



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114590829 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 07

(21) 申请号 202210300451.1

(22) 申请日 2022.03.25

(71) 申请人 郑州中科新兴产业技术研究院  
地址 450000 河南省郑州市金水区杨金路  
牛顿国际A座10层

申请人 河南瑞达净化材料有限公司

(72) 发明人 聂毅 海彬 王会文 张赛

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

专利代理师 孙诗雨

(51) Int. Cl.

C01F 7/54 (2006.01)

C01D 15/02 (2006.01)

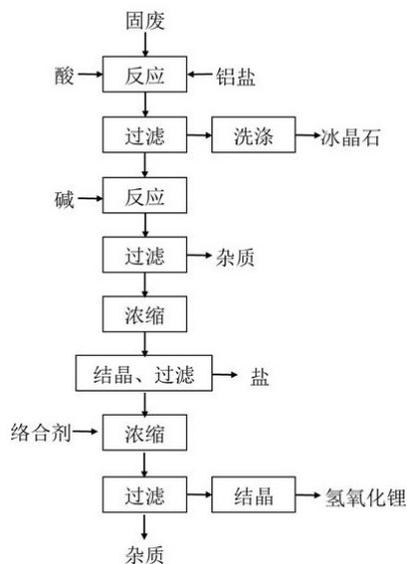
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

## (54) 发明名称

一种含铝锂固废资源化回收利用方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,属于固废回收技术领域。该方法包括以下步骤:将含铝锂固废与铝盐、无机酸、水按配比加入反应釜,搅拌反应3-5h后,进压滤机过滤,滤饼水洗2-3次即为冰晶石,回收利用;向滤液中加碱调节pH沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤除杂,滤液经初步浓缩,除去溶液中的盐,得到锂富集液,向锂富集液中加入络合剂进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到氢氧化锂。本发明工艺简单,成本低,不仅可以回收冰晶石,还联产氢氧化锂,提高了有价元素的利用率,为含铝锂固废的资源化回收利用提供新方法。



1. 一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将含铝锂固废与铝盐、无机酸、水按配比加入反应釜,升温至70-95℃,搅拌反应3-5h,得到料浆;

(2) 步骤(1)所得料浆经压滤机过滤,得到滤饼及滤液,滤饼即为冰晶石,水洗2-3次,回收利用;

(3) 向步骤(2)所得滤液加碱调节pH沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤除去氢氧化铝胶体后,进入浓缩釜,蒸发浓缩使溶液中的盐析出得到浓缩液;

(4) 步骤(3)所得浓缩液进入离心机,离心除杂,并得到锂富集液;

(5) 向锂富集液中加入络合剂,进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到氢氧化锂。

2. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的铝锂固废为电解铝产生的废弃冰晶石。

3. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的铝盐为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的无机酸为盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(1)中铝锂固废与铝盐、无机酸、水的配比为 $m_{\text{铝锂固废}}:m_{\text{铝盐}}:m_{\text{无机酸}}:m_{\text{水}}=(1\sim 2):1:0.1:1.2$ 。

6. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(3)中的碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或两种。

7. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(3)中加碱调节pH为7-9。

8. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(5)中络合剂为乙二胺四乙酸盐、二乙烯三胺五羧酸盐、环己烷二胺四乙酸盐中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的含铝锂固废资源化回收利用的方法,其特征在于,所述步骤(5)中络合剂的加入量为铝锂固废质量的1%-3%。

## 一种含铝锂固废资源化回收利用方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于固废回收技术领域,具体涉及一种含铝锂固废资源化回收利用的方法。

### 背景技术

[0002] 在现代电解铝生产过程中,通常采用的是冰晶石—氧化铝融盐电解法,但是中低品位的铝土矿中含有大量的钾和锂,随着生产的持续,锂盐在电解质中的含量增加,从而使电解质组份发生连续变化,随着电解质中锂的含量逐步升高,电解质将无法使用,成为废弃物电解质,它是电解铝工业的主要固体废弃物。随着我国经济和工业的迅速发展,电解铝产生的废弃电解质也急剧增加,由于其排放量巨大且有效利用不足,累计堆存量巨大,其堆置占用大量土地资源,污染地下水,影响生态环境,同时造成铝锂资源浪费,废弃电解质的有效及综合利用已经成为亟待解决的问题。近年,国内多家单位陆续研发了废弃电解质高值利用技术,但大多只是回收了固废中的冰晶石,造成锂资源的浪费。而随着工业技术的发展,锂盐的工业应用领域不断扩展。因此,通过采用合适的工艺提取回收铝锂固废中的锂元素,不仅有利于电解铝工业的可持续发展,还能够将提取的锂盐用于锂电池等领域。

### 发明内容

[0003] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供了一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,提高了有价元素的利用率,为含铝锂固废的资源化回收利用提供新方法。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,包括如下步骤:

(1) 将含铝锂固废与铝盐、无机酸、水按配比加入反应釜,升温至70-95℃,搅拌反应3-5h,得到料浆;

(2) 步骤(1)所得料浆经压滤机过滤,得到滤饼及滤液,滤饼即为冰晶石,水洗2-3次,回收利用;

(3) 向步骤(2)所得滤液加碱调节pH沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤除去氢氧化铝胶体后,进入浓缩釜,蒸发浓缩,使溶液中的盐析出;

(4) 步骤(3)所得浓缩液进入离心机,离心除杂,并得到锂富集液;

(5) 向锂富集液中加入络合剂,进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到氢氧化锂。

[0005] 进一步,所述步骤(1)中的铝锂固废为电解铝产生的废弃冰晶石。

[0006] 进一步,所述步骤(1)中的铝盐为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝中的一种或多种。

[0007] 进一步,所述步骤(1)中的无机酸为盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种。

[0008] 进一步,所述步骤(1)中铝锂固废与铝盐、无机酸按配比为 $m_{\text{铝锂固废}}:m_{\text{铝盐}}:m_{\text{无机酸}}:m_{\text{水}}=(1\sim 2):1:0.1:1.2$ 。

[0009] 进一步,所述步骤(3)中的碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

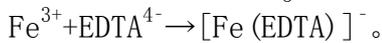
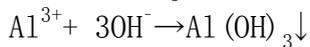
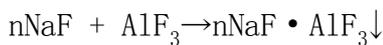
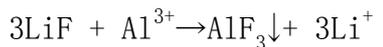
[0010] 进一步,所述步骤(3)中pH范围为7-9。

[0011] 进一步,所述步骤(5)中络合剂为乙二胺四乙酸盐、二乙烯三胺五羧酸盐、环己烷二胺四乙酸盐中的一种或几种。

[0012] 进一步,所述步骤(5)中络合剂的加入量为铝锂固废质量的1%-3%。

[0013] 本发明将含铝锂固废加水调浆,用无机酸酸化后,加入可溶性铝盐置换提纯制备冰晶石和可溶性锂化合物,经过滤分离二者,冰晶石经洗涤、干燥,回收利用;滤液加入碱调节pH后,沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤后进入浓缩釜,蒸发掉部分水分,使溶液中的盐析出;向锂富集液中加入络合剂,除去溶液中的铁,进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到氢氧化锂。

[0014] 主要反应方程式为:



[0015] 本发明与现有技术相比具有如下有益效果:

(1) 提供了一种含铝锂固废资源化回收利用的方法。

[0016] (2) 本发明工艺简单,成本低,不仅可以回收冰晶石,还联产氢氧化锂,提高了有价元素的利用率,为含铝锂固废的资源化回收利用提供新方法。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明含铝锂固废资源化回收利用工艺流程图。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例,对本发明做进一步说明。应理解,以下实施例仅用于说明本发明而非用于限制本发明的范围,该领域的技术熟练人员可以根据上述发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

[0019] 实施例1

一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,步骤如下:

1) 将1000g含铝锂固废、1000g $\text{AlCl}_3$ 和1200g纯水加入到反应釜中混合,加100g的盐酸(30%wt),调整体系pH,在90℃下搅拌反应3h,得到料浆;

2) 步骤1) 所得料浆经过滤,得到滤饼及滤液,滤饼水洗3次,干燥即得900g冰晶石产品;

3) 步骤2) 所得滤液加NaOH调节pH=9,沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤除杂后,进入浓缩釜,蒸发浓缩使溶液中的盐析出,浓缩液进入离心机,除去溶液中的盐,并得到锂富集液;

4) 锂富集液加入15g EDTA,进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到21g氢氧化锂。

[0020] 实施例2

一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,步骤如下:

1) 将2000g含铝锂固废、2000g $\text{AlCl}_3$ 和2400g纯水加入到反应釜中混合,加200g的

盐酸(30wt%),调整体系pH,在85℃下搅拌反应4h,得到料浆;

2)步骤1)所得料浆经过滤,得到滤饼及滤液,滤饼水洗3次,干燥即得1700g冰晶石产品;

3)步骤2)所得滤液加NaOH调节pH=7.5,沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤除杂后,进入浓缩釜,蒸发浓缩使溶液中的盐析出,浓缩液进入离心机,除去溶液中的NaCl,并得到锂富集液;

4)锂富集液加入40g EDTA,进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到44g氢氧化锂。

#### [0021] 实施例3

一种含铝锂固废资源化回收利用的方法,步骤如下:

1)将1500g含铝锂固废、1200g $AlCl_3$ 和1400g纯水加入到反应釜中混合,加150g的盐酸(30wt%),调整体系pH,在90℃下搅拌反应3h,得到料浆;

2)步骤1)所得料浆经过滤,得到滤饼及滤液,滤饼水洗3次,干燥即得1300g冰晶石产品;

3)步骤2)所得滤液加NaOH调节pH=7,沉淀析出氢氧化铝胶体,过滤除杂后,进入浓缩釜,蒸发浓缩使溶液中的盐析出,浓缩液进入离心机,除去溶液中的NaCl,并得到锂富集液;

4)锂富集液加入30g EDTA,进一步浓缩,离心除杂后,降温结晶,过滤得到30g氢氧化锂。

[0022] 本试验例对实施例1~3所得冰晶石及氢氧化锂进行检测,结果如表1、2所示。

[0023] 表1 实施例1~3所得冰晶石检测结果

	化学指标/%									
	不小于		不大于							
	F	Al	Na	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	灼减量
GB/T4291-2007	52.0	12.0	33.0	0.36	0.05	0.80	0.15	0.03	0.40	2.5
实施例 1	52.3	12.5	28.2	0.25	0.04	0.60	0.13	0.02	0.3	1.5
实施例 2	52.6	12.9	28.9	0.23	0.03	0.65	0.11	0.02	0.35	1.8
实施例 3	52.5	12.7	28.5	0.24	0.04	0.70	0.12	0.02	0.2	1.9

表2 实施例1~3所得氢氧化锂检测结果

	化学指标/%				
	LiOH 含量	Na	K	Fe	Ca
实施例 1	98.92	0.02	0.002	0.0006	0.016
实施例 2	99.10	0.02	0.003	0.0005	0.018
实施例 3	98.86	0.01	0.005	0.0008	0.015

以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征以及本发明的优点。本行业的技

术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

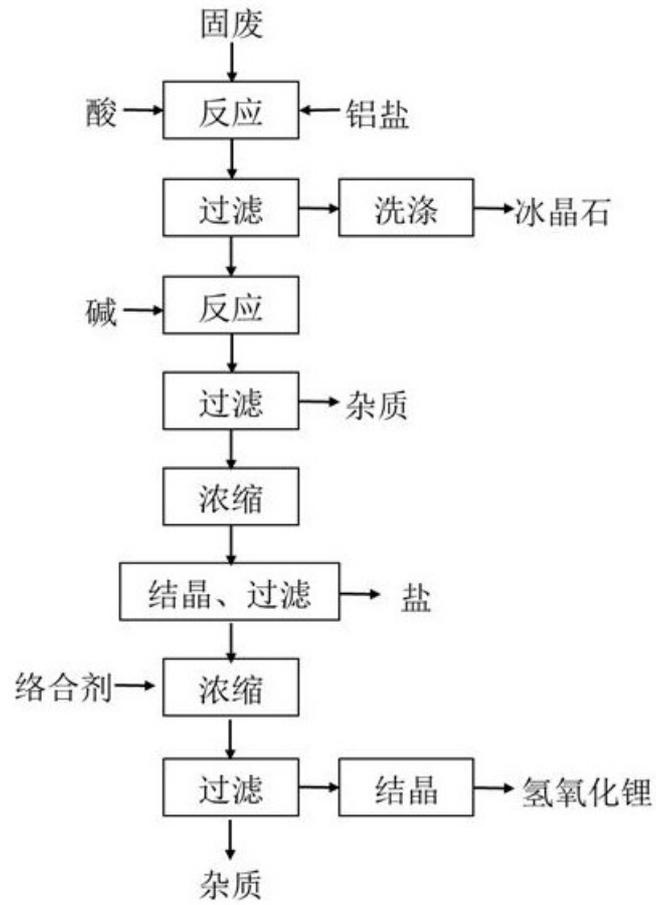


图1