

钠锂冰晶石高效转化回收锂的研究

罗 枫, 张 盈*, 郑诗礼*, 刘龙锴, 张 洋, 王晓健, 乔 珊

(中国科学院过程工程研究所 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190)

摘要: 退役磷酸铁锂电池黑粉中有价元素的回收是当下重要的研究方向之一, 其回收工艺以湿法为主。湿法浸出的有价金属浸出液中通常含有铜、铝、氟等杂质离子, 有价金属产品转化前的溶液净化必不可少, 特别是铝离子。高效除铝过程中最大程度地避免锂的物理吸附损失和化学共沉淀损失是焦点问题。中和沉淀法是除铝常用方法, 但沉铝渣中有不可忽视的锂吸附量; 冰晶石除铝法适用于酸性环境, 除铝产物结晶度高, 锂吸附损失少, 但用于含锂溶液时易生成含锂冰晶石, 造成相当量的锂共沉淀损失。本研究旨在通过湿法工艺实现钠锂冰晶石($\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$)中锂的回收, 解决冰晶石除铝的分离难题。提出了 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 在 NaF 溶液中向 Na_3AlF_6 和 LiF 转化的方法, 进一步针对 Na_3AlF_6 与 LiF 固体混合物的分离, 提出利用 Na^+ 的同离子效应, 在含 Na_2SO_4 的 H_2SO_4 介质中选择性溶解 LiF 的方法。数据表明, 当 NaF 浓度为 45 g/L、转化温度为 70 °C、液固比为 15 mL/g、时间为 3 h 时, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 能完全转化为 Na_3AlF_6 与 LiF; 当初始 H_2SO_4 溶液浓度为 90 g/L、 H_2SO_4 溶液中 Na^+ 浓度 ≥ 8 g/L、溶解温度为 20~30 °C、液固比为 15 mL/g、时间为 1 h 时, Na_3AlF_6 未溶解, 而 LiF 完全溶解。通过转化-分离两步法, 实现了 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 中铝在 Na_3AlF_6 固相富集和锂往液相迁移的分离目标。本研究为含锂冰晶石中 Li 的有效回收提供了解决思路。

关键词: 钠锂冰晶石; 锂铝分离; NaF; Na_3AlF_6 ; LiF

中图分类号: X505

文献标识码: A

Efficient Conversion and Recovery of Lithium from Sodium-Lithium Cryolite

LUO Feng, ZHANG Ying*, ZHENG Shili*, LIU Longkai, ZHANG Yang,
WANG Xiaojian, QIAO Shan

(National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The recovery of valuable metals from spent lithium iron phosphate black mass is currently a significant research focus, with hydrometallurgy as the dominant recycling strategy. A solution containing valuable metals obtained through hydrometallurgical leaching often contains impurity ions such as copper, aluminum, and fluoride, necessitating solution purification prior to the conversion of valuable metal products. In particular, the efficient removal of aluminum ions while minimizing the physical adsorption and chemical co-precipitation losses of lithium remains a key challenge. Neutralization precipitation is a commonly used method for aluminum removal, but the resulting aluminum precipitate exhibits non-negligible lithium adsorption. The cryolite precipitation method can be employed in more acidic environments, producing highly crystalline aluminum-bearing precipitates

收稿日期: 2025-09-10

修回日期: 2025-10-09

接受日期: 2025-10-11

DOI: 10.20078/j.eep.20251007

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA0430105)

第一作者: 罗 枫(2000—), 男, 广西全州人, 硕士研究生, 主要研究方向为退役电池回收。E-mail: 1035188050@qq.com

*通讯作者: 张 盈(1984—), 女, 湖南株洲人, 副研究员, 主要研究方向为资源循环利用。E-mail: zhangying@ipe.ac.cn

郑诗礼(1974—), 男, 江西玉山人, 研究员, 主要研究方向为清洁生产与资源循环利用。E-mail: slzheng@ipe.ac.cn

with low lithium adsorption. However, when applied to lithium-containing solutions, it tends to form lithium-containing cryolite, resulting in significant lithium co-precipitation losses. This study focuses on the hydrometallurgical recovery of lithium from sodium-lithium cryolite ($\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$), addressing the limitations of the cryolite-based aluminum removal method. This study proposes a novel approach to convert $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ into a mixture of Na_3AlF_6 and LiF solids in a NaF solution. Furthermore, for the phase separation of this solid mixture, this study develops a method to selectively dissolve LiF in a sulfuric acid medium containing sodium sulfate, utilizing the common ion effect of sodium ions. The sodium-containing acid medium was found to inhibit the dissolution of Na_3AlF_6 . Experimental results showed that complete conversion of $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ into Na_3AlF_6 and LiF was achieved under the following conditions: NaF concentration of 45 g/L, temperature of 70 °C, liquid-to-solid ratio of 15 mL/g, and reaction time of 3 h. After solid-liquid separation, the filtrate can be reused for the cryolite conversion process after replenishing the consumed NaF . Moreover, under conditions of an initial sulfuric acid concentration of 90 g/L, a Na^+ concentration ≥ 8 g/L, a dissolution temperature of 20–30 °C, a liquid-to-solid ratio of 15 mL/g, and a dissolution time of 1 h, Na_3AlF_6 remained undissolved while LiF was completely dissolved. A second solid-liquid separation was then conducted. The Li-bearing acid solution was subsequently routed to the recovery process for spent lithium iron phosphate black mass. Through this two-step conversion and separation process, effective separation of aluminum and lithium from $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ was achieved, with aluminum enriched in the Na_3AlF_6 solid phase and lithium transferred to the liquid phase. This study provides a viable strategy for the efficient extraction of Li from lithium-containing cryolite.

Keywords: Sodium-lithium cryolite; Lithium-aluminum Separation; NaF ; Na_3AlF_6 ; LiF

0 前 言

锂离子电池凭借其高能量密度、高输出电压、宽工作温度、长使用寿命等优异性能,被广泛应用于便携式电子产品、新能源汽车及储能系统等领域^[1-6]。近年来,锂离子电池在新能源汽车和储能领域的应用量爆发式增长。《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》提出,到2025年新能源汽车新车销售量达到汽车新车销售总量的20%左右^[7-8];2025年1~7月,新能源汽车市场渗透率已提升至45%,提前超额完成目标。这一发展态势在推动产业革命的同时,也衍生出严峻的退役电池处理问题。据估算,2030年全球将产生200万吨退役锂电池,其处理处置已成为行业关注的焦点^[9-11]。一方面,锂离子电池中含有氟化物、有机物、重金属等有毒有害物质,环境风险较大;另一方面,其富含的锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铝(Al)、铜(Cu)、铁(Fe)等有色金属,极具回收和再利用价值。因此,从资源循环和环境保护两个角度出发,对退役锂离子电池进行资源化高效利用与全流程污染控制,是行业发展亟待解决的关键问题^[12]。

在退役电池的湿法回收过程中,有价金属浸出液中通常含有铜、铝、氟等杂质离子,在有价金属产品转化前有必要进行溶液净化。为解决有价金属浸出液中铝的脱除问题,可用方法包括浸出液中和除铝法^[13-16]、萃取法^[17-20]、冰晶石沉铝法^[21]等。浸出液中和除铝法通过调节浸出液的pH使铝沉淀,该法工艺简单,但中和沉铝渣过滤困难、对溶液中有价金属有不可忽视的吸附损失。萃取法利用萃取剂的选择性放大 Al^{3+} 和有价金属离子的性质差异,除铝效果好,但成本代价高、萃取剂水相溶损和环境污染问题不容忽视。冰晶石沉铝法通过引入 Na^+ 和/或 Li^+ ,利用 Al^{3+} 和 F^- 间的强亲和力,使 AlF_6^{3-} 生成 K_{sp} 较低的冰晶石使铝沉淀,该法适用于较宽的酸度范围,除铝速度快、效率高,可使残留铝浓度降至10 mg/L以下。然而,该法用于含锂的溶液时易生成含锂冰晶石(特别是 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$),易造成锂共沉淀损失。综上所述,现有除铝方法各具优缺点,而当前的研究关键在于解决锂的物理吸附损失与化学共沉淀损失。若能突破冰晶石沉铝法中含锂冰晶石的锂回收问题,该法将展现出较大的应用潜力。

随着高锂含量(Li_2O 超过0.58%)铝土矿的开

采利用^[22], 铝电解槽中的锂将逐渐富集。一般情况下, 铝电解质中会加入 2%~3% 的 LiF(折合 Li 含量为 0.54%~0.81%)作为添加剂, 以提高电解质的电导率。然而, 由于氧化铝中锂的持续富集, 我国部分铝电解槽中 LiF 含量已升至 7%~10%(折合 Li 含量为 1.9%~2.7%)^[23-24]。过高的 Li 含量将导致电解质频繁更换, 进而降低电解的技术经济指标。据估计, 我国每年产生 70 万~110 万吨含锂废电解质, 其中高锂废电解质占比 10%~30%。含锂废电解质因含氟而被列为危险废物, 不仅会造成植物细胞死亡^[25], 而且对人体具有潜在的细胞毒性和遗传毒性^[26]。然而, 随着新能源行业对锂资源的需求增长, 从含锂废电解质中回收锂资源成为研究热点^[27-28]。

本研究针对钠锂冰晶石 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 中锂的湿法回收开展研究。通常可通过火法焙烧-酸浸提取含锂冰晶石中的 Li^[29-30], 但焙烧条件苛刻, 能耗高, 目前关于湿法提取含锂冰晶石中 Li 的研究较少。为突破 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 中锂的湿法分离提取, 本研究探索在溶液介质中 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 湿法温和转化为钠冰晶石 Na_3AlF_6 和 LiF 的方法, 并进一步研究 Na_3AlF_6 和 LiF 湿法分离的关键条件, 最终通过转化-分离两步法将 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 转化为 Na_3AlF_6 和含 Li 溶液, 为含锂冰晶石中 Li 的有效提取提供解决方案, 也为从废铝电解质中回收锂资源提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 材料与试剂

十八水硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 99%)、一水硫酸锂($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%)、无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 99%)、磷酸(H_3PO_4 , 85%)均采购于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 氟化钠(NaF , 98%)和氢氟酸(HF , 40%)采购于上海麦克林生化科技有限公司, 浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)和七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)采购于北京化工厂, 以上试剂均为分析纯。高纯水由 Milli-Q 型纯水机自制。

1.2 实验设备与分析仪器

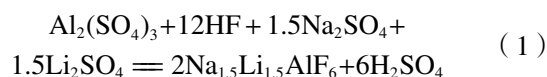
主要设备包括 SHZ-D(III) 型真空抽滤机(北京星德仪器设备公司)、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器公司)、FE28 型 pH 计(瑞士 Mettler 公司)、SevenDirect SD50 氟离子计(瑞士 Mettler 公司)、ME104/02 型电子天平(梅特勒-托利多有限公司)等。

采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical B.V.公司)分析沉铝产物物相; 采用 iCAP PRO XP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, Thermo Fisher)分析液相和固相中元素含量。

1.3 实验方法

1.3.1 钠锂冰晶石 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的制备

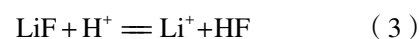
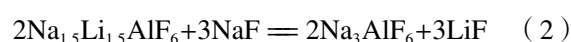
基于式(1)制备 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$:



具体制备过程: 控制 F/Al 摩尔比为 6.6/1.0, 溶液 Na/Li 摩尔比为 1/1, 反应温度为 50 °C、溶液初始 pH 为 2.5, 反应时间 2.0 h。固定十八水硫酸铝添加量为 33.34 g, 即 Al^{3+} 为 0.1 mol, 用去离子水溶解为 0.3 mol/L Al^{3+} 的溶液; 按所述 F/Al 摩尔比、Na/Li 摩尔比添加 HF、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 。所有物质在烧杯中溶解后, 用 H_2SO_4 调节 pH 至 2.5, 置于水浴锅中加热搅拌反应, 反应结束后抽滤、洗涤, 滤渣干燥后即得 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 。

1.3.2 钠锂冰晶石 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的转化

$\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 中锂铝转化分离依据式(2)进行设计:



具体转化过程如下: 配制一定浓度的 NaF 溶液, 将一定体积的 NaF 溶液置于 500 mL 的塑料容器中, 塑料容器固定在水浴中并恒温磁力搅拌, 待溶液温度达到预设温度后, 向该溶液中加入预先称量好的 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 固体, 并开始计时, 达到预设反应时长后过滤分离。量取滤液的体积, 测定滤液 pH, 并稀释 1 000 倍后, 通过 ICP-OES 测定滤液中各主要元素浓度; 滤渣烘干后采用 XRD 进行物相鉴别。

1.3.3 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相的铝锂分离

利用 Na_3AlF_6 与 LiF 在酸性介质中的溶解度差异, 可实现二者混合固相的铝锂分离。具体实验过程如下: 配制一定浓度的 H_2SO_4 溶液, 然后将一定体积的 H_2SO_4 溶液置于 500 mL 的塑料容器中, 塑料容器固定在水浴中并恒温磁力搅拌。在某些实验中, 还需称取一定量的无水硫酸钠试剂至塑料容器中, 控制 H_2SO_4 溶液中的 Na^+ 浓度到设定值, 待溶液温度达到预设温度后, 向该溶液中加入预先称量好的 Na_3AlF_6 和 LiF 固体, Na_3AlF_6 和 LiF 的摩尔比为 2 : 3, 并开始计时, 达到预设反应

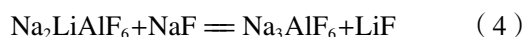
时长后过滤分离。量取滤液的体积,测定滤液 pH,并适当稀释后,通过 ICP-OES 测定滤液中各主要金属元素浓度, F⁻ 浓度用氟离子计测定; 滤渣水洗烘干后采用 XRD 进行物相鉴别。当溶解反应需控制特定 pH 时,则按照一定的液固比用去离子水制备 Na₃AlF₆ 和 LiF 悬浮液,然后滴加 H₂SO₄,直至溶液 pH 达到预设值并稳定后反应 1 h、过滤分离,后续液相和固相的处理方法与上述一致。

2 结果与讨论

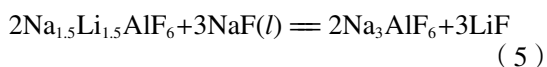
2.1 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 中锂铝转化分离研究

2.1.1 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 中锂铝转化分离方法

已有文献报道^[30],当 Na₂LiAlF₆ 与 NaF 混合焙烧时,在 900~980 °C 下发生转化反应,生成 Na₃AlF₆ 和易于浸出的 LiF; 焙烧转化后,可采用 Al₂(SO₄)₃ 溶液选择性溶出 LiF。转化反应如式(4):



基于文献,本研究提出用 NaF 溶液将 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化为 Na₃AlF₆ 和 LiF(式(5)),然后再开展 Na₃AlF₆ 和 LiF 的分离研究。



为确保转化效果,依据 NaF 的溶解度,配置饱和 NaF 溶液(45 g/L,即 Na⁺浓度为 24.6 g/L); 当 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 为 10 g 时,依据反应(5),钠锂冰晶石完全转化需要 3.39 g NaF,如转化时的液固比为 15 mL/g 时,完全转化时将消耗 12.4 g/L Na⁺。因此,钠锂冰晶石的转化率,或 LiF 的生成率,可用 NaF 溶液中 Na⁺浓度的变化率来测算。

2.1.2 反应时间对 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化效果的影响

当 NaF 溶液浓度为 45 g/L、转化温度为 70 °C、液固比为 15 mL/g 时,反应时间对 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化效率的影响如图 1 所示。随着反应时间的延长,溶液中 Na⁺浓度不断下降,Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 的转化率不断提高,Na₃AlF₆ 和 LiF 的质量分数不断增加。反应 3 h 后,溶液中 Na⁺浓度趋于稳定。反应 3 h 后的固相 XRD 结果(图 1(c))表明,Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 相最终消失,生成 Na₃AlF₆ 和 LiF,此时 Li 和 Al 分别赋存于不同的物相,实现了锂铝转化与分离。因此,反应时间选择 3 h。

2.1.3 转化温度对 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化效果的影响

当 NaF 溶液浓度为 45 g/L、反应时间为 3 h、液固比 15 mL/g 时,研究了转化温度(25、40、55、70、85 °C)对 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化效率的影响,结果

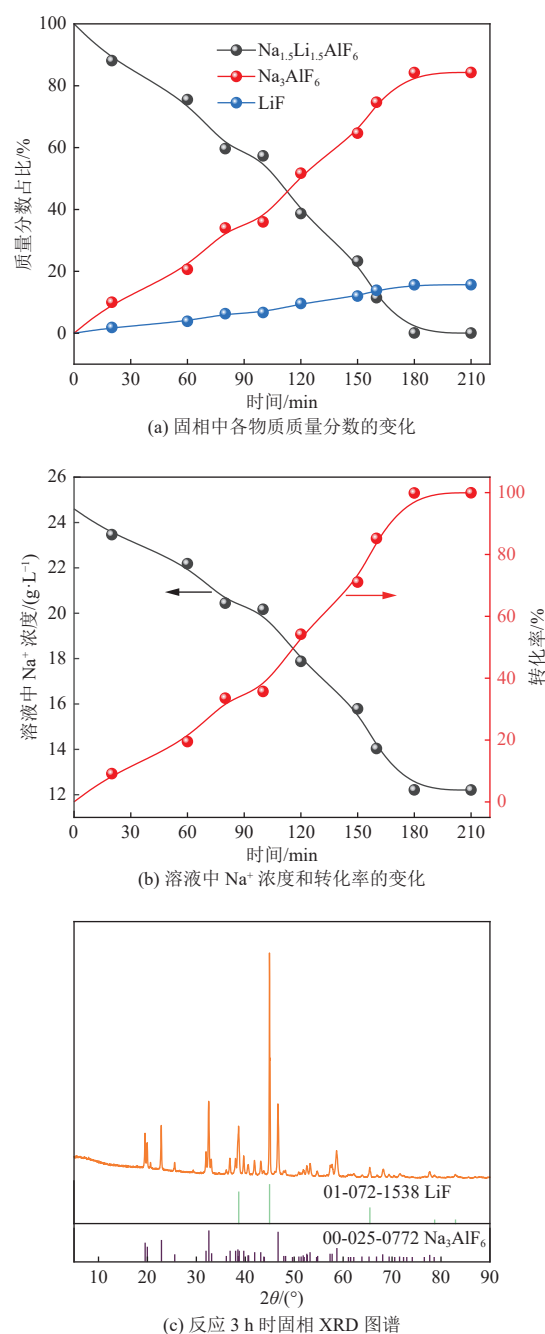


图 1 反应时间对 NaF 溶液转化 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on conversion Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ by a NaF solution

如图 2 所示。图 2(a)和图 2(b)说明,当温度低于 70 °C 时,Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化率低于 40%,可见温度是影响转化效率的关键因素。由图 2(c)可知,当转化温度低于 70 °C 时,固相产物为 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆、Na₃AlF₆ 和 LiF 的混合物,当转化温度达到或超过 70 °C 时,Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 相消失,表明此时已实现完全转化。因此,转化温度优选为 70 °C。

2.1.4 NaF 浓度对 Na_{1.5}Li_{1.5}AlF₆ 转化效果的影响

当转化温度为 70 °C、反应时间为 3 h、液固

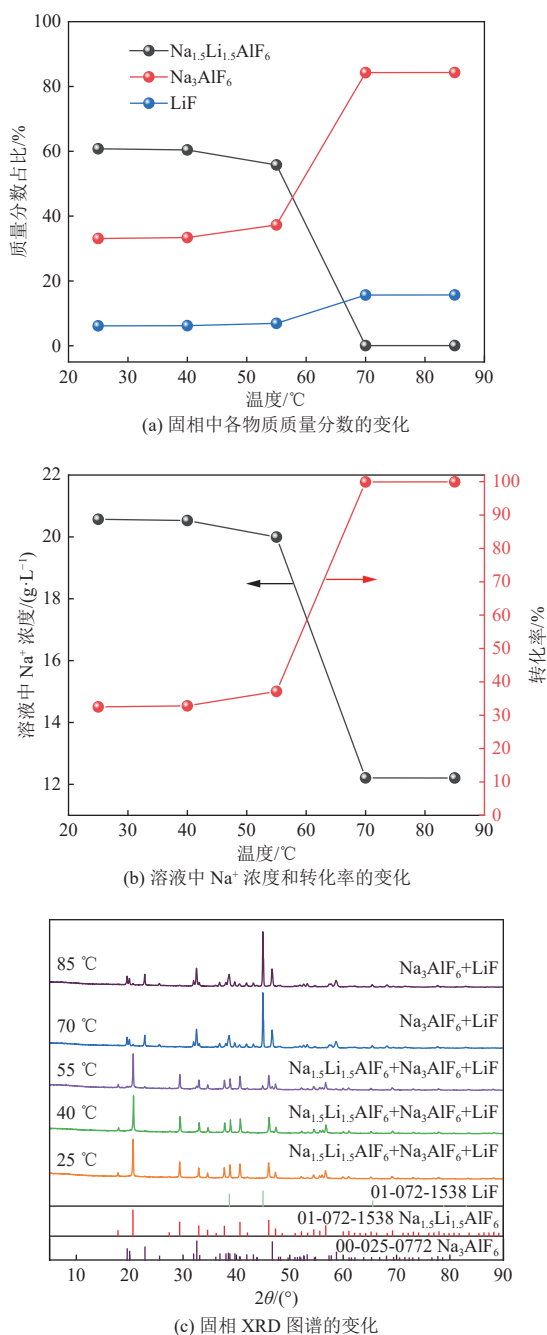


图 2 反应温度对 NaF 溶液转化 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on conversion

$\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ by a NaF solution

比为 15 mL/g 时, NaF 浓度(25、30、35、40、45 g/L)对 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 转化效率的影响如图 3 所示。图 3(a)和图 3(b)说明, NaF 浓度是影响钠锂冰晶石转化效果的重要因素, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的转化效率随着 NaF 浓度的提高逐渐增大, 说明高浓度的 NaF 推动了反应正向进行。由图 3(c)可知, 当 NaF 溶液尚未饱和时, 随着 NaF 浓度的升高, 固相中 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 相减弱, 但产物仍为

$\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 、 Na_3AlF_6 和 LiF 的混合物; 当 NaF 溶液达到饱和时, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 完全转化。NaF 浓度优选为饱和溶液(45 g/L)。

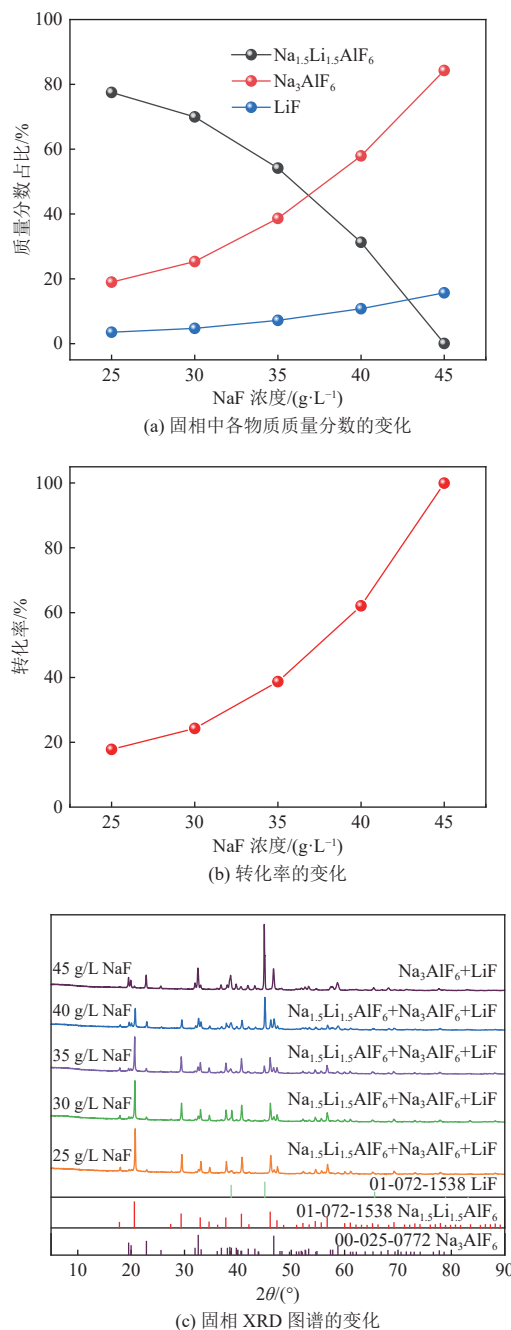


图 3 NaF 浓度对 NaF 溶液转化 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的影响

Fig. 3 Effect of NaF concentration on conversion

$\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ by a NaF solution

2.1.5 液固比对 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 转化效果的影响

当 NaF 溶液浓度为 45 g/L、转化温度为 70 °C、反应时间为 3 h 时, 液固比(7.5、10、15、20、25 mL/g)对 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 转化效率的影响如图 4 所示。图 4(a)和图 4(b)的数据说明, 提高液

固比,即增大 NaF 的绝对加入量,有利于钠锂冰晶石的转化。图 4(c)表明,当液固比低于 15 mL/g 时,固相为 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 、 Na_3AlF_6 和 LiF 的混合物,在液固比等于或高于 15 mL/g 后, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 转化完全。本研究液固比优选为 15 mL/g。

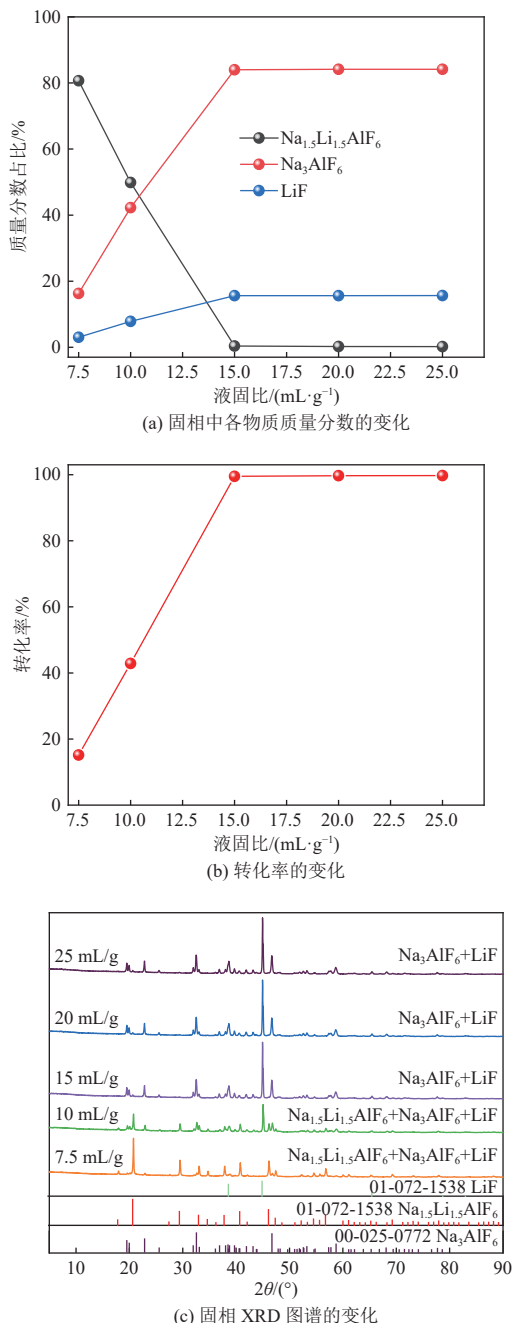


图 4 液固比对 NaF 溶液转化 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的影响

Fig. 4 Effect of liquid-to-solid ratio on conversion $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ by a NaF solution

综上所述,利用 NaF 溶液可以实现 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 完全湿法转化为 Na_3AlF_6 和 LiF,实现锂和铝的相分离。 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 完全转化的优化条件为 NaF

浓度 45 g/L,转化温度 70 ℃,液固比 15 mL/g,反应时间 3 h。根据反应式(5), $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 完全转化后的固相中 Na_3AlF_6 和 LiF 的摩尔比为 2 : 3,据此可计算出转化后固相中 LiF 的质量分数为 15.66%。由于 Na_3AlF_6 和 LiF 均为难溶固相且共存于固相中,后续还需进一步开展选择性溶锂研究。

2.2 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相的铝锂分离研究

为实现 Na_3AlF_6 和 LiF 混合固相的铝锂分离,本文采用酸溶的方法。依据反应(5),设定 Na_3AlF_6 和 LiF 的摩尔比为 2 : 3,将混合固相与 H_2SO_4 溶液混合,通过改变溶液酸度、反应温度、反应时间、 Na^+ 强化等手段,促进 LiF 的溶解、并抑制 Na_3AlF_6 的溶解,达到铝锂分离的目标。

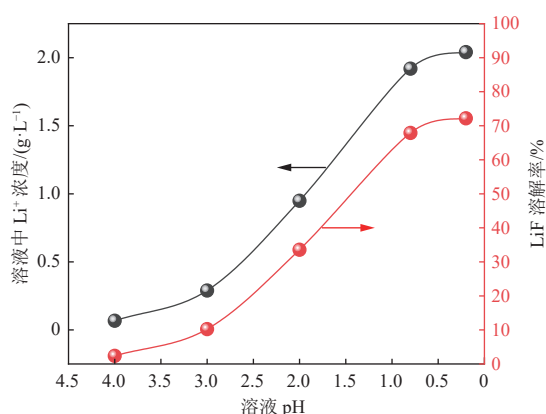
2.2.1 溶液酸度对 LiF 溶解效果的影响

当反应温度为 20 ℃、液固比为 15 mL/g、反应时间为 1 h 时,溶液酸度对 LiF 溶解效果的影响如图 5 所示。当向 Na_3AlF_6 和 LiF 的料浆中不断滴入 H_2SO_4 溶液时,溶液 pH 不断下降, LiF 的溶解率也不断增加。当 pH 降低至 0.2 时,液相中 Li^+ 浓度达到 2.05 g/L,此时 LiF 溶解率达到 72.19%,同时液相中 Al^{3+} 浓度也达到了 0.44 g/L。经 XRD 分析,此时的固相中生成了 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 相,说明随着浸出酸度的增加, Na_3AlF_6 也会发生溶解,导致 Na^+ 、铝氟络合离子与 Li^+ 反应重新生成含锂冰晶石 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 。

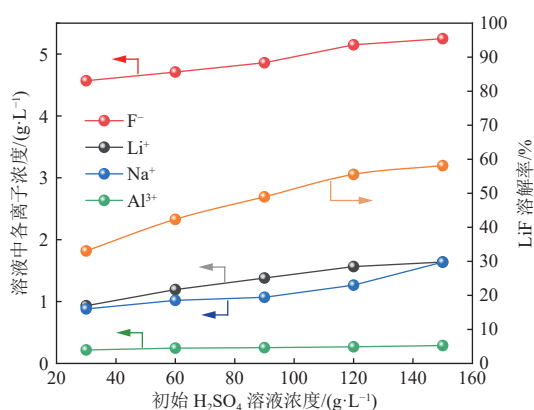
进一步增大溶液酸度,考察其对 LiF 溶解效果的影响。当初始 H_2SO_4 浓度由 30 g/L 不断增加至 150 g/L 时,液相中 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 F^- 浓度不断增加,说明增加酸度同步促进了 Na_3AlF_6 和 LiF 的溶解。根据残余固相的 XRD 图谱,当初始 H_2SO_4 浓度低于 90 g/L 时, Na_3AlF_6 和 LiF 的主峰强度之比变化不大,当初始 H_2SO_4 浓度为 120 g/L 和 150 g/L 时,生成 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 的趋势增强,说明 Na_3AlF_6 在高酸环境中的稳定性降低。为达到铝锂分离的目标,初始 H_2SO_4 溶液浓度不宜过高,后续实验初始 H_2SO_4 浓度采用 90 g/L。

2.2.2 反应温度对 LiF 溶解效果的影响

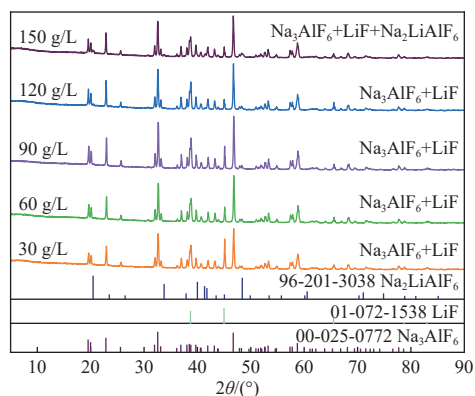
当初始 H_2SO_4 浓度为 90 g/L、液固比为 15 mL/g、反应时间为 1 h 时,反应温度对 LiF 溶解效果的影响如图 6 所示。由图 6(a)可知,随着反应温度的升高,溶液中 Li^+ 浓度先略微增加后降低并趋于稳定, Li^+ 浓度在 1~2 g/L 之间。反应温度为 20 ℃ 和 30 ℃ 时,溶液中 Na^+ 浓度约 1.5 g/L,随后随着温



(a) 溶液 pH 对溶液中 Li^+ 浓度和 LiF 溶解率的影响



(b) 初始 H_2SO_4 溶液浓度对溶液中各离子浓度和 LiF 溶解率的影响



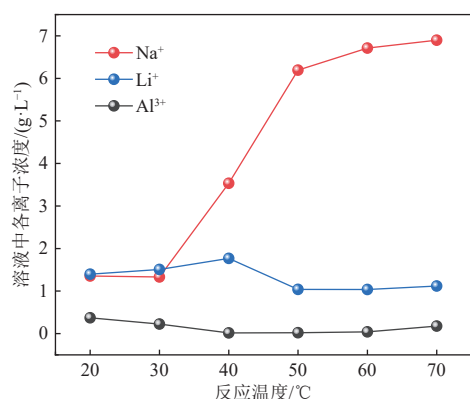
(c) 不同浓度 H_2SO_4 溶液中溶解后固相 XRD 图谱

图 5 溶液酸度对 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相溶解的影响

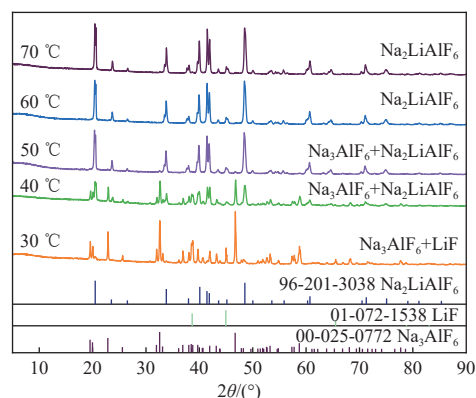
Fig. 5 Effect of solution acidity on dissolution Na_3AlF_6 and LiF mixed solid by a H_2SO_4 solution

度的增加, Na^+ 浓度快速增加至 50 °C 时的 6.0 g/L 以上, 并逐步升高至 70 °C 时的 7.0 g/L。溶液中 Al^{3+} 浓度随温度升高呈现逐渐下降的趋势, 并保持在较低的浓度水平 (<0.5 g/L)。由图 6(b) 可知, 在固体物相上, 由 Na_3AlF_6 和 LiF 的混合物 (<40 °C) 逐渐转变为 Na_3AlF_6 和 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 的混合物 (40 °C 和 50 °C), 最后变成纯 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 物相 (60 °C 和 70 °C)。

以上数据说明, 当反应温度低于 40 °C 时, 液



(a) 溶液中各离子浓度的变化



(b) 固相 XRD 图谱的变化

图 6 反应温度对 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相溶解的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on dissolution Na_3AlF_6 and LiF mixed solid by a H_2SO_4 solution

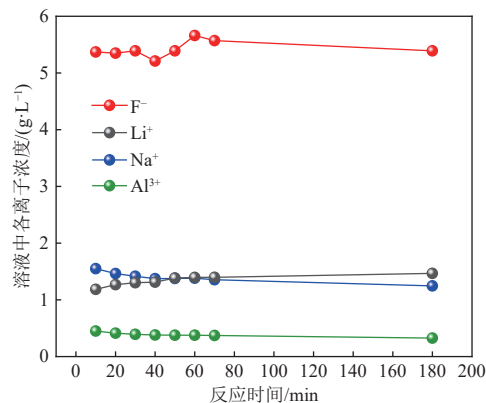
相数据反映了 Na_3AlF_6 和 LiF 在酸液中共溶的规律, 液相中 Na^+ 和 Li^+ 浓度接近, 约 1.5 g/L。当反应温度为 40 °C 时, 溶液中的离子重新化合生成 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, 反应式为 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{LiF} = \text{Na}_2\text{LiAlF}_6 + \text{NaF}$, 导致液相中 Na^+ 浓度升高, 并且 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 的生成进一步推动了剩余 LiF 的溶解, 最后完全溶解, 因此此时液相数据反映了 Na_3AlF_6 和 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 共存时的溶解规律。当反应温度达到 70 °C 时, 此时固相为纯 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, 液相数据反映了 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 在含一定 NaF 的 H_2SO_4 溶液中的溶解规律。

综上, 提高温度有利于含锂冰晶石 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 的生成, 不利于铝锂分离, 因此反应温度应选择低温, 20~30 °C 较合适。

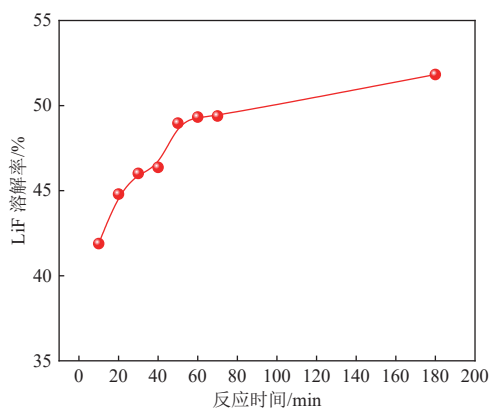
2.2.3 反应时间对 LiF 溶解效果的影响

当初始 H_2SO_4 浓度为 90 g/L、反应温度为 20 °C、液固比为 15 mL/g 时, 反应时间对 LiF 溶解效果的影响如图 7 所示。由图可知, 随着反应时间的延长, 溶液中 Na^+ 、 Al^{3+} 浓度不断下降, 而 Li^+ 浓度缓慢升高, 反应 1 h 后, 溶液中各离子浓度趋于稳定。研究表明, 随着反应时间的延长, Na_3AlF_6

的溶解逐渐减弱, LiF 的溶解行为增强。1 h 后 LiF 的溶解率基本维持在 49% 左右。由此可见, 反应时间选择 1 h 即可满足铝锂分离需求。



(a) 溶液中各离子浓度的变化



(b) LiF 溶解率的变化

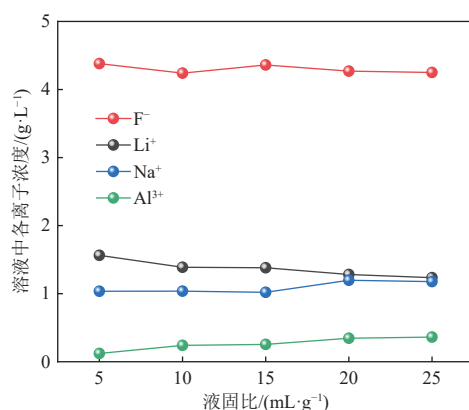
图 7 反应时间对 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相溶解的影响
Fig. 7 Effect of reaction time on dissolution Na_3AlF_6 and LiF mixed solid by a H_2SO_4 solution

2.2.4 液固比对 LiF 溶解效果的影响

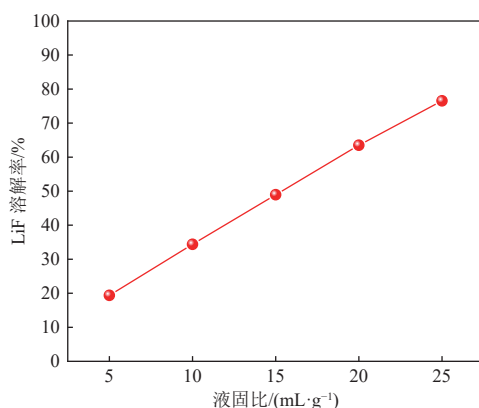
当初始 H_2SO_4 浓度为 90 g/L、反应温度为 20 °C、反应时间为 1 h 时, 液固比对 LiF 溶解效果的影响如图 8 所示。由图 8(a) 可见, 随着液固比逐渐升高, 即总的溶液量逐渐增加, 但因液相成分变化不显著, 说明 Na_3AlF_6 和 LiF 的溶解绝对量和溶解率均在增加, 当液固比为 25 mL/g 时, LiF 的溶解率达到 75%。虽然提高液固比可以增加 LiF 的溶解率, 但因 90 g/L 的 H_2SO_4 溶液对 Na_3AlF_6 和 LiF 的溶解选择性不强, 无法达到铝锂分离的目标, 需在浸出介质上进行进一步突破。另外, 过高的液固比不利于浸出液中 Li^+ 浓度的提高, 故液固比折中选择为 15 mL/g。

2.2.5 溶液中 Na^+ 对 LiF 溶解效果的影响

上述数据表明, 一定浓度的 H_2SO_4 溶液可以溶解 LiF, 但未能达到抑制 Na_3AlF_6 溶解的目标。



(a) 溶液中各离子浓度的变化



(b) LiF 溶解率的变化

图 8 液固比对 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相溶解的影响

Fig. 8 Effect of liquid-to-solid ratio on dissolution Na_3AlF_6 and LiF mixed solid by a H_2SO_4 solution

为此, 本研究向 H_2SO_4 溶液中加入 Na_2SO_4 , 拟利用同离子效应控制 Na_3AlF_6 的溶解。当初始 H_2SO_4 浓度为 90 g/L、反应温度为 20 °C、液固比为 15 mL/g、反应时间为 1 h 时, H_2SO_4 溶液中加入不同量的 Na_2SO_4 对 LiF 溶解效果的影响如图 9 所示。加入 Na^+ 后, 溶液中 Li^+ 浓度迅速提高至 2.8 g/L, 与 LiF 完全溶解时的理论 Li^+ 浓度 (2.82 g/L) 相接近, 且溶液中 Al^{3+} 浓度迅速降低至零, 说明含一定浓度 Na_2SO_4 的 H_2SO_4 溶液能够充分抑制 Na_3AlF_6 的溶解, 而 LiF 基本完全溶解, 实现了铝锂分离的目标。依据实验数据, 只需保证 H_2SO_4 溶液中 Na^+ 浓度不低于 8 g/L 即可。

综上所述, 对于 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相, 选择适宜的条件可以实现 LiF 完全溶解以及 Na_3AlF_6 溶解的完全抑制, 具体条件为初始 H_2SO_4 浓度 90 g/L、 H_2SO_4 溶液中 Na^+ 浓度不低于 8 g/L、反应低温 20 °C、液固比 15 mL/g、反应时间 1 h。

2.3 钠锂冰晶石 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 高效转化回收锂的策略

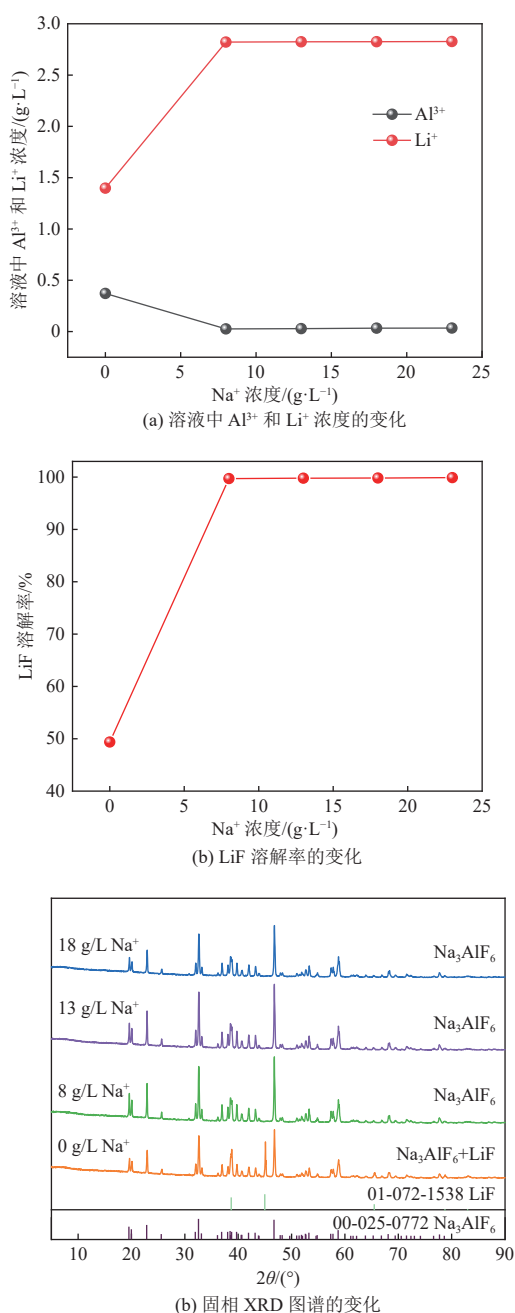


图 9 Na^+ 浓度对 Na_3AlF_6 与 LiF 混合固相溶解的影响
Fig. 9 Effect of Na^+ concentration on dissolution Na_3AlF_6 and LiF mixed solid by a H_2SO_4 solution

为实现钠锂冰晶石中锂的回收, 本研究形成

了如图 10 所示的工艺流程: 首先, 在一定条件下使用饱和 NaF 溶液将钠锂冰晶石温和转化为 Na_3AlF_6 和 LiF 的混合固体, 经液固分离后, 液相在补充消耗的 NaF 后可循环回用于冰晶石的转化; 随后, 混合固体在特定条件下经含 Na_2SO_4 的 H_2SO_4 溶液处理, 实现 LiF 的选择性溶解, 液固分离后, 所得固相为 Na_3AlF_6 , 液相为含 LiF 的酸性溶液, 实现锂铝分离。

经测算, 若处理 10 g $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$, 第一步转化后将获得混合固体和 150 mL 浓度为 22.4 g/L 的 NaF 溶液, 向该不饱和 NaF 溶液中补充 NaF 固体, 将其成为饱和溶液后回用于 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 的转化。第二步溶解后将获得 Na_3AlF_6 固体和 200 mL 浓度为 10.4 g/L 的 LiF 酸性溶液, 该 LiF 酸性溶液应用于退役电池黑粉回收工艺。

3 结 论

本研究对钠锂冰晶石 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 中锂铝的湿法转化分离方法和规律进行了探讨, 形成了钠锂冰晶石中锂的转化回收工艺, 主要得到如下结论:

(1) 阐明了 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 在 NaF 溶液介质中向 Na_3AlF_6 和 LiF 转化的规律, 并获得优化的转化条件。当 NaF 浓度为 45 g/L、转化温度为 70 $^\circ\text{C}$ 、液固比为 15 mL/g、转化时间为 3 h 时, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 能完全转化为 Na_3AlF_6 与 LiF 的固体混合物, 锂的赋存形态由 $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{AlF}_6$ 转变为 LiF。

(2) 针对 Na_3AlF_6 与 LiF 固体混合物的分离, 提出利用 Na^+ 的同离子效应, 使用含 Na_2SO_4 的 H_2SO_4 介质选择性溶解 LiF 的策略, 并获得优化的溶解条件。当初始 H_2SO_4 溶液浓度为 90 g/L、 H_2SO_4 溶液中 Na^+ 浓度 ≥ 8 g/L、溶解温度为 20~30 $^\circ\text{C}$ 、液固比为 15 mL/g、溶解时间为 1 h 时, Na_3AlF_6 的溶解得到抑制, LiF 则完全溶解, 实现了铝在 Na_3AlF_6 固相的富集和锂往液相迁移, 达到铝

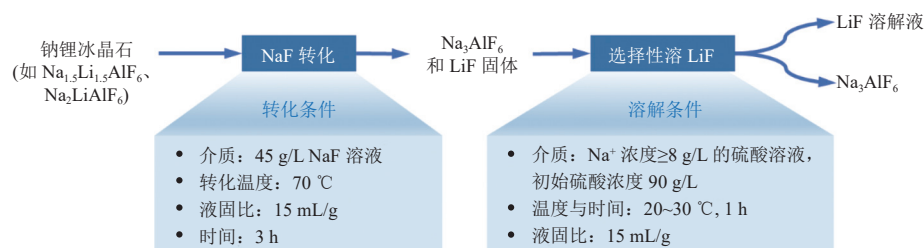


图 10 钠锂冰晶石高效转化回收锂的方法示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the method for efficient conversion and recovery of lithium from sodium-lithium cryolite

锂分离的目标。

参考文献 (References) :

- [1] BARIK S P, PRABAHARAN G, KUMAR L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 37–43.
- [2] GRAHAM J D, RUPP J A, BRUNGARD E. Lithium in the green energy transition: The quest for both sustainability and security[J]. *Sustainability*, 2021, 13(20): 11274.
- [3] RESENTERA A C, ESQUIVEL M R, RODRIGUEZ M H. Low-temperature lithium extraction from α -spodumene with NH_4HF_2 : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 167: 73–83.
- [4] VIECELI N, CASASOLA R, LOMBARDO G, et al. Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid[J]. *Waste Management*, 2021, 125: 192–203.
- [5] YELATONTSEV D, MUKHACHEV A. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies—A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 201: 105578.
- [6] LI Jinlong, HE Yaquin, FU Yuanpeng, et al. Hydrometallurgical enhanced liberation and recovery of anode material from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2021, 126: 517–526.
- [7] 国务院办公厅. 国务院办公厅关于印发新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)的通知[J]. 中华人民共和国国务院公报, 2020(31): 16–23.
General Office of the State Council of the People's Republic of China. Circular of the general office of the state council on printing and issuing the development plan of new energy automobile industry (2021—2035)[J]. *Gazette of the State Council of the People's Republic of China*, 2020(31): 16–23.
- [8] 杨毅. 新能源汽车行业进入全面市场化拓展期[N]. 金融时报, 2023-02-09(6).
YANG Yi. The new energy vehicle industry has entered a period of comprehensive market-oriented expansion [N]. *Financial Times*, 2023-02-09(6).
- [9] 王猛, 张家靓, 陈永强, 等. 退役磷酸铁锂电池回收技术综述[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(5): 100–110.
WANG Meng, ZHANG Jialiang, CHEN Yongqiang, et al. Review on recycling technology of retired LiFePO_4 batteries[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 100–110.
- [10] 梅延润, 刘龙敏, 陈然, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属的回收及高值化利用研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 1–12.
MEI Yanrun, LIU Longmin, CHEN Ran, et al. Recent advances on the recovery and high-value utilization of valuable metals from cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(6): 1–12.
- [11] LI Li, FAN Ersha, GUAN Yibiao, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5224–5233.
- [12] FORTE F, PIETRANTONIO M, PUCCIARMATI S, et al. Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51(19): 2232–2259.
- [13] CHERNYAEV A, ZHANG Jianxin, SEISKO S, et al. Fe^{3+} and Al^{3+} removal by phosphate and hydroxide precipitation from synthetic NMC Li-ion battery leach solution[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 21445.
- [14] 陈欢, 张银亮, 谭群英, 等. 废旧电池回收过程中硫酸镍钴锰溶液除铁铝工艺研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(6): 482–486.
CHEN Huan, ZHANG Yinliang, TAN Qunying, et al. Removal of iron and aluminum from nickel-cobalt-manganese sulfate solution during recovery of spent batteries[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(6): 482–486.
- [15] PORVALI A, AALTONEN M, OJANEN S, et al. Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 142: 257–266.
- [16] LOU Wenbo, LIU Dongyan, WANG Yun, et al. Spent lithium-ion battery recycling: Multi-stage synergistic deep removal of impurities and lithium extraction[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2025, 42(3): 621–632.
- [17] TONG Ziwei, WANG Mingyue, BAI Zhongchao, et al. Advances in lithium-ion battery recycling: Strategies, pathways, and technologies[J]. *ChemPhysMater*, 2025, 4(1): 30–47.
- [18] WU Y, ZHOU Kanggen, ZHANG Xuekai, et al. Aluminum separation by sulfuric acid leaching-solvent extraction from Al-bearing LiFePO_4/C powder for recycling of Fe/P[J]. *Waste Management*, 2022, 144: 303–312.
- [19] PAVÓN S, KAISER D, BERTAU M. Recovery of Al, Co, Cu, Fe, Mn, and Ni from spent LIBs after Li selective separation by COOL-Process—Part 2: Solvent Extraction from Sulphate Leaching Solution[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, 93(11): 1840–1850.
- [20] 钟雪虎, 陈玲玲, 韩俊伟, 等. 废旧锂离子电池资源现状及回收利用[J]. 工程科学学报, 2021, 43(2): 161–169.
ZHONG Xuehu, CHEN Lingling, HAN Junwei, et al. Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(2): 161–169.
- [21] 罗枫, 张盈, 郑诗礼, 等. 酸性溶液中冰晶石的合成调控

- 及磷酸铁锂废粉酸性浸出液中低锂损除铝应用[J]. 过程工程学报: 1–12[2025-07-26]. <https://doi.org/10.12034/j.issn.1009-606X.224349>.
- LUO Feng, ZHANG Ying, ZHENG Shili, et al. Synthesis regulation of cryolite in acidic solutions and the application of low lithium loss aluminum removal in acid leachate of lithium iron phosphate waste powder[J]. The Chinese Journal of Process Engineering: 1–12[2025-07-26]. <https://doi.org/10.12034/j.issn.1009-606X.224349>.
- [22] ZHAO Hao, WU Zhenxiao, ZHANG Shangqing, et al. Geochemical features of lithium-rich bauxite from the Benxi Formation in Qinyuan County, Shanxi, China: Insights into their depositional environment and lithium enrichment[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 163: 105780.
- [23] LI Hailan, FAN Hongpeng, ZHANG Jie, et al. Distribution and enrichment mechanism of critical metals in the Danping bauxite deposit, northern Guizhou (SW China)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 161: 105670.
- [24] 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.
- [25] ANDRADE VIEIRA L F, PALMIERI M J, DAVIDE L C. Effects of long exposure to spent potliner on seeds, root tips, and meristematic cells of *Allium cepa* L[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, 189(10): 489.
- [26] ANDRADE VIEIRA L F, TRENTO M V C, CÉSAR P H S, et al. Spent pot liner from aluminum industry: Genotoxic and mutagenic action on human leukocytes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(27) : 27640–27646.
- [27] YANG Jiaxin, TAO Wenju, LI Jiaming, et al. Efficient lithium recycling from waste aluminum electrolytes through an environmentally friendly process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162431.
- [28] FAN Chao, HU Mingyi, LIU Qibo, et al. Recovery of lithium from waste lithium-rich aluminum electrolyte for the preparation of lithium carbonate[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2025, 11(3): 2811–2823.
- [29] 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*, 2021, 134: 89–99.
- [30] HAN Zexun, WU Yongchong, HAO Pengcheng, et al. Efficient lithium recovery from lithium-containing spent aluminium electrolyte via NaF fluorination roasting and $Al_2(SO_4)_3$ leaching[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110948.