

引文格式:王宇,付云枫,张海洋,等.黏土锂矿资源开发技术的研究进展[J].中国有色冶金,2025,54(1):42-51.

WANG Yu, FU Yunfeng, ZHANG Haiyang, et al. Research progress in the development technology of clay lithium ore resources[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 42-51.

黏土锂矿资源开发技术的研究进展

王宇¹, 付云枫¹, 张海洋¹, 周博¹, 刘召波¹, 魏甲明², 严大洲¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 中国五矿集团有限公司, 北京 100010)

[摘要] 自然界含锂黏土矿物主要有锂云母(多锂云母和三锂云母)、锌华粒岩、镁铝云母、硅铝云母、锂云母等,本文综述了含锂黏土矿物的结构和性质以及酸化法、碱化法等处理工艺的对比,研究指出多数含锂黏土矿物具有2:1的层状结构,即两层硅氧四面体之间夹着一层铝氧八面体,这种结构为锂离子的嵌入提供了空间。锂离子能够通过矿化作用或同构替代的方式固定在矿物晶体的层间位置,从而实现锂的富集。目前,针对含锂黏土矿物的处理工艺主要包括酸化法和碱化法。酸化法与碱化法其原理都是利用酸或碱与矿物中的锂发生化学反应,使锂离子从矿物结构中解离出来,进而实现锂的提取。然而,这类方法也存在一些亟待解决的问题。在反应机制方面,目前对酸与矿物相互作用的微观过程理解还不够深入,这限制了进一步优化工艺的可能性。在过程优化上,如何提高锂的提取率、降低酸的用量以及缩短反应时间等都是需要研究的方向。设备设计方面,现有的设备可能无法完全适应酸化法的特殊要求。此外,试剂回收和废物处理也是制约酸化法大规模应用的重要因素。因此,如何高效回收试剂、安全处理废物是未来需要重点攻关的难题。

[关键词] 含锂黏土矿物; 锂云母; 酸化法; 碱化法; 试剂回收; 废物处理

[中图分类号] TF826⁺.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)01-0042-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.005

锂是一种与储能相关的金属元素,是所有固体元素中最轻的(20℃时 $\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$)^[1-2],在所有碱金属中锂具有最小的离子半径和最高的电化学电位。由于Li独特的结构和性能,其已成为现代工业中必不可少的金属元素之一,并广泛应用于陶瓷、润滑油、航空航天、聚合物、金属添加剂等领域,特别是在锂离子电池领域^[3-4]。新能源汽车的规模化推广和储能电池的广泛应用不断推动锂电市场的快速发展^[5],因此,探索各种可提取Li资源的手段和方法已成为一个重要研究热点^[6-8]。

自然界含锂黏土矿物主要有锂云母(聚锂云母、三锂云母)、锂辉石、鳞片石、锌瓦尔德石、硅铝石、铁云母、碳云母和翡翠等,其中锂辉石中 Li_2O 含量为5.8%~8.1%^[9],鳞片石和锌瓦尔德石的 Li_2O

含量较低,分别为1.2%~5.9%和2%~3%。目前我国已探明的含锂黏土矿物资源储量约占全球锂矿资源的6%^[10],随着提锂技术不断向含锂低、成分复杂矿物方向深入,含锂黏土矿物有望成为锂的替代矿产资源^[11],而含锂黏土矿物提锂技术的快速发展将扩大我国在全球的锂市场。

本文对含锂黏土矿物的多种提锂方法进行综述,并根据矿物类型、晶体结构、物理性质及所采用的各种提取方法进行了分类、讨论和总结。综述了国内外锂提取方法的研究现状,并对锂提取方法的发展提出建议和展望。

1 含锂黏土矿的结构和性质

1.1 结构

含锂黏土矿资源属于层状硅酸盐,其晶体结构主要由两个四面体片和一个八面体片组成^[12],根据八面体层中的不同阳离子占用率以及阳离子在八面体层中占据位置的不同,将结构划分为二八面体结

[收稿日期] 2024-10-06 [修订日期] 2024-11-16

[录用日期] 2024-11-20 [出版日期] 2025-02-01

[第一作者] 王宇(1992—),陕西渭南人,博士,工程师,研究方向为湿法冶金,铜、镍废旧金属资源回收利用,锂资源高效提取和利用。

构和三八面体结构。当四面体和八面体薄片在一层中连接时,可产生带负电荷的结构^[13],四面体位置上的 Si⁴⁺ 和 Li⁺ 被 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 取代,八面体位置上的 Al³⁺、Fe³⁺、Mg²⁺,及空位被阳离子取代,致使骨架电荷密度降低,呈电负性。电荷效应是层状硅酸盐的重要特征之一,可在低电荷密度位点发生离子交换,使 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Li⁺ 等阳离子在位点补偿骨架电荷,这些阳离子可以被 Rb⁺、Cs⁺ 和 H₂O 取代。

1.2 性质

黏土矿物的不饱和电荷、层间水、离子和大比表面积使其具有吸附、离子交换、膨胀性和分散能

力^[12]。由于黏土矿物具有分散性和较大的比表面积,可以通过范德华力吸附物质并达到动态平衡。黏土矿物晶体边缘的正电荷可以静电吸引阴离子基团,当介质中存在电解质时,无机阳离子可以作为连接黏土和阴离子聚合物的桥梁,使高团聚体吸附在黏土矿物表面,并可与溶液中的其他离子进行离子交换。此外,膨胀性是黏土矿物亲水性的一种衡量指标,是黏土矿物的重要属性,主要由表面水化和阳离子交换特性决定。

除了黏土矿物的共同性质外,不同含锂黏土矿物的特点也存在差异性(表 1),导致 Li 在矿物中的落位点不同。

表 1 含锂黏土矿物特征
Table 1 Characteristics of lithium containing clay minerals

矿石	Li ₂ O 含量/%	矿物颜色	矿物解理	共存矿物	发生岩性
锂云母	1.2 ~ 5.9	玫瑰色、浅紫色或白色稍暗棕色	玻璃光泽和珍珠光泽	长石,石英,锂辉石,白云母和电气石	LCT-伟晶岩
铁锂云母	2 ~ 3	灰褐色,黄褐色	玻璃光泽和珍珠光泽	黑云母、锡石、黄玉、锂云母和石英	LCT-伟晶岩
锰锂云母	3.5 ~ 5.0	紫色的	—	黄玉、黑云母、钠长石和石英	LCT-伟晶岩
锂锰脱石	4.2 ~ 5.7	浅灰绿色到浅橄榄绿	—	—	—
水辉石	1.1 ~ 1.3	浅苹果绿	蜡质光泽	绿泥石等黏土矿物	砂卡岩型矿床
贾达尔石	7.3	深灰色	瓷器光泽	相对无共存矿物	中新世沉积岩

2 黏土矿物中锂的提取

取^[14],也有研究采用氯化法和碱化方法提锂^[15],如表 2 所示。

锂一般是从黏土矿物中通过酸化和盐焙烧提

表 2 氯化-水浸法从黏土矿物中提取锂
Table 2

原材料	Li/%	烘烤条件				浸出条件			锂提取/ %	产品
		试剂	质量比	温度/℃	时间/h	(L/S)/ (mL/g)	温度/℃	时间/h		
锂云母	—	HCl (gas)	—	935	13	—	80	1.0	约 100.0	LiCl
锂云母浓缩物	2.0	NaCl + CaCl ₂	1:0.6:0.4	880	0.5	2.5:1.0	60	0.5	92.8	Li ₂ CO ₃
锂云母矿石	5.4	CaCO ₃ + CaCl ₂	—	950	50	10:1	90	1.0	80	LiCl

2.1 酸化法

基于 H⁺ 与 Li⁺ 之间的离子交换作用,酸化处理技术已广泛应用于含锂黏土矿物中提取 Li。酸化处理可使含锂硅酸盐转化为可溶形态,溶解部分层状硅酸盐结构,从而增加矿物-酸界面的接触面积,提高离子交换效率。焙烧过程可以增加黏土矿物的块度,增大有效接触面积。此外,焙烧会破坏黏土矿物的晶体结构,使得 Li⁺ 的晶格位置容易被 H⁺ 填

充,增加锂浸出率^[16]。在 860 ℃ 水蒸气中脱氟 40 min,原矿物结构将转化为硅酸铝(LiAl(SiO₃)₂)和白云母(KAlSi₂O₆);在 900 ℃ 下焙烧 5 h,锌瓦尔德石完全分解并伴随有 HF 释放,分解产物为白云石和 β-锂辉石(LiAlSi₂O₆),更容易实现 Li 的浸出。

2.1.1 硫酸浸出

近年来,含锂黏土矿物焙烧-硫酸浸出工艺提

取锂的研究受到广泛关注。GU 等^[17]用硫酸处理含锂黏土矿物,以 H^+ 代替 Li^+ ,形成水溶性锂盐,从而实现锂的提取(图 1)。 H_2SO_4 浸出法是将锂云母在富硫酸锂溶液中溶解,并通过净化工艺生产锂盐,硫酸浸出后,K、Rb 和 Cs 等与锂共存于溶液中。借助研磨方法可提高黏土的反应活性,有利于从活化锂云母中提取锂,具体步骤为:①研磨成 2000 目(0.074 mm)的矿粒;②用硫酸活化(650 g 98% aci/kg 锂云母,165 °C 和 4 h);③用去离子水在 50 °C 条件下浸出(L/S = 10:1 (mL/g)、80 °C 及 4 h),浸出效率可提高到 90% 以上。

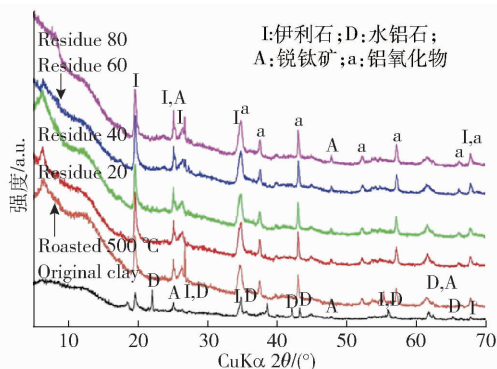


图 1 含锂黏土、500 °C 煅烧的铝土质黏土和酸浸过程后的浸出残渣在 20 °C (残渣 20)、40 °C (残渣 40)、60 °C (残渣 60) 和 80 °C (残渣 80) 的反应温度下的 XRD 图谱^[17]

Fig. 1 XRD patterns of lithium containing clay, alumina clay calcined at 500 °C and leaching residue after acid leaching process at reaction temperatures of 20 °C (residue 20), 40 °C (residue 40), 60 °C (residue 60), and 80 °C (residue 80)^[17]

Liu 等^[18]发现,在锂云母精矿/硫酸质量比 1.2/1.0、L/S 比 2.5/1.0、138 °C 下浸出 10 h,锂浸出率可达 94.2%;研究发现,锂云母中的氟在焙烧过程中会转化为 SiF_4 和挥发性 HF,使得锂离子更容易被 H_3O^+ 置换,进而提高提取效率。Li 等^[19]通过热力学和动力学研究,指出反应物或产物在伴生矿物不溶性固体产物层中的扩散是限制锂云母浸出速率的关键,控制硫酸与锂云母的质量比可以提高锂的提取效率;将 85% H_2SO_4 : 锂云母精矿按 1.7: 1.0 的质量比混合,在 200 °C 焙烧 4 h,然后在 85 °C 水中浸取 2 h,可以提取出 97.1% 的锂。

Suzuki 等^[20]指出 H_2SO_4 浸出法可以有效从含

锂黏土矿物中提取 Li,但 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 F^- 等杂质离子也会存在于浸出溶液中,净化和分离过程相对复杂。Liu 等^[21]指出,分离过程中锂会吸附在固体或沉淀物表面而降低锂提取率;在分离过程中获得的碳酸钙残渣含有 0.95% 的锂,因此,如何高效提取锂资源并实现金属副产物的有效回收也成为重点研究方向。

2.1.2 氢氟酸浸出

氢氟酸 (HF) 具有很强酸性和腐蚀性,可破坏 Si—O 键结构,采用氢氟酸浸出是一种从锂云母中提取锂的有效手段。当锂云母在 7% HF 溶液中,固液质量比 (S/L) 为 1.82% 时,于 123 °C 下浸出 2 h 后,浸出液中的 Li 浓度可达 90% 以上。Rosales 等^[22]指出在渗滤液中加入 KOH 和 NaOH,可生成副产物 K_2SiF_6 和 Na_3AlF_6 沉淀,经过滤后,母液中 92% 的 Li 通过蒸发结晶以 LiF 的形式回收,纯度高达 99.1% (图 2)。

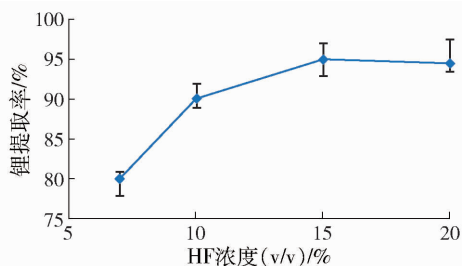


图 2 HF 浓度对锂提取效率的影响^[22]

Fig. 2 The effect of HF concentration on lithium extraction efficiency^[22]

与硫酸浸出法相比,HF 浸出法具有浸出温度低、浸出时间短、能耗低等优点。Li 等^[23]发现在 HF 浸出过程中,锂云母中的氟可通过添加一定量的碱转化为盐,从而减少潜在安全隐患。然而,由于 LiF 的溶解度较低 ($K_{sp} = 1.84 \times 10^{-3}$),因此,在矿物浸出过程中应保持较低的固液比,以确保 Li^+ 的溶解,这将限制锂盐的生产能力,并造成较高的富集成本。

2.1.3 硫酸和氢氟酸浸取

鉴于 H_2SO_4 和 HF 两种浸出方法的良好浸出效果,研究人员提出采用 H_2SO_4 和 HF 混合酸浸取提锂方法。Guo 等^[24-25]在矿石: HF: H_2SO_4 质量比 1: 2: 3.5、体系温度 85 °C 下浸出 3 h 后,98% 的 Li 以硫酸盐形式浸出;HF 在提取过程中起主导作用,能破坏矿石结构并提高锂浸出速率,而 H_2SO_4 则可减缓

HF 的消耗并略微加快锂浸出；氟和铝离子主要以 HF/F^- 和 Al^{3+} 的形式存在于浸出液中，并伴随有少量 $\text{AlF}_n^{(3-n)+}$ 的存在（图 3）。研究表明，锂浸出率（98%）高于硅浸出率（66%），且锂优先从石英中溶解析出，这有利于对澄清浸出液的分离和提纯。

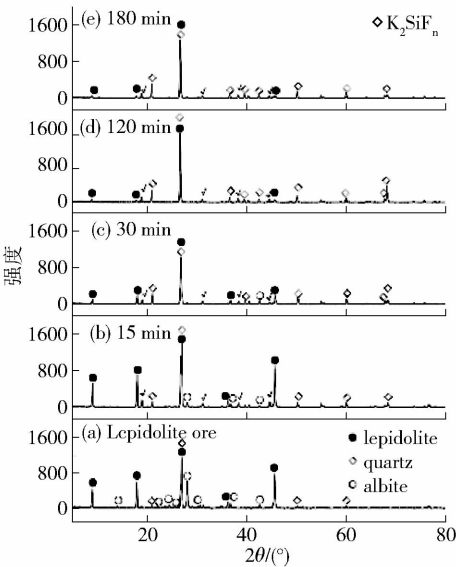


图 3 对不同溶解时间获得的残留物进行 XRD 分析: Ore: HF: H_2SO_4 =

1: 2: 3.5 (g/mL), 85 °C, 150 rpm^[24-25]

Fig. 3 XRD analysis of residues obtained from different dissolution times: Ore: HF: H_2SO_4 =

1: 2: 3.5 (g/mL), 85 °C, 150 rpm^[24-25]

Guo 等^[26]发现向澄清的浸出液中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 可以析出杂质阳离子 (Al^{3+} 、 K^+ 、 Rb^+ 等离子)，并不会产生 $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2$ 或其他含锂络合盐，从而提高锂的提取率。Liu 等^[27]在浸出液中引入 H_2SO_4 和氟化盐，将阳离子转化为高溶解度的硫酸盐，同时释放出游离的 HF 和 SiF_4 。出于安全、环境和经济考虑，必须避免 HF 的释放，HF 应回收再利用。F 的去除和回收在水浸液分离和纯化前进行，可避免不溶性氟化物盐（如 LiF 和 AlF_3 ）对结果的干扰，目前，F 的回收技术尚未受到广泛关注。研究指出，在 Li 提取过程中使用 $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{SO}_4$ ，可原位生成 HF，进而避免 HF 的直接使用。因此，氟的回收和氟化氢的间接利用将成为未来的研究重点。

2.1.4 盐酸浸出

采用盐酸从锂云母中提取锂的新工艺，可以减

少对昂贵中和剂的依赖，提高锂云母中碱金属的总收率。

Martin 等^[28]用盐酸 (HCl) 作为浸出剂从铀黄铁矿中回收锂，在常压和回流（约 110 °C）条件下，用 29% 的盐酸溶解铀黄铁矿 7 h，锂的提取率最高可达 94%（图 4）。浸出过程中，HF 气体的释放与酸的哈密特酸度函数有关，用盐酸和硝酸消化铀黄铁矿不会形成 HF/SiF_4 ，这比传统的 H_2SO_4 浸出过程（有明显的 HF 气体释放）具有安全优势，并且盐酸成本比硝酸更低，因此也具备成本优势。此外，该工艺通过蒸馏回收过量的盐酸，避免药物浪费，减少盐酸用量；向浸出液中添加铁氰化钠 ($\text{Na}_4\text{FeII}(\text{CN})_6$) 形成普鲁士蓝 ($\text{FeIII}[\text{FeIIIFeII}(\text{CN})_6]_3$)，进一步添加 NaOH 将普鲁士蓝转化为副产物针铁矿 ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$)，同时对 $\text{Na}_4\text{FeII}(\text{CN})_6$ 可进行再生利用；将沉铁后溶液 pH 值调整为 3.0，并加入一定量氟化钠，使 $\text{Na}/\text{K} = 2.6/0.4$ ，即以 Na/K 冰晶石 ($(\text{Na}_{2.6}\text{K}_{0.4})\text{AlF}_6$) 的形式除去溶液中残留的 K^+ 、 Al^{3+} 和 F^- ，副产物可用于铝的生产。对净化后的溶液进行电渗析、 Na_2CO_3 蒸发和碳酸化浓缩后， Li^+ 主要以 Li_2CO_3 产物沉淀，纯度 $\geq 98.0\%$ 。

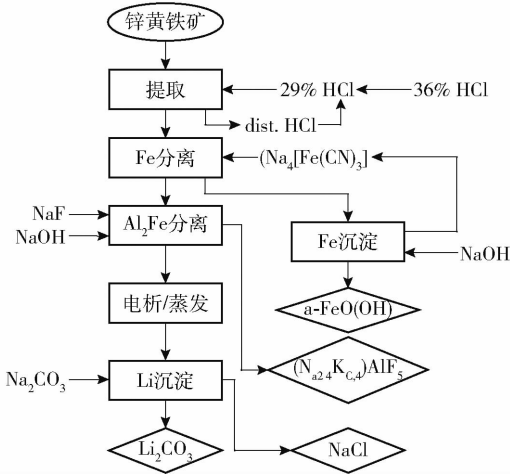


图 4 生产 Li_2CO_3 及其副产品的工艺流程图^[28]

Fig. 4 Process flow diagram of Li_2CO_3 and its by-products^[28]

2.1.5 酸化方法综述

采用硫酸从含锂黏土矿物中提取锂的效果最佳，但该方法提取的锂液成分复杂，分离和纯化过程较困难；HF 浸出法具有能耗低、提取时间短的优点，但在提纯回收阶段操作仍较复杂；盐酸浸出工艺由

于不产生 HF 气体,提高了锂的提取效率,同时也具有安全性高的优点。

2.2 盐化焙烧浸出法

2.2.1 硫酸盐焙烧和浸出

利用硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙、硫酸铁等硫酸盐从含锂矿物黏土中提取锂。文献[29]指出,将 Na_2SO_4 和 CaCl_2 与锂云母混合焙烧可以提高锂的提取效率, Li + 提取浸出率可达到 97.14%, 比传统方法提高了 10.91%。Yan 等^[30]利用该方法在锂云母: Na_2SO_4 : CaCl_2 质量比 1:0.5:0.3、焙烧温度 880 °C 的条件下, 提取锂约 95%; 焙烧后加入 Na_2CO_3 和 NaOH 沉淀 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+} , 该方法的锂损失小于 1%; 最后, 在 95 ~ 100 °C 下, 加入 5 mol/L Na_2CO_3 溶液蒸发, 使 Li 沉淀下来, 溶液中 86% 的 Li 以 Li_2CO_3 沉淀, 纯度高达 99.5% (图 5)。

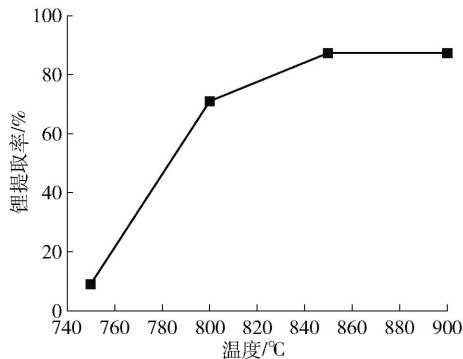


图 5 焙烧温度对锂提取效率的影响
(锂云母: Na_2SO_4 = 1:1, 0.5 h)^[30]

Fig. 5 The effect of calcination temperature on lithium extraction efficiency (lithium mica:

Na_2SO_4 = 1:1, 0.5 h)^[30]

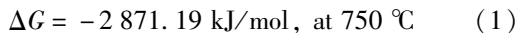
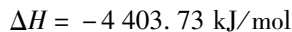
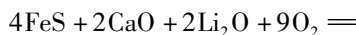
Yan 等^[31]在锂云母: Na_2SO_4 : K_2SO_4 : CaO = 1:0.5:0.1:0.1、反应时间 0.5 h、焙烧温度 850 °C 的条件下浸出, 锂提取率最高, 达到 91.6%, 该方法可以降低成本, 提高矿石中锂的回收率; 固体残渣分析表明, 焙烧过程中锂云母以及硫酸钠混合矿石分解为 $\text{KLiAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$ 、 $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$ 、 KAlSi_2O_8 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 添加氧化钙可以形成一些含氟化合物, 从而减少了不溶性金属氟化物对锂回收的影响以及氟化物引起的不安全因素, 并且避免焙烧产物熔结, 使得 $\text{KLiAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$ 含量降低, 将其中的 Li 变为游离态, 通过水浸提取出来。并且该团队用 Na_2SO_4 和 CaSO_4 预焙烧锂云母提取锂也取得了良好的

效果, 在 875 °C 条件下焙烧 1 h, 提取率可达 90% 以上。在 850 °C 下用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 焙烧锂云母的研究表明, 在开放和封闭系统获得的煅烧炉浸出产生的浸出液中, 锂含量分别约为 7.9 g/L 和 8.7 g/L, 锂提取率分别约为 85% 和 93%。

Jandova 等^[32]发现石膏煅烧锌华石是回收锂的有效方法。在 960 °C 下以 锌黄铁矿: CaSO_4 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 6:4.2:2 的质量比预焙烧 1 h, 然后在 90 °C 下浸水 10 min, 锂提取率可达 96%。Siame 等^[33]采用硫酸钙硫酸化焙烧锌包石, 之后破碎、水浸提取锂, 结果表明, 在 锌精矿: 硫酸钙质量比 2:1、焙烧温度 1050 °C、焙烧时间 1 h 的条件下, 提取率最高可达 94%; 焙烧后固相产物分析表明, 锌黄铁矿分解为 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ 、微量 CaF_2 和可溶性 LiKSO_4 。

2.2.2 硫化物焙烧、研磨和浸出

利用硫化物(如 Na_2S 和 FeS) 研磨或焙烧锂云母来提取锂, 该方法能量和耗时相对较高。在锂云母: 硫化钠质量比 1:3、球磨 12 h 的条件下, 锂提取率可达 93%。Hien-Dinh 等^[34]发现用硫化铁和氧化钙焙烧锂云母同样可以有效提取锂, 结果表明, 在 750 °C 下焙烧 15 h、 $\text{Ca}:\text{F}$ 和 $\text{FeS}:\text{Li}$ 物质的量比分别为 1:1 和 5:1 的条件下, Li^+ 的浸出率仅为 81%, 其次是 $\text{L/S} > 5/1$ 和 50 °C 条件的水浸出。采用硫化物焙烧法比研磨法表现出更低的锂提取率, 见式(1)。



2.2.3 碳酸盐焙烧沉淀法

Kuai 等^[35]用 K_2CO_3 与锂云母在 850 °C 下焙烧 2 h, 可以降解 80% 的氟; 在水浸过程中, 焙烧后锂的提取率可达 95.5%。将 锌黄铁矿精矿与碳酸钙在 825 °C 混合焙烧 1 h (精矿/碳酸钙质量比为 1/5), 然后水浸 ($\text{L/S} = 10/1$), 在浸出温度 95 °C 的条件下, 提取率仅为 84%; 分析焙烧机理发现, 焙烧过程中存在 3 个相变: ①在 800 °C 时, 锌华石逐渐分解转化为聚锂石, 生成 Fe_2O_3 ; ②在 750 ~ 835 °C 时, 由于 K、Li、Si 的向外扩散和 Ca 的向内扩散, 形成了玻璃相, 当温度达到 835 °C 时, Li 的提取率保持在 84%; ③在 835 °C 以上时, 玻璃相的形成导致 Li 的提取率下降。

2.3 氯化法

Barbosa 等^[36]用氯化法从锂云母中提取锂。氯化是一种不常用的方法,根据矿物的种类,使用氯盐或二氯化碳气体在 880 ℃ 至 1 100 ℃ 之间烘烤矿物(图 6)。使用二氧化氯气体处理矿物对设备会构成相对较高的安全风险。因此对氯化物矿物处理是一个重要的问题。

Yan 等^[37]按矿石: NaCl: CaCl₂ 质量比 1:0.6:0.4,在 880 ℃ 下焙烧 30 min,锂提取率达 93%。Zhang 等^[38]将锂云母在 750 ℃ 下焙烧 45 min,锂回收率达 92.5%;XRD 分析表明,焙烧后的浸出物主要为 CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaSiO₃、CaF₂、SiO₂、KCl 和 NaCl。朱丽等^[39]采用氯化铁对焙烧后的黏土锂做浸出试验,浸出液中 Li 含量较高,浸出率可达 82.78%。

2.4 碱化法

常用碱化法对锂云母进行锂的提取,该过程主要在高压釜中发生(图 7),然而,高压釜的温度通常超过 200 ℃ (200 ℃ 时水的绝对饱和蒸汽压为

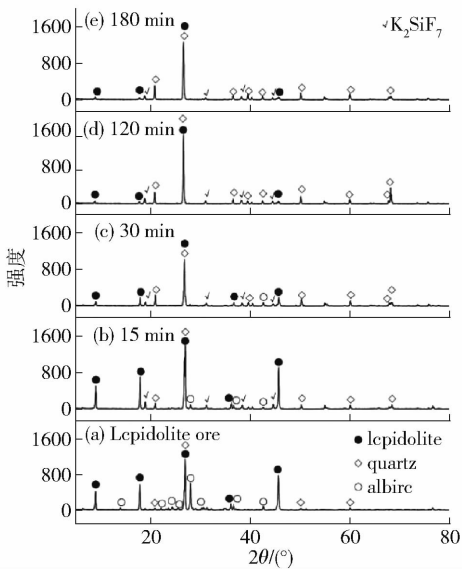


图 6 从反应器中收集的氯化产物的 XRD 图谱^[36]
Fig. 6 XRD patterns of chlorinated products collected from the reactor^[36]

15.549 bar)^[40]。苛刻的操作条件要求重型设备能够承受高压和高温。因此,锂云母脱氟处理是降低

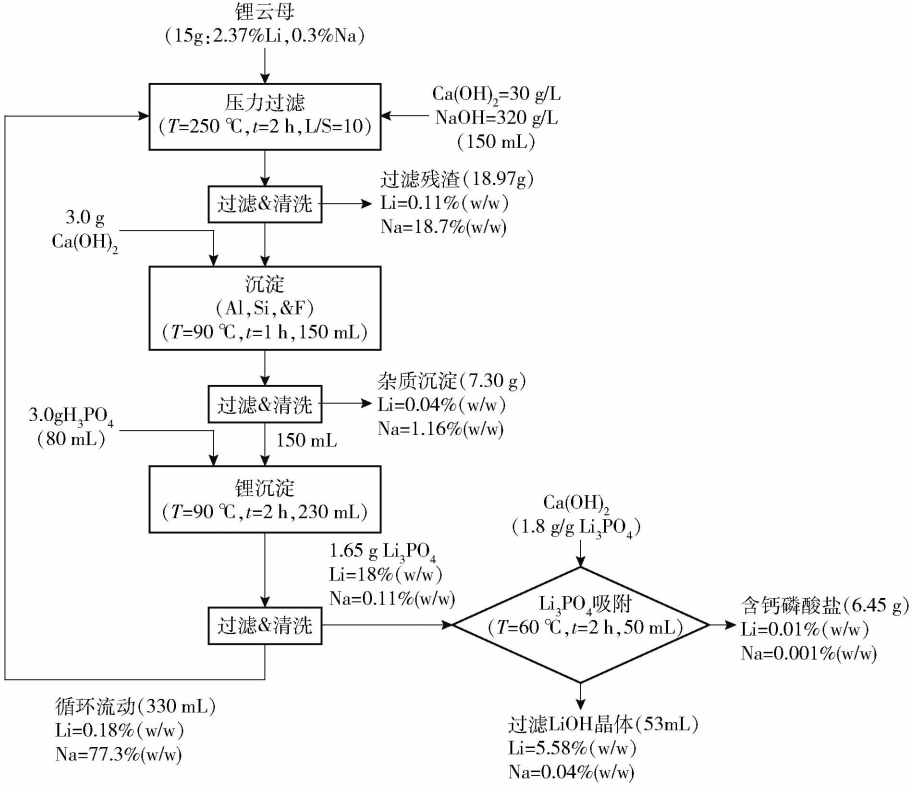


图 7 锂云母碱性压力浸出(测试工作)流程图,用于回收氢氧化锂^[40]
Fig. 7 Process diagram of alkaline pressure leaching (testing work) of lithium mica for recovering lithium hydroxide^[40]

脱氟过程温度和压力的有效方法。脱氟后矿石和产物的 XRD 分析表明, 锂云母分解为白云母 (KAlSi_2O_6) 和硅酸铝 ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)。因此, 矿石预处理有利于锂的提取。采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (矿石: 石灰质量比 = 1: 1, $L/S = 4/1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) 进行高压浸出, 锂的浸出率可达 98.9%。浸出液中锂含量为 1 744 mg/L, 纯化后可得到纯度为 99.9% 的 Li_2CO_3 。同时, 锂云母可用 $\text{Na}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加压浸出提取锂。Song 等^[41] 人发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以促进锂的浸出, 并最大限度地减少硅酸盐和氟化物的浓度在渗滤液中形成一个固相。加入 H_3PO_4 使锂沉淀生成 Li_3PO_4 , 再加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使锂转化为 LiOH 。该方法回收了浸出液中 83% 的锂, 其余溶液继续用于循环浸出。从碱化方法获得的初始产物是 LiOH , 通过加入 Na_2CO_3 进一步转化为 Li_2CO_3 或 LiCl 。

2.5 直接碳酸化法

研究指出, 采用碳酸化法从锌华石中提取锂是

一种有效手段, Martin 等^[42] 将锌瓦尔德石精矿粉在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 以分解精矿。研磨后, 通过加入超临界 CO_2 (10 MPa, $230\text{ }^\circ\text{C}$) 在高压釜中进行煅烧精矿的直接碳化, 反应 3 h 后可将 70% 的 Li 转化为可溶性 LiHCO_3 。Yi 等^[43] 采用单价阳离子交换膜, 利用电渗析法浓缩纯化 LiHCO_3 溶液, 分离 Ca^{2+} 等高价离子, 得到 Li^+ 、 K^+ 和 Na^+ 的富集溶液, 并用室温以及高 CO_2 分压状态下 ($> 0.5\text{ MPa}$) 生产高纯度 ($\geq 99.0\%$) 的 Li_2CO_3 晶体。

3 对比与总结

含锂黏土矿物是重要的替代矿产资源, 可以丰富锂市场, 保证锂产品的供应。含锂黏土矿物一般为 2: 1 层状结构, 具有良好的离子交换性能。因此, 通过酸化、盐焙烧、碱化等方法从含锂黏土矿物中提取锂已成为可行的方法。各方法优缺点见表 3。

表 3 提锂各方法比较

Table 3 Comparison of various methods for lithium extraction

方法	优点	缺点
酸化法	相对成熟, 广泛应用, 操作简单, 提取效率高, 环保性好	会在固体或沉淀物上附着 Li 造成损失, 对于酸种类等选择要求性高。
硫酸盐焙烧和浸出	提取效率高, 设备可靠, 操作较为简单	对于焙烧温度以及时间要求较高, 能耗高
氯化法	浸出率较高, 较硫酸盐焙烧时间短、温度低	安全风险较高, 能耗高
碱化法	效率高, 溶液可循环浸出	高压高温环境对设备要求高, 存在安全风险
直接碳酸化法	晶体纯度高, 可对锌华石进行提取	条件苛刻, 超临界状态, CO_2 分压状态, 步骤复杂

综合比较各种提取方法, 确定酸化法是从含锂黏土矿物中提取锂的最佳方法, 酸化法提取效率高, 提取成本低, 环保性好, 耐腐蚀性高, 提取设备安全可靠。鉴于含锂黏土矿物中锂含量低于锂辉石, 因此提高从含锂黏土矿物中提取锂的提取效率最为关键。同时, 值得一提的是, 在提取过程中产生的大量残渣和废物, 如酸碱浸出后的含铝/含硅残渣和焙烧产生的含氟废物, 应予以处置和回收或适当转化为增值产品。

4 建议和展望

从含锂黏土矿物中提取锂具有重要的经济和战略意义, 但这一过程需要高效的技术和设备支持。由于含锂黏土矿物中锂含量相对较低, 优化浸出工艺是提高锂提取效率的关键。多方研究表明, 选择

合适的浸出酸种类以及合理的浸出温度和时间可以显著提高锂的浸出率。此外, 为了确保锂提取过程的经济性和可持续性, 必须保证所有有价成分的高回收率, 从而提升锂产品的盈利能力和市场竞争力。

综合考虑各种提取方法的优缺点, 酸化法和烧碱法是目前较为推荐的工艺。例如, 盐焙烧酸化提取法和盐焙烧碱化直接生产氢氧化锂的方法, 能够有效提高锂的提取效率。这些方法不仅在技术上可行, 而且在经济性上也具有一定的优势。然而, 在开发锂资源提取工艺时, 必须高度重视环境保护和安全控制问题。例如, 采用绿色可持续的提取技术可以减少对环境的影响, 同时确保生产过程的安全性和可靠性。

未来, 锂提取技术的发展方向应聚焦于多种技术的协同处理, 以实现高效、经济和环保的锂资源开

发。这不仅有助于提高锂资源的回收率,还能为锂产业的可持续发展提供有力支持。

[参考文献]

- [1] 赵子龙, 高强, 王立飞, 等. 我国矿石资源高效利用发展的研究[J]. 金属世界, 2016(4): 77–80.
ZHAO Z, GAO Q, WANG L, et al. Research on the development of efficient utilization of mineral resources in China[J]. Metal World, 2016(4): 77–80.
- [2] CHAGNES A, SWIATOWSKA J. Global lithium resources and sustainability issues[M]. Elsevier, 2015.
- [3] 锂提取技术将大大满足锂电池生产需求[J]. 电动自行车, 2018(6): 28.
Lithium extraction technology will greatly meet the production needs of lithium batteries[J]. Electric Bicycle, 2018(6): 28.
- [4] DESSEMOND C, LAJOIE-LEROUX F, SOUCY G, et al. Spodumene: the lithium market, resources and processes[J]. Minerals (Basel), 2019, 9(6): 334.
- [5] GUO X, ZHANG J, TIAN Q. Modeling the potential impact of future lithium recycling on lithium demand in China; a dynamic SFA approach[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 137: 110461.
- [6] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 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, WANG L, et al. Research progress in extraction and recovery of lithium from hard-rock ores[J]. CIESC Journal, 2019, 70(1): 10–23.
- [7] 徐璐, 杨耀辉, 颜世强, 等. 我国黏土型锂矿提锂研究现状及前景展望[J]. 矿产综合利用, 2023(4): 12–18.
XU L, YANG Y, YAN S, et al. Lithium extraction from clay-type ore in China: status and prospects[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(4): 12–18.
- [8] 杨晶晶, 秦身钧, 张健雅, 等. 锂提取方法研究进展与展望[J]. 化工矿物与加工, 2012, 41(6): 44–46.
YANG J, QIN S, ZHANG J, et al. Research and prospect on lithium extraction[J]. Industrial Minerals & Processing, 2012, 41(6): 44–46.
- [9] SRDJAN M B. Chapter 28-beneficiation of lithium ores[J]. Elsevier B. V, 2015: 41–56.
- [10] ANDREWS E, POGGE VON STRANDMANN P A E, FANTLE MS. Exploring the importance of authigenic clay formation in the global Li cycle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 289: 47–68.
- [11] YAKSIC A, TILTON J E. Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion; the case of lithium[J]. Resources policy, 2009, 34(4): 185–194.
- [12] BERGAYA F, LAGALY G. Chapter 1-General introduction; clays, clay minerals, and clay Science[J]. Developments in Clay Science, 2013: 1–19.
- [13] BRIGATTI M F, MOTTANA A, Malferrari D, et al. Crystal structure and chemical composition of Li-, Fe-, and Mn-rich micas[J]. American Mineralogist, 2007, 92(8–9): 1395–1400.
- [14] 田凤, 周同永, 黄飞. 锂提取技术专利情报分析[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2018, 34(1): 32–37.
TIAN F, ZHOU T, HUANG F. Analysis of patent information of lithium extraction technology[J]. Journal of Qinghai Normal University(Natural Science), 2018, 34(1): 32–37.
- [15] 狄晓亮, 庞全世, 李权. 金属锂提取工艺比较分析[J]. 盐湖研究, 2005(2): 45–52.
DI X, PANG Q, LI Q. Comparative analysis of productive technology for metallic lithium[J]. Journal of Salt Lake Research, 2005(2): 45–52.
- [16] 许立军, 刘瑞平, 张云峰, 等. 粉煤灰中锂提取技术研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(4): 12–16.
XU L, LIU R, ZHANG Y, et al. Research progress of lithium extraction technology from fly ash[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(4): 12–16.
- [17] GU H, GUO T, WEN H, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106076.
- [18] LIU J, YIN Z, LI X, et al. Recovery of valuable metals from lepidolite by atmosphere leaching and kinetics on dissolution of lithium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 641–649.
- [19] LI J, KONG J, ZHU Q, et al. In-situ capturing of fluorine with CaO for accelerated defluorination roasting of lepidolite in a fluidized bed reactor[J]. Powder Technology, 2019, 353: 498–504.
- [20] SUZUKI T, NAKAMURA T, INOUE Y, et al. A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 396–401.
- [21] LIU J, YANG M, WANG Y, et al. Enhanced diuron remediation by microorganism-immobilized silkworm excrement composites and their impact on soil microbial communities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 376: 29–36.
- [22] ROSALES G, PINNA E, SUAREZ D, et al. Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF[J]. Minerals (Basel), 2017, 7(3): 36.
- [23] LI H, EKSTEEN J, KUANG G. Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives—a review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105129.
- [24] GUO H, KUANG G, WAN H, et al. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 9–19.
- [25] GUO H, YU H-z, ZHOU A, et al. Kinetics of leaching lithium from α -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(2): 407–415.

- [26] GUO H, KUANG G, YANG J, et al. Fundamental research on a new process to remove Al^{3+} as potassium alum during lithium extraction from lepidolite [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(6): 3557–3564.
- [27] LIU J, YIN Z, LIU W, et al. Treatment of aluminum and fluoride during hydrochloric acid leaching of lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105222.
- [28] MARTIN G, PÄTZOLD C, BERTA M. Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 160: 8–15.
- [29] 刘剑叶, 曾小毛, 吴进方, 等. 锂云母原料焙烧浸出提取锂的工艺研究[J]. *冶金管理*, 2020 (17): 25–26.
- LIU J, ZENG X, WU J, et al. Research on the Process of Roasting, Leaching, and Extracting Lithium from Lithium Mica Raw Materials[J]. *China Steel Focus*, 2020 (17): 25–26.
- [30] YAN Q, LI X, WANG Z, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117–118: 116–118.
- [31] 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: 1–5.
- [32] JANDOVA J, VU H N, BELKOVA T, et al. Obtaining Li_2CO_3 from zinnwaldite wastes[J]. *Ceramics (Praha)*, 2009, 53(2): 108–112.
- [33] siame E, pascoe R D. Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(14): 1595–1602.
- [34] 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.
- [35] KUAI Y, YAO W, MA H, et al. Recovery lithium and potassium from lepidolite via potash calcination-leaching process [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106643.
- [36] 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.
- [37] YAN Q, LI X, WANG Z, 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.
- [38] 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 Process*, 2020, 147: 107777.
- [39] 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): 8–13.
- ZHU L, GU H, YANG Y, et al. Research progress of lithium extraction from clay-type lithium ore resources[J]. *Light Metals*, 2020(12): 8–13.
- [40] MULWANDA J, SENANAYAKE G, OSKIERSKI H, et al. Leaching of lepidolite and recovery of lithium hydroxide from purified alkaline pressure leach liquor by phosphate precipitation and lime addition[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 201: 105538.
- [41] SONG Y, ZHAO T, HE L, et al. A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105141.
- [42] MARTIN G, SCHNEIDER A, VOIGT W, et al. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 110: 75–81.
- [43] YI W, YAN C, MA P, et al. Refining of crude Li_2CO_3 via slurry phase dissolution using CO_2 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(3): 241–248.

Research progress in the development technology of clay lithium ore resources

WANG Yu¹, FU Yunfeng¹, ZHANG Haiyang¹, ZHOU Bo¹, LIU Zhaobo¹, WEI Jiaming², YAN Dazhou¹

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. China Minmetals Corporation, Beijing 100010, China)

Abstract: In nature, lithium-bearing clay minerals primarily include lepidolite (polyolithionite and trilithionite), zinnwaldite, hectorite, saponite, and others. This article reviews the structure and properties of lithium-bearing clay minerals and compares treatment processes such as acidification and alkalization. Studies indicate that most lithium-bearing clay minerals have a 2:1 layered structure, where a layer of aluminum-oxygen octahedra is sandwiched between two layers of silicon-oxygen tetrahedra. This structure provides space for the intercalation of lithium ions. Lithium ions can be fixed in the interlayer positions of the mineral crystals through mineralization or isomorphous substitution, thereby achieving lithium enrichment. Currently, the treatment processes for lithium-bearing clay minerals mainly include acidification and alkalization methods. Both methods rely on chemical reactions between acids or bases and the lithium in the minerals to dissociate lithium ions from the mineral

structure, enabling lithium extraction. However, these methods also face several challenges that need to be addressed. In terms of reaction mechanisms, the current understanding of the microscopic processes of acid-mineral interactions is not yet thorough, which limits the potential for further process optimization. In process optimization, improving lithium extraction rates, reducing acid consumption, and shortening reaction times are key areas of research. In equipment design, existing setups may not fully meet the specific requirements of acidification methods. Additionally, reagent recovery and waste treatment are significant factors restricting the large-scale application of acidification methods. Therefore, efficiently recovering reagents and safely managing waste are critical challenges that need to be addressed in the future.

Key words: lithium containing clay minerals; lithium mica; acidification method; alkalization method; reagent recovery; waste disposal

对钨等物项实施出口管制符合国家战略和国际通行做法

近年来,包括有色金属在内的众多战略性矿产资源越来越成为大国博弈的焦点。面对复杂严峻的世界发展环境和形势,科学的出口管制对于维护世界和平与发展的重要意义更加凸显。在此背景下,根据《中华人民共和国出口管制法》《中华人民共和国对外贸易法》《中华人民共和国海关法》《中华人民共和国两用物项出口管制条例》等有关规定,为维护国家安全和利益、履行防扩散等国际义务,经国务院批准,商务部、海关总署发布 2025 年第 10 号公告,对钨、锑、铋、钼、铟相关物项实施出口管制。对此,中国有色金属工业协会表示坚决拥护。

对钨等物项实施出口管制,有利于维护自身安全和共同安全。此次被列管的钨等相关物项具有明显的军民两用属性,可以用作制造穿甲弹、红外探测等各类现代化武器。当下,国际区域性争端不断,全球大规模杀伤性武器扩散情况趋于严重,少数国家在竭力谋取核武器、生物武器、化学武器或制造这些武器的原材料、设备和技术。防止大规模杀伤性武器及其运载工具、相关产品和技术扩散成为整个国际社会主要和普遍的安全关切之一。加强有色金属出口管制是我国履行防扩散等国际义务、维护世界和平与安定的重要措施。

对钨等物项实施出口管制,有利于提升企业的合规建设水平。此次被列管的钨等物项技术指标与国际标准基本一致,有利于企业把握合规要求。鉴于有色金属应用范围广,通过加强有色金属出口管制,有利于企业掌握相关产品的对外流向和应用场景,可以帮助企业进一步规范出口行为,加强合规体系建设,提升合规贸易能力,实现有序出口。

对钨等物项实施出口管制,与深化高水平对外开放是内在统一的。在全球化经济体系中,各国之间形成相互依存、互为补充的产业链条,有色金属供应的稳定性关系到全球制造业乃至整个经济体系的健康运行。出口管制不是禁止出口,中国一直坚持公正、合理、非歧视的出口管制。从企业的实践看,正常的、民用的出口申请通常会得到批准,对于合规表现良好的企业还会给予许可便利,这都将对供应链稳定提供有力的支撑。

(资料来源:中国有色金属报)