erhöht und die Natriumsulfatkonzentration verringert werden kann.

(5) Entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktion wird das Trinatriumphosphat der Lithiumsulfat-Reinigungslösung mit einer Lithiumkonzentration von etwa 1-4 g/l zugegeben, wobei die Menge des zugegebenen Trinatriumphosphats auf das 1-1,2-fache des stöchiometrischen Verhältnisses eingestellt werden kann, so dass die Reaktion im eigentlichen Betriebsprozess angemessen durchgeführt werden kann. Die Reaktion wird bei 80-90°C für 1-2h durchgeführt, und nach der Fest-Flüssig-Trennung und dem Waschen wird Lithiumphosphat mit einer Reinheit von 98-99,5% und einer Ausbeute von etwa 90% oder mehr erhalten.

Das obige Reaktionsprinzip ist wie folgt:



In dem obigen Reaktionsverfahren kann die Zugabe von Trinatriumphosphat direkt zu festem  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  gegeben werden, oder festes  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kann in Form einer Lösung zugegeben werden, nachdem es in einer Lösung aufgelöst wurde. Außerdem kann  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aus dem Phosphat hergestellt werden, das bei der Herstellung von Lithiumcarbonat aus Lithiumphosphat zurückgewonnen wird, um das Recycling von Trinatriumphosphat zu realisieren und den Grad der umfassenden Ressourcennutzung zu verbessern.

Die vorliegende Erfindung, durch die oben genannten Behandlungsschritte, kann harmlos Behandlung von niedrigen Lithium-Gehalt von elektrolytischen Aluminium-Überholung Schlacke und Kohlenstoff-Schlacke zu erreichen, und effizientes Recycling von Lithium, einfache und bequeme Bedienung, hohe Kontrollierbarkeit des Betriebs-Prozess, und niedrige Behandlungskosten, erhebliche wirtschaftliche Vorteile, kann weit in die Industrialisierung der elektrolytischen Aluminium-Recycling-Produktion gefördert werden.

### **Ausführungsform 1**

Schritt 1: Man nimmt elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, und nachdem man festgestellt hat, dass der Lithiumgehalt in der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke 0,31% und der Lithiumgehalt in der Kohlenstoffschlacke 0,29% beträgt, und nachdem man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke zerkleinert, Verunreinigungen entfernt und gemahlen hat, mahlt man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke zu einer Partikelgröße von  $200 \pm 50$  Mesh Partikeln und Pulvern. Mischen Sie die oben genannte elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke gleichmäßig in einem Massenverhältnis von 10:1, um eine Mischung zu erhalten.

Schritt 2: Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12 zur Einstellung der Aufschlämmung des gemischten Materials, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses der Aufschlämmung des gemischten Materials als 1:6, und dann Druckbeaufschlagung auf 0,3MPa, Erhitzung auf 120°C und Alkalilaugung für 3h; nach dem Ende der Alkalilaugung werden die Temperatur und der Druck gesenkt, Wasserstoffperoxid hinzugefügt, gut gemischt, um das Cyanid zu entfernen, und dann gefiltert und durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse getrennt, um die

Alkalilaugungslösung des gemischten Materials und den Alkalilaugungsrückstand des gemischten Materials zu erhalten.

Schritt 3: Waschen des gemischten Materials alkalische Auslaugung Schlacke auf der Platte und Rahmen Filterpresse, und das Massenverhältnis der Waschlösung zu dem gemischten Material alkalische Auslaugung Schlacke ist 2:1; Zugabe von 98%iger Schwefelsäurelösung zur gewaschenen gemischten alkalischen Auslaugungsschlacke, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses von 1:5, pH-Wert von 2,0, Temperatur von 85 °C, Säureauslaugung für 2h, und dann Zugabe von 3‰ Wasserstoffperoxid des Gesamtvolumens der Aufschlämmung, und Fortsetzung der Säureauslaugung für 1h; Nach dem Ende der Säureauslaugung wird eine Platten- und Rahmenfilterpresse zur Trennung verwendet, um die gemischte Material-Säureauslaugungslösung und die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke zu erhalten, in der die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke harmlos behandelt wird, um harmloses Kohlenstoffmaterial zu erhalten.

Schritt 4: Man nimmt die saure Auslauglösung des Gemischs, fügt die alkalische Auslauglösung des in Schritt 2 erhaltenen Gemischs hinzu, bis der pH-Wert 4,5 beträgt, und lässt es 3 Stunden lang bei 60°C stehen, und filtriert es dann durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse, um den Fluor-Aluminium-Vorläufer und die neutralisierte Nachflüssigkeit zu erhalten; Nehmen Sie die neutralisierte Nachflüssigkeit, fügen Sie 3‰ Wasserstoffperoxid hinzu, und fügen Sie dann Kalk hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, reagieren Sie für 1h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, nehmen Sie das Filtrat, fügen Sie Natriumhydroxidlösung hinzu, um den pH-Wert auf 10,5 einzustellen, reagieren Sie für 2h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, fügen Sie 98%ige Schwefelsäurelösung zum Filtrat hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, und erhalten Sie Lithiumsulfat-Reinigungslösung.

Schritt 5: Die Lithiumsulfat-Reinigungslösung wird durch ein Umkehrosmose-Membranfiltrationssystem mit einem Membrandruck von 7,5MPa gefiltert und konzentriert, und das Verhältnis von frischem Wasser und konzentriertem Wasser ist etwa 2:3, und das konzentrierte Wasser wird bei 0°C eingefroren und kristallisiert, und das Mannitit wird entfernt, und die primäre konzentrierte Reinigungslösung wird erhalten, und die Lithiumkonzentration darin wird gemessen, um 3,6g/L zu sein; Dann fügen Sie das 1,2-fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Trinatriumphosphat zu der Primärkonzentrations-Reinigungslösung hinzu, erhitzen Sie sie auf 90 °C, reagieren Sie für 1h, und filtrieren Sie sie dann und trennen Sie sie durch einen Platten- und Rahmenfilter, und waschen Sie sie entsprechend dem Massenverhältnis von Waschflüssigkeit und Lithiumphosphat von 4:1, und waschen Sie sie auf dem Platten- und Rahmenfilter, und erhalten Sie das Lithiumphosphatprodukt.

Die Reinheit des Lithiumphosphatprodukts wurde mit 98,7% bestimmt, und die Ausbeute an Lithiumphosphat (tatsächliche Erzeugung von Lithiumphosphat/theoretische Erzeugung von Lithiumphosphat×100%) betrug 92,4%.

### **Ausführungsform 2**

Schritt 1: Man nimmt elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, und nachdem man festgestellt hat, dass der Lithiumgehalt in der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke 0,35% und der Lithiumgehalt in der Kohlenstoffschlacke 0,33% beträgt, mahlt man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke nach dem Zerkleinern und Entfernen von Verunreinigungen zu einer Partikelgröße von 200±30 Mesh-Pulverpartikeln. Mischen Sie die oben genannte elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke gleichmäßig in einem Massenverhältnis von 10:1, um die Mischung zu

erhalten.

Schritt 2: Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12,2 zur Einstellung der Aufschlämmung des gemischten Materials, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses der gemischten Materialaufschlämmung als 1:5, und dann Druckbeaufschlagung auf 0,5MPa, Erhitzung auf 155°C und Alkalilaugung für 2,2h; nach dem Ende der Alkalilaugung werden die Temperatur und der Druck gesenkt, Wasserstoffperoxid hinzugefügt, gut gemischt, um das Cyanid zu entfernen, und dann durch Filtration mit der Platten- und Rahmenfilterpresse getrennt, um die Alkalilaugungslösung des gemischten Materials und den Alkalilaugungsrückstand des gemischten Materials zu erhalten.

Schritt 3: Waschen des gemischten Materials alkalische Auslaugung Schlacke auf der Platte und Rahmen Filterpresse, und das Massenverhältnis der Waschlösung zu dem gemischten Material alkalische Auslaugung Schlacke ist 2:1; Zugabe von 98%iger Schwefelsäurelösung zur gewaschenen gemischten alkalischen Auslaugungsschlacke, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses von 1:5, pH-Wert von 2,0, Temperatur von 85 °C, Säureauslaugung für 2h, und dann Zugabe von 3‰ Wasserstoffperoxid des Gesamtvolumens der Aufschlämmung, und Fortsetzung der Säureauslaugung für 1h; Nach dem Ende der Säureauslaugung wird eine Platten- und Rahmenfilterpresse zur Trennung verwendet, um die gemischte Material-Säureauslaugungslösung und die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke zu erhalten, in der die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke harmlos behandelt wird, um harmloses Kohlenstoffmaterial zu erhalten.

Schritt 4: Man nimmt die saure Auslauglösung des Gemischs, fügt die alkalische Auslauglösung des in Schritt 2 erhaltenen Gemischs hinzu, bis der pH-Wert 4,5 beträgt, und lässt es 3 Stunden lang bei 60°C stehen, und filtriert es dann durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse, um den Fluor-Aluminium-Vorläufer und die neutralisierte Nachflüssigkeit zu erhalten; Nehmen Sie die neutralisierte Nachflüssigkeit, fügen Sie 3‰ Wasserstoffperoxid hinzu, und fügen Sie dann Kalk hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, reagieren Sie für 1h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, nehmen Sie das Filtrat, fügen Sie Natriumhydroxidlösung hinzu, um den pH-Wert auf 10,5 einzustellen, reagieren Sie für 2h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, fügen Sie 98%ige Schwefelsäurelösung zum Filtrat hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, und erhalten Sie Lithiumsulfat-Reinigungslösung.

Schritt 5: Die Lithiumsulfat-Reinigungslösung wird durch ein Umkehrosmose-Membranfiltrationssystem mit einem Membrandruck von 7,5MPa gefiltert und konzentriert, und das Verhältnis von frischem Wasser und konzentriertem Wasser ist etwa 2:3, und das konzentrierte Wasser wird bei 0°C eingefroren und kristallisiert, und das Mannitit wird entfernt, und die primäre konzentrierte Reinigungslösung wird erhalten, und die Lithiumkonzentration darin wird gemessen, um 3,7g/L zu sein; Dann fügen Sie das 1,2-fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Trinatriumphosphat zu der primären Konzentrationsreinigungslösung hinzu, erhitzen es auf 90 °C, reagieren für 1h, und dann filtrieren und trennen es durch Platten- und Rahmenfilter, und waschen es entsprechend dem Massenverhältnis von Waschlüssigkeit und Lithiumphosphat ist 4:1, und waschen es auf dem Platten- und Rahmenfilter, um das Lithiumphosphatprodukt zu erhalten.

Die Reinheit des Lithiumphosphatprodukts wurde mit 98,8% bestimmt, und die Ausbeute an Lithiumphosphat (tatsächliche Erzeugung von Lithiumphosphat/theoretische Erzeugung von Lithiumphosphat×100%) betrug 91,7%.

### **Ausführungsform 3**

Schritt 1: Man nimmt elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, und nachdem man festgestellt hat, dass der Lithiumgehalt in der

elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke 0,32% und der Lithiumgehalt in der Kohlenstoffschlacke 0,37% beträgt, und nachdem man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke zerkleinert und Verunreinigungen entfernt hat, mahlt man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke zu einer Partikelgröße von  $200 \pm 50$  Mesh Partikeln und Pulvern. Mischen Sie die oben genannte elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke gleichmäßig in einem Massenverhältnis von 10:1, um eine Mischung zu erhalten.

Schritt 2: Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12 zur Einstellung der Aufschlämmung des gemischten Materials, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses der Aufschlämmung des gemischten Materials als 1:6, und dann Druckbeaufschlagung auf 0,3MPa, Erhitzung auf  $120^{\circ}\text{C}$  und Alkalilaugung für 3h; nach dem Ende der Alkalilaugung werden die Temperatur und der Druck gesenkt, Wasserstoffperoxid hinzugefügt, gut gemischt, um das Cyanid zu entfernen, und dann gefiltert und durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse getrennt, um die Alkalilaugungslösung des gemischten Materials und den Alkalilaugungsrückstand des gemischten Materials zu erhalten.

Schritt 3: Der gemischte alkalische Laugungsrückstand wird auf einer Platten- und Rahmenfilterpresse gewaschen, und das Massenverhältnis der Waschlösung zum gemischten alkalischen Laugungsrückstand beträgt 3,4:1; Zugabe von 98%iger Schwefelsäurelösung zu der gewaschenen gemischten Alkaliauslaugungsschlacke, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses von 1:8, pH-Wert von 2,1, Temperatur von  $90^{\circ}\text{C}$ , Säureauslaugung für 2,8h, und dann Zugabe von 5 % des Gesamtvolumens der Aufschlämmung von Wasserstoffperoxid, und Fortsetzung der Säureauslaugung für 1,2h; Nach dem Ende der Säureauslaugung wird eine Platten- und Rahmenfilterpresse zur Trennung verwendet, um die gemischte Material-Säureauslaugungsflüssigkeit und die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke zu erhalten, in der die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke harmlos behandelt wird, um harmloses Kohlenstoffmaterial zu erhalten.

Schritt 4: Man nimmt die saure Auslauglösung des Gemischs, fügt die alkalische Auslauglösung des in Schritt 2 erhaltenen Gemischs hinzu, bis der pH-Wert 4,5 beträgt, und lässt es 3 Stunden lang bei  $60^{\circ}\text{C}$  stehen, und filtriert es dann durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse, um den Fluor-Aluminium-Vorläufer und die neutralisierte Nachflüssigkeit zu erhalten; Nehmen Sie die neutralisierte Nachflüssigkeit, fügen Sie 3% Wasserstoffperoxid hinzu, und fügen Sie dann Kalk hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, reagieren Sie für 1h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, nehmen Sie das Filtrat, fügen Sie Natriumhydroxidlösung hinzu, um den pH-Wert auf 10,5 einzustellen, reagieren Sie für 2h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, fügen Sie 98%ige Schwefelsäurelösung zum Filtrat hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, und erhalten Sie Lithiumsulfat-Reinigungslösung.

Schritt 5: Die Lithiumsulfat-Reinigungslösung wird durch ein Umkehrosmose-Membranfiltrationssystem mit einem Membrandruck von 7,5MPa gefiltert und konzentriert, und das Verhältnis von frischem Wasser und konzentriertem Wasser ist etwa 2:3, und das konzentrierte Wasser wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  eingefroren und kristallisiert, und das Mannitit wird entfernt, und die primäre konzentrierte Reinigungslösung wird erhalten, und die Lithiumkonzentration darin wird gemessen, um 3,7g/L zu sein; Dann wird das 1,2-fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Trinatriumphosphat zur Reinigungslösung der Anfangskonzentration zugegeben, auf  $90^{\circ}\text{C}$  erhitzt, 1 Stunde lang umgesetzt und dann filtriert und durch einen Platten- und Rahmenfilter getrennt, und entsprechend dem Massenverhältnis von Waschflüssigkeit und Lithiumphosphat von 4:1

gewaschen und auf dem Platten- und Rahmenfilter gewaschen, um das Lithiumphosphatprodukt zu erhalten. LU600001

Nach der Messung betrug die Reinheit des Lithiumphosphatprodukts 99,0%, und die Ausbeute an Lithiumphosphat (tatsächliche Erzeugung von Lithiumphosphat/theoretische Erzeugung von Lithiumphosphat $\times$ 100%) betrug 92,7%.

#### Ausführungsform 4

Schritt 1: Man nimmt elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, und nachdem man festgestellt hat, dass der Lithiumgehalt in der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke 0,45% und der Lithiumgehalt in der Kohlenstoffschlacke 0,34% beträgt, mahlt man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke nach dem Zerkleinern und Entfernen von Verunreinigungen und dem Mahlen zu einer Partikelgröße von  $180\pm 50$  Mesh-Partikeln und Pulvern. Die oben genannte elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke wurden gleichmäßig in einem Massenverhältnis von 10:1 gemischt, um eine Mischung zu erhalten.

Schritt 2: Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12 zur Einstellung der Aufschlämmung des gemischten Materials, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses der gemischten Materialaufschlämmung als 1:6, und dann Druck auf 0,3MPa, Erhitzen auf 120°C, und Alkalilaugung für 3h; nach dem Ende der Alkalilaugung, senken Sie die Temperatur und den Druck, fügen Sie Wasserstoffperoxid hinzu, mischen Sie es gut, um das Cyanid zu entfernen, und dann filtern und trennen Sie es mit einer Platte und Rahmenfilterpresse, um die Alkalilaugungslösung des gemischten Materials und den Alkalilaugungsrückstand des gemischten Materials zu erhalten.

Schritt 3: Waschen des gemischten Materials alkalische Auslaugung Schlacke auf der Platte und Rahmen Filterpresse, und das Massenverhältnis der Waschlösung zu dem gemischten Material alkalische Auslaugung Schlacke ist 2:1; Zugabe von 98%iger Schwefelsäurelösung zur gewaschenen gemischten alkalischen Auslaugungsschlacke, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses von 1:5, pH-Wert von 2,0, Temperatur von 85 °C, Säureauslaugung für 2h, und dann Zugabe von 3‰ Wasserstoffperoxid des Gesamtvolumens der Aufschlämmung, und Fortsetzung der Säureauslaugung für 1h; Nach dem Ende der Säureauslaugung wird eine Platten- und Rahmenfilterpresse zur Trennung verwendet, um die gemischte Material-Säureauslaugungslösung und die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke zu erhalten, in der die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke harmlos behandelt wird, um harmloses Kohlenstoffmaterial zu erhalten.

Schritt 4: Man nimmt die saure Auslauglösung des Gemischs, fügt die alkalische Auslauglösung des in Schritt 2 erhaltenen Gemischs hinzu, bis der pH-Wert 4,8 beträgt, erhitzt sie 2,8 Stunden lang auf 70°C und filtriert sie dann durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse, um den Fluor-Aluminium-Vorläufer und die neutralisierte Nachflüssigkeit zu erhalten; Man nimmt die neutralisierte Nachflüssigkeit, fügt 5‰ Wasserstoffperoxid hinzu und fügt dann Kalk hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, reagiert für 1,5h und nimmt dann nach der Fest-Flüssig-Trennung das Filtrat, fügt Natriumhydroxidlösung hinzu, um den pH-Wert auf 11,2 einzustellen, reagiert für 1,5h und fügt dann nach der Fest-Flüssig-Trennung 98%ige Schwefelsäurelösung zum Filtrat hinzu, um einen pH-Wert von 7,9 zu erreichen, und erhält dann Lithiumsulfat-Reinigungslösung.

Schritt 5: Die Lithiumsulfat-Reinigungslösung wird gefiltert und konzentriert durch Umkehrosiose-Membranfiltrationssystem mit einem Membrandruck von 7,5MPa, und das Verhältnis von frischem Wasser und konzentriertem Wasser ist etwa 2:3, und das konzentrierte Wasser wird gefroren und bei 0°C kristallisiert, und das Mannitit wird entfernt, und die primäre

konzentrierte Reinigungslösung wird erhalten, und die Lithiumkonzentration darin wird gemessen, um 3,9g/L zu sein; Dann fügen Sie stöchiometrische Verhältnis von 1,2 mal Trinatriumphosphat auf die primäre Konzentration Reinigungslösung, Hitze auf 90 °C, reagieren für 1h, und dann filtriert und getrennt durch Platte und Rahmenfilter, und nach dem Massenverhältnis von Waschlüssigkeit und Lithiumphosphat ist 4:1, und gewaschen auf der Platte und Rahmenfilter, um die Lithiumphosphat Produkt zu erhalten.

Die Reinheit des Lithiumphosphatprodukts wurde mit 98,8 % bestimmt, und die Ausbeute an Lithiumphosphat (tatsächliche Erzeugung von Lithiumphosphat/theoretische Erzeugung von Lithiumphosphat  $\times$  100 %) betrug 94,1 %.

#### **Ausführungsform 5**

Schritt 1: Man nimmt elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, und nachdem man festgestellt hat, dass der Lithiumgehalt in der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke 0,39% und der Lithiumgehalt in der Kohlenstoffschlacke 0,41% beträgt, und nach dem Zerkleinern und Entfernen von Verunreinigungen und dem Mahlen, mahlt man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke zu einer Partikelgröße von 200 $\pm$ 50 Mesh Partikeln und Pulvern. Mischen Sie die oben genannten elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacken und Kohlenstoffschlacken gleichmäßig in einem Massenverhältnis von 10:1, um eine Mischung zu erhalten.

Schritt 2: Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12 zur Einstellung der Aufschlämmung des gemischten Materials, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses der gemischten Materialaufschlämmung als 1:6, und dann Druckbeaufschlagung auf 0,3MPa, Erhitzung auf 120°C, und Alkalilaugung für 3h; nach dem Ende der Alkalilaugung, senken Sie die Temperatur und den Druck, fügen Sie Wasserstoffperoxid hinzu, mischen Sie es gut, um das Cyanid zu entfernen, und dann filtrieren und trennen Sie es durch Platte und Rahmenfilterpresse, um die Alkalilaugungslösung des gemischten Materials und den Alkalilaugungsrückstand des gemischten Materials zu erhalten.

Schritt 3: Waschen des gemischten Materials alkalische Auslaugung Schlacke auf der Platte und Rahmen Filterpresse, und das Massenverhältnis der Waschlösung zu dem gemischten Material alkalische Auslaugung Schlacke ist 2:1; Zugabe von 98%iger Schwefelsäurelösung zur gewaschenen gemischten alkalischen Auslaugungsschlacke, Kontrolle des Fest-Flüssig-Verhältnisses von 1:5, pH-Wert von 2,0, Temperatur von 85 °C, Säureauslaugung für 2h, und dann Zugabe von 3‰ Wasserstoffperoxid des Gesamtvolumens der Aufschlämmung, und Fortsetzung der Säureauslaugung für 1h; Nach dem Ende der Säureauslaugung wird eine Platten- und Rahmenfilterpresse zur Trennung verwendet, um die gemischte Material-Säureauslaugungslösung und die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke zu erhalten, in der die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke harmlos behandelt wird, um harmloses Kohlenstoffmaterial zu erhalten.

Schritt 4: Man nimmt die saure Auslauglösung des Gemischs, fügt die alkalische Auslauglösung des in Schritt 2 erhaltenen Gemischs hinzu, bis der pH-Wert 4,5 beträgt, und lässt es 3 Stunden lang bei 60°C stehen, und filtriert es dann durch eine Platten- und Rahmenfilterpresse, um den Fluor-Aluminium-Vorläufer und die neutralisierte Nachflüssigkeit zu erhalten; Nehmen Sie die neutralisierte Nachflüssigkeit, fügen Sie 3‰ Wasserstoffperoxid hinzu, und fügen Sie dann Kalk hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, reagieren Sie für 1h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, nehmen Sie das Filtrat, fügen Sie Natriumhydroxidlösung hinzu, um den pH-Wert auf 10,5 einzustellen, reagieren Sie für 2h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, fügen

Sie 98%ige Schwefelsäurelösung zum Filtrat hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, und erhalten Sie Lithiumsulfat-Reinigungslösung. LU600001

Schritt 5: Die Lithiumsulfat-Reinigungslösung wird durch ein Umkehrosmose-Membranfiltrationssystem mit einem Membrandruck von 8 MPa gefiltert und konzentriert, und das Verhältnis von frischem Wasser und konzentriertem Wasser ist etwa 2:3, und das konzentrierte Wasser wird durch Einfrieren bei 2°C kristallisiert, und Mangannitrat wird entfernt, um die Anfangskonzentration der Reinigungslösung zu erhalten, und die Lithiumkonzentration darin wird gemessen, um 4,1 g/L zu sein. Die Reinigungslösung wird dann zu der Waschlösung mit Trinatriumphosphat in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,2 mal hinzugefügt; Dann wird das 1,2-fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Trinatriumphosphat zu der Reinigungslösung mit der primären Konzentration hinzugefügt, auf 85 °C erhitzt, 1,65 Stunden lang umgesetzt und dann filtriert und durch einen Platten- und Rahmenfilter getrennt und entsprechend dem Massenverhältnis von Waschflüssigkeit und Lithiumphosphat von 5:1 gewaschen, und auf dem Platten- und Rahmenfilter gewaschen, um das Lithiumphosphatprodukt zu erhalten.

Die Reinheit des Lithiumphosphatprodukts wurde mit 99,2 % bestimmt, und die Ausbeute an Lithiumphosphat (tatsächliche Menge an hergestelltem Lithiumphosphat/Theoretische Menge an hergestelltem Lithiumphosphat×100 %) betrug 94,5 %.

#### **Ausführungsform 6**

Schritt 1: Man nimmt elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, und nachdem man festgestellt hat, dass der Lithiumgehalt in der elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacke 0,31% und der Lithiumgehalt in der Kohlenstoffschlacke 0,29% beträgt, und nachdem man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke zerkleinert, Verunreinigungen entfernt und gemahlen hat, mahlt man die elektrolytische Aluminiumüberholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke zu einer Partikelgröße von 200±50 Mesh Partikeln und Pulvern. Die oben genannten elektrolytischen Aluminiumüberholungsschlacken und Kohlenstoffschlacken wurden in einem Massenverhältnis von 10:1 homogen gemischt, um eine Mischung zu erhalten.

Schritt 2: Die Aufschlämmung des gemischten Materials wird mit 30 g/l Natriumhydroxidlösung eingestellt, das Fest-Flüssig-Verhältnis der Aufschlämmung des gemischten Materials wird auf 1:4 eingestellt, dann wird sie auf 0,5 MPa unter Druck gesetzt, auf 160°C erhitzt und 2 Stunden lang alkalisch ausgelaugt; nach Beendigung der Alkalilaugung werden Temperatur und Druck gesenkt, Wasserstoffperoxid hinzugefügt, gut gemischt, um das Cyanid zu entfernen, und dann durch Filtration mit einer Platten- und Rahmenfilterpresse getrennt, um die Alkalilaugungslösung des gemischten Materials und den Alkalilaugungsrückstand des gemischten Materials zu erhalten.

Schritt 3: Das gemischte Material alkalische Auslaugung Rückstand wird auf einer Platte und Rahmen Filterpresse gewaschen, und das Massenverhältnis der Waschlösung und das gemischte Material alkalische Auslaugung Rückstand ist 5:1; zu den gewaschenen gemischten Material alkalische Auslaugung Rückstand, 98% Schwefelsäure-Lösung zugegeben wird, die Kontrolle der Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:10, der pH-Wert von 2,5, und die Temperatur von 90 °C, saure Auslaugung ist für 3h durchgeführt, und dann 5 % des Gesamtvolumens der Aufschlämmung von Wasserstoffperoxid zugegeben wird, und saure Auslaugung ist für 1h fortgesetzt; Nach dem Ende der Säureauslaugung wird eine Platten- und Rahmenfilterpresse zur Trennung verwendet, um die gemischte Material-Säureauslaugungslösung und die gemischte Material-

Säureauslaugungsschlacke zu erhalten, in der die gemischte Material-Säureauslaugungsschlacke unschädlich behandelt wird, um unschädliches Kohlenstoffmaterial zu erhalten.

Schritt 4: Nehmen Sie die saure Auslauglösung der Mischung, fügen Sie die alkalische Auslauglösung der in Schritt 2 erhaltenen Mischung hinzu, bis der pH-Wert 5 beträgt, und setzen Sie es unter 70°C für 3h Reaktion, und filtrieren Sie es durch Platte und Rahmen Filterpresse, und erhalten Sie die Fluor-Aluminium-Vorstufe und Neutralisation nach Flüssigkeit; Nehmen Sie die neutralisierte Post-Flüssigkeit, fügen Sie 5% Wasserstoffperoxid hinzu, und fügen Sie dann Kalk hinzu, um den pH-Wert auf 8 einzustellen, reagieren Sie für 2h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, nehmen Sie das Filtrat, fügen Sie Natriumhydroxidlösung hinzu, um den pH-Wert auf 11,5 einzustellen, reagieren Sie für 1h, und dann nach der Fest-Flüssig-Trennung, fügen Sie 98% Schwefelsäurelösung zum Filtrat hinzu, um den pH-Wert auf 7 einzustellen, und erhalten Sie Lithiumsulfat-Reinigungslösung.

Schritt 5: Die Lithiumsulfat-Reinigungslösung wird durch ein Umkehrosmose-Membranfiltrationssystem mit einem Membrandruck von 7,5MPa gefiltert und konzentriert, und das Verhältnis von frischem Wasser und konzentriertem Wasser ist etwa 2:3, und das konzentrierte Wasser wird durch Einfrieren bei 3°C kristallisiert, und das Mannitit wird entfernt, um die Anfangskonzentration der Reinigungslösung zu erhalten, und die Lithiumkonzentration darin wird gemessen, um 3,2g/L zu sein; Dann fügen Sie das 1,2-fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Trinatriumphosphat zur Primärkonzentration der Reinigungslösung hinzu, erhitzen Sie sie auf 80 °C, lassen Sie sie 2 Stunden lang reagieren und filtrieren und trennen Sie sie durch einen Platten- und Rahmenfilter, waschen Sie sie entsprechend dem Massenverhältnis von Waschflüssigkeit und Lithiumphosphat von 5:1 und waschen Sie sie auf dem Platten- und Rahmenfilter, um das Lithiumphosphatprodukt zu erhalten.

Nach der Messung betrug die Reinheit des Lithiumphosphatprodukts 99,2%, und die Ausbeute an Lithiumphosphat (tatsächliche Erzeugung von Lithiumphosphat/theoretische Erzeugung von Lithiumphosphat×100%) betrug 91,5%.

Durch die Anwendung des Herstellungsverfahrens in den Ausführungsformen 1 bis 6 kann ein Lithiumphosphatprodukt mit einer Reinheit von bis zu 98% oder mehr erhalten werden, und die Ausbeute der Lithiumphosphatproduktion beträgt bis zu 90% oder mehr. Es ist ersichtlich, dass das Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat unter Verwendung von Aluminiumelektrolyseschlacke und Holzkohleschlacke, das durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt wird, in der Lage ist, hochreines Lithiumphosphat aus Überholungsschlacke und Holzkohleschlacke mit niedrigem Lithiumgehalt herzustellen, eine vollständigere und effizientere umfassende Nutzung der Lithiumressourcen zu realisieren und das Problem der geringen Nutzung der Ressourcen von Nebenprodukten, die bei der Aluminiumelektrolyse erzeugt werden, zu lindern.

Das Vorstehende ist nur eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und soll die vorliegende Erfindung nicht einschränken, die für den Fachmann verschiedenen Änderungen und Variationen unterworfen sein kann. Alle Änderungen, gleichwertigen Ersetzungen, Verbesserungen usw., die im Rahmen des Geistes und der Grundsätze der vorliegenden Erfindung vorgenommen werden, fallen in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung.

## Ansprüche

LU600001

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst

S1 Entnahme von Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke bzw. Kohlenstoffschlacke, Durchführung einer Vorbehandlung, Mischen der behandelten Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke und Gewinnung einer Mischung;

S2 Mischen der Aufschlämmung des gemischten Materials, Durchführen einer Alkalilaugung und einer Cyanidentfernungsbehandlung nacheinander und Trennen der Fest-Flüssig-Verbindung, und Gewinnen der gemischten Material-Alkalilaugungslösung und der gemischten Material-Alkalilaugungsschlacke;

S3 Entnahme des gemischten Materials Alkalilaugungsrückstand, Waschen, Säurelaugungsbehandlung, Fest-Flüssig-Trennung, um die gemischte Material-Säurelaugungsflüssigkeit und den gemischten Material-Säurelaugungsrückstand zu erhalten;

S4 Mischen der gemischten Material-Alkalilaugungslösung in Schritt S2 mit der gemischten Material-Säure-Laugungslösung in Schritt S3, Durchführen von Neutralisation und Fällung, Fest-Flüssig-Trennung, Entnehmen des Überstandes, Entfernen von Verunreinigungen und Erhalten der Lithiumsulfat-Reinigungslösung;

S5 Zugabe von Trinatriumsulfat zu der Lithiumsulfat-Reinigungslösung und Erhitzen der Reaktion, um das Lithiumphosphat zu erhalten.

2. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt S1 in der Vorbehandlung sowohl die elektrolytische Aluminium-Überholungsschlacke als auch die Kohlenstoffschlacke auf 100-325 mesh gemahlen werden.

3. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt S1 die elektrolytische Aluminium-Überholungsschlacke und die Kohlenstoffschlacke in einem Massenverhältnis von 10:1-2 gemischt werden.

4. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt S2, wenn eine Alkalilaugenbehandlung durchgeführt wird, Alkali zu der Mischung hinzugefügt und gemischt wird und das Fest-Flüssig-Verhältnis so gesteuert wird, dass es 1:4-6 beträgt und der pH-Wert 12-14 ist.

5. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der alkalischen Auslaugungsbehandlung 100-160°C, der Druck 0,1-0,5 MPa und die Zeit 3-5h beträgt.

6. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt S3 das Waschen der gemischten alkalischen Auslaugungsschlacke die folgenden Schritte umfasst:

Die alkalische Auslaugungsschlacke wird in Wasser gegeben, das Fest-Flüssig-Verhältnis wird auf 1:2-5 eingestellt, gewaschen, und dann wird die Fest-Flüssigkeit abgetrennt, das abgetrennte Filtrat wird für die Mischaufschlämmung in Schritt S2 verwendet, und das abgetrennte

Filtrat wird als die alkalische Auslaugungsschlacke des gemischten Materials für die Säureauslaugung verwendet. LU600001

7. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt S3 Säure zu der gewaschenen, gemischten alkalischen Auslaugungsschlacke zugegeben, gemischt und das Fest-Flüssig-Verhältnis auf 1:5-10 und der pH-Wert auf 2-3 eingestellt wird und Wasserstoffperoxid zugegeben wird, um die Säureauslaugungsbehandlung durchzuführen.

8. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der sauren Auslaugungsbehandlung über 85°C liegt und die Zeit 3-5 Stunden beträgt.

9. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt S4 der pH-Wert der Aufschlämmung nach dem Mischen auf 4,5-5,0 eingestellt wird und das Molmassenverhältnis von Fluor und Aluminium in der Aufschlämmung 1,6-1,65:1 beträgt.

10. Ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumphosphat aus Aluminium-Elektrolyse-Überholungsschlacke und Kohlenstoffschlacke nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithiumkonzentration in der Lithiumsulfat-Reinigungslösung 1-4 g/L beträgt.

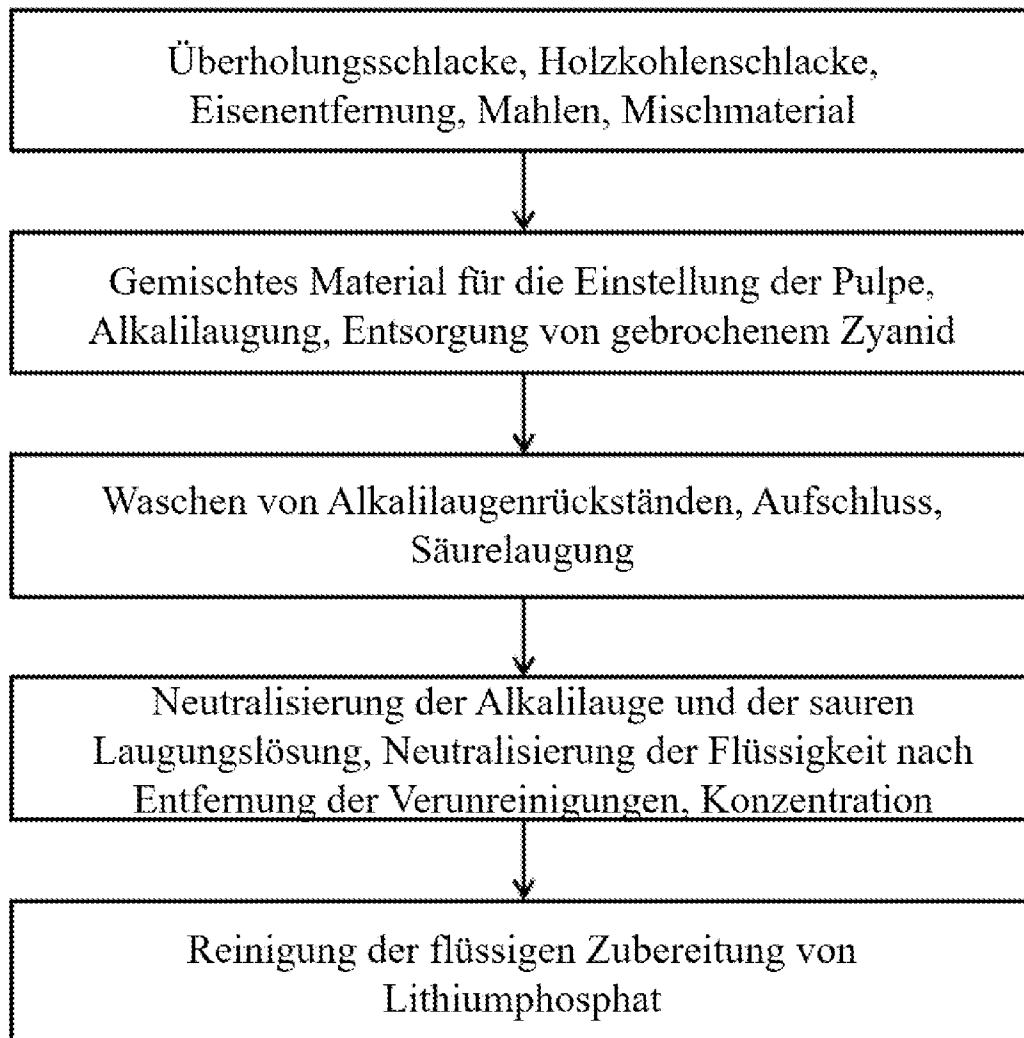


Bild 1