

文章编号: 1674 - 9057(2019)02 - 0321 - 14

doi:10. 3969/j. issn. 1674 - 9057. 2019. 02. 008

硬岩型与卤水型锂矿开发技术回顾

乔 宇^{1,2}, 韩志轩^{1,2,3}, 张必敏^{1,2}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 自然资源部地球化学探测重点实验室, 河北 廊坊 065000;
2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000;
3. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要: 硬岩型含锂矿物和富锂卤水是制备碳酸锂、金属锂及各种锂化合物的主要来源。从提取工艺和化学过程两方面概述了从含锂矿物和卤水中提取、分离和回收锂的工艺, 并总结了这些工艺的优缺点、存在问题和前景。热消解—浸出一沉淀是从链状硅酸盐矿物(锂辉石)和层状硅酸盐矿物(锂云母)提取锂的 3 个步骤, 每个步骤中涉及的工艺和方法都有改进提升的空间。对于卤水, 可以根据卤水的类型应用不同的提取方法, 如碳酸盐型一般使用沉淀法, 低 Mg/Li 硫酸型使用沉淀法, 高 Mg/Li 硫酸型使用煅烧法, 氯化物型主要使用吸附法。电渗析法解决了高 Mg/Li 盐湖卤水中镁和其他杂质分离的难题, 是现阶段国内最成熟的提取工艺之一。开发工艺简单、能耗低、锂回收率高和绿色环保的提锂技术是今后的研究重点和方向。

关键词: 锂; 锂辉石; 锂云母; 卤水; 开发技术

中图分类号: TD92

文献标志码: A

0 引 言

近年来, 全球经济高速发展, 与之相伴的资源短缺和环境问题日益凸显。锂因具有密度小、膨胀系数低、电化当量高(3.87 Ah/g)等优良特性, 成为新世纪绿色能源的重要材料之一^[1], 在高性能电池、航天航空、核能源、医药、玻璃、陶瓷及化工等领域得到广泛应用, 同时也在世界范围内引发了对其开发利用研究的热潮^[2-4]。锂作为 21 世纪的能源金属, 在未来五到十年内需求量将会迅猛增加, 长期来看, 平均需求增长速度将维持在 15%~25%^[5]。

锂在地壳中的丰度(20 mg/kg)排在第 25 位, 目前已发现的锂矿主要有卤水型、硬岩型和沉积岩型 3 种类型^[6-7]。截至 2018 年, 全球锂总储量约 1 400 万 t, 主要分布国家及储量见表 1。据统计, 在全球探明的锂资源中, 卤水型锂矿占全球锂

资源的 66%、硬岩型占 26%、沉积岩型占 8%^[8]。硬岩型锂资源主要分布于中国、澳大利亚、美国和加拿大, 合计储量约占全球储量的 90%^[9], 其中中国的甲基卡矿床是目前全球储量最大的硬岩型矿床^[10]; 卤水型锂资源主要分布于南美洲各国和中国, 占比分别达 84% 和 15%^[9,11]。

表 1 全球锂储量分布		
Table 1 Global lithium reserves distribution		
国家	年 份	
	2017 年	2018 年
智利	750.0	800.0
中国	320.0	100.0
阿根廷	200.0	200.0
澳大利亚	270.0	270.0
葡萄牙	6.0	6.0
巴西	4.8	5.4
美国	3.8	3.5
津巴布韦	2.3	7.0

资料来源: U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries.
<https://doi.org/10.3133/70194932>.

收稿日期: 2018 - 07 - 04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600600); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项经费项目(JYYWF201834; AS2019P02)

作者简介: 乔 宇(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 硬岩型锂矿勘查及开采技术。

通讯作者: 韩志轩, 博士研究生, 工程师, hanzhixuan1987@126.com。

引文格式: 乔宇, 韩志轩, 张必敏. 硬岩型与卤水型锂矿开发技术回顾 [J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39 (2): 321 - 334.

目前,锂的商业化生产主要包括矿物和卤水加工。海水中大量的锂、热液水和报废锂离子电池的处理,尚未被用于商业化锂生产,但对未来锂资源储量估算极为重要。在锂资源的开发利用进程中,长期围绕锂辉石、锂云母等含锂矿物的加工和提纯进行。20 世纪 80 年代以前,经济可采储量 85% 来自固体型锂矿,随着盐湖提锂技术的不断提高,卤水锂资源逐渐成为生产各种锂化合物的重要来源,目前卤水型锂矿占据了全球经济可采储量的 71%^[12]。锂的开发生产过程较为复杂,卤水型锂矿因为锂的浓度较低,需要复杂的富集过程^[13];固体型锂矿需要通过采选和高耗能的热处理使锂溶解到溶液中^[14],且溶液中含有较多杂质,使得下游加工困难,传统的分离技术对环境不友好且不可持续。Meshram 等^[15]系统总结了锂的提取工艺,但对矿石矿物学、化学反应过程尚未进行研究。因此,本文首先概述了矿物和卤水中锂的开采技术和提取过程,同时,总结了生产过程中涉及的热力学和化学反应基本原理,可更好地理解锂的提取、分离和回收过程。此外,对已有技术的回顾可以为后续研究提供参考,帮助学者开发新的锂提取技术,最终有助于清洁能源的可持续性发展。

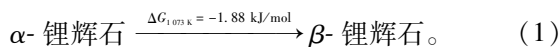
1 硬岩型锂的提取技术回顾

在已知的 130 余种含锂矿物中,仅少数硅酸盐和磷酸盐矿物具有经济价值,本文以锂辉石(链状硅酸盐)和锂云母(层状硅酸盐)为例,详细阐述其提取技术。目前硬岩型锂的提取主要通过物理富集,然后经化学处理从矿物中回收锂^[16-17]。对于矿石矿物,首先通过物理富集过程来提高其金属含量值,包括减小尺寸、泡沫浮选和磁力分离等工艺^[18]。不同学者提出用不同的浮选剂和捕收剂(如油酸盐、氧化石蜡皂等)从矿石中选择性筛选出锂辉石,便于后续加工并提高锂的提取率^[19-21]。Brandt 等^[22]提出了电动碎裂和光学分选法,选择性地从含石英和长石晶体的锂伟晶岩中释放和分离锂辉石,再使用热处理和化学方法处理,将所得浓缩物用于回收锂。由于矿物和晶体结构的复杂性,可用多种方法对含锂矿物进行热处理,以打破错综复杂的结构,从而将其从不可浸出的形式转化为可浸出的相。

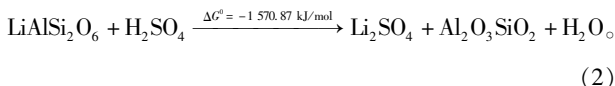
1.1 从锂辉石中提取锂

锂辉石($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)具有高的 Li 含量(Li_2O 6%~9%),是锂的主要矿物来源。锂辉石是链状硅酸盐矿物,属于单斜辉石矿物组,二氧化硅以四面体形式存在^[23]。二氧化硅链是平行的,四面体的顶点交替地指向相反的方向。在垂直于它们二氧化硅链的两个方向上,通过氧离子键与 Li^+ 、 Al^{3+} 的阳离子结合在一起。天然存在的锂辉石为 α -锂辉石,由于其晶体结构特征,无法从 α -锂辉石中直接提取锂,但可以通过热处理将 α -锂辉石转换为具有四方结构的 β -锂辉石,相变过程伴随体积膨胀(密度从 3.2 g/cm³ 降至 2.4 g/cm³),进而为锂的释放提供通道。

在常温常压下, α -锂辉石无法向 β -锂辉石转变,可以通过提高温度来实现:

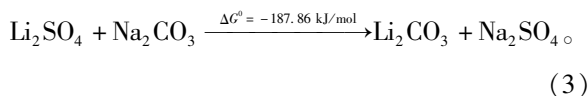


研究表明,温度越高越有利于 α 相向 β 相的转变^[24]。在相变期间,锂原子进入具有四方结构的空腔中。空腔的插入增加了锂含量和晶体体积^[23]。热处理后得到的 β -锂辉石具有阳离子交换性质(严格地说是对于 Li^+ 和 H^+),可与酸反应浸出:



β -锂辉石可经硫化、碳酸化、氯化、氟化以及高温石灰处理方法提取锂,其方法总结于表 2。

1.1.1 硫酸化处理 由于 Li_2SO_4 在水系统中的高稳定性及其可溶性,硫酸化是加工锂辉石以回收锂的最常用技术之一。通常存在于锂辉石中的其他杂质(Al 、 Na 、 Mg 和 K),在硫酸化过程中也形成可溶性化合物,但锂在碳酸盐介质中微溶,这有助于从溶于水的 Li_2SO_4 中析出 Li_2CO_3 ,如式(3)^[31]:



Sivander 等^[32]将锂辉石矿物粉碎研磨成合适粒径大小,然后将其与碱金属硫酸盐($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$)混合,并在 850~1 200 °C 处理,以最大程度地回收锂。在焙烧过程中, Li 被 Na_2SO_4 中的 Na 取代,通过离子交换反应(1 170 °C)形成 Li_2SO_4 。由于 K_2SO_4 熔点高于 Na_2SO_4 ,需要更高的温度来发生离子交换反应,但在更高的温度下,

表 2 锂辉石提取锂的不同方法总结
Table 2 Summary of different methods for extracting lithium from pyroxene

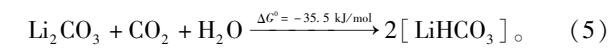
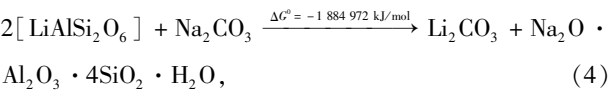
实验条件		回收率	优点	缺点
热处理	浸出			
850 ~ 1 150 ℃下热处理 ^[25]	室温下水浸出	锂的回收率为 86%，Li ₂ CO ₃ 纯度大约为 99%	具有商业可行性	处理过程会损失大约 8% 的锂
1 000 ~ 1 300 ℃下加入 CaO 焙烧 ^[26]	在 2 MPa 的高压、210 ℃ 的条件下用 NaCl 浸出	锂的回收率为 90%	可获得电池级的 Li ₂ CO ₃	焙烧所需温度非常高
550 ~ 650 ℃下加入 Na ₂ CO ₃ 焙烧 30 min ^[27]	在室温下水浸出	锂的回收率为 92%	不用任何纯化处理就可得到纯度为 98% 的 Li ₂ CO ₃	损失大约 10% 的锂
1 050 ℃下热处理 ^[28]	用 Na ₂ CO ₃ 在 225 ℃加压浸出 60 min	锂的回收率为 94%	得到电池级的 Li ₂ CO ₃	耗能较大
1 100 ℃下热处理 ^[29]	75 ℃下用 7% 的 HF 浸出 20 min	锂的回收率为 90%，Li ₂ CO ₃ 纯度为 98.2%	浸出时所需 HF 的浓度低	无法进行商业生产
1 100 ℃下用 Cl ₂ 氯化 ^[24]		在 1 100 ℃时提取 LiCl	蒸馏提取 LiCl	用 Cl ₂ 焙烧具有很强的腐蚀性
700 ℃左右下用 CaCl ₂ 氯化 150 min ^[30]		在 900 ℃时以 LiCl 形式提取锂，锂的回收率为 90.2%	具有商业可行性	要求设备有较高的耐腐蚀性

二氧化硅会分解，产生不利于对锂回收的反应。Dwyer^[33]使用(NH₄)₂SO₄在150~370℃下焙烧回收经过在1 040℃下热处理的锂辉石中的锂。在反应过程中，随着NH₃的释放形成Li₂SO₄，NH₃被水吸收，用于随后在近中性条件下浸出Li，剩余杂质Fe、Al、Mg和Ca。用NH₄F处理含有锂的浸出溶液以沉淀LiF，然后在300℃下用H₂SO₄处理以形成Li₂SO₄和HF。在还原性气体且温度为1 150℃的条件下，处理Li₂SO₄使其水解为LiOH。最后，往LiHCO₃溶液中通入CO₂气体来生产Li₂CO₃。该方法的缺点是需要多个步骤来沉淀Li₂CO₃。

Ellestad等^[25]和Archambault等^[28]提出了从锂辉石中提取锂的方法。首先通过热处理(1 100~1 350℃)将α-锂辉石转化为β-锂辉石，然后用浓硫酸在250℃下热消解，使硫酸中的H⁺代替Li⁺，形成Li₂SO₄和LiHSO₄。热消解后进行水浸出，在90℃下进行碳酸盐沉淀，以Li₂CO₃的形式分离锂。除了热消解过程外，还要进行β-锂辉石和SO₃气体之间的固-气反应，用以在350℃下提取锂。在该过程中，将焙烧物质浸入水中以溶解Li₂SO₄和杂质。在pH值为6~7的条件下，使Fe和Al沉淀分离，纯化溶液后，使用Na₂CO₃沉淀得到Li₂CO₃。缺点是由于杂质的溶解，难以生产高纯度碳酸锂，导致该方法在经济上不可行。

1.1.2 碳酸化处理 在碳酸化处理中，将锂辉石与Na₂CO₃混合，并在525~675℃下加热，使Na₂CO₃的Na原子代替Li原子，形成碳酸锂和硅酸铝

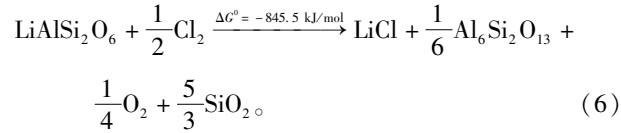
钠^[27]。在CO₂存在下，将焙烧产物用水浸提，以Li₂CO₃形式沉淀分离锂。反应过程如下^[34]：



在产生Li₂CO₃之前，LiHCO₃的形成是重要的一步。由于Li₂CO₃在水中的溶解度非常低，因此，需要注入CO₂气体将其转化为溶解度更高的LiHCO₃^[31]。Li-C-H₂O系统的Eh-pH图表明，在pH值为6~8内存在碳酸氢锂。在250℃时CO₂存在的条件下对体系进行高压灭菌，可以提高LiHCO₃在溶液中的溶解度，进而提高工艺效率。该方法得到的残余物中仅含有方沸石和石英，不存在硫酸根离子，在最佳的浸出条件下，可以获得纯度为99.6%的Li₂CO₃，高于硫酸化工艺中获得的锂纯度^[34]。

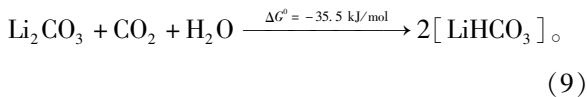
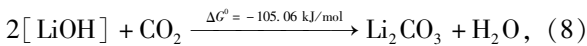
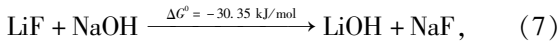
1.1.3 氯化处理 氯化也是一种有效的提纯方法，因为Cl₂可与金属氧化物和硅酸盐反应，形成水溶性氯化物。含锂矿石的氯化处理方法可以在高温下选择性地提取锂，但该工艺复杂且需要高度耐腐蚀的设备^[35]。Barbosa等^[24]研究了在氯化过程中Si-Al-Li-O-Cl系统达到平衡态时，形成固体或液体LiCl和其他不同相的Al和Si的固体产物的可能性。此外，在固定床反应器中，总流速100 mL/min、Cl₂分压0.2~1.0 atm(约0.02~0.1 MPa)和1 000~1 100℃的条件下进行锂辉石

精矿(7.25% Li_2O 和 2% 杂质 Fe 、 Ca 、 Mg)的氯化。该反应是非催化、气固两相反应,符合顺序成核生长模型,动力学研究表明,反应表观活化能为 359 kJ/mol。在 β -锂辉石的氯化过程中形成固体产物 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (莫来石)和 SiO_2 (方石英),反应过程如式(6)。

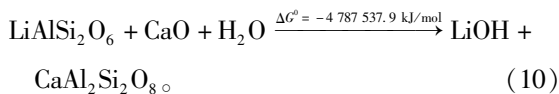


此外,用纯 Cl_2 进行的氯化会导致质量损失。此效应会随着氯化锂的挥发和由矿石中的杂质形成氯化物而导致的氯气温度的升高而显著增加。在 1 100 $^\circ\text{C}$ 氯化 150 min 后,锂完成向 LiCl 的转化。通过温度控制,氯化消除锂辉石中的杂质已经应用于工业过程^[24]。如果发现产物中存在铁,则可在 1 000 $^\circ\text{C}$ 以下去除,然后获得 LiCl 。可以进一步使用分馏塔通过蒸馏处理 LiCl 以除去其他杂质的氯化物。

1.1.4 氟化处理 Rosales 等^[29]提出通过在液态氢氟酸中浸出 β -锂辉石的方法来进行锂回收。在最佳的浸取条件下(温度 75 $^\circ\text{C}$ 、7% 的 HF 、搅拌速度 330 r/min、反应时间 10 min)最多可回收约 90% 的 Li 。溶解在 HF 中的 Si 和 Al 通过与 NaOH 反应生成成为 Na_2SiF_6 和 Na_3AlF_6 沉淀而除去。同时, LiF 也被转化为可溶性氢氧化物形式(LiOH),蒸发直至锂浓度达到 20 g/L^[35]。最后,将溶液加热至 95 $^\circ\text{C}$ 保持 20 min,使锂以碳酸盐形式沉淀。最终得到的未洗涤的 Li_2CO_3 沉淀纯度为 98%。该过程中涉及的化学反应及其热力学可行性^[35]:



1.1.5 高温下石灰石处理 可用石灰对 β -锂辉石进行高温灭菌来提取 β -锂辉石中的锂^[36]。在该方法中,浓缩物用石灰和水在温度为 100 ~ 205 $^\circ\text{C}$ 、压力为 0.2 ~ 2 MPa 条件下^[37],通过下式反应将锂以 LiOH 形式浸出^[36]:



通过简单的固液分离工艺分离未溶解的 Al 、 Fe 和 Mg 杂质。最后,将浸出的溶液蒸发以增加锂浓度,进一步用 CO_2 处理以沉淀 Li_2CO_3 (类似于式(8)),其纯度约为 97.8%,不适合作为电池级材料。

1.2 从锂云母中提取锂

锂云母($\text{K}\{\text{Li}_{2-x}\text{Al}_{1+x}[\text{Al}_{2x}\text{Si}_{4-2x}\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2\}$, 含 Li_2O 1.23% ~ 5.90%)又被称为鳞云母,是一种层状硅酸盐矿物,具有单斜晶体结构,其基本格架是 2 个硅氧四面体网层之间填充呈八面体配位的阳离子,而锂就以八面体配位形式夹在 2 个四面体网层之间^[38]。若要通过浸滤从锂云母中提取锂,就需要先通过焙烧处理将锂从包封结构中释放出来^[39]。

可使用多种试剂对锂云母进行处理,下面逐一进行讨论(表 3)。

1.2.1 硫酸盐焙烧处理 由于从锂云母中直接浸出锂比较困难,Botton 等^[42]提出了热消解,然后浸出和沉淀以提取浓度为 1% ~ 2% (质量分数,下同)的锂的方法。首先用浓硫酸在 150 ~ 170 $^\circ\text{C}$ 的温度下处理矿物,用 H^+ 置换 Li^+ 形成 Li_2SO_4 ,然后将消解后的 Li_2SO_4 悬浮液选择性地溶解在冷水中,在使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀除去溶解的 Al 之后,使用 Na_2CO_3 作为沉淀剂,在 90 $^\circ\text{C}$ 下使锂以 Li_2CO_3 形式沉淀。Luong 等^[40]提出了利用 Na_2SO_4 焙烧和水浸的两步法从锂云母浓缩物(2.55% 的 Li)中提取锂,锂云母在约 850 ~ 900 $^\circ\text{C}$ 时完全分解(Na_2SO_4 : Li 摩尔比为 2:1)。锂云母和 Na_2SO_4 的反应形成含锂产物 LiF 、 NaLiSO_4 、 LiKSO_4 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 与少量硅酸盐,如 LiAlO_2 和 LiAlSiO_4 。 LiKSO_4 是在焙烧中形成的主要含锂产物之一,其溶解度低,控制浸出过程中锂在水中的释放。在不同的水-焙烧物质量比(5:1 ~ 15:1)区间下浸出, LiKSO_4 在 25 $^\circ\text{C}$ 下的溶解度较低,得到的浸出溶液 Li 浓度 < 1.0 g/L,相当于 45% ~ 48% 的回收率。将温度升至 85 $^\circ\text{C}$ 后,浸出回收率增加至 47% ~ 90%。在通过水/石灰质量比为 10:1 浸出后,在残留物的 XRD 图谱中未检测到 $\text{Li}_2\text{NaK}(\text{SO}_4)_2$,而 LiKSO_4 的一些剩余峰仍然存在,表明 LiKSO_4 在水/石灰质量比为 10:1 时不能完全溶解,从而导致较低的浸取率(约 80% Li)。在最佳条件下(水/石灰质量比为 15:1、温度 85 $^\circ\text{C}$ 、反应时间 3 h),从

表 3 锂云母中提取锂的不同方法总结

Table 3 Summary of different methods for extracting lithium from lepidolite

实 验 条 件		回收率	优 点	缺 点
热处理	浸 出			
700 ℃ 下用 H ₂ SO ₄ 进行热消解 ^[42]	室温下水浸出	锂的回收率为 90%	相对低的焙烧温度	浸出效率低
880 ℃ 下与 Na ₂ SO ₄ 和 CaCl ₂ 一同焙烧 ^[43]	室温下水浸出 30 min	锂的回收率为 90% ,Li ₂ CO ₃ 的纯度为 99.5%	CaCl ₂ 降低了焙烧温度	损失大约 10% 的锂
850 ℃ 下与 Na ₂ SO ₄ (或再加上 CaO 和 K ₂ SO ₄) 一同焙烧 ^[44]	室温下水浸出 30 min	锂的回收率为 91.61% ,Li ₂ CO ₃ 的纯度为 99.5%	碳酸锂纯度可达 99.5%	形成的 CaF ₂ 会降低浸出率
880 ℃ 下用蒸汽进行热消解 ^[45]	在 170 ℃ 的条件下用石灰乳液加压浸出	锂的回收率为 98.9% ,Li ₂ CO ₃ 的纯度为 99.9%	可以得到电池级碳酸锂	高耗能
880 ℃ 下与 NaCl 和 CaCl ₂ 一同焙烧 30 min ^[46]	在 60 ℃ 条件下用水浸出 30 min	锂的回收率为 92.86%	NaCl 和 CaCl ₂ 降低了焙烧温度	浸出温度相对较高
1 000 ℃ 下与 Na ₂ SO ₄ 一同焙烧 30 min ^[22]	在 85 ℃ 条件下用水浸出 3 h	锂的回收率为 90.4%	焙烧添加剂很便宜	形成的硅酸盐会降低锂的回收率
850 ℃ 下与 FeSO ₄ 一同焙烧 ^[40]	在 20 ℃ 条件下用水浸出	在封闭和开放体系中锂的回收率分别为 93% 和 85%	室温下锂的回收率超过 90%	形成锂铝酸盐会降低锂的回收率
750 ℃ 下与 CaO (或和 FeS) 一同焙烧 ^[47]	在 50 ℃ ,固液比保持为 5:1 的条件下用水浸出	锂的回收率为 81%	耗能较少	浸出效率低

在 1 000 ℃ 焙烧 0.5 h 的煅烧物中提取了 90.4% 的锂 (Na₂SO₄:Li 摩尔比为 2:1)。硫酸盐焙烧之后进行浸出以 Li₂CO₃ 形式回收锂(图 1)^[43-44]。

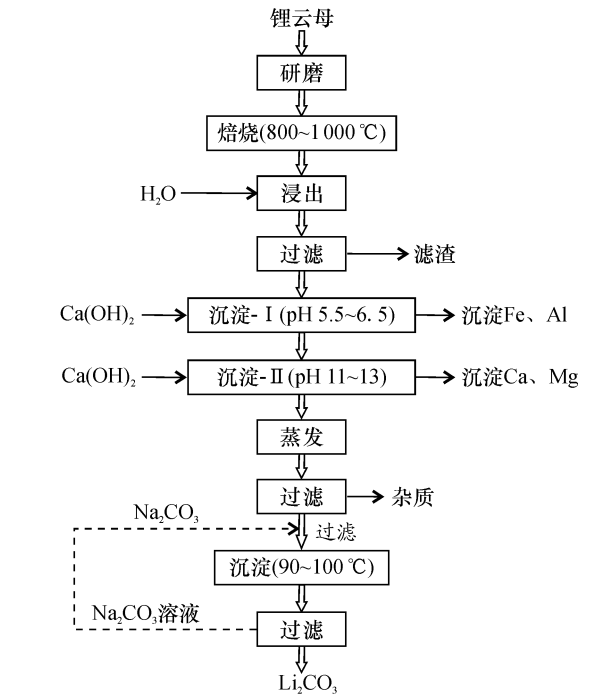


图 1 硫酸盐焙烧锂云母提取锂流程图^[43-44]

Fig. 1 Flow chart of extracting Li from sulfate calcined lepidolite

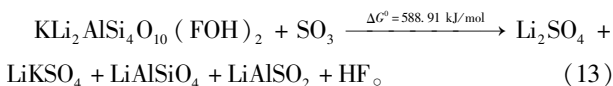
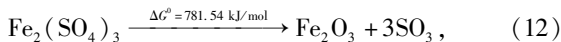
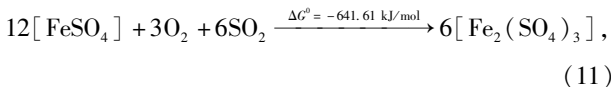
在焙烧过程中，添加剂用于提高回收率。最初，使用 Na₂SO₄ 并以 K₂SO₄ 和 CaO 作为添加剂在不同温度下进行焙烧。在 850 ℃ 下，控制锂云母：

Na₂SO₄:K₂SO₄:CaO 的质量比为 10:5:1:1，可以提取 91.6% 的 Li^[44]。添加适量的 K₂SO₄ 和 CaO 可防止焙烧物熔化，提高锂提取效率。然而，如果加入过量的 K₂SO₄ 和 CaO，则会形成如 CaAl₂Si₂O₈ 和 Ca₄Si₂O₇F₂ 这类固定锂离子的焙烧产物，导致提取率降低。因此，添加剂的使用应适量，否则会对锂提取产生不利影响。

Yan 等^[43]研究了在上述相同条件下将 CaCl₂ 作为锂提取添加剂，在锂云母 - Na₂SO₄ - CaCl₂ 的质量比为 10:5:3 和 850 ℃ 的焙烧温度下，锂提取率提高到 94.8%。若高于此温度，样品熔化，导致浸出效率降低。在 880 ℃ 焙烧 0.5 h 的最佳条件下，Li、K、Rb 和 Cs 的金属回收率分别为 94.8%、60.7%、93.5% 和 90.1%。锂的回收率在 830 ~ 930 ℃ 保持不变，因此，在工业应用中可灵活控制温度。通过结晶作用除去 Na₂SO₄ 后，加入 Na₂CO₃ 使含有 20 ~ 24 g/L Li 的溶液沉淀 (Li₂CO₃ 的纯度 > 99.5%)，剩余溶液可以回收 Rb、Cs 和 K。该方法可简单有效地从锂云母中提取有价值的金属。

Luong 等^[40]提出 FeSO₄ 焙烧和水浸以从锂云母中提取锂，将 FeSO₄ 和 CaO 的混合物与锂云母一起焙烧，锂云母分解形成 HF，而 FeSO₄ 在 350 ~ 400 ℃ 的温度下分解产生 SO₂ 和 SO₃ (在氧气的存在下)。另外，Li₂SO₄ 和 LiKSO₄ 是锂云母与 Fe-

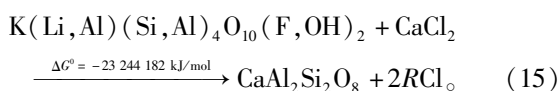
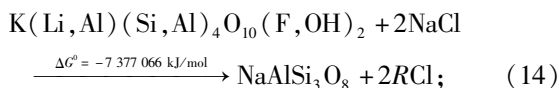
SO₄ 在 >900 ℃ 的条件下反应形成的主要锂化合物 (占有 Li 的 98%)。随着温度的升高, Li₂SO₄ 随着 LiKSO₄ 含量的增加而略微降低。两种化合物在 >900 ℃ 时开始分解形成其他锂化合物, 如 LiAlSiO₄、LiAlO₂ 和 LiFeO₂。这些化合物的形成可能会降低水浸出过程中锂的回收率, 925 ℃ 下煅烧产物中锂的浸出率降低证实了这一观点^[41]。通过以 1:1 的水/焙烧物的质量比浸出, 与 FeSO₄ 一同焙烧 1 h 的锂云母, 开放和封闭系统的锂回收率分别约为 85% 和 93%^[40]。逐步反应式^[40]:



将适当比例的 CaO、硫酸盐与矿石混合, 可以使 HF 的形成达到最小化从而提高锂的提取率。

1.2.2 碳酸盐焙烧处理 锂云母经 CaCO₃ 焙烧后用水浸出也可回收锂^[48-51]。在该过程中, 将研磨至所需粒度的矿物在 1 000 ℃ 下用 CaCO₃ 焙烧, 直至物质完全凝固^[48]。用热水处理熔块以溶解 Li、Na、Rb、Cs、Ca 和少量的 Fe、Mg。因此, 在 Li₂CO₃ 沉淀之前除去杂质, 并通过在溶液中通入 CO₂ 来沉淀 CaCO₃ 从而分离 Ca, 用 HCl 中和转化成氯化物。Mazza 等^[49] 在 800 ~ 1 000 ℃ 用 CaCO₃ 焙烧, 然后在约 100 ℃ 进行水浸, 使存在于溶液中的杂质如 Ca 和 Al 以铝酸钙的形式被分离。在分离杂质后, 蒸发溶液, 锂以 LiOH · H₂O 的形式回收。

1.2.3 氯化物焙烧处理 除了硫酸盐和碳酸盐工艺之外, 还可用氯化物焙烧后浸出的方法提取锂^[52-53]。在与氯化钠和氯化钙一起焙烧期间, 锂形成可溶性氯化物络合物, 如 NaCl、CaCl₂ 及其混合物, 反应式如下^[46]:

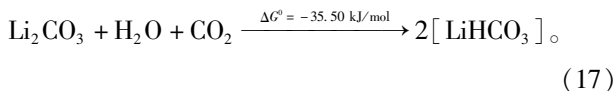
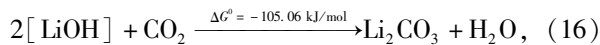


其中, R = Li, Cs, K, Ca, Rb。

当锂云母和氯化钠质量比在 1:2 和 1:1 时焙烧, 其产物组合为 LiCl、KCl、NaAlSi₃O₈ 和 SiO₂。当

CaCl₂ 与锂云母的质量比为 1:2 时焙烧, 产物组合为 LiCl、KCl、NaAlSi₂O₆、SiO₂、CaF₂、CaSiO₃ 和 CaAl₂Si₂O₈。当 CaCl₂ 和锂云母质量比增加到 1:1 时, LiAlSi₂O₆ 相消失^[46]。由于锂云母中氯的不完全扩散, 两种情况下的提取效率仅为 62%。用 NaCl 和 CaCl₂ 的混合物进行进一步的焙烧, 由于 NaCl 和 CaCl₂ 混合物的熔点低于 NaCl 和 CaCl₂ 的熔点, 增加了氯化物的流动性并降低了液相粘度, 从而提高了锂的提取率。因此, 混合氯化物焙烧比单纯的 NaCl 或 CaCl₂ 更容易扩散到锂云母表面, 在温度为 60 ℃ 的条件下保持 30 min, Li 的提取效率提高至 92.0%。浸出溶液在适当的 pH 条件下纯化后, 锂以 Li₂CO₃ 形式被回收。

1.2.4 通过脱氟和石灰加压处理 在高温下用蒸汽 (H₂O) 处理锂云母, 形成 LiAl(SiO₃)₂ (硅酸铝)、KAlSi₂O₆ (石榴石) 和 HF (氢氟酸)^[45]。在热处理期间, H₂O 解离成 H⁺ 和 OH⁻。H⁺ 与氟化物反应形成 HF, 羟基与锂云母的 Si—O—Si 键反应形成 Si—OH 基团。Si—OH 基团可与 OH⁻ 反应形成新相, 例如 H₂O、石榴石或硅酸铝。在最佳的蒸汽焙烧条件 (860 ℃、30 min) 下, 可以从锂云母中除去 42.3% 的氟化物。使用 Na₂CO₃ 溶液在 130 ℃ 条件下进一步加压处理用蒸汽处理过的锂云母, 进而获得纯度约 99% 的 Li。基于 LiOH 的溶解度低于其他碱金属氢氧化物的原理以盐结晶形式回收 LiOH, 再溶解后, 通入 CO₂ 气体生成 LiHCO₃, 加热至 90 ~ 100 ℃ 沉淀析出 Li₂CO₃。具体流程见图 2。



1.3 从矿物中提取锂的商业工艺

锂矿物的加工涉及通过富选技术提高矿石品位, 如浮选和湿磁分离^[17]、光学分选^[54]或重液分选^[55]。随后, 可以对含有 4% ~ 6% Li₂O 的浓缩物进行两阶段 (焙烧和水浸出) 处理, 以将锂提取到溶液中, 并以碳酸锂或氯化锂的形式回收金属。商业碳酸锂 (电池级) 产品需要大于 99.5% 的纯度, 因此, 在加工过程中必须除去与 Li 一起浸出的杂质, 如 Fe、Ca、Mg、K 和 Na。

Vieceli 等^[56] 采用热处理、热消解途径建立了锂的硫酸化处理方法 (图 3)。在大约 1 100 ℃ 的温

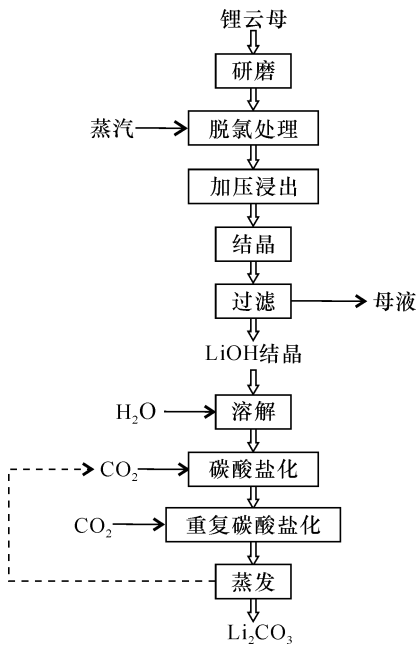


图2 脱氟处理锂云母提取锂流程图^[45]
Fig.2 Flow chart of extracting Li from defluorinated lepidolite

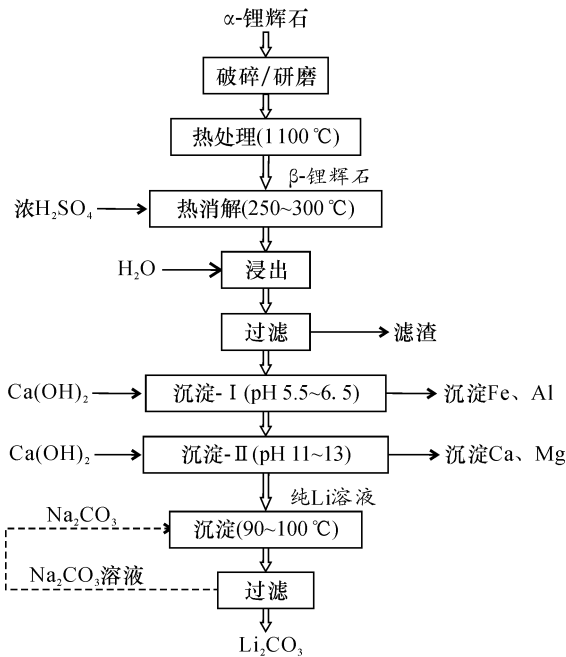


图3 硫酸处理锂辉石提取锂流程图^[56]
Fig.3 Flow chart of extracting Li from spodumene treated with sulfuric acid

Mg 杂质转化为金属氢氧化物和 CaSO_4 沉淀除去。最后，在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入作为沉淀剂的 Na_2CO_3 使 Li 以 Li_2CO_3 形式沉淀。

从经济和 Li_2CO_3 的纯度两方面考虑，图 3 所示方法在商业上不如用 Na_2CO_3 加工的方法。因此，进一步使用 Na_2CO_3 处理来生产纯度 $\geq 99.5\%$ 的电池级锂盐，如图 4 所示。最初，在高压和高温 ($250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$) 下用 Na_2CO_3 溶液处理从 β -锂辉石，通入 CO_2 气体，在 pH 为 $6\sim 8$ 的中性条件下以碳酸氢盐形式浸出锂。其次，用石灰处理加压浸出的溶液以沉淀杂质 (如 Fe、Mg 和 Ca)，然后进行固液分离。将含有 LiHCO_3 的滤出溶液在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热去除 CO_2 ，将释放的 CO_2 再循环至浸出阶段重复利用。最终，得到电池级纯度的 Li_2CO_3 。

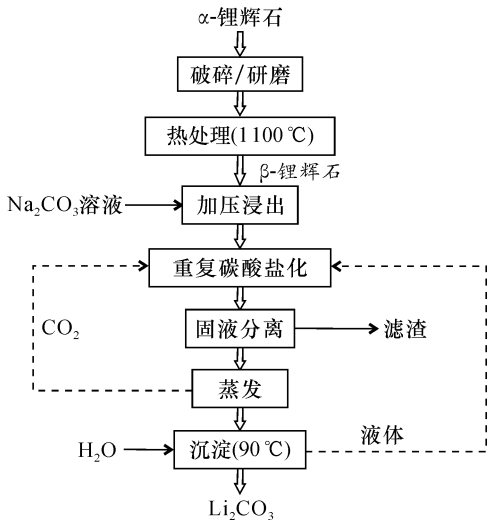


图4 苏打处理锂辉石提取锂的流程^[56]
Fig.4 Flow chart of extracting Li from spodumene treated with soda

2 从盐湖卤水中提取锂的技术回顾

2.1 卤水概述

锂资源除了存在于锂辉石、锂云母等富锂矿物中外，还主要存在于富锂的天然水，包括盐湖卤水、地热水、油气田水和井卤水^[57-58]。虽然卤水用于商业产锂的时间远远晚于矿物，但因其具有资源丰富、低耗能、工艺简单和低成本等优点，已成为最重要的锂来源^[59-60]。卤水中的锂产量取决于其成分、体积及原地可采性，大多数卤水中的锂浓度范围为 $(200\sim 700)\times 10^{-6}$ ^[61]。世界上 65% 的锂资源赋存于卤水中，而卤水中锂资源的 91% 由富锂盐湖卤水提供^[62]。按照富锂盐湖卤水化学组分的不

度下通过热处理将天然锂辉石转化为 β -锂辉石。在相转变之后， β -锂辉石用高矿浆密度的浓 H_2SO_4 处理，同时保持 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度得到 Li_2SO_4 。在上述条件下形成的 Li_2SO_4 在室温下用水中浸出。通过在各种 pH 值 (Al 和 Fe 在 $5.5\sim 6.5$ ，Ca 和 Mg 在 $11\sim 13$) 的条件下将溶解的 Fe、Al、Ca 和

同,一般将其划分为碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型三大类^[35,63-65],Zheng 等^[66]将碳酸盐型盐湖卤水又进一步划分为强度、中度和弱度碳酸盐型,同时也有学者根据盐湖卤水 Mg/Li 值的大小分为高镁锂比和低镁锂比卤水^[67]。富锂盐湖卤水中锂主要以 Li⁺形式与其他阳离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、B³⁺等)共存,卤水中的阴离子一般为 Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻^[68]。从卤水中提取锂的难易程度取决于卤水中 Li⁺的绝对浓度和其伴生离子种类及其浓度,由于 Mg²⁺和 B³⁺的存在不利于 Li⁺与其他阳离子分离,所以较低的 Mg/Li 值和高的 Li 绝对浓度是从盐湖卤水中提取锂的有利条件。

虽然卤水的性质、浓度和存在区域差异,但卤水的加工路线是相似的,不同加工方法总结于表 4。

2.2 卤水提锂技术回顾

2.2.1 预富集/预处理 卤水中的锂含量一般较低,需要预浓缩或预富集。使用太阳能将大量卤水中的锂预浓缩是最具可行性和最便宜的方法之一^[80]。气候温暖的地区适合用此技术生产盐类,这些地区蒸发速率超过降水率,常年有稳定的盛行风。在4~5个月的制盐季节,饱和盐水溶液不

断流过一系列池塘。由于水中的盐处于过饱和状态,当水蒸发时,盐可从溶液中结晶析出。由于低纬度地区具有坡度小、盐水渗透率低、降雨率低、蒸发量大、风较为干燥、夏季蒸发季节长等优势,使用该技术进行锂预浓缩效果较好。一般来说,70%~90%的蒸发发生在每年的4—10月,通过蒸发获得的卤水产量可以保证下游工厂全年平稳生产。

2.2.2 卤水提锂技术 使用太阳能蒸发处理在池塘中的碳酸盐卤水,池塘分为3个区域:上部对流区域(UCZ,包含淡水)、非对流区域(NCZ,其中盐度从上到下逐渐增加)和下部对流区(LCZ,由浓卤水组成)。Yu 等^[81]提出了使用地热盐度梯度太阳池(G-SCSP)进行卤水处理来提取锂。在该技术中,锂从最初的0.32 g/L浓缩至2.75 g/L,同时也伴随其他金属的浓缩和结晶。锂在下部池塘底部以Li₂CO₃形式沉降,而钾和钠按扩散规律向上迁移,其相比于锂有较低的水合能,钠和钾的离子迁移率更高。除了锂之外的碱金属转移到上部区域(图5),而在底部获得的产物约含有90%的Li₂CO₃。

通过太阳能蒸发预浓缩锂,溶液中锂浓度为

表 4 从卤水中提取锂的主要技术方法总结
Table 4 Main methods for extracting lithium from brine

实 验 条 件	结 果	优 点	缺 点
日晒蒸发:加入石灰后镁和钙分别在在 pH 值为 8.4~9.1 和 11 时沉淀, Li ₂ CO ₃ 在 70~95 ℃时沉淀 ^[69]	Li ₂ CO ₃ 的纯度可达 99.9%	是生产高纯度 Li ₂ CO ₃ 的商业化方法	处理过程缓慢
用石灰沉淀镁和钙。用 20% 异辛醇萃取 LiCl, LiCl 在 110 ℃下结晶 ^[70]	锂的回收率为 90%, LiCl 的纯度为 99.2%	可以生产高纯度的 LiCl	成本较高
使用石灰在 pH 小于 11.3 的条件进行第一阶段 Mg 和 Ca 沉淀;使用草酸钠进行第二阶段 Mg 和 Ca 沉淀 ^[35]	在 80~90℃下锂的回收率大约为 90%, Li ₂ CO ₃ 纯度 99.55%	草酸钙和草酸镁可以重复使用	高耗能
使用 Li _m Mg _x Mn _y ^{III} Mn _z ^{IV} O ₄ 作为吸附剂,在 pH 值为 6.5 的溶液中吸附 24 h ^[71]	吸附能力:23~25 mg/g 吸附剂	对锂的吸附具有高选择性	无法运用到商业生产
在温度为 30 ℃,溶液 pH 值为 9 的条件下使用 Al(OH) ₃ 作为吸附剂 ^[72]	吸附能力:123 mg/g 吸附剂	吸附能力强	尚未运用到商业生产
pH 值为 5.8 的条件下使用水合氧化铝作为吸附剂,吸附剂与 LiOH 的摩尔比为 2.0 ^[73]	吸附能力:0.6~0.9 mg/g 吸附剂	吸附稳定性高	吸附能力低
pH 值为 7 的条件下以纯丁醇作为有机萃取剂进行萃取 ^[74]	锂的回收率大约为 90%, LiCl 的纯度为 99%	萃取剂便宜	萃取过程中会损失大约 10% 的锂
以氟代 β-二酮和三辛基氧化膦作为有机萃取剂 ^[75]	锂的回收率大约为 94%	可获得电池级的锂	无法运用到商业生产
在温度 40 ℃, pH 为 11, A/O=1:1 的条件下(去除 HCl 后)使用 0.4 M LIX 54+0.2 M Cyanex 923 在稀释剂 ShellSol D70 中进行协同萃取 ^[76]	锂的回收率为 97%	萃取效率高	成本较高
在 pH 值为 6.0~7.5 的条件下用含有活性基团 Al(OH) ₃ 的阴离子交换树脂进行萃取 ^[77-79]	用弱 LiX 溶液洗提一部分 Li ⁺	氧化铝可循环使用超过 140 次	加工过程中树脂会发生降解

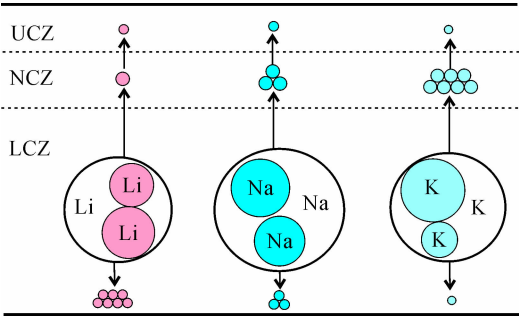


图5 离子迁移示意图^[81]
Fig.5 Schematic diagram of ion migration

6%~7% (质量分数) 时被定义为“终点”或“干燥点”^[82-83]。除了太阳能蒸发外,还可以在沉淀之前通过溶剂萃取、离子交换和吸附来浓缩锂(表3)。Galli 等提出了回收化学级 LiCl 和 Li₂CO₃ 的技术(图6),按蒸发沉淀结晶途径采用生成沉淀的方式将镁和钙从预浓缩卤水中分离^[82]。他们使用廉价和有效的沉淀剂 CaO/Ca(OH)₂ 在高碱度下沉淀出 Mg(OH)₂ 和 CaSO₄·2H₂O 杂质。在纯化溶液后,通过添加 Na₂CO₃ 产生沉淀来分离工业级碳酸锂。用 CO₂ 进一步处理所获得的工业级产物,得到纯度为 99.97% 的电化学级 Li₂CO₃。

另外,也可将工业级纯度的 Li₂CO₃ 提纯为电化学级 Li₂CO₃ (图7)。用松散石灰处理工业级 Li₂CO₃,通过真空结晶生产 LiOH·H₂O,再用 HCl 溶液处理 LiOH·H₂O,重结晶得到高纯度的 LiCl

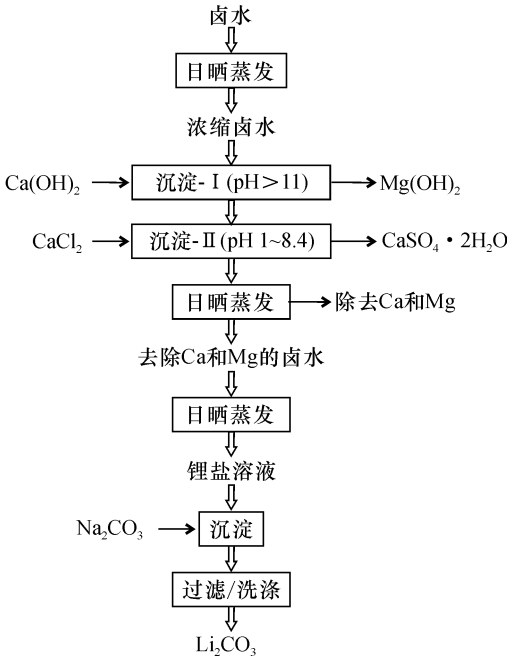


图6 从卤水中提取锂的流程图^[82]

Fig.6 Flow chart of lithium extraction from brine

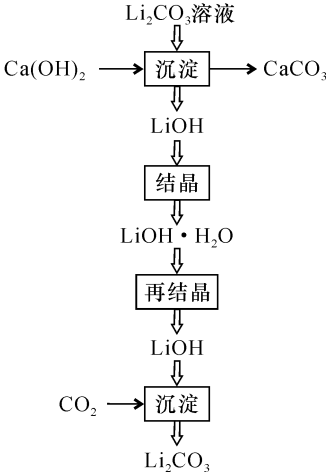
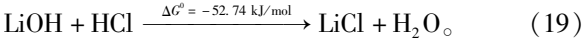
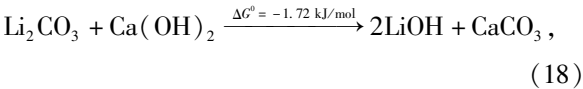


图7 Li₂CO₃提纯流程图^[82]

Fig.7 Flow Chart of Li₂CO₃ purification

盐。反应式如式(18)、式(19)：



Brown 等^[83] 经研究提出从约含 7% (质量分数) Li 的预浓缩卤水中提取锂的方法。通过加入 Ca(OH)₂ 使溶液中的 Mg 浓度低于 2×10⁻⁶ 后,加入 CaCl₂ 将 Ca 和 B 转化为在卤水中溶解度低的 CaB₂O₄·6H₂O,从而除去这两种元素。剩余未沉淀的 B 可以通过使用 20% 异辛醇在 pH 值为 1~2 的条件下通过溶剂萃取除去,这种方法需要保持有机相与水相的比例为 4:1,然后进行水剥离。将无硼 LiCl 溶液在 70~90 mmHg (9.330~11.995 kPa) 压力和 110℃ 的高温下蒸发,通过固液分离分离饱和的 LiCl,使其达到 99% 的纯度,在滤液中留下 Mg 和 Ca 的杂质。为了获得超纯产品,可以用异丙醇洗涤 LiCl。该产品还可以电解生产金属锂。

另外还有两阶段沉淀法:首先使用 CaO,接着使用 Na₂C₂O₄ 作为沉淀剂,从卤水中除去 Mg、Ca、B 和硫酸盐。此外,将处理过的卤水在 80~90℃ 下使用 Na₂CO₃ 进行 Li₂CO₃ 沉淀,得到高纯度 Li₂CO₃ (99.55%) 之前,需要先除去残留的 Ca、Mg^[84-85]。Garrett 等提出使用盐析效应以硫酸盐沉淀物 (Li₂SO₄·H₂O) 形式回收锂的方法^[86]。

除了利用太阳能蒸发之外,还有使用不同类型的吸附剂对锂进行选择性吸附从而回收锂的方法,此类方法对氯化型卤水有较好的效果。Chitrakar 等

提出使用 $\text{Li}_{0.15}\text{H}_{0.76}\text{Mg}_{0.40}\text{Mn}_{0.08}^{\text{III}}\text{Mn}_{1.59}^{\text{IV}}\text{O}_4$ 吸附剂进行锂吸附^[71]。在 $\text{pH} = 6.5$ 时, 吸附剂的最大锂吸附容量为 23 mg/g 。吸附后, 锂可以用稀释的 HCl 溶液去解吸, 即使在 10 个循环后, 样品的吸附能力的效率也没有降低。以铝盐($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为锂吸附剂, 通过改变温度从 $10 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行吸附, 但温度超过 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 温度不再影响 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的锂吸附能力, 这表明该过程属于物理吸附过程^[72], $\text{pH} = 9$ 时的最大吸附量为 123 mg/g 。HF 比 H_2SO_4 的 Li^+ 解吸效果更好, 当使用无机吸附剂从卤水中选择性回收锂时, 先将 Mg 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式分离, 再用 MnO 选择性吸附锂, 使用 HCl 溶液对锂进行解吸和富集。还有人提出用 Al_2O_3 吸附锂, 用稀 HCl 溶液解吸, 由于氧化锰的离子半径大, 氧化锰对锂离子的吸附率高于氧化铝^[87-88]。董茜等^[73]提出使用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiOH 制备的铝盐对锂吸附(吸附能力可达 $0.6 \sim 0.9 \text{ mg/g}$)。

对于锂的选择性吸附, 还可使用强碱阴离子交换剂(Dowex MWA-1)和弱碱阴离子交换剂(Dowex MSA-1)^[77-79]。在使用 Dowex MSA-1 时, 通过用饱和 AlCl_3 溶液处理, 将树脂的活性氯化物与 AlCl_3 交换。随后, 用氨溶液处理将 AlCl_3 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式, 使其与含有 LiCl 的 $\text{pH} > 6$ 的卤水接触。使用 NaOH 代替 NH_4OH 溶液, 避免其在树脂的羟基化过程中具有不利影响, 因为它引起碱金属铝酸盐的形成, 而碱金属铝酸盐会将改性树脂的 AlCl_3 洗脱。在 $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 将来自卤水的 LiCl 作为卤代铝酸锂复合物提取到改性树脂中。将吸附温度保持在最佳范围内可以提高活性树脂组的生命周期, 这些树脂可以循环工作超过 100 次。用大约 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热水可以从吸附锂的树脂中洗脱出锂^[79]。

除吸附过程外, 溶剂萃取也被应用于从卤水中回收锂。使用丁醇从含有 Li 、 K 、 Na 和 Ca 的氯化物溶液中提取锂。在 $\text{pH} = 7$ 的平衡条件下, 可以提取约 90% 的锂^[74]。Pranolo 等^[76]提出了使用 LIX 54 和 Cyanex 923 的混合物从 NaCl 溶液中提取锂。在 $\text{pH} = 11.2$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 以协同萃取溶剂可以萃取 97% 的锂。在 $\text{pH} = 3.5$ 的平衡条件下进行从负载的有机物中反萃取锂。Seeley 等^[75]研究了不同稀释液中不同类型 β -二酮在中性碱金属溶液中的对锂萃取行为。随着萃取剂的酸度增加,

锂的萃取量增加, 在十二烷中用来稀释萃取剂的氟化 β -二酮(HFDMOD)和 TOPO 溶剂的混合物可以萃取大约 94% 的锂。Dang 等^[89]也使用二巯基甲烷(一种螯合萃取剂)回收锂, 随后用稀释的 HCl 剥离萃取剂。萃取剂剥离后所得到的 LiCl 溶液可用于锂金属和 Cl_2 的电解生产。

马培华等^[90]利用电渗析法从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂, 适用于含镁锂盐湖卤水和盐田浓缩含镁锂老卤中镁、硼酸根、硫酸根与锂的分离。该方法是将含有阳离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和阴离子(如 Cl^- 、 SO_4^{2-})的盐田日晒蒸发得含锂浓缩卤水, 其中 Li^+ 质量浓度 $0.02 \sim 20 \text{ g/L}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 质量比为 $1:1 \sim 300:1$, 通过一级或多级电渗析器, 利用一价选择性离子交换膜进行循环(连续式、连续部分循环式或批量循环式)工艺浓缩锂, 获得富锂低镁卤水; 该方法可使 Li^+ 的回收率不低于 80%, Mg^{2+} 的脱除率不低于 95%, B^{3+} 的脱除率不低于 99%, SO_4^{2-} 的脱除率不低于 99%; 解决了高镁锂比盐湖卤水中镁和其他杂质分离的难题, 分离浓缩得到的富锂卤水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 质量比为 $0.3:1 \sim 10:1$, Li^+ 浓度为 $2 \sim 20 \text{ g/L}$ 。

盐析法具体步骤是: 盐湖卤水经过冷冻蒸发后, 可以获得含 LiCl 浓缩卤水, 将其除杂净化, 得到锂镁氯化物的水盐溶液, 利用 LiCl 和 MgCl_2 在 HCl 溶液中溶解度的不同, 用 HCl 盐析 MgCl_2 , 提取 LiCl 。在对 $\text{HCl} - \text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系等温相图分析的基础上, 用含饱和氯化镁的盐湖卤水提取锂。研究发现, 该方法虽然在技术上可行, 工艺过程却要在封闭条件下进行, 且设备腐蚀严重, 锂的总回收率低, 需进一步改进^[91]。

煅烧浸取法是将提硼后的卤水蒸发去水 50%, 得到 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 得到 MgO , 然后加水浸取锂(浸取液含 Li 为 14%), 用石灰乳和纯碱除去钙、镁等杂质, 将溶液蒸发浓缩至含 Li 为 2% 左右, 加入纯碱沉淀出 Li_2CO_3 , 锂的收率达 90% 左右。煅烧后的 MgO 渣精制后可得到纯度 98.5% 的氧化镁副产品。这种方法有利于综合利用锂镁等资源, 原料消耗少, 适用于高 Mg/Li 值的硫酸型卤水, 但镁的利用使流程复杂, 设备腐蚀严重, 需要蒸发的水量较大、能耗大。我国研究者也提出了几种煅烧法工艺^[92-94]。

Schultze 等^[95]提出了一种使用四氢呋喃从盐

水中分离 LiCl 的方法:先向溶液中加入 AlCl_3 , 在 pH 约为 7.5 时形成沉淀,再用盐酸溶液处理沉淀物,并在 pH 约为 2 的条件下通入气态 HCl 除去氯化铝。将含有不同金属氯化物的溶液在 200 °C 下干燥,粉碎至 35 目(0.43 mm)大小。在 15 ~ 35 °C 内用四氢呋喃处理混合的氯化物,以便由于在 LiCl 中存在共价键而选择性地提取 LiCl。除去不溶性金属盐,再蒸发四氢呋喃,得到纯 LiCl。

3 结 论

本文对硬岩型锂矿和盐湖卤水的提锂技术进行了回顾,其在生产可持续性和降低运营成本方面面临较多挑战。就矿物来说,需要用热处理使其相变,扩大锂辉石的体积使其晶体结构改变进而释放锂。在将锂浸入水溶液之前,矿物(如锂云母和铁锂云母)需要用化学试剂进行焙烧。氯化过程需要装备精良的装置来抵抗腐蚀,但是,氯化具有比碳酸化和硫酸化得到溶解度更高的 LiCl 的优点。硫酸化过程成本较低,即使在室温下浸出率也很突出。使用碳酸化方法可以得到高纯度的 Li_2CO_3 ,可以满足电池生产的需要。在热处理期间,使用合适的试剂或添加剂在比热消解过程低的温度下直接浸出锂辉石可以降低工艺成本。在某些情况下,锂辉石与其他矿物混合加工的杂质对生产造成障碍。通过使用成熟的分离和纯化技术(例如溶剂萃取、离子交换等),可以克服这一障碍。

随着硬岩型锂资源的消耗,卤水锂资源变得越来越重要。国内外学者研究了多种从盐湖卤水提取锂的技术,主要包括沉淀法(氢氧化钠法、氨法、碳酸盐沉淀法、铝酸盐沉淀法、共沉淀法、高温蒸汽法、三级技术)、溶剂萃取法、离子交换吸附法、碳化法、煅烧浸取法、许氏法/泵吸法、电渗析法、蒸发结晶法、盐析法^[91]。根据盐湖水 Mg/Li 值的大小分为高镁锂比和低镁锂比卤水,盐湖卤水提锂技术的难点在于从高镁锂比盐湖卤水中提锂^[67]。综合考虑各种提锂方法的优缺点,经典的沉淀法进行锂镁分离是目前工业化应用较广泛的方法,但是大多存在能耗高、试剂耗量大、成本高等缺点;离子交换吸附法中的离子筛金属氧化物吸附法工业应用前景较好,但存在溶损率较大、寿命短、成型造粒困难等问题,还没有大

范围的工业化应用,应重点加强新型高效吸附材料的研究。同时,离子交换吸附法水耗、动力消耗较大,特别是在淡水资源比较贫乏的地区受到一定程度的限制。萃取法的研究重点是高效萃取体系的选择,提高萃取效率、降低生产成本,也是最具工业应用前景的技术方法。膜技术在反渗透浓缩过程中,膜易出现堵塞或损坏现象,且使用膜的成本较高,需要优化操作条件,稳定生产流程^[96]。其他方法因自身工艺条件不够成熟或受地理环境的限制,实际应用中都受到较大影响,目前难以工业化应用和推广。因此,开发工艺简单、能耗低、锂回收率高和绿色环保的卤水提锂技术成为今后研究的重点和方向。

参考文献:

- [1] Zhou P, Tang J R, Xiang R J. Prospect of lithium resources supply and demand [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)* 2014, 88 (S1): 287–288.
- [2] 郑绵平,刘喜方. 中国的锂资源 [J]. *新材料产业*, 2007 (8): 13–16.
- [3] Vikström H, Davidsson S, Höök M. Lithium availability and future production outlooks [J]. *Applied Energy*, 2013, 110: 252–266.
- [4] Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, et al. Global lithium availability: a constraint for electric vehicles? [J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2011, 15 (5): 760–775.
- [5] 李法强. 世界锂资源提取技术述评与碳酸锂产业现状及发展趋势 [J]. *世界有色金属*, 2015 (5): 17–23.
- [6] 蔡艳龙,李建武. 全球锂资源开发利用形势分析及启示 [J]. *地球学报*, 2017, 38 (1): 25–29.
- [7] 刘丽君,王登红,刘喜方,等. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状 [J]. *中国地质*, 2017, 44 (2): 263–278.
- [8] 乔东海,赵元艺,汪傲,等. “一带一路”地区能源金属矿床分布规律及开发工艺 [J]. *地质通报*, 2017, 36 (1): 66–79.
- [9] 邢佳韵,彭浩,张艳飞,等. 世界锂资源供需形势展望 [J]. *资源科学*, 2015, 37 (5): 988–997.
- [10] 王登红,刘丽君,代鸿章,等. 试论国内外大型超大型锂辉石矿床的特殊性与找矿方向 [J]. *地球科学*, 2017, 42 (12): 2243–2257.
- [11] 李建康,刘喜方,王登红. 中国锂矿成矿规律概要 [J]. *地质学报*, 2014, 88 (12): 2269–2283.
- [12] 王秋舒,元春华,许虹. 全球锂矿资源分布与潜力分析 [J]. *中国矿业*, 2015, 24 (2): 10–17.
- [13] Shahmansouri A, Min J, Jin L Y, et al. Feasibility of extracting valuable minerals from desalination concentrate: a

- comprehensive literature review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 100: 4–16.
- [14] Luong V T, Kang D J, An J W, et al. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 134–135: 54–61.
- [15] 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.
- [16] 李承元, 李勤, 朱景和. 国内外锂资源概况及其选冶加工工艺综述 [J]. *世界有色金属*, 2001 (8): 4–8.
- [17] Bale M D, May A V. Processing of ores to produce tantalum and lithium [J]. *Minerals Engineering*, 1989, 2 (3): 299–320.
- [18] Amarante M M, de Sousa A B, Leite M M. Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12 (4): 433–436.
- [19] Moon K S, Fuerstenau D W. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$) from other aluminosilicates [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 72: 11–24.
- [20] 刘若华, 孙伟, 冯木, 等. 组合捕收剂浮选锂辉石的作用机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28 (3): 612–617.
- [21] 范新斌. 锂辉石浮选中高效浮选剂的联合使用 [J]. *新疆有色金属*, 2012 (3): 69–70, 75.
- [22] Brandt F, Haus R. New concepts for lithium minerals processing [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23 (8): 659–661.
- [23] 李天伶. β -锂辉石的晶体化学性质及其低热膨胀性的结构解释 [J]. *硅酸盐通报*, 1995 (2): 27–32.
- [24] Barbosa L I, Valente G, Orosco R P, et al. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 56: 29–34.
- [25] Ellestad R B, Leute K M. Method of extracting lithium values from spodumene ores; US, 2516109 [P]. 1950–07–25.
- [26] Kroll A V. Method of recovering lithium compounds from lithium minerals; US, 2662809 [P]. 1953–12–15.
- [27] Archambault M, Olivier C A. Carbonatizing roast of lithium bearing ores; US, 3380802 [P]. 1968–04–30.
- [28] Archambault M, MacEwan J U, Olivier C A. Method of producing lithium carbonate from spodumene; US, 3017243 [P]. 1962–01–16.
- [29] Rosales G D, Ruiz M C, Rodriguez M H. Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147–148: 1–6.
- [30] Barbosa L I, González J A, Ruiz M D C. Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride [J]. *Thermochim Acta*, 2015, 605: 63–67.
- [31] 宋昌斌, 李润超. 碳酸锂在水中的溶解度和超溶解度的测定及热力学分析 [J]. *化工进展*, 2016, 35 (8): 2350–2354.
- [32] Sivander K A, Gard R, Villastad H, et al. Method of recovering lithium salt from lithium-containing minerals; US, 2230167 [P]. 1941–01–28.
- [33] Dwyer T E. Recovery of lithium from spodumene ores; US, 2801153 [P]. 1957–07–30.
- [34] Chen Y, Tian Q Q, Chen B Z, et al. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109: 43–46.
- [35] An J W, Kang D J, Tran K T, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117–118: 64–70.
- [36] Nicholson C M. Production of lithium compounds; US, 2413644 [P]. 1946–12–31.
- [37] 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.
- [38] 秦伍, 王念峰, 黄珍媛, 等. 锂云母提锂工艺的研究进展 [J]. *佛山陶瓷*, 2018 (9): 7–10.
- [39] 李良彬, 刘明, 彭爱平, 等. 锂云母提锂工艺及工业化应注意的问题 [J]. *世界有色金属*, 2014 (8): 37–39.
- [40] Luong V T, Kang D J, An J W, et al. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 141: 8–16.
- [41] 汪剑岭, 王继民, 朱建春, 等. 硫酸盐法从锂云母制取碳酸锂的研究 [J]. *新疆有色金属*, 1996 (1): 85–89.
- [42] Botton R, Deigrange J P, Steinmetz A. Method of recovering lithium from lepidolite; US, 3189407 [P]. 1965.
- [43] Yan Q X, Li X H, Wang Z X, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 110–111: 1–5.
- [44] Yan Q X, Li X H, Wang Z X, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117–118: 116–118.
- [45] Yan Q X, Li X H, Yin Z L, et al. A novel process for extracting lithium from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 121–124: 54–59.
- [46] 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 the Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 1753–1759.
- [47] Hien-Dinh T T, Luong V T, Gieré R, et al. Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 154–159.
- [48] Rosett W, Bichowsky F R. Method of recovering lithium from its ores; US, 2020854 [P]. 1935–11–12.
- [49] Mazza H, Cohen S L, Schafer G H. Process for recovering alkali metal values from lepidolite; US, 2940820 [P].

- 1960-06-14.
- [50] 林高逵. 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): 46-48.
- [51] 冉建中. 采用锂云母-石灰石法生产锂盐的节能途径及效果[J]. 中国有色冶金, 1995 (4): 36-41.
- [52] 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.
- [53] 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, 18 (3): 231-232, 235.
- [54] Kondás J, Jandová J. Lithium extraction from zinnwaldite wastes after gravity dressing of Sn-W ores [J]. Acta Metall, Slovaca, 2006, 12: 197-202.
- [55] 赖复兴. 不加温浮选辉锂石矿和低铁辉锂石选矿扩大试验[J]. 新疆有色金属, 1996 (1): 58-61.
- [56] Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2017, 38 (1): 62-72.
- [57] 郑绵平. 论盐湖学[J]. 地球学报, 1999, 20 (4): 395-401.
- [58] 周平, 唐金荣, 张涛. 全球锂资源供需前景与对策建议[J]. 地质通报, 2014, 33 (10): 1532-1538.
- [59] 钟辉, 周燕芳, 殷辉安. 卤水锂资源开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2003 (1): 23-28.
- [60] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与进展[J]. 化工学报, 2018, 69 (1): 141-155.
- [61] Kesler S E, Gruber P, WMedina P A, et al. Global lithium resources; relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 55-69.
- [62] Swain B. Recovery and recycling of lithium: a review [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 172: 388-403.
- [63] Nie Z, Bu L Z, Zheng M P, et al. Experimental study of natural brine solar ponds in Tibet [J]. Solar Energy, 2011, 85: 1537-1542.
- [64] Lowenstein T K, Risacher F. Closed basin brine evolution and the influence of Ca-Cl inflow waters: Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile [J]. Aquatic Geochemistry, 2009, 15: 71-94.
- [65] Garrett D E. Handbook of lithium and natural calcium chloride: their deposits, processing, uses and properties [M]. Amsterdam; Boston: Elsevier Academic Press, 2004.
- [66] Zheng M P, Liu X F. Hydrochemistry of Salt Lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China [J]. Aquatic Geochemistry, 2009, 15: 293-320.
- [67] 余疆江, 郑绵平, 唐力君, 等. 碳酸盐型卤水实验室模拟提锂和太阳池提锂的对比[J]. 化工进展, 2013, 32 (6): 1248-1252.
- [68] 高峰, 郑绵平, 贞贞, 等. 盐湖卤水锂资源及其开发进展[J]. 地球学报, 2011, 32 (4): 483-492.
- [69] Boryta D A, Kullberg T F, Thurston A M. Recovery of lithium compounds from brines: US, 6497850 B1 [P]. 2002-12-24.
- [70] Brown P M, Beckerman S J. Production of lithium metal grade lithium chloride from lithium containing brine: US, 4980136 [P]. 1990-12-25.
- [71] Chitrakar R, Makita Y, Ooi K, et al. Synthesis of iron-doped manganese oxides with an ion-sieve property: lithium adsorption from bolivian brine [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2014, 53: 3682-3688.
- [72] Hawash S, El kader E A, El diwani D. Methodology for selective adsorption of lithium ions onto polymeric aluminium (III) hydroxide [J]. Journal of American Science, 2010, 6 (11): 301-309.
- [73] 董茜, 李燕杰, 朴香兰, 等. 铝盐吸附剂从盐湖卤水中吸附锂的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31 (3): 357-361.
- [74] Gabra G G, Torma A E. Lithium chloride extraction by *n*-butanol [J]. Hydrometallurgy, 1978, 3: 23-33.
- [75] Seeley F G, Baldwin W H. Extraction of lithium from neutral salt solutions with fluorinated β -diketones [J]. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1976, 38: 1049-1052.
- [76] Pranolo Y, Zhu Z W, Cheng C Y. Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923 [J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 33-39.
- [77] Lee J M, Bauman W C. Recovery of lithium from brines: US, 4116858 [P]. 1978-09-26.
- [78] Lee J M, Bauman W C. Recovery of lithium from brines: US, 4221767 [P]. 1980-09-09.
- [79] Lee J M, Bauman W C. Recovery of lithium from brines: US, 4347327 [P]. 1982-08-31.
- [80] 赵元艺, 郑绵平, 卜令忠, 等. 西藏碳酸盐型盐湖卤水锂盐提取盐田工艺研究[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34 (2): 1-6.
- [81] Yu J J, Zheng M P, Wu Q, et al. Extracting lithium from Tibetan Dangxiong Tso Salt Lake of carbonate type by using geothermal salinity-gradient solar pond [J]. Solar Energy, 2015, 115: 133-144.
- [82] Galli D E, Humana D, Otaiza M D L M, et al. Process for recovering lithium from a brine: US, 8641992B2 [P]. 2014-02-04.
- [83] Brown P M, Boryta D A. Production of low boron lithium carbonate from lithium containing brine: US, 5219550 [P]. 1993-06-15.
- [84] Tran K T, Luong T V, An J W, et al. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate [J]. Hydrometallurgy, 2013, 138: 93-99.
- [85] Hamzaoui A H, M'nif A, Hammi H, et al. Contribution to

the lithium recovery from brine [J]. Desalination, 2003, 158: 221 – 224.

[86] Garrett D E, Laborde M. Process for recovering lithium from brine by salting out lithium sulfate monohydrate; US, 4287163 [P]. 1981 – 09 – 01.

[87] Kim J S, Chung K W, Lee J Y et al. Method for preparing high-purity lithium carbonate from brine; US, 8679428B2 [P]. 2014 – 05 – 25.

[88] Kim H, Hong J Y, Park K Y, et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114 (23): 11788 – 11827.

[89] Dang V D, Steinberg M. Preliminary design and analysis of recovery of lithium from brine with the use of a selective extractant [J]. Energy, 1977, 3: 325 – 336.

[90] 马培华, 邓小川, 温现民. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法; 中国 1626443A [P]. 2005 – 06 – 15.

[91] 刘卓, 周云峰, 柴登鹏, 等. 从盐湖卤水中提取锂的技术研究进展与展望 [J]. 材料导报, 2015, 29 (S2): 133 – 137.

[92] 杨建元, 夏康明. 一种生产高纯镁盐、碳酸锂、盐酸和氯化铵的方法; 中国 1724373A [P]. 2006 – 01 – 25.

[93] 胡启阳, 李新海, 王志兴, 等. 一种干法脱镁从高镁锂比盐湖卤水预脱镁富集锂的方法; 中国 101508449A [P]. 2009 – 08 – 19.

[94] 陈兆华, 吴盘平. 利用盐湖老卤生产高纯氧化镁及锂盐的工艺; 中国 101117225A [P]. 2008 – 02 – 06.

[95] Schultze L E, Bauer D J, Arington R M. Separation of Lithium Chloride from Impurities; US, 4588565 [P]. 1986 – 05 – 13.

[96] 冯跃华. 我国盐湖卤水提锂工程化现状及存在问题 [J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35 (5): 9 – 14.

Retrospect of the exploitation of lithium from mineral and brine resources

QIAO Yu^{1,2}, HAN Zhi-xuan^{1,2,3}, ZHANG Bi-min^{1,2}

(1. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natual Resources, Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China; 2. UNESCO, International Center on Global-Scale Geochemistry, Langfang 065000, China; 3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Lithium (Li) is an essential element in modern energy production and storage devices. In recent decades, it is one of the strategically influential elements with the continuously increasing demand for lithium. Mineral resources and brine reserves are the dominant sources of lithium compounds. In this paper, leaching and recovery methods of Li from mineral resources and brine were reviewed in two aspects of extraction process and chemical reactions. And their merits, demerits, and prospects were also examined. There are three steps in thermal digestion-leaching-precipitation, when extracting Li from mineral resources. There will always be room for improvement in each process. For brine, different extraction methods can be applied according to the type of brine, such as carbonate type general using precipitation method, sulfuric acid type with low Mg/Li ratio using precipitation method, sulfuric acid type with high Mg/Li ratio using calcination method, chloride type mainly using adsorption method. In China, the electrodialysis method is one of the most mature and stable processes at present, to solves the problem of separation of Mg and other impurities in brine with high Mg/Li ratio. It is suggested that the future research should focus on developing the extraction methods with simple process, low energy consumption and high lithium recovery rate.

Key words: lithium; spodumene; lepidolite; brine; exploitation technology