

用硫酸浸出一石灰沉淀法从铝电解质废渣中提锂除氟

李雅民¹, 李威², 冷美杰², 刘庆生²

(1. 赣州晨光稀土新材料有限公司, 江西 赣州 341000;
2. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:研究了用硫酸浸出一石灰沉淀联合法从含锂铝废电解质中提锂固氟, 考察了各工艺参数对锂浸出率和除氟率的影响。结果表明:在硫酸浓度 1.2 mol/L、酸浸温度 95 °C、酸浸时间 20 min、液固体积质量比 4/1、酸浸液 pH=7、沉淀时间 1 h、沉淀温度 95 °C 的最佳工艺条件下, 锂的综合浸出率为 85%, 溶液中氟离子去除率可达 99.91%; 氧化钙的加入能促进溶液中氟离子向氟化钙沉淀转化, 得到具有较高结晶度的 CaF₂ 产品, 处理后溶液 pH 符合制备碳酸锂要求, 可实现氟化物和含锂溶液的分离回收。

关键词:铝电解质废渣; 硫酸; 浸出; 石灰; 沉淀; 锂; 氟; 分离

中图分类号: TF826.3; TF803.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)01-0118-07

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.016

当前, 我国铝冶炼工业主要采用 Hall-Heroult 法, 该法以氧化铝为主要原料, 并辅以冰晶石为溶剂^[1]。据统计, 2023 年我国原铝产量达 4 159.4 万 t, 其中约 47% 的氧化铝原料来自国内铝土矿。但我国铝土矿品位较低, 含有大量锂盐, 在氧化铝生产过程中, 这些锂盐会留在产品中, 导致氧化铝中氧化锂含量明显增加。在铝电解过程中, 氧化锂会与冰晶石反应生成氟化锂, 随着电解槽使用年限延长, 氟化锂在铝电解质中持续富集, 质量分数达 3%~7%^[2-4]。当电解液中氟化锂含量过高时, 电解液初始晶体温度会显著降低, 氧化铝溶解度也随之下降低^[5], 导致铝冶炼池底部沉降物显著增多, 进而使电解工艺恶化, 造成铝电解电流效率降低, 能耗增加^[6-8]。针对这些问题, 目前电解铝生产企业主要采用的处理方法是定期从熔炼池中抽出含锂电解质, 并替换为新的、低浓度锂盐电解质^[9], 被抽出的含锂废电解质一般作为固体废物处置。这些废铝电解质产量逐年增加, 且其中含有大量 Na₃AlF₆、NaF 等氟化物, 长期堆积

会对环境和人类健康造成严重危害^[10-12]。因此, 开发高效的高锂铝电解质回收处理技术成为了破解此难题、促进行业绿色发展的关键。

试验研究了采用硫酸浸出一石灰沉淀法从铝电解质废渣中提锂除氟, 分别考察了硫酸浸出和石灰除氟过程中各工艺参数对锂浸出率、氟去除率和锂损失率的影响, 以期从含锂铝废电解质中提锂固氟提供一种可选择的方法。

1 试验部分

1.1 原料与试剂

试验用铝电解质废渣由江西赣州某电解铝厂提供, 破碎并筛分至粒度 < 0.178 mm, 干燥。用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析铝电解质废渣元素含量, 用 X 射线衍射仪(XRD)对其物相形态进行表征。采用马弗炉在高温空气气氛下(900 °C, 4 h)对铝电解质废渣进行灰化处理, 然后折算碳元素在铝电解质废渣中的含量。通过酸溶法测定铝电解质废渣中 Li 含量, 即先溶解一定质量铝电解质废渣, 然后配制成溶液进行计算, 采用电感耦

收稿日期: 2024-06-12

第一作者简介: 李雅民(1970—), 男, 大专, 副高级工程师, 主要研究方向为稀有金属冶炼。

通信作者简介: 刘庆生(1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为稀有金属资源高效开发及高值利用。E-mail: lqs_01259@126.com。

合等离子体发射光谱仪(ICP)分析测定。分析结果见表 1、图 1。

表 1 铝电解质废渣的主要元素组成
Table 1 Main elements composition of aluminum electrolyte waste residue

	Na	Al	F	O	Ca	K	Li ₂ O	C
	21.74	12.75	35.1	5.59	3.3	1.58	3.22	8.2

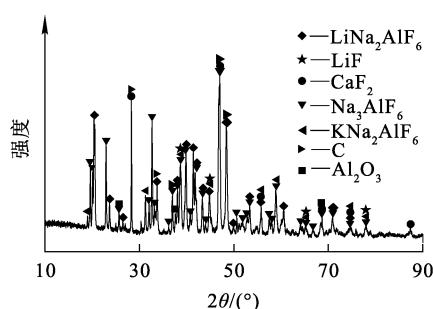


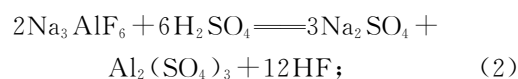
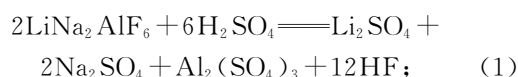
图 1 铝电解质废渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of aluminum electrolyte waste residue

试剂:硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、氧化钙、氢氧化钠,均为分析纯,购自国药化学试剂有限公司。

1.2 试验原理

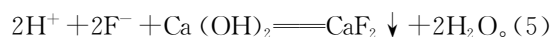
铝电解质废渣中氟化物最初物相组成为 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Na_3AlF_6 、 LiF 等。在与高浓度硫酸反应后,原料中氟化物赋存形态发生转变,冰晶石、锂钠冰晶石等物质中的氟元素进入浸出液中,并以氟离子形式存在。铝电解质废渣的酸浸反应方程式如下:



酸浸过程中,铝电解质废渣中的氟化物与硫酸反应生成金属盐和氢氟酸。生成氢氟酸的部分原因是浓硫酸电离产生的 H^+ 可与氟化物中 F^- 结合,形成弱酸 HF 分子,并使化学平衡向生成 HF 方向进行。

酸浸液中的氟采用石灰沉淀法处理,该法是工业中常用的处理含氟废水的手段,通过溶液中的 F^- 和 Ca^{2+} 生成低溶解度的 CaF_2 沉淀而达到除氟的目的。首先用氢氧化钠溶液调节浸出液 pH 至中性,之后加入氧化钙,反应过程中生成的

CaF_2 常温下极难溶于水,18 °C 时,其在 100 mL 水溶液中的溶解度仅为 0.001 6 g,溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 3.95 \times 10^{-11}$ (25 °C)。氧化钙加入溶液中会迅速反应成氢氧化钙,25 °C 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 4.7 \times 10^{-6}$, LiF 溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 1.84 \times 10^{-3}$ (25 °C),因此,除氟时会发生如下反应:



1.3 试验方法

1.3.1 酸浸提锂

以机械研磨后的铝电解质废渣为原料,在聚四氟乙烯烧杯中进行酸浸试验,整个酸浸过程在数显恒温水浴锅中进行。反应结束后进行多次水洗过滤,将滤渣置于电热鼓风干燥箱中于 80 °C 下干燥 6 h 并称重,测定滤渣中剩余锂含量。取一定质量滤渣放在电热板上加热,用不同分析纯酸溶液溶解并配制溶液,测定其中锂含量,计算锂浸出率。计算公式如下:

$$\eta_a = \left(1 - \frac{m_a \omega_a}{m \omega(\text{Li})}\right) \times 100\%. \quad (6)$$

式中: η_a —酸浸液锂浸出率,%; m —原料质量,g; $\omega(\text{Li})$ —原料中锂质量分数,%; m_a —酸浸滤渣质量,g; ω_a —酸浸滤渣中锂质量分数,%。

1.3.2 含氟溶液无害化处理

以酸浸液为原料,升温加热磁力搅拌,再加入一定浓度 NaOH 配制溶液调节 pH,并在恒温下搅拌 2 h;之后加入氧化钙除氟,过滤;二次滤渣置于干燥箱中于 80 °C 下干燥 6 h,称重并取部分二次滤渣溶解于酸溶液中,测定其中锂含量;除氟滤液中氟离子浓度通过氟离子选择电极(PF-2-01)进行测定,计算锂损失率和氟去除率。计算公式如下:

$$\eta_b = \frac{m_b \omega_b}{m \omega(\text{Li})} \times 100\%; \quad (7)$$

$$\gamma = \left(1 - \frac{\rho(\text{F})V}{m \omega(\text{F})}\right) \times 100\%. \quad (8)$$

式中: η_b —锂损失率,%; m_b —二次滤渣质量,g; ω_b —二次滤渣中锂质量分数,%; γ —氟去除率,%; $V(\text{F})$ —除氟滤液体积,mL; $\rho(\text{F})$ —除氟滤液中氟离子质量浓度,g/mL; $\omega(\text{F})$ —原料中氟质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 酸浸工艺参数对铝电解质提锂的影响

2.1.1 硫酸浓度对锂浸出率的影响

固定酸浸温度 90 °C、酸浸时间 2 h、液固体积质

量比 5/1 条件下,对铝电解质废渣进行酸浸试验,考察硫酸浓度对锂浸出率的影响,试验结果如图 2(a)所示。可以看出,随硫酸浓度增大,锂浸出率不断升高直至稳定;硫酸浓度为 0.4 mol/L 时,锂浸出率仅为 58%,原因是硫酸浓度较低时,铝电解质废渣中的锂不能得到充分浸出;硫酸浓度增至 1.2 mol/L 时,锂浸出率达 95%;继续增大硫酸浓度,锂浸出率变化不大。因此,确定最佳硫酸浓度为 1.2 mol/L。

图 2(b)为不同硫酸浓度下所得浸出渣的

XRD 图谱。可以看出:在不同硫酸浓度下所得浸出产物的衍射峰基本一致,物相组成基本相同,主要为 CaF_2 、 Na_3AlF_6 和 Al_2O_3 ;出现 CaF_2 相是因为其未参与反应, Na_3AlF_6 和 Al_2O_3 相残留在渣中未反应。综合图 2(a)可知,硫酸浓度对锂浸出率的影响较大,不同硫酸浓度下所得浸出渣中均未出现含锂化合物衍射峰,是由于较高硫酸浓度下含锂化合物被溶解进入溶液中,而较低硫酸浓度下含锂化合物中锂含量过低,难以检测到。

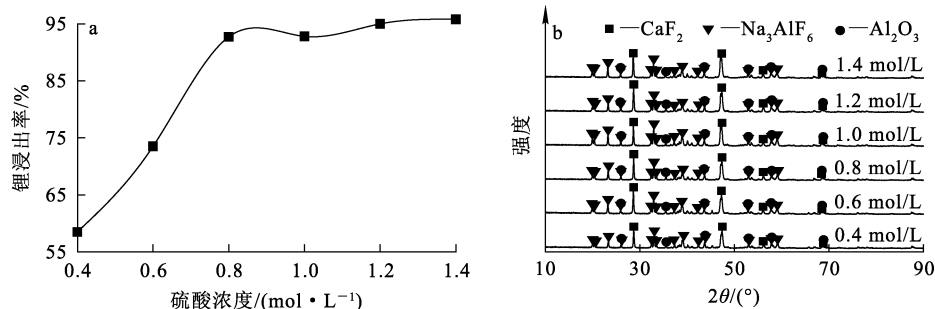


图 2 不同硫酸浓度下 Li 浸出率(a)及浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 2 Leaching rate of Li (a) and XRD patterns of leaching residue (b) at different sulfuric acid concentrations

2.1.2 酸浸温度对锂浸出率的影响

在酸浸时间 2 h、液固体积质量比 5/1 和硫酸浓度 1.2 mol/L 条件下,对铝电解质废渣进行酸浸试验,考察酸浸温度对锂浸出率的影响,试验结果如图 3(a)所示。可以看出,随酸浸温度升高,锂浸出率呈不断上升趋势:酸浸温度为 50 °C 时,锂浸出率已达 90%;升温至 95 °C 时,锂浸出率达 95%;继续升温至

100 °C 时,锂浸出率趋于平稳,变化不大。综合考虑,确定最佳酸浸温度为 95 °C。

图 3(b)为不同酸浸温度下所得浸出渣的 XRD 图谱。可以看出:在不同温度下所得浸出产物的衍射峰基本一致,物相组成也基本相同。综合图 3(a)可知,酸浸温度对含锂化合物的溶解基本没有影响,锂浸出率变化不大。

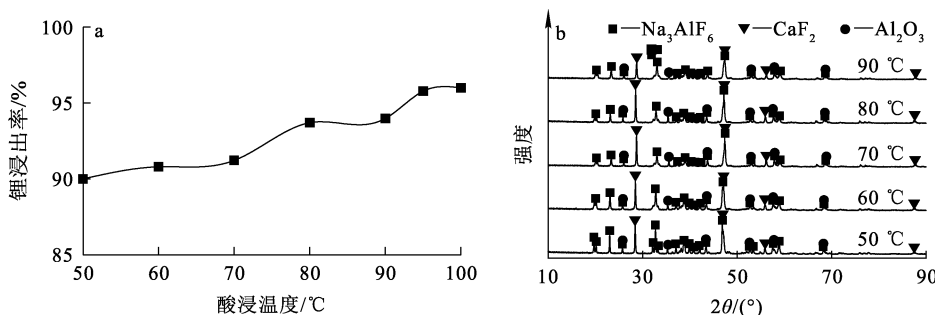


图 3 不同酸浸温度下的 Li 浸出率(a)及浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 3 Leaching rate of Li (a) and XRD patterns of leaching residue (b) at different sulfuric leaching temperatures

2.1.3 酸浸时间对锂浸出率的影响

在酸浸温度 95 °C、液固体积质量比 5/1 和硫酸浓度 1.2 mol/L 条件下,对铝电解质废渣进行

酸浸试验,考察酸浸时间对锂浸出率的影响,试验结果如图 4(a)所示。可以看出:随酸浸时间延长,锂浸出率保持在 95% 左右,即酸浸时间对铝

电解质废渣中锂浸出率基本无影响。这是因为铝电解质废渣经过研磨筛选,原料内部结构较疏松,有利于酸浸液扩散,使化学反应速率加快,进而能将铝电解质中的锂快速浸出到溶液中。为避免延长酸浸时间增加工艺成本,因此,确定最佳酸浸时间为 20 min。

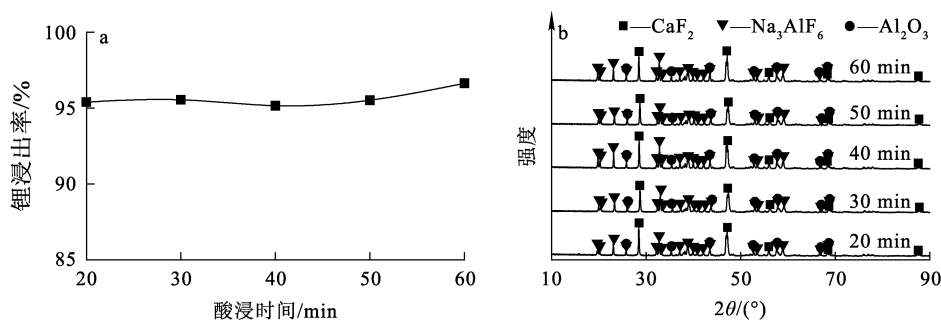


图 4 不同酸浸时间下的 Li 浸出率(a)及浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 4 Leaching rate of Li (a) and XRD patterns of leaching residue (b) at different sulfuric leaching time

2.1.4 液固体积质量比对锂浸出率的影响

在酸浸温度 95 °C、酸浸时间 20 min 和硫酸浓度 1.2 mol/L 条件下,对铝电解质废渣进行酸浸试验,考察液固体积质量比对锂浸出率的影响,试验结果如图 5(b)所示。可以看出,随液固体积质量比增大,锂浸出率不断升高直至稳定;液固体积质量比从 2/1 升至 4/1 时,锂浸出率由 72% 迅速升至 95%;液固体积质量比继续增大,锂浸出率基本保持平稳。这是由于液固体积质量比越小,黏度越大,不利于酸浸反应进行;而随液固体积质量比不断增大,溶液黏度逐渐减小,硫酸扩散速率也随之增大,更有利于酸浸反应进行,锂浸出率升高;但液固体积

图 4(b)为不同酸浸时间下所得浸出渣的 XRD 图谱。可以看出:不同酸浸时间下所得浸出产物的衍射峰基本一致,物相组成也基本相同。综合图 4(a)可知,酸浸时间对含锂化合物的溶解基本无影响,锂浸出率几乎没有变化。

质量比大于 4/1 时,酸浸化学反应趋于平衡,此时锂浸出率基本保持不变。综合考虑,确定最佳液固体积质量比为 4/1。

图 5(b)为不同液固体积质量比下所得浸出渣的 XRD 图谱。可以看出:不同液固体积质量比下所得浸出渣的衍射峰基本一致,物相组成基本相同,主要为 CaF_2 和 Al_2O_3 ;相较于不同硫酸浓度、酸浸温度、酸浸时间下所得浸出渣的 XRD 图谱, Na_3AlF_6 的峰消失,原因可能是在相同酸浓度条件下,随液固体积质量比增大,参与反应的酸的物质的量增大,将渣中剩余冰晶石和部分氧化铝溶解,使物相组成发生了改变。

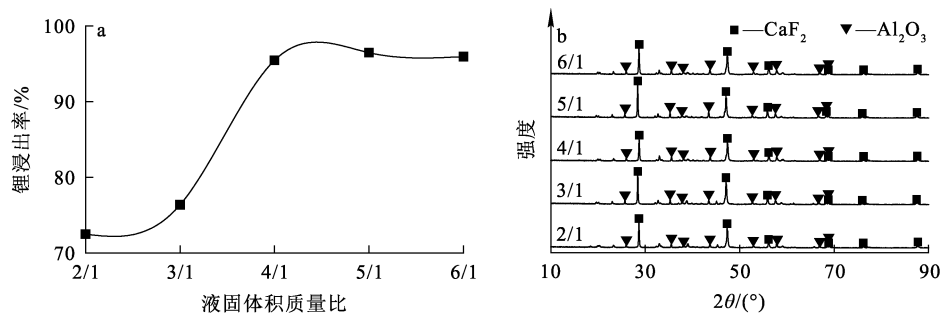


图 5 不同液固体积质量比下的 Li 浸出率(a)及浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 5 Leaching rate of Li (a) and XRD patterns of leaching residue (b) at different liquid volume to solid mass ratio

2.2 除氟工艺参数对氟离子去除率及锂损失率的影响

2.2.1 酸浸液 pH 的影响

氟化钙沉淀在 $\text{pH} > 5$ 条件下才能生成。因此,在沉淀温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、沉淀时间 2 h 、氧化钙用量为理论用量 1.1 倍条件下,对含锂酸浸液进行中和除氟试验,考察酸浸液 pH 对氟离子去除率及锂损失率的影响,试验结果如图 6 所示。

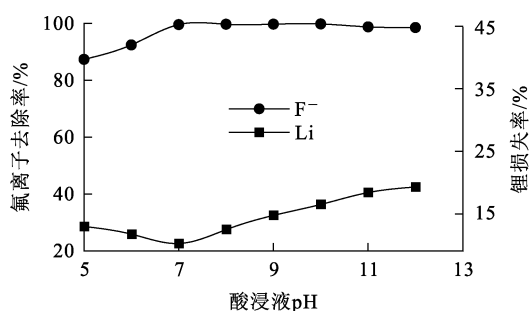


图 6 酸浸液 pH 对 F^- 去除率及 Li 损失率的影响
Fig. 6 Effects of acid leaching solution pH on F^- removal rate and Li loss rate

由图 6 看出:随酸浸液 pH 升高,氟离子去除率不断升高, $\text{pH} > 7$ 时趋于稳定; $\text{pH} > 10$ 时,氟离子去除率略有降低,此时溶液中氟离子浓度略有升高。这是由于酸浸液 pH 低于 7 时,部分 F^- 仍以 HF 形式存在;酸浸液 $\text{pH} > 10$ 时,随 pH 升高, OH^- 浓度增大,当 F^- 浓度低于 OH^- 浓度时, OH^- 更易与 Ca^{2+} 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使得溶液中残留氟离子含量增大。由图 6 还可看出,随 pH 升高,含锂酸浸液中锂损失率呈先降低后升高趋势:在 $\text{pH} = 7$ 时,锂损失率降至最低,为 10% ;pH 升至 12 时,锂损失率达最高,为 19% 。这说明在适宜 pH 条件下,溶液中锂沉淀会减少,但随 pH 不断升高,部分钙离子生成氢氧化钙沉淀,同时溶液中的锂又形成 LiF 沉淀,导致锂损失率升高。为了提高氟离子去除率,同时降低锂损失率,确定最佳酸浸液 pH 为 7。

2.2.2 沉淀时间的影响

在沉淀温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸浸液 $\text{pH} = 7$ 、氧化钙除氟理论用量 1.1 倍条件下,对含锂酸浸液进行碱中和除氟试验,考察沉淀反应时间对氟离子去除率及锂损失率影响,试验结果如图 7 所示。

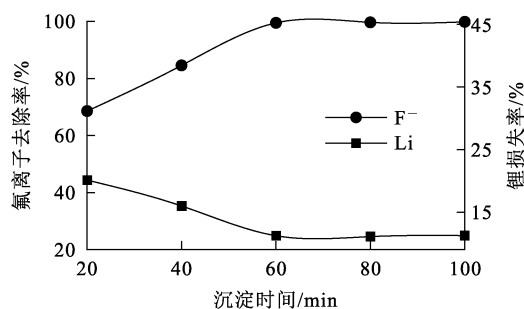


图 7 沉淀时间对 F^- 去除率及 Li 损失率的影响
Fig. 7 Effects of precipitation reaction time on F^- removal rate and Li loss rate

由图 7 看出:随沉淀时间延长,含锂酸浸液中氟去除率不断升高,而锂损失率先快速降低后趋于稳定;沉淀 20 min 时,氟离子去除率为 69% ,锂损失率为 20% ;沉淀时间延长至 60 min 时,氟离子去除率升至 99.53% ,锂损失率降至 10% 左右。这是由于碱性条件下,溶液中的氟、锂离子会自发反应生成 LiF 沉淀,而氧化钙溶解需要一定时间,随沉淀时间延长,钙离子与氟离子不断生成 CaF_2 ,使溶液中氟离子浓度和锂损失率降低。可见延长沉淀时间有利于提高酸浸液中氟去除率,降低锂损失率。综合考虑,确定最佳沉淀时间为 60 min 。

2.2.3 沉淀温度的影响

在酸浸液 $\text{pH} = 7$ 、沉淀时间 60 min 、氧化钙用量为理论用量 1.1 倍条件下,对含锂酸浸液进行碱中和除氟试验,考察温度对氟离子去除率及锂损失率的影响,试验结果如图 8 所示。

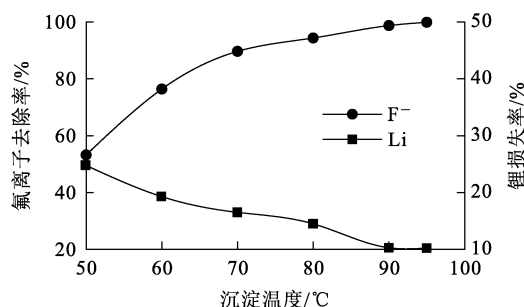


图 8 沉淀温度对 F^- 去除率及 Li 损失率的影响
Fig. 8 Effects of precipitation reaction temperature on F^- removal rate and Li loss rate

由图 8 看出:随沉淀温度升高,含锂酸浸液中氟去除率升高直至稳定,锂损失率不断降低;温度

从 50 °C 升至 90 °C, 氟离子去除率由 53.24% 升至 98.76%, 而锂损失率由 24.8% 降至 10.28%; 继续升温至 95 °C, 氟离子去除率为 99.91%, 锂损失率为 10.23%, 氟离子去除率和锂损失率均变化不大。这是因为在高温条件下, 氧化钙溶解速率加快, 生成氟化钙沉淀速率也加快, 使得锂损失率降低。考虑到温度为 95 °C 时, 氟离子去除率仍有小幅度上升, 锂损失率仍有小幅度下降, 为了减少溶液中锂损失, 同时提升除氟效果, 确定最佳沉淀温度为 95 °C。

综上所述, 铝电解质废渣采用硫酸浸出一石灰沉淀法处理铝电解质废渣时, 最佳工艺条件为: 硫酸浓度 1.2 mol/L, 酸浸温度 95 °C, 酸浸时间 20 min, 液固体积质量比 4/1, 酸浸液 pH=7, 沉淀时间 1 h, 沉淀温度 95 °C。在该条件下, 酸浸液中锂浸出率为 95% 左右, 除氟锂损失率为 10% 左右, 经计算得出锂综合浸出率为 85%, 氟离子去除率为 99.91%。

2.3 沉淀产物的物相分析

CaF₂ 最佳沉淀 pH 范围为 7.0~9.0^[13]。用 XRD 分析不同 pH 条件下所得沉淀产物的物相组成, 结果如图 9 所示。可以看出: 不同 pH 下所得产物的物相相同, 均为 CaF₂; 且高 pH 条件下所得 CaF₂ 的衍射峰强度更强, 这与 1.2 节中氧化钙除氟原理相吻合, 说明锂离子在碱性环境中可稳定存在, 不会大量生成 LiF 沉淀, 可为后续制备碳酸锂提供稳定的前提条件。

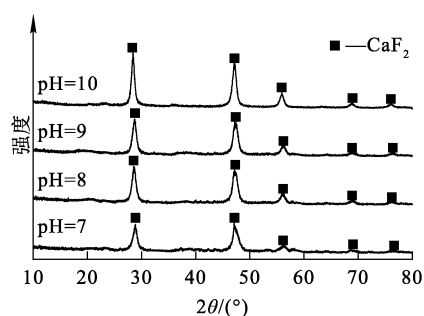


图 9 不同 pH 下所得沉淀产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of precipitated products at different pH

试验采用上海雷磁仪器有限公司的 PF-2-01 型氟离子选择电极分别测定酸浸液和 pH=10 条件下所得除氟滤液中的氟离子浓度, 并计算氟离

子去除率, 结果见表 2。

表 2 溶液中 F⁻ 浓度测定结果及其去除率
Table 2 Measurement results of F⁻ concentration in solution and removal rate

溶液中 c(F ⁻)/(mol·L ⁻¹)		F ⁻ 去除率/%
酸浸液	除氟滤液(pH=10)	
2 557.25	5.11	99.8

由表 2 看出: 用 NaOH 溶液调节 pH 后加入 CaO 沉淀除氟, 除氟滤液中 F⁻ 浓度降至 5 mol/L 左右, 可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 要求。说明酸性浸出铝电解质废渣可将大部分氟浸出到溶液中, 再采用石灰沉淀法能够有效去除酸浸液中的氟, 实现达标排放。

3 结论

采用硫酸浸出一石灰沉淀法处理铝电解质废渣时, 在硫酸浓度 1.2 mol/L、酸浸温度 95 °C、酸浸时间 20 min、液固体积质量比 4/1、酸浸液 pH=7、沉淀时间 1 h、沉淀温度 95 °C 的最佳工艺条件下, 锂综合浸出率为 85%, 氟离子去除率可达 99.91%。该法可有效去除溶液中 F⁻, 并得到具有较高结晶度的 CaF₂ 产品, 处理后溶液 pH 符合制备碳酸锂要求, 可实现氟化物和含锂溶液的分选回收。

参考文献:

- [1] TARCY G P, KVANDE H, TABEREAUX A. Advancing the industrial aluminum process: 20th century breakthrough inventions and developments[J]. *Jom*, 2011, 63: 101-108.
- [2] CHENG B S. Effect of lithium salt content to technical parameters in the aluminum electrolyte system[J]. *Gansu Metallurgy*, 2012, 34(5): 24-27.
- [3] CAO A, YAO S. Analysis on enrichment mechanism of Li in the aluminum electrolyte and its measures[J]. *Light Metals*, 2017, 7: 27-31.
- [4] 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.
- [5] 孙祥林. 高锂、钾电解质对电解铝生产的影响与改进措施[J]. *轻金属*, 2018(12): 26-29.

- SUN Xianglin. Effect of high potassium and lithium electrolyte on aluminum reduction production and improvement measures [J]. *Light Metals*, 2018(12):26-29.
- [6] CHEN F Q. Influence of lithium salt and potassium salt to produce pre-baked slot[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2010, 9:148-151.
- [7] 高海生, 李瑞, 樊彩梅. 化学沉淀法处理酸性含氟废水研究[J]. *水处理技术*, 2014, 40(11):107-110.
GAO Haisheng, LI Rui, FAN Caimei. Study the effect of a combined ecological system on treatment of tailwater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(11):107-110.
- [8] 徐奎年. 200 kA 电解槽复杂电解质体系下低电压运行实践探讨[J]. *甘肃冶金*, 2019, 41(1):22-25.
XU Kuinian. The complex electrolyte system of 200 kA electrolyzer discussion on the practice of low voltage operation[J]. *Gansu Metallurgy*, 2019, 41(1):22-25.
- [9] 丁少华, 陈荣. 偏析法提纯高锂钾盐电解质体系的探索与实践[J]. *有色金属设计*, 2020, 47(1):14-18.
DING Shaohua, CHEN Rong. Exploration and practice on purification of electrolyte system with high lithium potassium salt by segregation method [J]. *Nonferrous Metals Design*, 2020, 47(1):14-18.
- [10] ARAHMAN N, MULYATI S, LUBIS M R, et al. The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electro dialysis[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 191:97-102.
- [11] CORRAL-CAPULIN N G, VILCHIS-NESTOR A R, GUTIÉRREZ-SEGURA E, et al. The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2018, 213:42-50.
- [12] YANG Y, WANG Z, ZHOU R, et al. Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2016, 184:65-68.
- [13] 韩建勋, 贺爱国. 含氟废水处理方法[J]. *有机氟工业*, 2004(3):27-36.
HAN Jianxun, HE Aiguo. Methods of treatment of wastewater containing fluorine [J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2004(3):27-36.

Extraction of Lithium and Defluorination from Aluminum Electrolyte Waste Residue By Sulfuric Acid Leaching—Lime Precipitation Method

LI Yamin¹, LI Wei², LENG Meijie², LIU Qingsheng²

(1. *Ganzhou Chengguang Rare Earth New Material Co., Ltd., Ganzhou 341000, China*;

2. *School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China*)

Abstract: The extraction of lithium and defluorination from lithium aluminum waste electrolyte by sulfuric acid leaching—lime precipitation was studied. The effects of various process parameters on the leaching rate and defluorination rate of lithium were investigated. The results show that under the optimal conditions of sulfuric acid concentration of 1.2 mol/L, leaching temperature of 95 °C, leaching time of 20 min, liquid volume to solid mass ratio of 4/1, pH=7, precipitation time of 1 h, precipitation temperature of 95 °C, the comprehensive leaching rate of lithium is 85%, and the defluorination rate can reach 99.91%. The addition of calcium oxide can promote the conversion of fluoride ions in the solution to calcium fluoride precipitation, and CaF₂ products with high crystallinity are obtained. The pH of the treated solution can meet the requirements for the preparation of lithium carbonate, and the separation and recovery of fluoride and lithium containing solution can be realized.

Key words: aluminum electrolyte waste residue; sulfuric acid; leaching; lime; precipitation; lithium; fluorine; separation