

有色综述

引文格式:王亚伟. 含锂废铝电解质综合回收工艺研究现状[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 1-7.

WANG Yawei. Research status of comprehensive recovery process of waste lithium-containing aluminum electrolyte[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 1-7.

含锂废铝电解质综合回收工艺研究现状

王亚伟

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 废铝电解质中除了主要成分冰晶石外还含有7% Li, 锂回收工艺包括火法工艺和湿法工艺, 火法工艺主要用于废铝电解质预处理, 湿法工艺通过浸出将锂富集到浸出液, 并制备锂盐。传统浸出技术路线包括硫酸浸出、硝酸浸出、碱浸等, 以产出碳酸锂为主要目的, 部分技术路线同时副产冰晶石, 实现了废铝电解质中有价组分的综合回收。在传统浸出技术路线的基础上, 又有火法-湿法相结合、碱浸-酸浸结合、无机盐或有机酸浸出等创新性技术的出现。分析含锂废铝电解质综合回收技术研究趋势, 可以看出以湿法处理工艺占据主导地位, 虽然其普遍存在流程较长、工序较复杂的情况, 但能实现Li、F、Al等有价值组分的综合回收。本文详细介绍了各种处理工艺的优缺点及工程化应用所面临的挑战, 指出在浸出回收锂的同时, 以可操作、具有经济性、最大程度回收废铝电解质中其他有价值组分为前提的技术路线具有更现实的意义。

[关键词] 废铝电解质; 锂回收; 碳酸锂; 综合回收; 湿法浸出; 冰晶石

[中图分类号] TF821; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)05-0001-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.001

废铝电解质是电解铝生产过程中的固体废物, 其主要来自以下生产环节: 一是生产中为稳定电解质高度而捞出的过剩电解质; 二是打捞炭渣分离得到的废电解质; 三是大修渣、残阳极等部分夹带的电解质^[1-2]。低品位铝土矿和锂盐的使用中会产生大量的富锂废铝电解质, 据国家统计局统计, 我国2023年原铝产量为4 159.4万t, 按每产1t原铝产生废铝电解质20~30kg核算^[1], 我国每年会产生废铝电解质83.2万~124.8万t。废铝电解质的主要去处有以下几种: 一是将其破碎后重新返回用于铝电解生产; 二是回用到新建铝电解槽或大修槽的启槽使用; 三是外卖给氟化工企业。

近年来, 随着锂电池等新能源行业的迅猛发展,

对锂的需求也越来越迫切, 废铝电解质中除了主要成分冰晶石外, 还含有高达7%的Li(以LiF或LiNa₂AlF₆形式存在)^[3], 故在解决废铝电解质去处的同时, 充分回收Li等有价值元素成为许多高校、研究机构、企业的重点关注方向。本文就目前查到的相关论文、专利, 将含锂废铝电解质的综合回收技术进行归纳总结, 研究的主要目的是回收最具价值的Li, 根据是否回收其他有价值组分或副产品的不同, 采用了不同的工艺路线和处理方式, 主要分为火法路线和湿法路线, 火法路线可作为前段预处理的备选方案, 湿法路线经过水浸、酸浸、碱浸, 将锂富集到浸出液后制备锂盐(碳酸锂或氟化锂)。

1 酸浸及全组分综合回收

1.1 硫酸浸出处理工艺

王建萍等^[4]等将废铝电解质(含Li 1%~2.7%、F 40%~50%、Al 14%~20%)磨碎至<75

[收稿日期] 2024-05-20

[作者简介] 王亚伟, 男(1989—), 河南永城人, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为有色金属冶金、二次资源回收利用。

μm , 在 200 ~ 400 °C 温度条件下与浓硫酸反应 2 ~ 3 h, 得到浸出混合物和 HF 气体。随后加水稀释滤掉未反应的碳渣, 滤液中逐步加入 Na_2CO_3 (反应温度 20 ~ 40 °C) 和 CO_2 (控制终点 pH 6 ~ 6.5), 分别得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和 LiHCO_3 溶液; LiHCO_3 溶液在 90 ~ 100 °C 脱碳重结晶后制得电池级 Li_2CO_3 ; HF 气体、 Na_2CO_3 碱化反应及 CO_2 碳化反应生成的 Na_2SO_4 溶液、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀合成制备冰晶石。废铝电解质酸浸提锂生产工艺流程示意图 1。

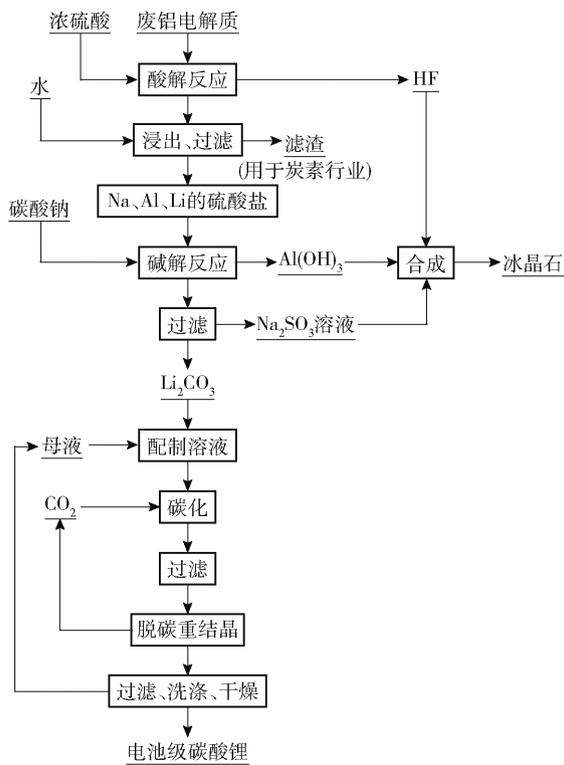


图 1 废铝电解质酸浸提锂生产工艺流程示意^[3]

Fig. 1 The lithium extraction production process of waste aluminum electrolyte by acid leaching^[3]

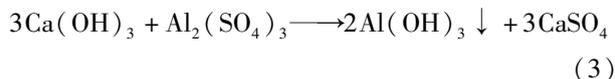
此工艺虽然存在反应温度高、对设备防腐性能要求高、工艺流程较长的问题, 而且 HF 气体具有一定的危险性, 多余的 Na_2SO_4 溶液还需要进一步处理, 但该工艺能制得电池级 Li_2CO_3 (纯度 $\geq 99.7\%$), 副产品冰晶石也能达到国家标准, 经测算 Li_2CO_3 的制备成本为 11 189 元/t, 而 2023 年市场电池级 Li_2CO_3 价格约 10.9 万元, 由此可见, 此工艺具有较好的经济效益。

WANG Wei 等^[5] 以富锂铝电解质 (含 Na_3AlF_6 78.64%、 LiF 6.74%、 AlF_3 5.12%) 为原料, 采用

H_2SO_4 浸出、 Na_2CO_3 除杂-碳化沉淀的方法制备 Li_2CO_3 。在 80 °C、6% H_2SO_4 、液固比 2:1、反应时间 1 h 的条件下, 实现了 98% 的锂浸出率。浸出液中的 Li_2SO_4 用 NaOH 溶液逐级净化至终点 pH 值为 11, 然后加入 3 g/L 乙二胺四乙酸进一步除 Al、Ca。在得到的溶液中加入 290 g/L Na_2CO_3 , 在 95 °C 温度下沉淀 50 min, 得到纯度为 99.5% 的 Li_2CO_3 。

该工艺未介绍有价值组分 Al、F、Na 等浸出后的走向, 浸出渣是否实现无害化、资源化待考证, 而且为调节酸浸出液 pH 值, 需要加入大量 NaOH , 过程中会产生大量废水。

陈振宇等^[6] 也提出相似工艺, 主要区别包括: 浸出温度更高 (100 ~ 300 °C); 浸出液中和工序使用的 pH 调节药剂 (氧化钙) 不同。使 Li 先转化为 LiHSO_4 , 在用 CaO 中和过量硫酸的过程中, 减少了 Na_2SO_4 溶液的产生, 从而降低后续废水处理成本, 主要反应方程见式 (1) ~ (4)。



1.2 其他无机酸浸出处理工艺

马兴娟等^[7] 进行了用硝酸代替硫酸作为浸出剂的试验研究, 在硝酸浓度 7.5 mol/L、液固体积质量比 8 L/kg、浸出温度 70 °C、浸出时间 60 min 条件下, 锂浸出率为 91.90%; 浸出过程受表面化学反应控制, 反应活化能为 50.3 kJ/mol。该工艺只介绍了前段浸出的试验研究, 对浸出渣及含锂浸出液的进一步处理方式并未介绍。

WU Shaohua 等^[8] 以 $\text{HNO}_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为浸出剂, 将废铝电解质 (含 Li 2.09%、F 49.3%、Al 12.1%) 在浸出温度 80 °C、Al/F 物质的量比 1:6 的条件下浸出 6 h, 锂的浸出率为 88.0%。在滤液中添加 1 mol/L 的 NaOH 溶液进行中和, 反应温度为 80 °C, 反应终点 pH 值 7 ~ 8, Al^{3+} 和 F^- 以 $\text{Al}_2((\text{OH})_{0.46}\text{F}_{0.54})_6(\text{H}_2\text{O})$ 的形式析出。最后用 Na_2CO_3 作沉淀剂, 得到 Li_2CO_3 (纯度高达 98.8%)。

此工艺用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 作为生成氟铝络合物的添加剂, 无形中增加了处理成本, 氟铝络合物后续也需要在特定条件下焙烧转化为 AlF_3 和 Al_2O_3 混合物后才能回用铝电解生产, 此工艺还需要考虑碱过量及

废水处理的问题。

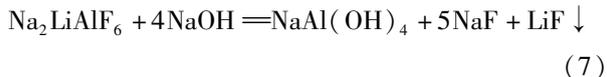
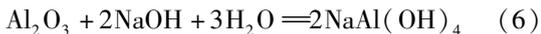
1.3 有机酸浸出处理工艺

YUAN Ya 等^[9]研究发现,有机酸丙二酸可以选择性地从含锂废铝电解质中浸出锂,故提出了一种超声波辅助有机酸浸出含锂废铝电解质并回收锂的方法。其所用废铝电解质含 F 46.33%、Al 12.86%、Li 1.21%,在超声功率 400 W、丙二酸浓度 2 mol/L、液固比 25:1、浸出温度 80 ℃、浸出时间 2 h 的条件下,Li 的浸出率达到 92.37%,比常规浸出提高了 4%。利用超声波优化浸出条件,节约生产成本。将浸出液中和,得到冰晶石副产品,返回铝电解槽继续使用。最终通过沉淀得到高纯度的 Li₂CO₃ 产品,形成了从废铝电解质中清洁高效回收锂的新技术。

超声波与有机酸的协同作用主要体现在以下几个方面:①有机酸与大部分 LiF 相反应,使 Li 浸出进入溶液中;②利用超声波的强化作用,可以提高反应物之间的传质速率,可以加速有机酸与 LiF 的化学反应速率;③利用超声波的空化作用和机械作用,相互包裹的 LiF 和 K₂LiAlF₆ 破坏并打开,增加了反应的比表面积,使有机酸能够与未反应的 Li 进一步接触和反应,达到了强化浸出的效果。

2 先碱浸再酸浸处理工艺

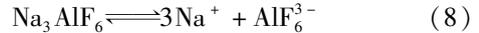
杨文杰等^[10]提出一种先碱浸提取 Na、Al、F 元素,后酸浸提取 Li 的废铝电解质提取工艺,废铝电解质经 3 次碱浸,使锂元素转化为 LiF 沉淀,碱浸浸出液经调节 pH 值生成冰晶石,LiF 经酸浸转化为可溶性锂盐,调节 pH 值后通入 CO₂ 转化为 Li₂CO₃。反应机理见式(5)~(7)。



工艺的最优操作参数为:废铝电解质破碎至 10~20 mm;碱浸所用 NaOH 碱液浓度为 3~4 mol/L,液固比为 10~25 mL/g,反应温度为 85~95 ℃,反应时间为 130~140 min;碱浸滤液 pH 值终点为 8~10;酸浸液浓度为 1~4 mol/L,液固比为 20~30 mL/g,反应温度为 60~80 ℃,反应时间为 15~20 h;酸浸浸出液 pH 值终点为 10~12。

此工艺未详细介绍 NaAl(OH)₄ 等浸出成分转化为冰晶石的反应机理,从韩泽勋等^[1]的研究结果

可见,需要控制碱浸终点 pH 值到 9 左右,可以实现式(8)~(9)反应向生产冰晶石的方向移动。



3 无机盐直接浸出

为解决含锂废铝电解质浸出过程中酸碱耗量大等问题,针对锂在电解质中的存在形式,部分学者从理论研究作为突破点,提出用无机盐直接浸出含锂废铝电解质。

吕晓军等^[11]提出一种富锂铝电解质的资源化处理方法,先将含锂废铝电解质破碎,然后在 750~1100 ℃ 下热处理 1.5~3.5 h。该过程仅改变了分子比至 2.8~3.8,不添加试剂,也不引入杂质,将含锂废铝电解质中的锂钠冰晶石(LiNa₂AlF₆)和钠锂冰晶石(Na₂LiAlF₆)转化为更易被浸出的氟化锂。转化后加水调浆,并加入钠、铝、钾的可溶性无机盐中的至少一种,加入量根据 Li、Ca、Na 的物质的量确定,反应条件为液固比 1:(5~25)、反应温度 20~120 ℃、反应时间 1~3 h,反应后得到以冰晶石、亚冰晶石、氟化钙为主的滤渣和含锂滤液。向滤液中加入碱或碱的水溶液进行除杂,控制溶液 pH 值为 5~8,以形成稳定的氢氧化铝沉淀,再加入可溶性碳酸盐进行沉锂,得到粗制碳酸锂。

该技术在无机盐浸出前增加了一段热处理过程,后续浸出过程仅除杂工序使用了碱,综合全过程来看,具有一定的成本优势。该技术从反应机理研究证实,控制合适的 Li、Ca、Na 的物质的量,可以将其分步转化为冰晶石、氟化钙,再回收锂元素,实现了有价组分的综合回收。

下文 2 种工艺技术研究与此类似,而且原料不需热处理,更能体现无机盐直接浸出技术路线的优点。

3.1 碳酸钠浸出处理工艺

XU Rui 等^[12]用碳酸钠溶液直接浸出含锂废铝电解质,浸出渣主要成分为冰晶石,回用铝电解生产,滤液经结晶、过滤得到粗制碳酸锂。

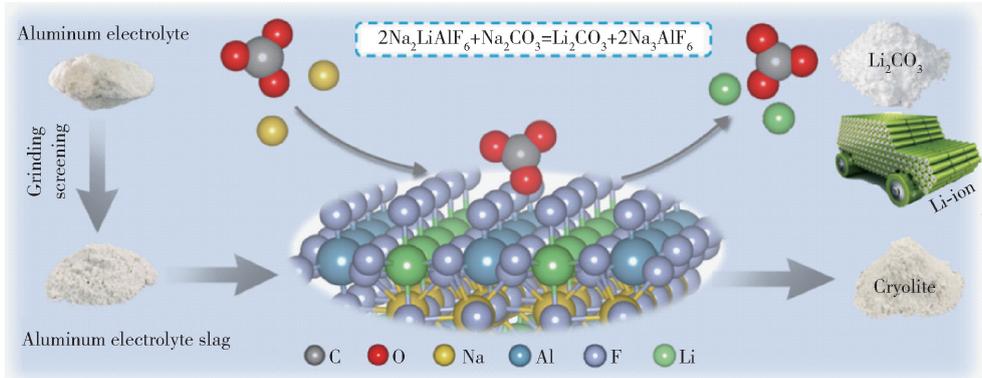
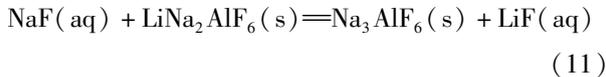
3.1.1 锂回收原理

所用废铝电解质成分如表 1 所示。

研究发现,在加热条件下,溶液中的 Na⁺ 具有替代 LiNa₂AlF₆ 中 Li⁺ 位置的能力(图 2),从而获得更

表1 废铝电解质主要元素成分表

元素	F	Na	Al	Ca	K	O	Mg	Cl
含量	52.59	22.98	15.08	3.75	2.97	1.95	0.33	0.09

图2 含锂废铝电解质与碳酸盐反应过程示意^[11]Fig. 2 Reaction process of lithium-containing waste aluminum electrolyte and carbonate^[11]

在 180 ℃ 温度下,式(10)和式(11)的标准吉布斯自由能分别为 -27.86 和 -115.25 kJ·mol⁻¹,说明碳酸钠溶液选择性浸出锂的反应在热力学上是可行的。

鉴于碳酸钠供应充足、成本低廉,是冶金和制药等行业中广泛使用的化合物,循环利用碳酸钠溶液以获得高纯度的 Li₂CO₃是降本增效的有效手段,也能最大限度地减少废水的产生。该工艺利用 Li₂CO₃在不同温度下溶解度不同的特点,实现碳酸锂的分离提纯,工艺流程示意图见图3。

3.1.2 试验过程及结论

将废铝电解质研磨并筛分至粒径 < 75 μm。五级逆流浸出得到的最佳浸出条件为 Na₂CO₃溶液浓度 3.8 mol/L、反应温度 180 ℃、浸出时间 1 h、液固比 4.5,此条件下 Li 的浸出效率可达 99.12%,滤渣主要成分为 Na₃AlF₆、LiNa₂AlF₆、K₂NaAlF₆ 和 CaF₂。

滤液在 90 ℃ 下进行结晶,结晶时间 1 h,再经过滤后得到粗制碳酸锂, Li 质量百分比达到全部金属的 99.5%。

该工艺处理路线相比酸浸、碱浸等方法具有化学药剂及水消耗量少、环境更友好等优势。由于此工艺只是选择性浸出最有价值的 Li,浸出渣能否回

稳定的结构,有利于冰晶石的形成,同时 Li⁺与 CO₃²⁻结合生成 Li₂CO₃,发生的主要反应见式(10)和式(11)。

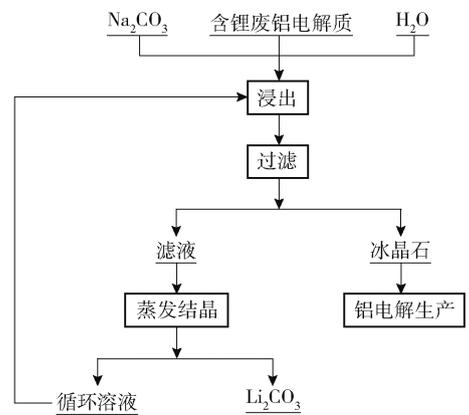
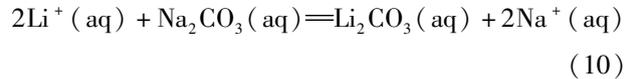


图3 含锂废铝电解质用碳酸盐浸出工艺流程示意

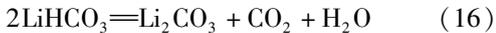
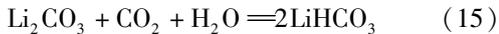
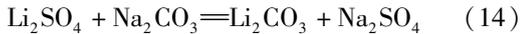
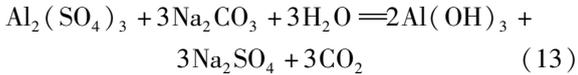
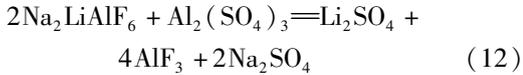
Fig. 3 The process of lithium-containing waste aluminum electrolyte by carbonate leaching

用于铝电解生产待进一步研究。

3.2 硫酸铝浸出处理工艺

旷戈等^[13]公开了一种采用硫酸铝直接浸出回收废铝电解质中锂元素的方法。先将含锂废铝电解质破碎至 75 ~ 400 目(210 μm ~ 38 μm),再与硫酸铝、水混合,保证 Li⁺:Al³⁺(物质的量比) = 1:(0.5 ~ 5),在固液比 1:(2 ~ 15)、反应温度 30 ~ 90 ℃、反应时间 1 ~ 5 h、反应终点 pH 值 2.5 ~ 3.5 的条件下进行浸出,得到的滤渣主要成分为氟化铝;滤液进行沉锂反应,在浸出液中加入碳酸钠,在反应温度 30 ~

100 ℃、反应时间1~3 h的条件下,得到碳酸锂和氢氧化铝沉淀;将得到的沉淀物与水混合,在液固比1:(2~10)、反应温度≤40 ℃,反应时间0.5~5 h、反应压力0~1.0 MPa条件下将碳酸锂转化为可溶性碳酸氢锂;碳酸氢锂在70~100 ℃温度下热分解为碳酸锂。其中所涉及的化学反应见式(12)~(16)。



该技术不使用酸碱溶液,利用废电解质中的F与硫酸铝中的Al络合反应,最终得到氟化铝和氢氧化铝沉淀,但是硫酸铝的使用成本会比较高,第一步得到的碳酸锂中混入了氢氧化铝,需要经浸出-碳化-热分解将Li与Al分离。

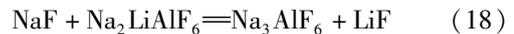
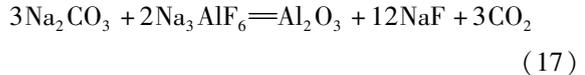
4 火法预处理-湿法浸出处理工艺

吕晓军等^[14]将粉碎后的废铝电解质粉料(粒度≤0.1 mm, Li的存在形式为 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$,部分以LiF的形式存在)与反应剂(镁、钙的硫酸盐或硝酸盐等的至少一种)混合均匀,控制废铝电解质粉料和反应剂中Al的物质的量比为1:(3~3.5),在850~1100 ℃焙烧1~2 h后,其中的Li转化为易溶性锂盐,而废铝电解质中的F、Al则在焙烧过程中转化为不溶于水的 CaF_2 和 Al_2O_3 ;再将焙烧后的物料与水混合,在液固比1:(2~4)(g/mL)、反应温度80~90 ℃、反应时间1~3 h条件下进行搅拌反应,使Li浸出到溶液中;再向滤液中加入水溶性碳酸盐进行沉锂,获得碳酸锂。

该处理工艺先焙烧转化物相再水浸物理分离,最后碳化沉锂,焙烧过程中的反应剂廉价易得,浸出过程不使用酸、碱,具有可操作性,得到了最具价值的Li元素,但废铝电解质中的F、Al等有价值组分则进入废渣中,没有实现全组分综合回收。

WU Shaohua等^[15]使用 Na_2CO_3 与废铝电解质(Li 2.2%)联合焙烧,然后用硝酸浸出焙烧产物,浸出液用CaO除F、再用 Na_2CO_3 除Ca,最后用 Na_2CO_3 溶液沉锂。通过热力学分析及对焙烧样品检测分析

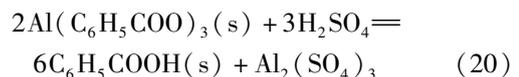
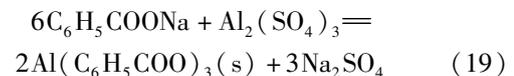
发现, Na_2CO_3 的加入促进了 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 向LiF的转化,其反应机理见式(17)~(18)。



试验结果表明,当 Na_2CO_3 用量 m (实际)/ m (理论)=1.10、焙烧温度为850 ℃、焙烧时间为2.5 h时,后段浸出效率最佳; HNO_3 溶液浓度为2 mol/L,液固比为10,在60 ℃下反应3 h时,可达到最高73.1%的Li浸出率。浸出渣中锂含量降低至0.71%,可以回用于铝电解槽。浸出液分别用CaO和 Na_2CO_3 溶液中和净化后,以 Li_2CO_3 形式回收锂, Li_2CO_3 纯度达到98.8%。

受焙烧过程转化率的影响,Li的全过程回收率并不高(只有52.6%左右),导致部分Li又回到铝电解生产过程,并富集于循环产生的含锂废铝电解质中,同时为了将未转化为产品的F固定下来,又引入了过量的CaO,用 Na_2CO_3 除去富余的Ca,无形中增加了流程复杂性及处理成本。

TANG Chaobo等^[16]提出了“硫酸化焙烧-水浸-沉铝-沉锂”的废铝电解质处理工艺。在最佳硫酸化焙烧条件(59% H_2SO_4 、325 ℃、150 min)、最佳水浸条件(80 ℃、60 min、8 mL/g)下,Li浸出率为87.55%,Al浸出率为30.30%,得到的低分子比冰晶石(锥冰晶石 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 及 CaSO_4)残渣可以返回铝电解系统,焙烧产生的HF气体用碱液吸收生成NaF溶液。在25 ℃、120 min、pH=2.0的反应条件下将苯甲酸钠加入到水浸溶液中,可以实现含锂浸出液中 Li^+ 、 Al^{3+} 的高效分离,Al的沉淀率为99.78%,生成的苯甲酸用NaOH溶液再生为苯甲酸钠,返回沉铝工序循环使用,此段工序可回收99.62%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。沉铝后富锂溶液与NaF溶液、蒸发结晶 Li_2SO_4 的母液在 $\alpha(\text{NaF})=1.2$ 、25 ℃、30 min条件下经“蒸发浓缩-冷冻结晶-LiF沉淀”工序制备得到电池级LiF(LiF≥99.95%),沉锂过程Li的直收率达到98.78%。发生的主要化学反应见式(19)~(20)。



整体来看,原料中70%的F固化在水浸渣中,

水浸溶液中的 F 含量为 39 mg/L;69% 的 Al 留在水浸渣中,水浸溶液中的 Al 又以 $Al_2(SO_4)_3$ 的形式回收作为副产品;从原料到 LiF 产品来计算,Li 的直收率达到 74.5%;同时能够回收 K 等有价值组分。

此处理工艺硫酸化焙烧过程中需要消耗大量的硫酸,且产生 HF 气体,需要比较苛刻的设备耐腐蚀性能及气体密闭收集系统,具有较大的工程化难度。

5 结论与展望

随着国内外新能源行业的急速发展,对锂元素来源拓展的需求愈加急迫,原本含锂较低、但历史遗留堆存量较大的废铝电解质也被视为锂的来源之一,引发了各方对其中锂及有价值组分进行综合回收的研究热潮,目前已有处理工艺研究存在工艺流程复杂、酸或碱消耗大、反应条件苛刻、对设备要求高等一种或几种需要攻克的难点。出于行业竞争等原因,公开报道的建成成熟生产线几乎没有,开发出一种或几种工艺流程完整、可工程化实际应用的处理工艺具有重要的实际意义。

碱浸和无机盐直接浸出具有一定的技术优势,后续工艺技术的关注重点包括:继续深入研究浸出反应的热力学和动力学机理;合理把控辅料使用成本;将浸出过程的反应条件变得更温和;降低对设备耐腐蚀性、密封性等的要求。

从铝电解行业可持续发展的角度来看,含锂废铝电解质的处理不仅能回收废铝电解质中的锂,还要兼顾占比更高的铝、钠、氟等组分的回收,在有效拓展锂来源的同时,帮助铝电解企业或下游企业实现废铝电解质的无害化处理、全组份资源化回收,实现二次资源可持续循环利用。

[参考文献]

- [1] 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[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(2): 595-606.
HAN Zexun, LUO Liqiong, WU Yongchong, et al. Cryolite-induced crystallization defluorination process of spent aluminium electrolyte leaching solution [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023, 54(2): 595-606.
- [2] 章烈荣. Li、K 富集对铝电解生产的影响[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(2): 35-39.
ZHANG Lierong. Effect of Li and K enrichment on aluminum electrolysis production [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(2): 35-39.
- [3] 胡清韬, 梁玉冬, 王成智, 等. 高锂电解质对铝电解生产的影响及改善措施[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(1): 34-38.
HU Qingtao, LIANG Yudong, WANG Chengzhi, et al. Effect of High Lithium Electrolyte on Aluminum Electrolysis Production and Improvement Measures [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(1): 34-38.
- [4] 王建萍, 叶家铭, 林立丰, 等. 电解铝废渣提锂工艺研究[J]. 河南化工, 2020, 37(1): 36-39.
WANG Jianping, YE Jiaming, LIN Lifeng, et al. Study on the Process of Extrating Lithium Technology from Electrolytic Aluminum Waste Slag[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(1): 36-39.
- [5] WANG Wei, CHEN Weijie, LIU Haitao. Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185, 88-92.
- [6] 陈振宇, 曹毅, 陈垒, 等. 一种电解铝废渣中锂的提取方法: CN109179457B[P]. 2021-03-02.
CHEN Zhenyu, CAO Yi, CHEN Lei, et al. A method for extracting lithium from electrolytic aluminum waste: CN109179457B[P]. 2021-03-02.
- [7] 马兴娟, 费发源, 雷占昌, 等. 用硝酸从电解质废渣中浸出锂试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5): 433-436.
MA Xingjuan, FEI Fayuan, LEI Zhanchang, et al. Leaching of Lithium From Electrolyte Waste Residue Using Nitric Acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(5): 433-436.
- [8] WU Shaohua, TAO Wenju, ZHENG Yanchen, et al. Novel process for the extraction of lithium carbonate from spent lithium-containing aluminum electrolytes by leaching with aluminum nitrate and nitric acid[J]. Hydrometallurgy, 2020, 198, 105505.
- [9] YUAN Ya, YU Xiaohua, SHEN Qingfeng, et al. A novel approach for ultrasonic assisted organic acid leaching of waste lithium-containing aluminum electrolyte and recovery of lithium [J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2023, 192.
- [10] 杨文杰, 肖宇, 陈昱冉, 等. 一种提取铝电解质中锂盐的方法: CN112919507B[P]. 2023-04-07.
YANG Wenjie, XIAO Yu, CHEN Yuran, et al. A method for extracting lithium salt from aluminum electrolyte: CN112919507B[P]. 2023-04-07.
- [11] 吕晓军, 韦茗仁, 韩泽勋, 等. 富锂铝电解质的资源化处理方法: CN110240182B[P]. 2021-06-18.
LYU Xiaojun, WEI mingren, HAN Zexun, et al. Resource utilization method of lithium-rich aluminum electrolyte: CN110240182B[P]. 2021-06-18.
- [12] XU Rui, LUO Sha, LI Wenzhang, et al. Clean Process for Selective Recovery of Lithium Carbonate from Waste Lithium-Bearing Aluminum Electrolyte Slag[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(36): 14537-14547.
- [13] 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: CN113981232A [P]. 2022-01-28.

- KUANG Ge, ZHENG Fangyan, LIU Yue, et al. A method for direct leaching and recovery of lithium from aluminum electrolyte waste residue by aluminum sulfateCN113981232A[P]. 2022 - 01 - 28.
- [14] 吕晓军, 韩泽勋, 吴勇聪, 等. 一种含锂废铝电解质的提锂方法;CN115198111B[P]. 2023 - 06 - 13.
- LYU Xiaojun, HAN Zexun, WU Yongcong, et al. A method for extracting lithium from lithium-containing waste aluminum electrolyte;CN115198111B[P]. 2023 - 06 - 13.
- [15] WU Shaohua, TAO Wenju, ZHENG Yanchen, et al. A novel approach for lithium recovery from waste lithium-containing aluminum electrolyte by a roasting-leaching process[J]. Waste management (New York, N. Y.), 2021, 134, 89 - 99.
- [16] TANG Chaobo, WANG Jiahui, YANG Shenghai, et al. Efficient extraction and recovery of lithium from waste aluminum cryolite electrolyte[J]. Resources, Conservation Recycling, 2023, 197.

Research status of comprehensive recovery process of waste lithium-containing aluminum electrolyte

WANG Yawei

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The waste aluminum electrolyte contains 7% Li. The lithium recovery process includes pyrometallurgical process and wet process. The pyrometallurgical process is mainly used for the pretreatment of waste aluminum electrolyte. The wet process enriches lithium into the leaching solution by leaching and prepares lithium salt. The traditional leaching technology includes sulfuric acid leaching, nitric acid leaching, alkali leaching, etc. The main purpose of producing lithium carbonate, and part of the technical routes, realizing the comprehensive recovery of valuable components of waste aluminum electrolyte. On the basis of the traditional leaching technology route, there are also innovative technologies such as pyrometallurgical and hydrometallurgical combination, alkali-acid leaching combination, inorganic salt or organic acid leaching. Analysis of waste lithium-containing aluminum electrolyte comprehensive recovery technology research trend, it can be seen that hydrometallurgical process dominated, pyrometallurgical treatment can only be used as pretreatment to achieve further hydrometallurgical leaching, the operating environment and production conditions of hydrometallurgical leaching are more friendly, although widespread long process, process is more complex, but can realize comprehensive recovery of Li, F, Al valuable components. The advantages and disadvantages of various treatment processes and the challenges faced by engineering application are introduced. It is pointed out that the technical route based on operability, economy and maximum recovery of other valuable components in waste aluminum electrolyte has more practical significance while recovering lithium by leaching.

Key words: waste aluminum electrolyte; lithium recovery; lithium carbonate; comprehensive recovery; hydrometallurgical leaching; cryolite