

从锂云母中提锂及综合利用的研究进展

何飞, 高利坤, 饶兵, 沈海榕, 彭科波, 高广言, 张明

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 锂是一种重要的战略金属资源, 随着电子化工行业的飞速发展, 锂的需求量逐步增加。由于原生资源稀少, 锂云母是提取锂产品的主要来源之一, 矿石提锂清洁高效综合利用资源是该领域研究的重点。在了解锂产品的用途、附着的矿床及其锂云母的组成及结构特点的基础上, 重点讨论了从锂云母中提取锂及其有价金属综合回收的几种工艺方法及提取原理, 并比较了各种工艺方法的优缺点。酸法工艺技术简单、成熟, 成本相对较低, 但其应用受到浸出液中杂质过多的限制; 碱法能够降低能耗, 但在反应机理, 工艺优化, 设备腐蚀, 试剂回收和安全控制等方面还需要做更多的工作; 盐法或高压蒸汽法会消耗大量能源, 可以降低杂质含量; 从锂云母中除去铝和氟可以降低锂中的杂质。未来应着力于探索低成本、高效、环保的回收工艺, 从而实现锂云母中锂及有价金属的高效回收利用。

关键词: 锂云母; 焙烧; 浸出; 综合利用; 除杂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.015

中图分类号: TD982; TQ131.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0083-08

单质锂及其化合物, 作为现代科技发展必需的新型原料, 享有“战略金属”、“能源金属”和“推动世界前进的元素”等美誉^[1-2], 广泛应用于锂离子电池^[3]、药品^[4]、炼铝^[5]、玻璃、陶瓷、润滑剂、油脂、橡胶工业、空调和除湿系统中用作催化剂等众多领域中^[6]。USGS (2019) 对当前锂资源的估计量为 62 M, 其中阿根廷, 澳大利亚, 智利和中国占世界锂储量的 95.8%^[7]。

目前含锂资源的矿床主要有伟晶岩矿床、气成热液矿床和卤水矿床^[8], 其中伟晶岩型锂矿床分布广泛, 主要开采锂云母、锂辉石、磷铝锂石、透锂长石等^[9]。近年来从含锂的锂矿物质 (锂辉石、锂云母和锂矿) 中回收锂及其有价金属的综合利用在工业界和学术界都引起了广泛的关注^[10]。

随着新能源汽车的迅速增长, 锂的需求不断加大, 从锂辉石中提锂已无法满足市场需求, 因此从锂云母及其含锂矿物中提锂将会得到大量利用, 为了与锂辉石竞争, 对锂云母中所有有价元素的综合利用至关重要。在回收过程中, 应

对大量残留物和废物进行相应的处理, 以安全处置或进一步再利用。尽管现有工艺对传统锂资源中锂的提取较为成熟, 但随着环保压力日益增大, 资源清洁化综合利用需求迫切, 需要改进提锂技术。

锂云母是锂矿的主要来源之一, 锂云母是一种层状铝硅酸盐矿物, 化学式为 $K(Li_5Al)_4O_{10}(F, OH)_2$, 呈短柱体、小薄片集合体或大板状晶体。常伴生 MgO、FeO、MnO、CaO、Na₂O、Cs₂O、Rb₂O^[1-2,11] 和有害元素 F (理论上为 4.89%), F 在 Li 的回收过程中通过形成 HF 或氟化物使锂的回收变得复杂^[12], 锂、钾、铷、铯以氟铝硅酸盐的形态存在, 矿物结构致密, 化学活性差, 常温常压很难与酸碱反应, 为了能够有效地综合开发利用锂云母矿, 国内外科研工作者进行了大量的研究, 综合开发利用锂云母资源, 不仅能够满足国内锂盐的缺口, 还能将有价值的 Rb 和 Cs 以及 K 和 Al 作为副产品回收^[2,13]。

本文在讨论锂云母资源提锂技术原理的基础

收稿日期: 2021-07-05

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (51764023)

作者简介: 何飞 (1997-), 男, 硕士, 研究方向为资源综合利用。

通信作者: 高利坤 (1973-), 副教授, 硕士生导师, 研究方向为资源综合利用。

上,重点综述了各种工艺生产锂过程中的资源综合利用以及工艺过程存在的问题,并探讨了清洁高效综合利用新工艺的发展方向。

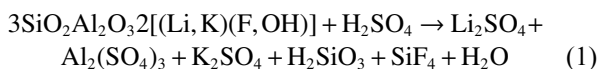
1 酸法提取

酸法是锂云母提锂的主要方法,根据酸处理方法不同,可分为酸化焙烧法、浓硫酸常温预处理法以及混合酸处理法^[14]。

锂云母酸解反应是 H^+ 由溶液向含锂云母的原硅酸薄膜层扩散,此过程称为外扩散; H^+ 扩散到原硅酸薄膜层后逐渐地向锂云母颗粒表面扩散,此过程称为内扩散; H^+ 与锂云母的表面接触而发生反应,致使锂云母分解成可溶性的硫酸盐;反应产物通过薄膜层向边界层扩散,再通过边界层向溶液中扩散从而实现锂云母的酸解^[2]。

1.1 硫酸法

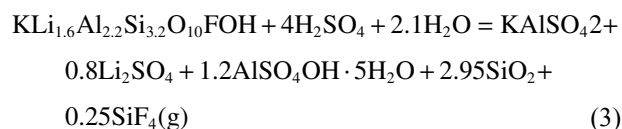
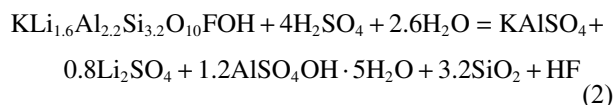
硫酸法^[15]是将锂云母和浓硫酸在适宜的温度下进行酸化焙烧,得到酸化熟料后进行水浸获得硫酸锂溶液,酸化处理后伴生的有价金属铷和铯都变为可溶性盐。实验反应机理见(1)^[16]:



赵寻等^[17]研究了锂云母与硫酸的反应动力学,发现锂云母酸解反应属于固膜扩散控制,矿物粒度越小,反应的接触面积越大,从而有利于提高溶出率。Vieceli 等^[18]报告了一种通过机械活化,酸消化和水浸出从锂云母中提取锂的方法。通过在盘磨机中研磨锂云母以提高其反应活性。将锂云母研磨 30 min,在 165℃ 下消化 4 min,酸/精矿比为 650 g/kg,锂回收率达到 87%。

Zhang 等^[19]针对之前的研究需要在高温焙烧或机械活化下进行的缺陷,系统地研究了通过浓缩硫酸焙烧和水浸出从锂云母精矿中同时提取锂,铷和铯的节能途径,在经过硫酸烘烤后,锂云母已经转变为水溶性硫酸盐,锂转变成了易溶于水的 Li_2SO_4 ,因此 Li 的浸出效率高;铷和铯可能会转化为 $RbAl(SO_4)_2$ 和 $CsAl(SO_4)_2$ 的形式存在的同构中 $KAl(SO_4)_2$ 。在 H_2SO_4 浓度为 85%,烘烤温度为 200℃,酸浓质量比为 1.7:1,烘烤时间 4 h,浸出温度为 85℃ 的条件下, Li、Rb 和 Cs 的最高提取率分别达到 97.1%, 96.0% 和 95.1%。与之前的研究相比,浓硫酸的焙烧或消化具有反应

温度较低和金属提取效率较高的优点,使锂云母矿中的有价金属得到充分地利用。浓硫酸与锂云母的烘烤反应如下:



为了实现资源综合利用,同时提高锂的回收率, Kuang 等^[13]尝试从石膏渣中深度回收锂、铝。锂云母经酸化焙烧、水浸后得到含锂和铝的硫酸盐浸液,浓缩结晶得到硫酸铝钾明矾,在浓缩液中回收部分锂。为了得到含铝的石膏渣,分别向过滤后的滤液和明矾的水溶液中加入石灰。将得到的石膏渣与氢氧化钠溶液反应溶解得到含 Li 和 $Al(OH)_3$ 的溶液。过滤后浓缩得到结晶的 $Al(OH)_3$,向浓缩液中加入 Na_3PO_4 以 Li_3PO_4 沉淀进一步回收锂。滤液加入石灰除去 PO_4^{3-} 后可作为碱液循环使用。实现了锂、铝的有效回收及分离,过程中同时回收了伴生的铷和铯,为锂云母的高效综合利用提供了有效途径。

硫酸法提取锂需要在高温条件下进行,高温酸处理产生的含氟尾气会造成环境的污染,需要专门的吸附工序进行回收处理。在水浸过程中锂、钾、铷和铯的浸出率都比较高,能够更好地实现资源综合利用,提高锂的总回收率。但浸液中成分复杂,余酸量大,导致在提取有价金属过程中产生大量的凝胶状沉淀物,使后续的纯化变得复杂;此外,硫酸对设备有腐蚀性,对设备的抗腐蚀性要求较高;而且由于纯化难度大,产生的废渣难以被利用,目前未见工业应用实例。

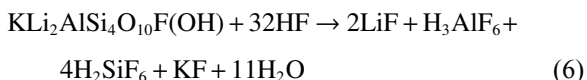
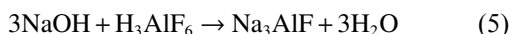
1.2 氢氟酸法

已知氢氟酸(HF)能够蚀刻含有二氧化硅(SiO_2)的材料,具有破坏 Si-O 键的能力,已被用于从锂云母中提取锂^[20],硅酸盐矿物在 HF/H_2SO_4 中的溶解是通过 HF 的亲核攻击和 H^+ 的质子化而进行的。

含有 Al 和 Si 的硅酸盐脉石矿物与 HF 反应生成六氟铝酸(H_3AlF_6)和六氟硅酸(H_2SiF_6),能够使后面的除杂简单^[21]。

Rosales 等^[22]使用 HF 作为浸出剂,对锂云母

进行酸浸，然后添加 KOH 和 NaOH 以分别沉淀副产物 K_2SiF_6 和 Na_3AlF_6 ，见式 (4)、(5)，通过蒸发回收溶液中的锂，锂的回收率达 92%。HF 对锂云母的溶解见式 (6)：



加入 HF 使 Al 和 Si 转化为 Na_3AlF_6 和 K_2SiF_6 回收，从而降低锂中的杂质，使后面的除杂作业变得容易。与硫酸法相比，氢氟酸法浸出温度低、浸出时间短，因此能耗低、效率更高。

由于锂云母含有 2%~4% 的 F，Guo 等^[12] 使用混合酸 HF/H₂SO₄ 作为浸出剂，将锂云母、氟硅酸及硫酸按比例混合于 120℃ 下反应，在 250℃ 下煅烧脱氟，脱氟后在 85℃ 的条件下选择性浸出，向滤液中添加 (NH₄)₂SO₄ 二次成矾除铝。在萃取过程中，HF 起主要作用，且 H₂SO₄ 减少了 HF 的消耗。由于锂云母相对于石英的优先溶解而生成硅残留物，有利于后续浸滤液纯化和分离。

氢氟酸法浸出温度低、浸出时间短；混合酸 HF/H₂SO₄ 法浸出率高，在实验过程中产生的明矾能够应用于化工肥料的生产，提高了资源的综合利用。尽管 HF 具有破坏硅酸盐矿物 Si-O 键的能力，有助于回收 Al 和 Si，对设备防腐性要求较高，使其难以扩展到工业规模。

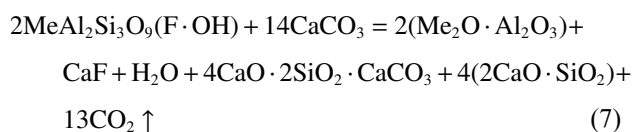
综上所述，酸法在提高资源综合利用的同时，具有操作方便、易控制、药剂消耗量少、选择性较高、污染小等优点；但容易造成空气污染，对设备抗腐蚀性要求高，再生产中成本较高。

2 碱法提锂技术

碱法最主要的方法是石灰石焙烧法。其基本原理是利用碱能够破坏 Si-O 键，使 SiO₂ 溶解在溶液中，在碱或石膏中，通过加热使硅酸盐转化为可溶的铝酸锂，从而使矿物与石灰石或氢氧化物的混合物反应，从而得到 LiOH 或 Li₂CO₃^[23]。

锂云母-石灰石焙烧法^[24] 是最古老的矿石提锂方法，即将锂云母精矿和石灰石按一定的比例混合进行球磨、混合后在 800~900℃ 高温焙烧成熟料，熟料再进行水淬、细磨、浸出、过滤或离心

分离等工序以获得浸出液和残渣，浸液中锂浓度低，浓缩回收锂的蒸发量大，耗能高且矿石中有价金属元素浸出后随锂进入浸液，回收后可以增加工艺的经济效益；浸渣成分主要为硅酸钙、氟化钙等，浸出液经蒸发、结晶和离心分离获得氢氧化锂。其反应机理^[25] 见式 (7)：



林高达等^[26] 将锂云母与石灰石或者石灰按质量比 1:3.0~3.1 混匀生成的氢氧化锂结晶母液作为添加剂，在 750~850℃ 进行烧结，与原有相同的烧结工艺比较，烧结温度比原来低了 150℃ 左右，氧化锂的溶出率在原来的基础上提高了 11% 左右。此工艺虽然有效地降低烧结温度，使 Li₂O 溶出率提高，但是未能改善物料量大、渣量大且不易利用等缺点。王丁等^[27] 研究了锂云母与氢氧化钠溶液在一定温度的反应，当液固比为 1:3.5 时，在 190℃ 条件下反应 4 h，锂的提取率可达 98%，但此法中碱很难被回收，其中的一些杂质影响了碳酸锂的纯度。

对于石灰石焙烧法提锂浸液中钾、铷和铯的综合回收，通过向提锂母液中通入 CO₂ 以结晶 KHCO₃ 回收钾，对于铷、铯的综合回收，大多数使用沉淀法和萃取法^[28]，沉淀法具有流程较长，沉淀剂价格昂贵，沉淀过程复杂且生成的沉淀物稳定性较差等缺点，使其在实际研究和工业上应用受到了限制，溶剂萃取是近年研究较多的一种铷提取技术，t-BAMBP 被认为是目前最有效的铷、铯萃取剂，它具有对 Cs 和 Rb 萃取性能好、处理量大、操作简便、在水中溶解度小、毒性低、不易挥发和易于工业化的特点等^[28]。陈正炎等^[29] 以 t-BAMBP-二乙苯-磺化煤油为萃取体系，从锂云母提锂后的母液中分离提取铷、铯，取得了良好的效果，在实际的选厂中已得到应用，其流程见图 1。

石灰石法是最古老的矿石提锂方法，具有技术成熟，工艺简单等优点，但由于浸出液中锂含量低，消耗的能量大，锂的回收率较低，随着其他工艺的出现和完善，在工业生产中已经逐渐被取代。

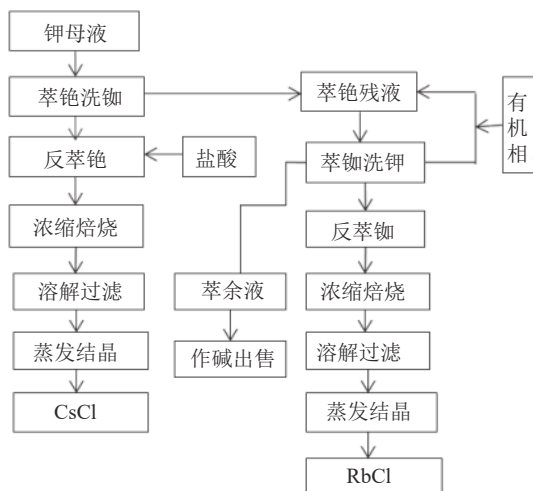


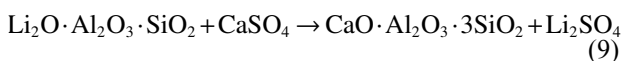
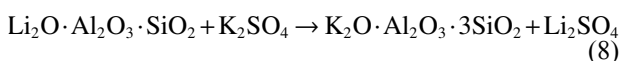
图 1 铷、铯提取锂的流程
Fig.1 Process of extracting lithium from rubidium and cesium

3 盐法提锂技术

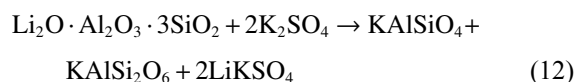
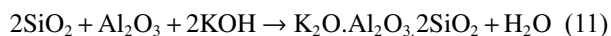
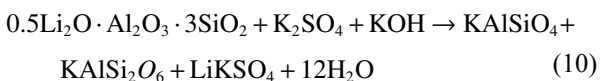
盐法中硫酸盐焙烧法是使用最广泛的提锂方法，锂云母高温煅烧后结构变得松散，发生离子交换反应，即添加物质中的金属离子占有原锂离子结构位置，将 Li⁺ 从原来位置中置换出来，使其从难溶性的铝硅酸盐中脱离出来形成可溶性硫酸盐的方法^[30]。

3.1 硫酸盐焙烧法

硫酸盐焙烧法使硫酸盐中的阳离子与锂离子交换，锂离子被置换出来，浸出得到 Li₂SO₄ 溶液。其反应原理^[30] 见式 (8) ~ (9)：

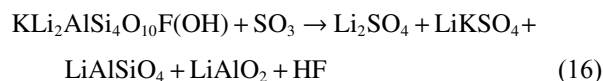
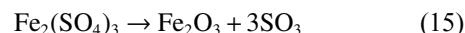
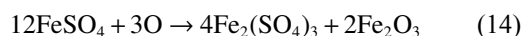


苏惠等^[31] 使用硫酸盐作焙烧添加剂以分解锂云母，主要步骤为：(1) 将锂云母精矿与焙烧添加剂 (K₂SO₄, KOH 或 K₂SO₄ + KOH) 混合，在 900℃ 焙烧 2 h，(2) 90℃ 水浸出 3 h，L/S 比为 5:1。锂的提取率和钾的回收率分别为 92.78% 和 81.72%。碱性浸出液中的 Li、Rb、Cs 可以通过溶剂萃取直接回收并分离出 K，溶剂萃取 Rb 和 Cs 后，萃余液中的 K 可作为添加剂循环到焙烧步骤中，降低生产成本。主要反应见式 (10) ~ (12)：



Yan 等^[32] 引入了一种改进的碱金属硫酸盐交换法，将锂云母和 Na₂SO₄ 或其他添加物 (K₂SO₄, CaO) 混合，于 880℃ 焙烧 0.5 h，然后在室温下水浸，过滤后的滤液加入 Na₂CO₃ 除 Ca²⁺，加入 NaOH 除 Mn²⁺、Al³⁺、Fe³⁺，除杂后的滤液经蒸发浓缩，加入 Na₂CO₃ 以沉淀 Li₂CO₃，溶液中的 Rb 和 Cs 通过萃取与 K 分离，萃余液可以返回到蒸发过程中，以最大程度地减少 K 的损失。

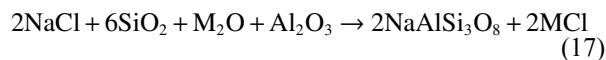
Luong 等^[33] 使用铁混合硫酸盐和氧化钙在 SO₄/Li 不同的摩尔比 (1:1~3.5:11) 和 Ca/F (0.5:1~2:1) 在 850℃ 焙烧，CaO 添加到锂云母和硫酸铁的混合物中，可以减少 HF 逸出或可溶性 F 盐的形成，煅烧和浸出后的残留物主要包含 Fe₂O₃ 和其他主要的不溶性化合物 CaSiO₃，CaSO₄ 和 CaF₂。Li₂SO₄ 和 Rb₂SO₄ 是煅烧炉中存在的主要可溶性 Li 和 Rb 物质，在浸出过程中完全进入溶液。在硫酸盐萃取过程中得到浸出液，其中的 Li 浓度约为 8.7 g/L，锂回收率约为 93%，使用硫酸铁作为添加剂相比其他添加剂效果较好。焙烧过程中发生的反应见式 (13)~(16)：

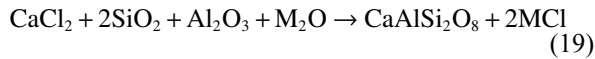
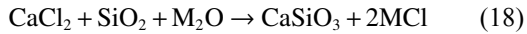


硫酸盐法杂质含量少，浸出率较高，金属的综合回收效果较好，工艺简单，在锂云母提锂的工业生产中得到了广泛应用。但硫酸盐法也需要在高温灼烧后才能完成，高温焙烧过程会有氟和含有硫化物的废气挥发，环境污染比较严重，矿物在焙烧过程中容易粘在一起，使焙烧效率降低，且锂产品容易被钾污染。

3.2 氯化焙烧法

氯化焙烧法是将锂云母中的锂及其他有价金属转化为可溶性的氯化物，浸出后得到含锂溶液，实现锂及碱金属的提取^[34]。氯化钙或氯化钠与锂云母的氯化过程见式 (17)~(19)^[25]：





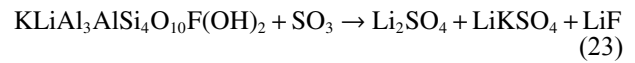
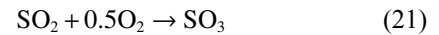
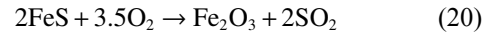
伍习飞等^[35]以氯气作为氯化剂对锂云母提取锂、钾等有价值金属进行了研究，将氧化钙与锂云母混合后于 850℃ 焙烧 3 h，锂的提取率达 92.49%，氧化钙的添加使得锂的提取率增加，且能够有效缩短焙烧时间。该工艺碱金属综合提取率高，但添加的氧化钙过量会使得焙烧及浸出的物料量增大，对设备管道的防腐提出了更高的要求，增加生产成本。

Zhang 等^[36]研究了强化氯化焙烧过程，从锂云母中有效地提取锂、铷、铯和钾。考虑到使用 CaCl_2 或 NaCl 作为唯一的氯化剂时，Li、Rb、Cs 和 K 的萃取效果差，因此使用 CaCl_2 和 NaCl 的氯化剂混合物，在较佳条件下，Li、Rb、Cs 和 K 的萃取效率分别达到 92.49%，98.04%，98.33% 和 92.90%。 CaCl_2 和 NaCl 的混合物降低了熔融温度并促进了氯化反应，在此过程中所有铝都以 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 的形式存在，氟已转化为 CaF_2 ，避免了氟溶解在溶液中可能对环境造成的污染。获得了几乎没有包含 Al、Ca 和 Mn 杂质的浸出液，使得随后的纯化更简单便宜，氯化工艺在技术上可行，并具有工业应用前景。

氯化焙烧法能够有效地缩短时间、产生的硅铝渣量少且易利用，但氯化物气化会对环境造成污染，使用氯气具有较高的操作风险，对设备防腐要求更高，致使生产成本增加。

3.3 硫化物焙烧

硫化物焙烧是利用硫化物（如 Na_2S 和 FeS ）可有效地通过焙烧或磨碎后，用水浸出以提取锂。Hien-Dinh 等^[37]研究 FeS 对锂云母矿石中提取锂的效果以及 CaO 在锂云母焙烧过程中捕获氟和增强锂萃取中的作用。将精矿与试剂硫化铁（ FeS ）和氧化钙（ CaO ）以不同摩尔比的 FeS/Li 和 Ca/F 混合，在 700~850℃ 的温度范围烘烤 0.5~2 h，后在 85℃ 的条件下浸出，锂的回收率为 81%。锂云母与 FeS 、 CaO 混合物焙烧形成 LiKSO_4 和 Li_2SO_4 作为主要的锂化合物。该工艺所使用的硫化铁试剂便宜、烘烤温度低、对环境友好、杂质含量低以及浸出率比较高，但是实验中磨矿时间较长，含硫化合物可能挥发到大气中造成空气污染。其焙烧反应见式 (20)~(23):



3.4 碳化焙烧

Samoilov 等^[38]开发了一种基于钙化苏打水熔化和随后的熔炼造成碱分解方法，其碱分解基于钙化苏打水的熔化。将锂云母先用苏打水处理后再用硫酸处理，结果表明，如果 $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ 为 2.9~3.0，并且熔融颗粒中的氧化硅含量为 55%，则锂的提取率为 99%。此工艺锂的提取率虽然高，但是大量高浓度硫酸的使用（0.6 mL/g 颗粒）很难转化为工业化生产。

盐法提取锂云母具有成本低，对设备腐蚀较小，与酸法相比浸出液里所含的杂质较少，在净化时比较容易，使其在工业生产中得到了广泛应用，成为从锂云母中提取锂及有价值元素的主要工艺。但产渣量大，造成后续的深加工处理废渣的成本增大，经济效益降低。

4 高压蒸汽法

王文祥等^[39]采用熟石灰、纯碱联合压煮法处理锂云母，研究了熟石灰用量、纯碱用量、反应温度和反应时间对锂、钾、铝、硅、氟等元素溶出行为的影响。结果表明，在较佳工艺条件下（焙砂： $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Na}_2\text{CO}_3=10:9:2$ ，140℃，3 h），氧化锂的溶出率在 92% 以上杂质元素 Al、Si 和 F 也有部分被溶出来。

王丁等^[40]采用高压蒸汽法处理锂云母提取锂，利用高压蒸汽中的水能够使强碱速溶解，使反应能够在局部高浓度的强碱条件下，因而锂云母能快速和强碱反应，使锂云母快速碱溶，锂云母中锂的转化率达到 96.9%。该工艺降低了碱的用量及缩短了时间，使生产成本能够得到有效的降低，减少污染废渣的产出。

高压蒸汽法对锂云母的溶解较好，锂的提取率高，但在碱性环境下矿物中所含的氟会形成氢氟酸，造成设备腐蚀，加之实验过程中浓碱的使用量很大，致使锂提取液中含有较多的杂质，对锂的分离提纯造成了一定的困难。

5 杂质元素的去除

无论用何种方法从锂云母中提取锂都面临着浸出液中杂质过多的问题,其中主要的杂质为铝和氟,铝和氟化物的分离是利用锂云母回收锂的主要挑战之一,关于从锂云母中除去铝和氟的研究从未中断过。Liu 等^[41]通过多级浸出工艺处理锂云母以提取碱金属的方法及溶液中铝和氟的沉淀特性,进行了多步逆流循环分批酸浸实验,浸出步骤:(1)对锂云母进行酸浸,将浸出液过滤;(2)浸出残余物,将浸出液进行酸浸;(3)用稀硫酸浸出第二步的浸出残余物,浸出液用于样品提取;(4)用稀硫酸浸出第二步的浸出残余物;(5)用去离子水洗涤残留物,过滤烘干。通过多阶段浸出工艺,可以减少硫酸的消耗和酸浸液中 H^+ 的浓度。通过添加 K_2SO_4 ,从溶液中以钾明矾形式沉淀铝,通过用苛性碱溶液中和,选择性沉淀出了铝和氟。

Guo 等^[42]提出了一种明矾结晶的方法除去矿物中的 Al^{3+} ,根据 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 能与 Al^{3+} 形成相应的明矾的特点,通过添加硫酸钾后, $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 \rightarrow KAl(SO_4)_2$,而在 Li_2SO_4 与 $Al_2(SO_4)_3$ 之间未发现其他复盐, Li_2SO_4 可与 K_2SO_4 生成 $KLiSO_4$,但当 K_2SO_4 浓度较低时, $KAl(SO_4)_2$ 的结晶仍优先于 $KLiSO_4$ 。因此,可以通过调节 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 在结晶场中的浸出液浓度来去除铝。该工艺可以有效地除去 Al^{3+} ,但 K_2SO_4 相比非常昂贵,这使得萃取过程昂贵;此外,在中和过程中在反应器中形成固体氟化锂,导致锂损失与操作困难。

6 提锂技术展望

(1) 由于固体废物的多样性和复杂性,未来可以采用多种技术联合的方法从锂云母中提取锂,在技术方面的研究应该将重心放在工业生产实践上,与此同时也要强化理论方面的研究,使生产成本能够得到有效地降低,资源得以节约,满足高效环保的要求。

(2) 由于锂云母含氟量高,结构难以破坏,因此目前仍没有经济合理地处理锂云母的工艺,未来应加强这方面的研究。

(3) 实现废渣的回收利用以及伴生资源综合利用。

(4) 云母中提取锂基于氟化物的方法可以实现低能耗和高提取效率,但仍需要进一步研究以

实现可持续,经济和安全地应用。

(5) 在选择锂云母提锂工艺时,需要对生产的地区进行综合评估,针对不同的生产环境和条件选择合适的工艺,也可以选择多种工艺进行综合利用。

参考文献:

- [1] 吴西顺,王登红,黄文斌,等.全球锂矿及伴生铍铌钽的采选冶技术发展趋势[J].*矿产综合利用*,2019(1):1-6.
WU X S, WANG D H, HUANG W B, et al. Global technical development trends of lithium minerals and associated beryllium-niobium-tantalum exploitation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):1-6.
- [2] 吴西顺,孙艳,王登红,等.国际锂矿开发技术现状、革新及展望[J].*矿产综合利用*,2020(6):110-120.
WU X S, SUN Y, WANG D H, et al. International lithium mine utilization technology: current status, innovation and prospects[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):110-120.
- [3] 李金龙,何亚群,付元鹏,等.废弃锂离子电池正极材料酸浸出试验研究[J].*矿产综合利用*,2020(2):128-134.
LI J L, HE Y Q, FU Y P, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):128-134.
- [4] Wouters, J, Grepioni, et al. Novel pharmaceutical compositions through co-crystallization of racetams and Li^+ salts[J]. *Crystengcomm*, 2013.
- [5] Kostivas A, Lippold J C. Weldability of Li-bearing aluminium alloys[J]. *Metallurgical Reviews*, 1999, 44(6):217-237.
- [6] Talens Peir L, Villalba M Ndez G, Ayres R U. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook[J]. *JOM* (Warrendale, Pa. :1989), 2013, 65(8):986-996.
- [7] Deng Hong Wang, et al. Research and exploration progress on lithium deposits in China[J]. *China Geology*, 2020, 31:137-152.
- [8] 朱文龙,黄万抚.国内外锂矿物资源概况及其选矿工艺综述[J].*现代矿业*,2010,26(7):1-4.
ZHU W L, HUANG W F. Overview of lithium mineral resources at home and abroad and its beneficiation technology[J]. *Modern Mining*, 2010, 26(7):1-4.
- [9] 程仁举,李成秀,刘星,等.川西某伟晶岩型锂辉石矿浮选试验研究[J].*矿产综合利用*,2020(6):148-152.
CHENG R J, LI C X, LIU X, et al. Experimental research on the flotation of a pegmatite type spodumene ore in Western Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):148-152.

- [10] Bulletin, 2017 M. Chinese EV boom to spur lithium capacity growth in 2018 (2017)
- [11] Ogorodova L, I. Kiseleva, L. Melchakova. Thermodynamic properties of lithium micas[J]. *Geochemistry International*, 2010, 48(4):415-418.
- [12] Hui Guo, et al. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method[J]. *Hydrometallurgy* 183(2019): 9-19.
- [13] Kuang G, Li H, Hu S, et al. Recovery of aluminium and lithium from gypsum residue obtained in the process of lithium extraction from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157:214-218.
- [14] 冯文平, 谢晶磊, 汤建良, 等. 硫酸浸取锂云母提锂方法的研究[J]. *精细化工中间体*, 2016, 46(3):66-69.
FENG W P, XIE J L, TANG J L, et al. Study on the method of extracting lithium from lepidolite with sulfuric acid[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2016, 46(3):66-69.
- [15] Leemann A, Saout G L, Winnefeld F, et al. Alkali-silica reaction: the influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(4):1243-1249.
- [16] 李良彬, 胡耐根, 黄学武, 等. 硫酸法锂云母提锂工艺中精硫酸锂溶液的生产方法: CN, 200610145362.5 [P]. 2008.
LI L B, HU N G, HUANG X W, et al. Production method of refined lithium sulfate solution in the process of extracting lithium from lepidolite by sulfuric acid method: CN, 200610145362.5 [P]. 2008.
- [17] 赵寻, 杨静, 马鸿文, 等. 硫酸介质中锂云母分解反应动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(9):2588-2595.
ZHAO X, YANG J, MA H W, et al. The decomposition reaction kinetics of lepidolite in sulfuric acid medium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(9):2588-2595.
- [18] Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2017:S0304386X17304413.
- [19] Zhang X. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2019.
- [20] 裴文涛. 锂云母氟化学法多相反应器提锂新技术研究 [D]. 福州: 福州大学, 2017.
PEI W T. Research on new technology of lithium extraction from lepidolite fluoride chemical multiphase reactor[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2017.
- [21] Kumar M, Babu M N, Mankhand T R, et al. Precipitation of sodium silicofluoride (Na_2SiF_6) and cryolite (Na_3AlF_6) from HF/HCl leach liquors of aluminosilicates[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2):304-307.
- [22] Rosales G D, Pinna E G, Suarez D S, et al. Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF[J]. *Minerals*, 2017, 7(3):36.
- [23] Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150:192-208.
- [24] 李军, 朱庆山, 李洪钟. 典型含锂矿物焙烧提锂研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2017, 47(11):1273-1283.
LI J, ZHU Q S, LI H Z. Research progress on extraction of lithium by roasting typical lithium-containing minerals[J]. *Science in China: Chemistry*, 2017, 47(11):1273-1283.
- [25] 伍习飞. 宜春锂云母提锂工艺及机理研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
WU X F. Study on the technology and mechanism of lithium extraction from Yichun lepidolite[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [26] 林高途. 江西锂云母-石灰石烧结工艺的改进研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 1999(2):3-5.
LIN G K. Study on improvement of Jiangxi lepidolite-limestone sintering process[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1999(2):3-5.
- [27] 王丁, 陈树, 刘昕昕, 等. 锂云母碱溶法提锂新工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(9):26-28+40.
WANG D, CHEN S, LIU X X, et al. Research on the new technology of lithium extraction from lepidolite by alkaline solution[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2014, 46(9):26-28+40.
- [28] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 齐涛. 矿石资源中锂的提取与回收研究进展[J]. *化工学报*, 2019, 70(1):10-23.
SU H, ZHU Z W, WANG L N, QI T. Research progress on the extraction and recovery of lithium from ore resources[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(1):10-23.
- [29] 陈正炎, 胡莉茵, 程步陞. t-BAMBP 萃取分离铷、铯[J]. *稀有金属*, 1992(5):331-337.
CHEN Z Y, HU L Y, CHENG B S. Extraction and separation of rubidium and cesium with t-BAMBP[J]. *Rare Metals*, 1992(5):331-337.
- [30] 雷祖伟, 钟宏. 含铷、铯锂云母矿的复合盐焙烧-浸出性能及机理[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):152-158.
LEI Z W, ZHONG H. Composite salt roasting - leaching performance and mechanism of lepidolite containing rubidium and cesium[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):152-158.
- [31] Su H, Ju J, Zhang J, et al. Lithium recovery from lepidolite roasted with potassium compounds[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145:106087.
- [32] Yan Q, Li X, Wang Z, et al. Extraction of lithium from

- lepidolite by sulfation roasting and water leaching[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 110-111(none):1-5.
- [33] Van Tri Luong, Dong Jun Kang, Jeon Woong An, et al. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2014.
- [34] 虞宝煜, 毕玉峰. 锂云母与 NaCl 及 NaCl-CaCl₂ 的相互作用[J]. *稀有金属*, 1994(3):231-232+235.
- YU B Y, BI Y F. The interaction of lepidolite with NaCl and NaCl-CaCl₂[J]. *Rare Metals*, 1994(3):231-232+235.
- [35] 伍习飞, 尹周澜, 李新海, 等. 氯化焙烧法处理宜春锂云母矿提取锂钾的研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(3):95-98.
- WU X F, YIN Z L, LI X H, et al. Study on extraction of lithium and potassium from Yichun lepidolite ore by chlorination roasting method[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(3):95-98.
- [36] Zhang X, Aldahri T, Tan X, et al. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2019, 147:107777.
- [37] Thi, Thu, Hien-Dinh, et al. Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153:154-159.
- [38] Samoilov V I, Onalbaeva Z S, Adykanova M A, et al. Development of alkaline decomposition of lepidolite concentrate by melting with calcined soda and melt comprehensive sulfuric acid treatment[J]. *Metallurgist*, 2018, 62(3-4):361-368.
- [39] 王文祥, 黄际芬, 刘志宏. 宜春锂云母压煮溶出新工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2001(5):19-21.
- WANG W X, HUANG J F, LIU Z H. Research on the new technology of Yichun lepidolite pressure cooking dissolution[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2001(5):19-21.
- [40] 王丁, 陈树. 高压蒸汽法处理锂云母提锂工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(2):47-49.
- WANG D, CHEN S. Research on the high-pressure steam treatment of lepidolite to extract lithium[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2020, 52(2):47-49.
- [41] Jinlian Liu, L Y Zhou, X H Li, et al. A novel process for the selective precipitation of valuable metals from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2019:29-36.
- [42] Guo, Hui, Yang, et al. Fundamental research on a new process to remove Al³⁺ as potassium alum during lithium extraction from lepidolite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions, B. Process metallurgy and materials processing science*, 2016.

Research Progress on Lithium Extraction and Comprehensive Utilization from Lepidolite

He Fei, Gao Likun, Rao Bing, Shen Hairong, Peng Kebo, Gao Guangyan, Zhang Ming
(School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Lithium is an important strategic metal resource. With the rapid development of the electronic chemical industry, the demand for lithium is gradually increasing. Due to the scarcity of primary resources, lepidolite is one of the main sources of lithium extraction products. The clean, efficient and comprehensive utilization of lithium extraction from ore is the focus of research in this field. Based on the understanding of the use of lithium products, the attached deposits and the composition and structural characteristics of their lepidolite, several methods and extraction principles for the comprehensive recovery of lithium and its valuable metals from lepidolite are discussed and compared. The advantages and disadvantages of various process methods are discussed. The acid process technology is simple and mature, and the cost is relatively low, but its application is limited by excessive impurities in the leaching solution; the alkaline process can reduce energy consumption, but in terms of reaction mechanism, process optimization, equipment corrosion, reagent recovery and safety control, etc. More work needs to be done; the salt method or high-pressure steam method consumes a lot of energy, but can reduce the impurity content; removing aluminum and fluorine from the lepidolite can reduce the impurities in lithium. In the future, efforts should be made to explore low-cost, high-efficiency, and environmentally friendly recycling processes to achieve efficient recycling of lithium and valuable metals in lepidolite.

Keywords: Lepidolite; Roasting; Leaching; Comprehensive utilization; Clean up