

含锂废铝电解质中回收锂的研究进展

Research Progress of Lithium Recovery from Waste Aluminum Electrolyte Containing Lithium

供稿|王重庆^{1,2,3}, 侯晴晴^{1,2,3}, 张雨^{1,2,3}, 黄宇坤^{1,2,3} / WANG Chongqing^{1,2,3}, HOU Qingqing^{1,2,3}, ZHANG Yu^{1,2,3}, HUANG Yukun^{1,2,3}

内容导读

锂作为重要的战略资源,在现代工业尤其是能源领域发挥着关键作用。锂资源的稀缺性和分布不均对可持续发展造成了严重挑战。含锂废铝电解质作为锂的二次资源,具有较大的回收价值。本文综述了从废铝电解质中回收锂的技术方法,包括酸浸法、碱浸法、硫酸铝浸出法、氯化铝浸出法、碳酸钠提取法、有机酸辅助浸出法、硫酸化焙烧法和氟化焙烧法等。分析了不同技术的优缺点、成本和环境影响等方面,并对该领域的未来研究进行了探讨。

锂,作为自然界中最轻的金属元素,以其独特的化学和物理特性,在现代工业和科技发展中扮演着举足轻重的角色。特别是在能源存储领域,锂电池因其高能量密度、长循环寿命和低自放电率等优势,已成为便携式电子设备、电动汽车以及大规模储能系统的重要能源解决方案^[1-2]。锂资源的稀缺性和分布不均是全球共同面临的挑战,随着全球对可再生能源和清洁能源技术需求的日益增长,锂资源的战略价值愈发凸显^[3-4]。

电解铝工业是全球最大的非铁金属产业之一,其生产过程中广泛使用到含锂材料。在电解法生产原铝的过程中,锂作为添加剂被加入到电解槽中,以降低电解质的熔点、提高导电性^[5-6]。然而,随着电解过程的进行,电解质中的锂不断累积,最终以

废铝电解质的形式被排放出来。含锂废铝电解质的堆存不仅占据了大量土地,而且会对环境造成严重污染^[7-9]。随着锂需求的快速增长,传统的锂矿资源已经难以满足市场的需求,开发新的锂资源变得尤为重要^[10]。废铝电解质作为锂的二次资源,具有很高的回收价值。通过回收废铝电解质中的锂,不仅可以减少对原生矿产的依赖,而且有助于缓解资源短缺的压力,实现资源的可持续利用。本文旨在对废铝电解质中提取锂的技术进行综述和分析,梳理和总结近年来的相关研究进展。

含锂废铝电解质的特性

废铝电解质是电解铝生产过程中的副产品,根据全球电解铝产量的统计数据,每年产生大约有数

百万吨的废铝电解质。废铝电解质化学元素构成复杂, 主要包含铝、钠、钙、氟、锂、钾等元素, 主要成分包括氟化锂、氟化铝、氧化铝、氟化钠、氟化钾等^[11]。这些成分中, 氟化锂和氟化铝是锂的主要来源, 它们的含量直接影响到锂的回收效率。

废铝电解质如果得不到妥善处理, 将对环境造成严重负担。废铝电解质带来的环境风险主要来自于其中的氟化物, 在自然界中氟化物可以通过地表径流进入水体, 或者通过风化作用进入土壤, 从而对生态系统造成破坏。废铝电解质中的其他成分, 如重金属和碱性物质, 也可能对环境造成污染。通过开发高效的回收技术, 不仅可以减少环境污染, 还可以实现资源的循环利用, 缓解锂资源短缺的问题。此外, 废铝电解质中的其他有价值成分, 如氟化铝、氧化铝等, 也可以通过适当的处理工艺转化为有用的产品, 增加企业的经济效益。

废铝电解质中回收锂技术

从废铝电解质中提取锂的技术主要是浸出法。浸出法主要是基于废铝电解质中组分和物相, 采用酸、碱、盐等浸取剂将废铝电解质中的特定成分转移到水溶液中, 再对溶液进行处理回收锂和其他有价值组分, 从而达到回收废铝电解质的目的。根据浸出剂的不同可分为酸浸法、碱浸法、盐浸法、有机酸辅助浸出法、硫酸化焙烧法和氟化焙烧法等。

酸浸法

目前国内外学者针对酸浸法用于废铝电解质中锂的提取进行了较多研究, 常用硫酸、盐酸等无机酸作为浸出剂, 酸浸法会产生一定量的氟化氢气体, 可能对环境造成污染。

陈振宇等^[12]报道了电解铝废渣中锂的提取方法, 该方法包括以下步骤: 将电解铝废渣与浓硫酸混合反应, 将反应产物加水溶解后过滤, 在滤液中加入氧化钙进行沉淀反应, 然后过滤沉淀得到滤液进行蒸发浓缩, 在蒸发浓缩的溶液中加入饱和碳酸钠溶液, 经过滤、洗涤、干燥最终得到碳酸锂产品, 该研究并没有对工艺过程中产生的滤渣进行回收。

王兆文等^[13]研究了废铝电解质无害化及资源化

处理方法, 将废铝电解质与 1 mol/L 酸液在加热搅拌条件下进行浸出, 控制溶液 pH 小于 5.0, 当氟离子浸出率高于 94% 时结束浸出并过滤, 向滤液中加入 1 mol/L 铝盐溶液并控制 Al^{3+}/Na^{+} 大于 0.3。当溶液中产生沉淀时进行过滤, 滤渣经过洗涤、烘干后得到碱式氟化铝, 滤液经蒸发结晶得到钠盐产品。韩泽勋等^[14]对废铝电解质酸浸液除氟进行了研究, 提出了冰晶石诱导结晶除氟工艺。通过调节浸出液 pH 可调控浸出的沉淀产物, 最佳除氟工艺参数为: 溶液 pH 为 9.0、NaOH 质量浓度为 160 g/L、碱添加速度为 1 mL/min、反应温度为 50 °C, 此工艺下氟回收率达到 98.91%。加入冰晶石晶种可诱导溶质在晶体表面生长提升除氟性能和过滤性能, 冰晶石晶种添加量为 4 g/L, 可以有效降低沉淀含水率、提高过滤系数, 氟的回收率提高到 99.11%。

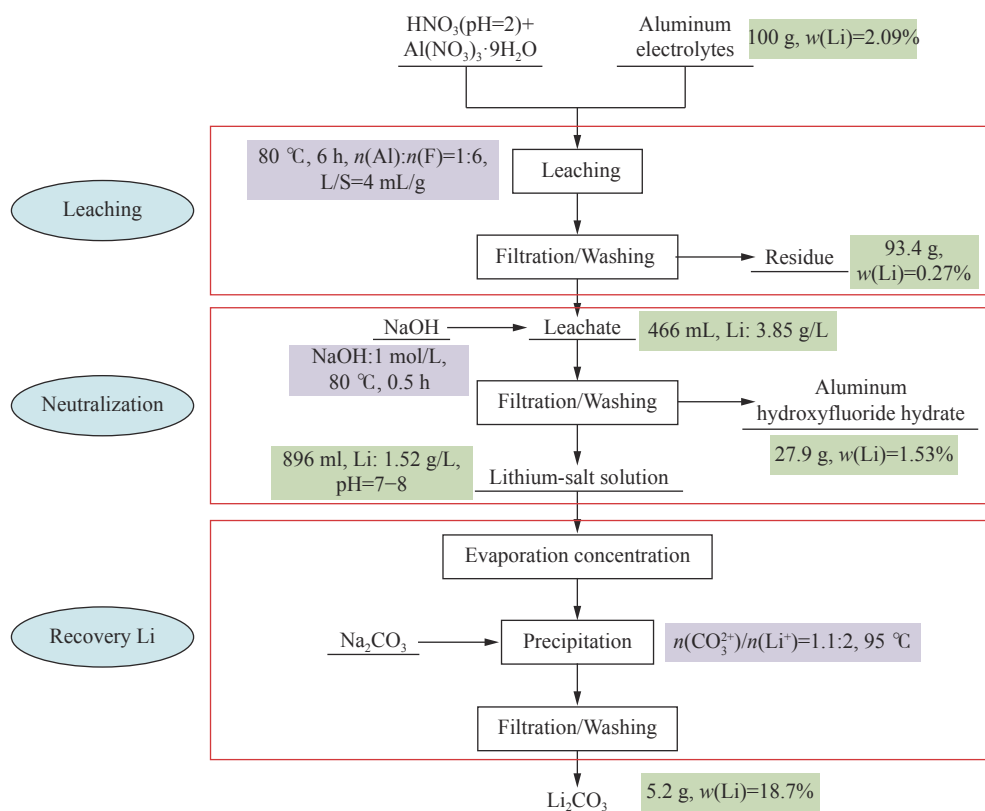
碱浸法

除了酸浸法, 杨文杰等^[15]提出了一种通过碱浸提取铝电解质中锂盐的方法。将废铝电解质进行多次碱浸, 使得铝电解质中的锂元素转化为氟化锂沉淀, 碱浸液可以制备冰晶石, 氟化锂沉淀经酸浸转化为可溶性锂盐, 调节锂盐溶液 pH 为 10.0~12.0 并通入二氧化碳可得到碳酸锂。本工艺制备的碳酸锂和冰晶石的纯度可以达到 95%, 碱浸工艺可以避免酸浸法产生的大量有毒氟化氢气体。

盐浸法

Wu 等^[16]用硝酸铝和硝酸浸出法从含锂废铝电解质中回收锂并制备碳酸锂, 其工艺流程见图 1。主要包括 $HNO_3-Al(NO_3)_3$ 浸出、中和浸出液、沉淀碳酸锂 3 个步骤。在浸出温度为 80 °C、Al/F 摩尔比为 1 : 6、液固比 (L/S) 为 4 mL/g、浸出时间为 6 h 的条件下, 锂的提取效率可达 88.0%。在中和反应过程中, Al^{3+} 和 F^{-} 以 $Al_2((OH)_{0.46}F_{0.54})_6(H_2O)$ 的形式沉淀, 该工艺得到的 Li_2CO_3 纯度高达 98.8%。

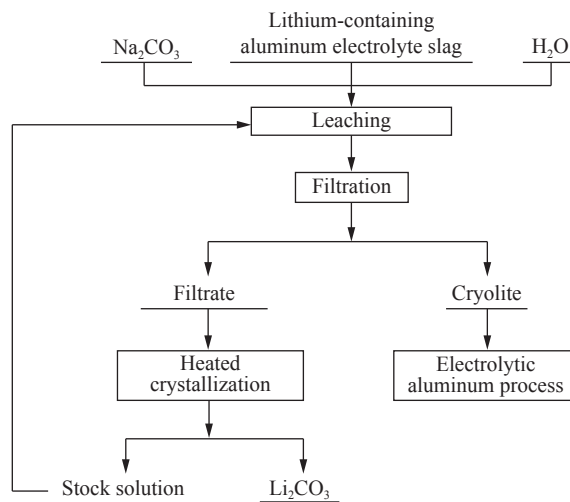
旷戈等^[17]研究了采用硫酸铝浸出法回收废铝电解质中的锂。将废铝电解质与硫酸铝、水混合, 反应后过滤得到滤液 A, 向 A 中加入碳酸钠进行反应, 然后过滤得到滤液 C 和滤渣 D, 滤液 C 通过蒸发浓缩得到硫酸钠, 向滤渣 D 中加入水再通入二氧化碳, 过滤后得到滤液 E 和滤渣 F, 滤液 E 经过热

图1 从含锂废铝电解质中生产 Li_2CO_3 工艺流程图^[16]

分解、过滤、干燥得到碳酸锂，滤渣 F 与硫酸反应得到硫酸铝。Cui 等^[9]提出了一种以氯化铝为浸出剂从铝渣中回收锂的方法，系统研究了浸出温度、 AlCl_3 浓度、pH 和液固比对锂浸出的影响。通过扫描电镜、X 射线衍射分析和 X 射线光电子能谱等表征方法揭示了锂浸出过程中结构和组分的变化。在浸出温度为 95 °C、液固质量比为 3、pH 为 0.5、 AlCl_3 浓度为 0.85 mol/L 的条件下，锂的浸出率为 88.3%。 AlCl_3 的加入对冰晶石的分解起到了重要的作用，最终导致浸出液中 Al-F 断裂， Li^+ 释放。此外， Al^{3+} 进入电解质渣内部参与低 NaF/AlF_3 摩尔比值奇绿泥石的重构，并与 H_2O 中电离出的 OH^- 反应生成羟基氟化铝。氟离子被固化在浸出残渣中，用于随后的冰晶石再生。

Xu 等^[18]研究了以碳酸钠溶液为浸出剂从含锂废铝电解质中选择性回收锂的工艺，流程见图 2。在碳酸钠浓度为 3.8 mol/L、液固质量比为 4.5、温度为 180 °C、反应时间为 1 h 的条件下，锂的浸出率高达 99.12%，其他元素如钙和铝的浸出率小于 1%。

在温度为 80 °C 的条件下进行五级逆流浸出，锂的萃取效率为 97.12%。在生产碳酸锂和冰晶石的同时回收萃取剂，避免了废液或废渣的产生。对斯皮尔曼相关系数分析表明：与液固比和浸出剂浓度相比，反应温度和反应时间对锂浸出效率的影响更大。

图2 采用碳酸钠溶液为浸出剂从废铝渣中生产 Li_2CO_3 和冰晶石的工艺流程^[18]

有机酸辅助浸出法

Yuan 等^[19]提出了超声辅助有机酸浸出含锂废铝电解质并回收锂的方法,工艺流程见图3。有机酸丙二酸可选择性地浸出含锂废铝电解液中的锂,在超声功率为 400 W、丙二酸浓度为 2 mol/L、液固比为

25、浸出温度为 80 °C、浸出时间为 2 h 的工艺下,锂的浸出率达到 92.37%,比常规浸出提高了 4%。中和浸出液得到副产品 Na_3AlF_6 ,可返回铝电解槽继续使用。通过蒸发浓缩和碳酸钠沉淀制备得到高纯度的碳酸锂产品,纯度达到 99.18%。

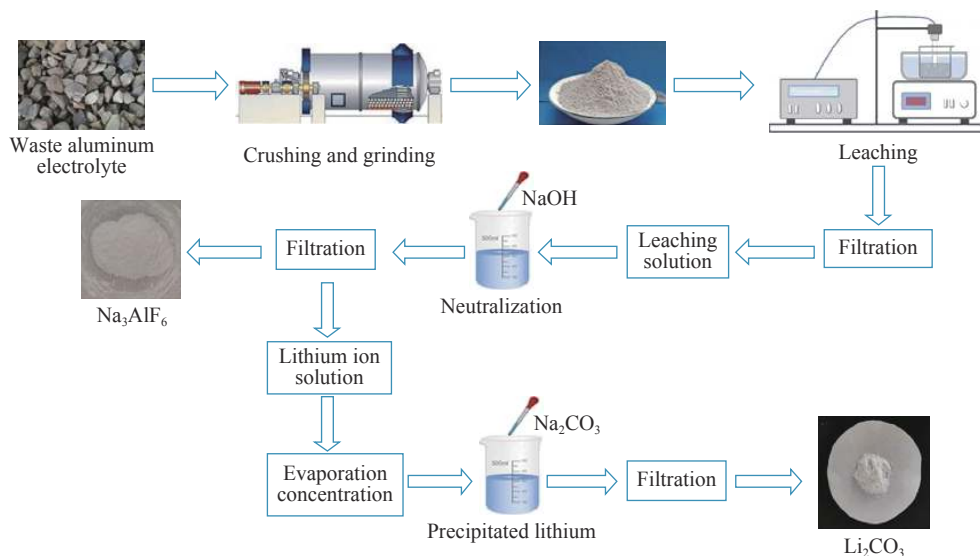


图3 超声辅助有机酸浸出含锂废铝电解质回收锂的工艺流程图^[19]

氟化焙烧法

王兆文等^[20]提出了一种利用氟化焙烧和酸浸从废铝电解质中回收锂的方法,废铝电解质与氟化钠混合后进行焙烧,对焙烧产物进行酸浸,过滤的滤渣经水洗至水溶液 pH 为 7.0 后干燥得到冰晶石,滤液中加入氢氧化钠调节 pH 后蒸发、过滤,向所得滤液中加入碳酸钠反应后过滤得到碳酸锂沉淀,本发明为减少铝电解过程锂元素的影响供了解决方案。Han 等^[21]提出了采用氟化焙烧和硫酸铝浸出工艺从含锂废铝电解质中高效回收锂。废铝电解质和氟化钠混合后在 900~980 °C 的温度下进行焙烧,将废铝电解质中的 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 转化为易于浸出的氟化锂。然后使用硫酸铝溶液从焙烧产物中选择性地提取氟化锂。密度泛函理论 (DFT) 计算表明氟化焙烧和硫酸铝浸出过程在热力学上是可行的,并且 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 比 Na_3AlF_6 更容易与 LiF 发生反应。最佳工艺条件为:反应时间 85 min、温度 85 °C、液固质量比为 10、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 NaF 的质量比为 10,在最佳工艺条件下锂的浸出率可达 94.05%。浸出液 pH 值调节至

6.6,浸出液中 99.26% 的铝和 97.21% 的氟形成 $\text{AlF}_{1.5}(\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.375}$ 沉淀,然后在 500~600 °C 的温度下对沉淀进行焙烧得到冶金级的 AlF_3 和 Al_2O_3 ,滤液经纯化、蒸发浓缩、碳酸钠沉淀得到纯度为 99.0% 的碳酸锂产品,锂的总回收率为 86.2%。

硫酸化焙烧法

Tang 等^[22]提出了一种采用硫酸焙烧法从废铝电解质中回收 LiF 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的工艺。最佳硫化焙烧条件为: H_2SO_4 的质量分数为 59%、325 °C、150 min,煅烧水浸条件为: 80 °C、60 min、液固比为 8 mL/g,此工艺条件下 Li、K、Na 和 Al 的浸出率分别为 87.55%、86.64%、52.00% 和 86.64%。水浸残渣的主要成分为绿泥石和硫酸钙。浸出液中加入苯甲酸钠进行铝锂分离,铝沉淀率达到 99.78%。对铝沉淀进行酸浸出,再生出苯甲酸,并回收了 99.62% 的硫酸铝。脱铝溶液经过蒸发浓缩、冷却结晶和氟化沉淀制备出电池级氯化锂,氯化锂的纯度达到 99.95%、回收率为 98.78%。

Wu 等^[23]通过碳酸钠焙烧-酸浸工艺从含锂废铝

电解质中回收锂。系统研究了不同焙烧和浸出条件对锂提取的影响,当实际碳酸钠添加量与理论碳酸钠添加的质量比为 1:10、焙烧温度 850 ℃、焙烧时间 2.5 h, HNO₃ 浓度为 2 mol/L、液固质量比为 10、浸出温度 60 ℃、浸出时间 180 min 时,可回收 73.1% 的锂,图 4 所示为不同工艺参数对锂和不溶性残渣浸出效率影响关系图。焙烧过程 Na₂CO₃ 的加入促进了 Na₂LiAlF₆ 向 LiF 的转化。浸出后电解质中锂的质量分数从 2.20% 显著降低到 0.71%, 浸出渣

可重新用于铝电解过程。浸出液经氧化钙中和与碳酸钠沉淀得到碳酸锂,纯度达到 98.8%。

研究者们针对废铝电解质回收锂提出了多种技术,表 1 总结了这些技术的优缺点。酸浸法操作简单、锂浸出率高,但浸出剂具有较强腐蚀性、锂浸出选择性差、会产生有害气体氟化氢。硫酸铝、氯化铝、碳酸钠等盐浸法操作简单、锂浸出具有一定选择性,且易于实现规模化生产,但锂的回收率、副产品回收还有待提高。氟化焙烧法能够有效地提

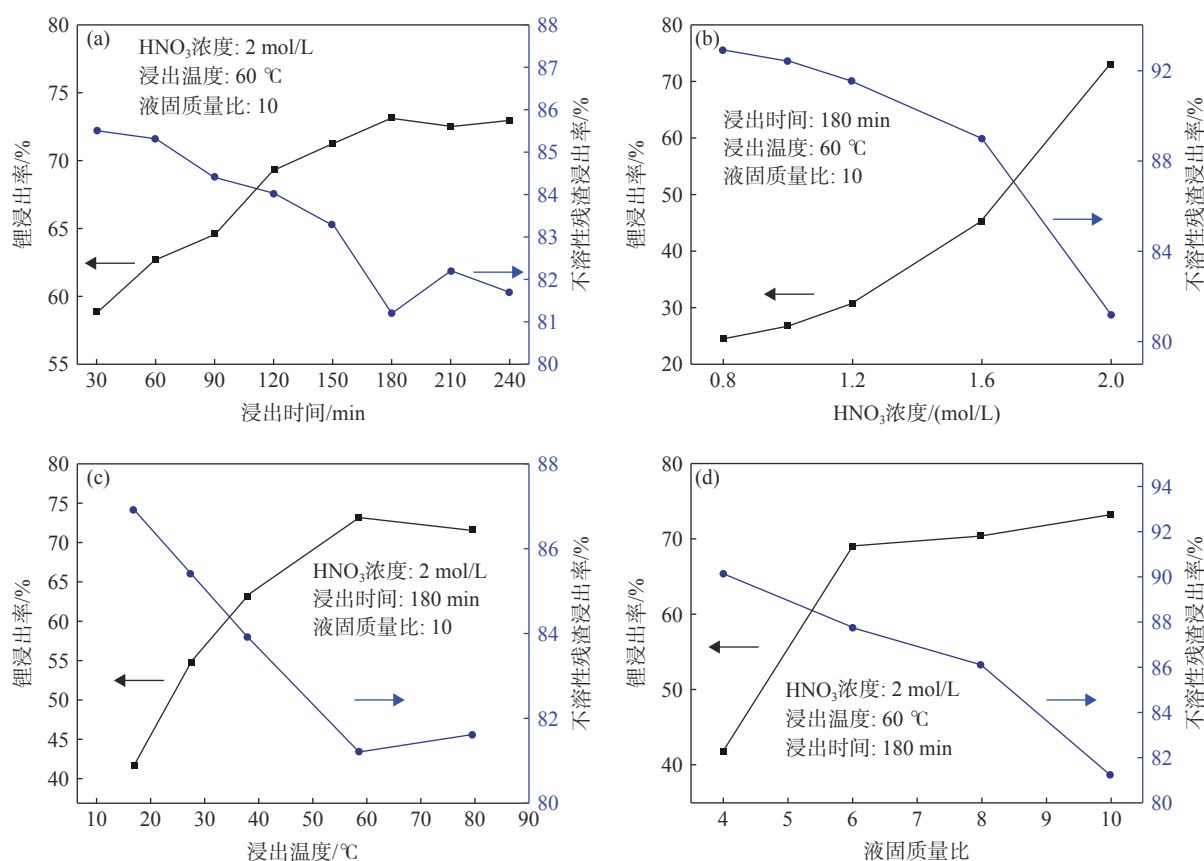


图 4 不同工艺参数对锂和不溶性残渣浸出效率的影响^[23]: (a) 浸出时间; (b) HNO₃ 浓度; (c) 浸出温度; (d) 液固比

表 1 几种废铝电解质回收锂技术的优缺点

锂回收技术	优点	缺点
酸浸法	操作简单、锂浸出率高	浸出剂具有较强腐蚀性、选择性差、会产生有害气体氟化氢对环境造成污染
碱浸法	避免酸浸法产生的大量有毒氟化氢气体	操作较为复杂、在碱浸过程中会产生大量废液, 锂的回收率低
盐浸法	操作简单、锂浸出具有选择性、易于实现规模化生产	锂的回收率、副产品回收还有待提高
氟化焙烧法	提高锂的浸出率、氟化锂具有较高的纯度	焙烧过程中可能会产生氟化氢等有害气体
硫酸化焙烧法	提高锂的浸出率、焙烧过程中生成的硫酸盐具有较好的溶解性	操作条件苛刻、能耗高、易产生有害气体
有机酸辅助浸出法	提高锂的浸出率、浸取剂的腐蚀性小	有机酸成本较高、高温下稳定性较差

高锂的浸出率，且氟化锂具有较高的纯度，氟化焙烧过程中可能会产生氟化氢等有害气体。硫酸化焙烧法能够有效地提高锂的浸出率，焙烧过程中生成的硫酸盐具有较好的溶解性，便于后续的提取和纯化，但是硫酸化焙烧法的操作条件较为苛刻、能耗高、易产生有害气体。有机酸辅助浸出法可以提高锂的浸出率，且对环境的影响较小，但有机酸的成本相对较高、高温下的稳定性较差，限制了其工业应用。

技术发展趋势

在从废铝电解质中提取锂的过程中，除了回收锂之外，还需要考虑其他有价值组分的回收，例如氟化铝、氟化钙、冰晶石、硫酸铝等。资源回收的经济性是评估提取工艺可行性的关键因素。回收过程的成本效益分析需要考虑原材料的节约、能源消耗、设备折旧、人工成本以及副产品的市场价值等多个方面。通过回收废铝电解质中的锂和其他有价值的成分，可以降低对原生矿产资源的依赖和开发。制备碳酸锂、氟化铝和硫酸铝等高附加值产品，可以提高工艺的经济可行性。废铝电解质回收技术的开发需要考虑减少废物产生和污染排放，以及采用清洁生产技术，如使用环境友好浸出剂、优化反应条件以减少有害副产品的生成等。

基于当前研究进展，未来技术发展的方向包括几个方面：（1）开发低毒、环保型浸出剂；（2）提高锂的选择性浸出率，减少其他有价值元素的损失，提高资源的综合利用率；（3）高附加值产品的制备和回收；（4）通过工艺集成，实现废铝电解质的高效处理和资源的循环利用，降低能耗和生产成本；（5）利用智能化控制系统优化生产过程，提高操作的精确性和自动化水平。

结束语

本文综述了从废铝电解质中提取锂的多种技术方法，主要包括酸浸法、碱浸法、硫酸铝浸出法、氯化铝浸出法、碳酸钠提取法、有机酸辅助浸出法、硫酸化焙烧法和氟化焙烧法等。这些方法各有优势与局限性，浸出效率、成本、环境影响是评估这些技术的关键因素。通过优化反应条件、浸出剂

的选择和改进工艺流程，可以显著提高锂的回收率并减少环境影响。然而，现有技术仍然面临成本高、工艺复杂、环境污染等挑战。未来研究需要着重考虑：新工艺、机理研究、资源综合回收、工艺优化和生命周期评估等。

参考文献

- [1] Wen J P, Zhao D, Zhang C W. An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency. *Renewable Energy*, 2020, 162: 1629
- [2] 周兵兵, 许菲, 薛武阳. 锂离子电池安全问题概述. *工程学研究*与实用, 2024, 5(9): 103
- [3] 唐珏, 王俊, 储瑶, 等. 新能源发展战略下锂资源形势与对策. *矿产综合利用*, 2023(6): 71
- [4] 成金华, 左芝鲤, 詹成, 等. 中国锂资源综合风险动态演变及预警研究. *自然资源学报*, 2024, 39(3): 528
- [5] 马学勤, 段中波. 铝电解槽锂盐富集数据模型应用研究. *甘肃冶金*, 2017, 39(2): 14
- [6] 张浩宇, 张保国, 艾兵, 等. 酰胺基体系低温电化学电解 LiCl 沉积金属锂. *有色金属工程*, 2022, 12(9): 52
- [7] 梅向阳, 卿华, 刘群星, 等. 电解铝材料生产中氟化物污染特征及形态. *有色金属工程*, 2024, 14(1): 160
- [8] 李雪莲, 曾华, 徐芮, 等. 铝电解废槽衬资源化利用技术进展. *矿冶*, 2022, 31(3): 50
- [9] Cui L, Wang W H, Chao X, et al. Efficient lithium recovery from electrolytic aluminum slag via an environmentally friendly process: Leaching behavior and mechanism. *J Cleaner Prod*, 2024, 439: Art No. 140800
- [10] 王翹楚, 孙鑫, 郝瀚, 等. 锂的城市矿产利用: 前景, 挑战及政策建议. *科技导报*, 2020, 38(15): 6
- [11] 吴少华. 复杂铝电解质中提取锂盐的基础研究 [学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2018
- [12] 陈振宇, 曹毅, 陈垒, 等. 一种电解铝废渣中锂的提取方法: 中国专利, 109179457. 2019-01-11
- [13] 王兆文, 陶文举, 杨西坚. 一种将废铝电解质无害化及资源化处理方法: 中国专利, 108677020. 2019-09-24
- [14] 韩泽勋, 罗丽琼, 吴勇聪, 等. 废铝电解质浸出液的冰晶石诱导结晶除氟工艺研究. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(2): 595
- [15] 杨文杰, 肖宇, 陈昱冉, 等. 一种提取铝电解质中锂盐的方法: 中国专利, 112919507. 2023-04-07
- [16] Wu S H, Tao W J, Zheng Y C, et al. Novel process for the extraction of lithium carbonate from spent lithium-containing aluminum electrolytes by leaching with aluminum nitrate and nitric acid. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: Art No. 105505
- [17] 旷戈, 郑芳妍, 刘粤, 等. 一种铝电解质废渣中锂元素的硫酸铝直接浸出回收方法: 中国专利, 113981232. 2022-01-28

- [18] Xu R, Luo S, Li W Z, et al. Clean process for selective recovery of lithium carbonate from waste lithium-bearing aluminum electrolyte slag. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(36): 14537
- [19] Yuan Y, Yu X H, Shen Q F, et al. A novel approach for ultrasonic assisted organic acid leaching of waste lithium-containing aluminum electrolyte and recovery of lithium. *Chem Eng Process Process Intensif*, 2023, 192: Art No. 109508
- [20] 王兆文, 侯剑峰, 石忠宁, 等. 一种利用氟化焙烧和酸浸出提取铝电解质中锂盐的方法: 中国专利, 105543504. 2016-05-04
- [21] Han Z X, Wu Y C, Hao P C, et al. Efficient lithium recovery from lithium-containing spent aluminium electrolyte via NaF fluorination roasting and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ leaching. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(5): Art No. 110948
- [22] Tang C B, Wang J H, Yang S H, et al. Efficient extraction and recovery of lithium from waste aluminum cryolite electrolyte. *Resour Conserv Recycl*, 2023, 197: Art No. 107070
- [23] Wu S H, Tao W J, Zheng Y C, et al. A novel approach for lithium recovery from waste lithium-containing aluminum electrolyte by a roasting-leaching process. *Waste Manage*, 2021, 134: 89

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2020YFC1908802)。

作者简介: 王重庆 (1990—), 男, 河南省商丘市人, 郑州大学直聘教授, 博士生导师。2017年毕业于中南大学化学工程与技术专业, 主要研究方向: 固体废弃物资源化利用。主持国家自然科学基金、国家重点研发计划子课题等项目, 入选中国科协“青年人才托举工程”和郑州大学青年拔尖人才。通信地址: 河南省郑州市高新技术开发区科学大道郑州大学; E-mail: zilangwang@126.com。

通信作者: 黄宇坤 (1990—), 男, 副教授, 硕士生导师。长期从事冶金固废资源高值化利用、关键金属资源超常富集提取等方面研究工作。承担国家自然科学基金、国家重点研发计划子任务等国家级项目3项, 河南省自然科学基金等省部级项目7项, 入选中国科协青年人才托举工程。通信地址: 河南省郑州市高新技术开发区科学大道郑州大学, E-mail: huang90@zzu.edu.cn。