

我国黏土型锂矿提锂研究现状及前景展望

徐璐, 杨耀辉, 颜世强, 刘述平, 龚大兴, 张笑天, 李超

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。随着 2020 年以来电池级碳酸锂价格的暴涨, 黏土型锂矿提锂技术的研究成为了业界关注的热点。本文以黏土型锂矿资源为研究对象, 简述了黏土型锂资源的分布概况, 概述了近年来国内有关黏土型锂矿的主要提锂工艺方法, 分析了不同方法的优点与不足。针对黏土型锂矿浸出液组成情况, 指出综合利用浸出液中的铝等有价值组分, 加强浸出渣的利用研究对黏土型锂矿开发利用的重要性; 展望了具有开发利用潜力的黏土型锂矿浸出提锂方法及浸出液除杂、富集锂的方法, 以期研发较经济合理的黏土型锂矿利用工艺技术有所助益。

关键词: 冶金工程; 黏土型锂矿; 焙烧; 浸出; 净化除杂; 富锂溶液

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.002

中图分类号: TD983 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)04-0012-07

随着新能源汽车、化学储能产业的快速发展, 我国已成为全球最大锂盐生产国和消费国。全球锂资源中盐湖卤水资源占比较高, 盐湖卤水提取锂较之锂矿石提取锂成本低, 我国正在加大卤水锂资源提锂力度。西藏地区盐湖锂资源较为丰富, 但由于地理气候等条件的限制, 西藏地区盐湖提锂产业化进程较慢。我国生产企业使用的硬岩型锂资源主要是来源于澳大利亚的锂辉石精矿, 经济效益受国外锂辉石精矿的价格严重制约, 国内锂资源开采、提取跟不上市场需求, 制约了新能源产业的发展。黏土型锂矿在我国特别是我国西南地区分布较广, 随着 2020 年以来电池级碳酸锂价格的暴涨, 我国黏土型锂矿的勘查及提取锂的研究得到了有关方面的重视, 国内一些知名锂电材料、化工企业(如赣峰锂业、云天化等)近年来已布局由黏土型锂矿提取锂的研发。可以预期, 黏土型锂矿的开发利用将为缓解我国锂资源紧缺的局面起到积极的作用。

1 锂资源及黏土型锂矿资源概况

锂作为地壳中分布广泛又较分散的元素, 在

国民经济及国防建设中具有重要战略意义, 属于国家紧缺战略矿产资源^[1]。据美国地质调查局数据显示, 2021 年全球锂金属资源量约为 8900 万 t, 南美的玻利维亚、阿根廷、智利三国(又称南美锂三角)资源量位居前列, 合计资源量占全球约 56%。虽然全球锂资源总量丰富, 但分布不均, 且规模大、品位高、经济性好的锂矿不多, 优质锂资源稀缺。

锂矿床主要划分为卤水型、伟晶岩型和黏土型三大类^[2-3]。卤水型锂资源目前探明的储量占锂总储量的比例约为 64%, 主要集中在南美“锂三角”地区(智利、阿根廷和玻利维亚三国交界处); 硬岩型锂矿主要是锂辉石、锂云母, 全球储量占比约 29%, 在澳洲、中国、巴西等国分布较多^[4]。黏土型锂矿(沉积型锂矿)在全球锂矿资源中占比约为 7%^[2-4], 主要分布在美国、墨西哥、塞尔维亚(Jadar 锂矿床)、埃及, 上述国家已发现的黏土型锂矿为与火山岩有关的黏土型锂矿^[2,5], 矿石中的锂主要以含锂矿物形态存在。目前全球锂资源的实际供给中, 以澳洲锂辉石矿、南美盐湖卤水及中国青海盐湖卤水为主, 黏土型锂矿有

收稿日期: 2023-06-09

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(DD20230354); 贵州省科技重大专项计划([2022]ZD007)

作者简介: 徐璐(1987-), 男, 副研究员, 主要从事稀有、稀散金属湿法冶金相关研究。

通信作者: 杨耀辉(1985-), 男, 研究员, 主要从事战略资源高效分离技术与产业化示范研究工作。

待开发。

截至2020年底，中国锂矿资源量1914万t，占全球的5.58%；中国锂矿储量810万t，占全球的6.31%。根据中国有色金属工业协会锂业分会统计数据：2021年我国碳酸锂产量29.82万t，氢氧化锂产量19.03万t。利用国内锂资源生产的锂盐折合碳酸锂当量仅约16万t，锂资源对外依存度约65%。2023年中国有色金属工业协会锂业分会发布《2022年中国锂产业报告白皮书》，白皮书数据表明，2022年我国进口锂辉石精矿约284万t，锂行业原料对外依存度仍处高位，约55%。

黏土型锂矿根据成因不同，分为火山岩黏土型锂矿、碳酸盐黏土型锂矿和贾达尔锂硼矿^[6]。不同黏土型锂矿中锂的赋存状态存在差异。火山岩黏土型锂矿中的锂主要存在蒙皂石族矿物或伊利石等的晶格之中，属于结构锂。碳酸盐黏土型锂矿中锂主要以吸附形式存在蒙脱石等黏土矿物的层间，属于吸附型锂。

在我国，黏土型锂矿分布较广，较易开采。特别是我国西南地区（川、滇、黔地区），例如滇中黏土型锂矿平均品位约为0.3%，以小石桥靶区黏土型锂资源储量情况为参照，推测滇中氧化锂资源量约为489万t^[7-8]；贵州等地的黏土型锂矿多与铝土矿、煤矿伴生^[5]。

2 我国黏土型锂矿提锂工艺技术研究近况

黏土型锂矿中锂的赋存状态主要分为三类：以类质同象的形式赋存于矿物晶体结构中；以离子形态吸附于蒙脱石等黏土矿物；以独立的矿物形式存在^[9]。针对矿石中锂的不同赋存状态及矿物组成情况，采用相应的工艺技术方法提取锂，以期以较低的生产成本及较低的环境成本，实现由黏土型锂矿中高效提取锂的目的。

已见报道的我国黏土型锂矿浸出提锂工艺大致可分为黏土型锂矿加助剂焙烧-浸出提锂、黏土型锂矿焙烧-浸出提锂及外场强化-浸出提锂三大类。

2.1 黏土型锂矿加助剂焙烧-浸出提锂

2.1.1 黏土型锂矿加硫酸铵焙烧—酸浸提锂

孔令安等^[10]对贵州某黏土型锂矿加硫酸铵焙烧提锂进行了研究。该黏土型锂矿石中的锂主要赋存于锂绿泥石中，具有相对稳定的晶格结构。

用硫酸铵作添加剂，通过破坏锂绿泥石的晶格结构，使锂释放出来，便于浸出提取锂。研究表明，焙烧温度为350℃时，锂绿泥石与硫酸铵反应，生成硫酸铝铵，反应不完全。焙烧温度为400℃时，焙砂的XRD图谱中锂绿泥石的衍射峰微弱，锂绿泥石矿相转化反应已基本完成。进一步提高焙烧温度，生成的大量硫酸钙使得焙砂形成包裹，又阻碍锂的浸出。因此，较佳焙烧温度为400℃。在实验得到的较佳条件下（矿石粒度-0.045mm 65%、硫酸铵用量为矿石重量的50%、焙烧温度400℃、焙烧时间120min、4%硫酸作浸出剂、液固比4:1、浸出时间120min）可稳定地获得较高的锂浸出率（达90.9%）。

该黏土型锂矿提取锂的方法具有焙烧温度较低，锂浸出率较高的优点。但焙烧时产生的尾气含有较多的NH₃、SO₂，生产中需进行回收利用或无害化处理。此外，浸出渣含有较多的硫酸钙，渣量较大，浸出渣的利用方面需重点关注。

2.1.2 黏土型锂矿氯盐焙烧—酸浸提锂

钟震宇等^[11]对氧化锂含量为0.53%的黏土型锂矿（产自西南某地）进行了氯化焙烧—酸浸实验研究，该黏土型锂矿中锂主要赋存于锂绿泥石的晶格中。实验获得的焙烧条件为：氯化钙用量18%、焦炭用量5%、焙烧温度800℃、焙烧60min；以浓度为10%的硫酸，在液固比3:1的条件下，对焙砂浸出120min，锂浸出率达92.16%。通过氯化焙烧，黏土型锂矿中的铝硅酸盐矿物转化为氯硅铝钙石，有利于锂的浸出；焙烧温度高于800℃时，氯硅铝钙石逐渐分解，生成硅灰石与硅酸铝钙，阻碍锂的浸出。

对焙砂分别以水和5%质量分数的盐酸、硝酸、硫酸浸出，锂的浸出率分别为：56.97%、73.87%、75.76%、83.36%。实验结果表明，以硫酸为浸出剂时锂的浸出率较高。黏土型锂矿氯盐焙烧—酸浸提锂，可获得较高的锂浸出率。但浸出液除含有铝、铁等杂质外，还含有较多的杂质钙，后续除杂难度较大。

在2012年，最早使用氯盐焙烧的Yan团队^[12]，将矿石与NaCl、CaCl₂混合，质量比为1:0.6:0.4，并在880℃下焙烧30min，最终锂的浸出率达93%。焙烧残留物的XRD分析表明，焙烧后的主要物质为CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaSiO₃、CaF₂、SiO₂、KCl和NaCl。

2.1.3 黏土型锂矿混合盐焙烧—酸浸提锂

李荣改等^[13]对河南某低品位含锂黏土矿进行了提取锂的实验研究。采用原矿(-2 mm)焙烧-常温浸出工艺,获得的较优实验条件为:焙烧温度 800 °C,焙烧时间 2 h,硫酸钙/原矿比 0.7,氟化钙/原矿比 0.2,硫酸钠/原矿比 0.2。浸出时间 1 h,浸出温度 20 °C,液固比 3:1,硫酸浓度 50%。在此条件下锂浸出率为 95.32%。在取得的槽浸较佳条件基础上进行了柱浸实验,柱浸锂浸出率为 91.78%。该法使用的助剂种类较多、添加量较大,焙烧温度较高,能耗较大;浸出酸浓度高,浸出液杂质种类较多、含量较高,除杂难度较大。

2.1.4 黏土型锂矿加助剂焙烧—水浸出提锂

饶峰等^[14]将某黏土型锂矿与 Na₂SO₄ 混合(其中黏土型锂矿 55.14%~88.89%, Na₂SO₄ 11.11%~44.86%),将混合料于 95~110 °C 预热 10~30 min,再升温至 400~450 °C,保持 10~30 min;进一步升温至 700~800 °C,保持 60~90 min;出炉冷却后,将焙烧料研磨至粒径小于 74 μm,加入水中于 70~100 °C、液固比 8~15:1 的条件下浸出 0.5~2 h,锂的浸出率可达 78.5%。该法焙烧料中铝、铁、镁的浸出率 ≤1%,浸出液 Al、Fe、Mg 杂质含量低,浸出渣呈中性。使用的黏土型锂矿产自云南,其 Li₂O 含量为 0.28%,由于浸出液固比大,溶液锂含量低(Li 含量约 50 mg/L),后续锂的富集能耗较大。

李良彬等^[15]将某含锂黏土(产自墨西哥 Sonora 黏土矿, Li₂O 含量 1.06%)、碳酸钙、硫酸钠、硫酸钾按比例(质量比 5:1:1:1)混合,加水混合成膏状物,将其压制成型物料,于 900~1100 °C 焙烧 1~3 h 得到焙烧料。将焙烧料粉碎至粒径为 100~250 μm,加入水中浸出(液固比约 2),锂浸出率为 91%~95%。该方法优点在于所得浸出渣呈中性,浸出液固比较低,浸出液锂含量较高,后续可采用冷冻的方法去除溶液中的硫酸钠、硫酸钾。缺点是焙烧温度较高,焙烧耗能较大,渣量较大。

苗耀文等^[16]将黏土型锂矿(产自贵州,锂以锂绿泥石形态存在)与助剂硫酸钠或硫酸钾、氧化钙(硫酸盐与氧化钙质量比为 1~2:1)混合(混合物料中黏土型锂矿:助剂=5:1~4),磨矿至 50~150 μm,然后置于微波炉中,升温至 700~750 °C,保温 1~4 h 得到焙烧料。将焙烧料粉碎

至粒径为 50~200 μm,加入水中(液固比 3:1~5:1),于 60~85 °C 浸出 1~2 h,锂浸出率为 95.18%~98.51%。该法使用微波炉进行混合物料的焙烧,具有升温速率快,焙烧能耗较低,锂浸出率高的优点。目前,年处理矿石量达十万 t 的大型微波炉尚有待开发,该方法值得进一步深入研究。

潘爱芳等^[17]将富锂黏土与碱(Na₂CO₃)、熔出剂(Na₂SO₄)混合。其中富锂黏土与碱的质量比为 1:0.5~1.5,熔出剂用量为富锂黏土质量的 1%~10%。将研磨后的混合料于 600~1000 °C 焙烧 20~60 min 得到焙烧熟料;将熟料加水反应得到浸出液与浸出渣。根据浸出液铝、硅含量情况,向浸出液中加入一定量的铝酸钠或硅酸钠搅拌反应,再于 40~100 °C 陈化 1~10 h,过滤,得到含锂溶液及铝硅酸钠产品。向锂溶液中通入 CO₂ 反应,过滤得到碳酸锂产品及碳分母液。将碳分母液蒸干,获得的纯碱返回利用。该发明可不排废水,锂浸出率(达 98%)及回收率较高,适合处理锂含量较高(如 Li₂O 含量大于 0.9%)的富锂黏土矿,产品为粗碳酸锂产品。

Yan 团队^[18]的研究表明,使用 Na₂SO₄ 和 CaCl₂ 焙烧锂云母可以提高锂提取效率。该方法将锂云母、Na₂SO₄、CaCl₂ 混合,质量比 1:0.5:0.3,焙烧温度为 880 °C 时,提取 Li 回收率约为 95%。焙烧后,加入 Na₂CO₃ 和 NaOH 沉淀 Ca²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺ 和 Al³⁺,在这个过程中,锂损失不到 1%。最后,在 95~100 °C 下蒸发 Na₂CO₃ 溶液用来沉淀 Li₂CO₃。

2.2 黏土型锂矿直接焙烧-浸出提锂

徐璐等^[19]对锂的载体矿物主要为锂绿泥石,其次为铁锂云母碎屑, Li₂O 含量为 0.64%、Al₂O₃ 含量为 20.25%、TFe 含量为 4.17% 的黏土型锂矿进行了直接焙烧、硫酸浸出实验研究。将粒度为 -0.074 mm 75.85% 的矿粉于温度为 600 °C 下焙烧 30 min 得到焙砂,再将焙砂用 1.5 mol/L 的硫酸于 90 °C 浸出 30 min,锂的浸出率达到 92.97%。

张玉良等^[20]对黏土矿开展的焙烧研究表明,当温度为 100~650 °C,焙砂中微孔总体积随温度的升高而增大,650 °C 以后,随温度的升高而减小;100~700 °C 范围孔隙度随温度的升高而增大,700 °C 以后孔隙度随温度的升高有所减小;黏土型锂矿经 600 °C 的高温焙烧,一方面排出了铝硅酸盐矿物中的吸附水、结晶水,加之某些黏

土型锂矿所含碳酸盐矿物分解排出二氧化碳，焙砂内产生了大量孔隙，成为一种多孔颗粒物料；另一方面，含锂矿物的结构发生了变化，锂从锂绿泥石晶格中释放出来，有利于锂的浸出。

石贵明等^[21]对滇中某黏土型锂矿样品（锂品位 0.07%，Al 含量 19.48%），开展了焙烧-柠檬酸浸出实验。结果表明，适宜的工艺参数为焙烧温度 600 °C，浸出固液比 1:20 g/mL，浸出时间 120 min，浸出温度 90 °C，搅拌速度 200 r/min，每 5 g 焙砂 H₂O₂（质量浓度 2%）用量 10 mL，柠檬酸浓度 1.6 mol/L，在此条件下，锂浸出率达 84.13%，Al 浸出率约 10%。浸出前、后样品的 XRD 及 SEM 分析结果表明，样品中主要矿物结构未被破坏，锂通过离子交换浸出到溶液中。柠檬酸的浸出效果与无机酸、盐类浸出剂等相当，由于浸出液酸性弱，对设备腐蚀性小、对环境的影响小。但该方法浸出液固比大，浸出液锂含量低，研究结果可为该类黏土型锂矿的利用提供参考。

朱丽等^[22]采用氯化铁溶液对滇中某碳酸盐黏土型锂矿焙烧产物进行了浸出实验研究。研究表明，氯化铁溶液对样品中的锂元素有较好的选择性浸出作用。当焙烧温度为 600 °C，氯化铁质量分数为 15%，浸出液固比为 5 mL/g，浸出温度为 80 °C，反应时间为 240 min，转速为 240 r/min 时，锂浸出率可达 82.78%（铝浸出率约 20%，镁浸出率约 60%）。浸出前后样品的 XRD 和 SEM 分析表明，锂的浸出可能是氯化铁溶液中的铁离子与黏土样品中的锂离子进行交换的结果。该方法具有浸出液酸性弱、浸出残渣环境危害较小的优点。但浸出液含有较多的铝、镁杂质，还含有较多的杂质铁，后续除杂较复杂。

黏土型锂矿直接焙烧、硫酸浸出锂的浸出率较高，该方法对不同类型的黏土型锂矿适应性较强；矿石焙烧时未引入化学原料，浸出渣成分相对而言较简单。由于浸出液含有较多的铝、铁等杂质，需通过实验探寻适宜的综合利用铝，以及除杂质、富集锂的方法。

黏土型锂矿焙烧、硫酸浸出工艺产渣率为 85% 左右，浸出渣主要成分为 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、CaO。由浸出渣的主要化学组成可知，该浸出渣可作为生产黏土砖的原料，也有成为硫铝酸盐水泥原料^[23]的潜力。应加强进行上述浸出渣的综合利用研究或无害化处置研究。

2.3 外场强化-浸出提锂

目前报道的黏土型锂矿外场强化直接浸出提锂有电场强化、超声波强化。

2.3.1 外电场强化

何利华等^[24]公开了一种利用脉冲电压由黏土型锂矿提取锂的方法。该方法在黏土型锂矿两侧设立阳极区和阴极区，向阳极区插入阳极，向阴极区插入阴极；并在阳极区附近加入插层剂（可提供阳离子的试剂），然后向设定的阳极和阴极施加脉冲电压（脉冲占比为 30%~90%），利用形成的外电场（电场强度 0.1~5.0 V/cm）驱动黏土型锂矿层间域中的锂离子沿电场方向迁移，逐步脱离载体矿物颗粒，进入溶液并富集于设有收集剂的阴极区。所述插层、收集剂为溶液、凝胶、固体中的一种或几种。该发明省去了活化焙烧，提取锂无需强酸及高温，提锂后矿石的结构基本未变，该方法工艺较简单、环保，但局限于锂主要以离子吸附形式存在的某些黏土型锂矿。

2.3.2 超声波强化

欧阳红勇等^[25]将黏土型锂矿破碎、球磨得到矿粉（0.031~0.15 mm），将矿粉与锂离子交换液（浓度为 1~4 mol/L 的氯化物溶液）混合制备成浆料，对液固比 2~10 的浆料进行超声强化（超声工作频率 20~25 kHz）浸出锂，固液分离得锂提取液及浸出渣（锂浸出率可达 90%），然后用萃取剂对锂提取液进行萃取得锂负载有机相和萃余液。采用反萃剂对负载有机相进行反萃，得到富锂溶液及反萃有机相，再对富锂溶液进行除油净化处理得到氯化锂溶液。该方法工艺较简单，但也仅适用于锂主要以离子吸附形式存在的某些黏土型锂矿。

3 黏土型锂矿浸出、浸出液除杂及富集锂展望

上述各种黏土型锂矿提取锂的方法，其中黏土型锂矿直接焙烧-硫酸浸出提取锂及黏土型锂矿加混合助剂焙烧-水浸出提取锂的方法对不同产地的黏土型锂矿的适应性较强，锂的浸出率较高，值得进一步深入研究。

目前黏土型锂矿浸出液除杂、富集锂的报道较少，仅见一些由高铝含量的低浓度有价金属离子中除铝等杂质及锂超声波助浸提取液萃取-反萃提纯及富集锂的报道^[25-27]。

3.1 浸出液预除铝及深度除铝、铁

黏土型锂矿焙烧、酸浸获得的液出液其锂含量较低 (Li 含量 200~700 mg/L), Al、Fe 等杂质含量较高 (Al 含量达 13 g/L、Fe 含量约 2 g/L), 若采用直接调节溶液 pH 值生成氢氧化物沉淀的方法除铝、铁, 锂的夹带损失及吸附损失量较大 (达 50% 左右)。因此, 在保持较高的锂回收率的同时, 高效地去除溶液中的杂质铁、回收铝成为该工艺的一个重要环节。刘述平等^[26]对低浓度稀土溶液 (铝含量为 7.63~10.10 g/L、Fe 含量达 2.54~4.41 g/L, TREO 含量 564~735 mg/L) 采用铵盐预除铝将溶液中约 80% 的铝以硫酸铝铵复盐沉淀除去, 进而调节溶液的 pH 值深度除铁、铝, 获得了好的除杂效果及较高的 TREO 回收率。蒋朋等^[27]对铝离子浓度为 18.9g/L 的含铁溶液, 以硫酸铝铵结晶法回收铝, 铝的回收率达 88.19%。可见, 铝铵复盐沉淀法可高效地从铝离子、铁离子含量较高的酸性溶液中分离及回收铝。

黄菀龄等^[28]报道了将硫酸法锂云母提锂浸出液或含锂黏土提锂浸出液加热至 30~80 °C, 再以氨水调节溶液 pH 值为 2~3, 然后冷却至 5~25 °C, 净置结晶 6~48 h 制备硫酸铝铵的方法, 该法可取得较好的铝回收效果并得到食品级铵明矾。

综上所述, 黏土型锂矿焙烧-硫酸浸出获得的浸出液, 可采用硫酸铝铵法将溶液中约 90% 的铝除去, 得到硫酸铝铵产品。然后, 可通过调节溶液 pH 值等方式深度除去溶液中的铝、铁等杂质获得净化液。

3.2 黏土型锂矿浸出及硫酸浸出液除杂、富集锂展望

国内黏土型锂矿, 既有锂主要以离子吸附形式存在的碳酸盐型黏土锂矿, 也有锂主要以锂绿泥石、锂云母等微细矿物形态存在的黏土型锂矿; 或矿石中的锂部分以离子吸附形式存在, 部分以微细矿物形态存在的黏土型锂矿。对于一些锂主要以离子吸附形式存在的碳酸盐黏土型锂矿, 通过对比实验, 可采用超声波强化或外电场强化的方式浸出, 以期得到铝、铁等杂质含量较低的锂浸出液。对于大多数黏土型锂矿 (含碳酸盐黏土型锂矿), 以原矿或选矿后得到精矿直接焙烧-硫酸浸出工艺处理, 或以加助剂焙烧-水浸出的工艺方法处理较合适。

国内黏土型锂矿的 Li_2O 含量大多位于 0.3%~

0.8% 之间, Li_2O 含量达 1.5% 左右的较少。如前所述^[10-17,19,21-22], 各种黏土型锂矿处理方法锂的浸出率能够达到 78% 以上。以 Li_2O 含量为 0.3%~0.8% 的黏土型锂矿焙烧、酸浸为例, 浸出液 Li 含量为 200~700 mg/L, 与我国西藏盐湖卤水的锂含量相当^[29-30]。黏土型锂矿硫酸浸出液 pH 值 1.3 左右, 含有较多的铝, 还含铁、钙、镁、硅等杂质。其除杂方法可选择化学法, 结合离子交换法或萃取法^[31]。溶液中锂离子浓缩方法可采用膜浓缩、萃取的方法进行初步富集, 再采用多效蒸发或 MVR 蒸发得到富锂溶液供制备碳酸锂产品。

4 结 论

近年来, 国内对黏土型锂矿的焙烧-浸出工艺研究较多, 多数处理方法锂的浸出率可达 90% 左右, 获得的浸出液通常含有铝、铁、钙、镁等杂质。黏土型锂矿焙烧-硫酸浸出工艺及黏土型锂矿加混合助剂焙烧-水浸工艺对不同产地的黏土型锂矿适应性较强, 应加强上述提锂方法锂的浸出、除杂、富集锂的整体工艺技术研发, 探寻可获得较高锂回收率、较低能耗的低浓度锂溶液净化除杂、锂离子富集的工艺技术, 加强研究较经济合理的浸出渣的处置、利用方法, 助力加快我国黏土型锂矿综合利用的产业化进程。

参考文献:

- [1] 李成秀, 程仁举, 刘星, 等. 我国锂辉石矿选矿技术研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(5):1-8.
- [2] LI C X, CHENG R J, LIU X, et al. Research status and prospects of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):1-8.
- [3] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. 科学通报, 2020, 65(1):53-59.
- [4] WEN H J, LUO C G, DU S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. Science China Press, 2020, 65(1):53-59.
- [5] [3] 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, 2020(1):1-9.
- [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, 2020(1):1-9.
- [7] [4] 王卓, 黄冉笑, 吴大天, 等. 盐湖卤水型锂矿基本特征及其开发利用潜力评价[J]. 中国地质, 2023, 50(1):102-117.

- WANG Z, HUANG R X, WU D T, et al. The basic characteristics and development potential evaluation of salt lake brine-type lithium deposits[J]. *Geology in China*, 2023, 50(1):102-117.
- [5] 于泓, 王登红, 于杨, 等. 国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状[J]. *岩矿测试*, 2019, 3(3):354-364.
- YU F, WANG D H, YU Y, et al. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary-type lithium deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 3(3):354-364.
- [6] 朱丽, 顾汉念, 杨永琼, 等. 黏土型锂矿资源提锂工艺研究进展[J]. *轻金属*, 2020, 12:8-12.
- ZHU L, GU H N, YANG Y Q, et al. Research progress of lithium extraction from clay-type lithium ore resources[J]. *Light Metals*, 2020, 12:8-12.
- [7] 澎湃. 玉溪小石桥乡这一“钻”, 将改变世界锂资源格局 [N]. *科技报*, 2020.7. 13.
- PENG P. This “drill” in Xiaoshiqiao Township, Yuxi will change the world’s lithium resource pattern[N]. *Science and Technology Report*, 2020.7. 13.
- [8] 云南滇中发现世界级锂资源基地 [J]. *中国矿山工程*, 2019, 48(3): 78.
- World class lithium resources base discovered in central Yunnan[J]. *China Mine Engineering*, 2019, 48(3): 78.
- [9] 范宏鹏, 叶霖, 黄智龙. 铝土矿(岩)中伴生的锂资源[J]. *矿物学报*, 2021, 41(4):382-390.
- FAN H P, YE L, HUANG Z L. The associated Lithium resource in bauxite(bauxite-bearing rock)[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(4):382-390.
- [10] 孔令安, 李正要, 钟震宇, 等. 黏土型锂矿硫酸铵焙烧—酸浸提锂[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(12):66-72.
- KONG L A, LI Z Y, ZHONG Z Y, et al. Extraction of lithium by adding ammonium sulfate roasting-acid leaching from clay-type lithium ore[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(12):66-72.
- [11] 钟震宇, 李正要, 孔令安, 等. 黏土型锂矿氯化焙烧—酸浸提锂工艺实验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2023(2):63-70.
- ZHONG Z Y, LI Z Y, KONG L A, et al. Experimental study on clay-type lithium ore chlorination roasting-acid leaching to extract lithium process[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2023(2):63-70.
- [12] YAN Q X, LI X H, WANG Z X, et al. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting –water leaching process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7):1753-1759.
- [13] 李荣改, 宋翔宇, 高志, 等. 河南某地低品位含锂黏土矿提锂新工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(6):81-84.
- LI R G, SONG X Y, GAO Z, et al. New technology for extracting Li from low-grade lithium -bearing clay in Henan Province[J]. *Ming and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(6):81-84.
- [14] 饶峰, 钟文林, 吴春辉, 等. 一种利用离子替换从锂品位极低的黏土型锂矿中提取锂离子的方法: CN115976337A[P]. 2022.
- RAO F, ZHONG W L, WU C H, et al. A method for extracting lithium ions from clay-type lithium ore with extremely low lithium grade by ion substitution: CN115976337A[P]. 2022.
- [15] 李良彬, 陈超, 郁兴国, 等. 一种含锂黏土提锂的方法: CN111893318A[P]. 2020.
- LI L B, CHEN C, YU X G, et al. A process of extracting lithium from lithium bearing clay: CN111893318A[P]. 2020.
- [16] 苗耀文, 李长东, 乔延超, 等. 一种锂黏土中提取锂的方法: CN114959253A[P]. 2022.
- MIAO Y W, LI C D, QIAO Y C, et al. A method for extracting lithium from lithium clay: CN 114959253A[P]. 2022.
- [17] 潘爱芳, 马昱昭, 孙悦, 等. 一种活化水溶法从富锂黏土中提取碳酸锂联产铝硅酸钠的方法: CN 113753924A[P]. 2021.
- PAN A F, MA Y Z, SUN Y, et al. A method for extracting lithium carbonate from lithium-rich clay using an activated water dissolution method: CN 113753924A[P]. 2021.
- [18] YAN Q X, LI X H, WANG Z X, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2012(117-118):116-118.
- [19] 徐璐, 惠博, 龚大兴, 等. 从黏土型锂矿中高效浸出锂的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(9):37-40.
- XU L, HUI B, GONG D X, et al. Study on high-efficient leaching of lithium from clay-type lithium ore[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2021(9):37-40.
- [20] 张玉良, 孙强, 李进学, 等. 高温焙烧后黏土孔隙与力学特征研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2015, 7:1480-1488.
- ZHANG Y L, SUN Q, LI J X, et al. Pore and mechanical characteristics of high-temperature baked clay[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2015, 7:1480-1488.
- [21] 石贵明, 周意超, 陈海蛟, 等. 滇中某沉积黏土型锂矿焙烧—酸浸工艺提锂实验研究[J]. *金属矿山*, 2023, 599(1): 199-203.
- SHI G M, ZHOU Y C, CHEN H J, et al. Experiment study on lithium extraction with roasting and acid leaching process for a sedimentary clay-type lithium ore in central Yunnan Province[J]. *Metal Ming*, 2023, 599(1):199-203.
- [22] 朱丽, 杨用晴, 顾汉念, 等. 黏土型锂矿中锂的浸出实验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(11):35-40.
- ZHU L, YANG Y Q, GU H N, et al. Study on leaching of

lithium from clay-type lithium deposit[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(11):35-40.

[23] 马保国, 韩磊, 李海南, 等. 掺合料对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(9):19-21.

MA B G, HAN L, LI H N, et al. Impact of mineral admixture on the performance of sulphate aluminum cement[J]. *New building Materials*, 2014, 41(9):19-21.

[24] 何利华, 赵中伟, 雷云涛, 等. 一种利用默冲电压高效从黏土型锂矿提取锂的方法: CN113528860A [P] 2021.

HE L H, ZHAO Z W, LEI Y T, et al. A method for efficiently extracting lithium from clay-type lithium ore using a silent discharge voltage: CN113528860A [P] 2021.

[25] 欧阳红勇, 解付兵, 李云霞, 等. 一种从黏土型锂矿中选择性提取锂的方法: CN115287469A [P] 2022.

OUYANG H Y, XIE F B, LI Y X, et al. A method for selectively extracting lithium from clay-type lithium ore: CN115287469A [P] 2022.

[26] 刘述平, 熊文良, 冀成庆, 等. 高铝铁含量低浓度稀土溶液利用研究[J]. *矿产综合利用*, 2015(6):45-48.

LIU S P, XIONG W L, JI C Q, et al. Study on the utilization of low concentration rare earth solution with high aluminum and iron[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(6):45-48.

[27] 蒋朋, 高利坤, 马方通, 等. 低品位含铝矿石酸浸液中回收铝[J]. *矿冶*, 2020, 29(2):54-61.

JIANG P, GAO L K, MA F T, et al. Recovery of aluminum from acid leaching solution of low-grade aluminum bearing ore[J]. *Mining & Metallurgy*, 2020, 29(2):54-61.

[28] 黄菀龄, 张海, 邓强, 等. 一种硫酸法提锂浸出液制备铵明矾的方法: CN111573703A[P]. 2020.

HUANG W L, ZHANG H, DENG Q, et al. A method for preparing ammonium alum from sulfuric acid leaching solution: CN111573703A [P]. 2020.

[29] 郝勇, 张启海, 李广汉, 等. 西藏结则茶卡和龙木错盐湖卤水协同提锂研究[J]. *无机盐工业*, 2013, 45(6):27-29.

HAO Y, ZHANG Q H, LI G H, et al. Synergistic lithium extraction from mixed brines of Jiezechaka and Longmucuo salt lakes in Tibet[J]. *Inorganic Chemicals industry*, 2013, 45(6):27-29.

[30] 李武, 董亚萍. 西藏盐湖卤水成盐过程自然能的应用[J]. *科技导报*, 2017, 35(12):39-42.

LI W, DONG Y P. Application of natural energy in salt precipitation from Tibetan salt lakes[J]. *Science & Technology Review*, 2017, 35(12):39-42.

[31] 王德卿, 王海北, 谢铿, 等. TBP-D2EHPA 协萃体系分离盐湖卤水中锂镁[J]. *矿冶*, 2022, 31(3):96-102.

WANG D Q, WANG H B, XIE K, et al. Separation of lithium and magnesium from salt lake brine by TBP-D2EHPA synergistic extraction system[J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(3):96-102.

Lithium Extraction from Clay-Type Ore in China: Status and Prospects

Xu Lu, Yang Yaohui, Yan Shiqiang, Liu Shuping, Gong Daxing, Zhang Xiaotian, Li Chao
(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences,
Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of
Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. With the sharp increase in battery-grade lithium carbonate prices in 2020, research on lithium extraction technology from clay-type lithium ore has become a topic of great interest in the industry. This article takes clay type lithium resources as the research object, outlines the distribution of clay type lithium resources, summarizes the main lithium extraction processes related to clay type lithium mines in China in recent years, and analyzes the advantages and disadvantages of different methods. Given the composition of the leachate from clay-type lithium ore, it is emphasized that the comprehensive utilization of valuable components such as aluminum in the leachate and more research on the utilization of leaching residue are important for the development and utilization of clay-type lithium ore. This article looks ahead to potential leaching and lithium extraction methods for clay-type lithium ore and methods for removing impurities and enriching lithium in leachate, with the aim of contributing to the development of more economically reasonable utilization processes for clay-type lithium ore.

Keywords: Metallurgical engineering; Clay-type lithium ore; Calcination; Leaching; Purification and impurity removal; Lithium-rich solution