

引文格式:庞朋魏,路坊海,柴洪云,等.含锂氢氧化铝焙烧工艺中锂的变化行为[J].中国有色冶金,2025,54(4):156-164.
PANG Pengwei, LU Fanghai, CHAI Hongyun, et al. The change behavior of lithium in the roasting process of lithium containing aluminum hydroxide[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 156-164.

含锂氢氧化铝焙烧工艺中锂的变化行为

庞朋魏¹, 路坊海^{2*}, 柴洪云³, 何海军³, 魏壮强³, 舒 娅³

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州理工学院 材料与能源工程学院, 贵州 贵阳 550025;
3. 国家电投集团贵州遵义产业发展有限公司, 贵州 遵义 564300)

[摘 要] 富锂铝土矿生产氧化铝的工艺中, 大部分锂在铝酸钠分解工序进入氢氧化铝, 影响氧化铝产品质量及后续电解效率。本文系统性地对含锂氢氧化铝制品煅烧工艺中锂的变化行为进行研究, 通过单因素试验考察焙烧工艺参数对氢氧化铝制品失重率及锂损失率的影响, 并结合样品焙烧产物及中间产物的表征分析研究锂的变化行为, 得到以下主要结论。单因素试验表明, 焙烧温度、焙烧时间及升温速率均与氢氧化铝制品失重率和锂损失率呈正相关关系, 在焙烧温度 1 150 °C、焙烧时间 30 min、升温速率 25 °C/min 的优化条件下, 氢氧化铝制品失重率为 34.86%, 锂损失率为 14.82%, 焙烧产物中锂以氧化物形式富集在氧化铝中。焙烧后的晶体表面出现了裂纹与孔隙, 这主要是由于氢氧化铝制品中结晶水的析出以及氧化铝晶格的转变造成, 增加焙烧时间或者延长焙烧温度均会造成晶粒表面裂纹的扩大及小凹陷的增加。

[关键词] 含锂氢氧化铝; 焙烧; 锂杂质; 变化行为; 失重率; 锂损失率

[中图分类号] TF826+.3; TF803.2+5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0156-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.017

锂被誉为 21 世纪能够改写世界格局的“绿色能源金属”和“白色石油”, 是全球极为重要的战略性关键金属。据报导, 我国目前发现的锂资源储量高达 510 万 t, 在全球排名第六^[1]。但由于我国锂资源的地质特性、矿产所处的生态环境等多种因素的限制, 使得我国在锂资源上对外依赖度极高^[2]。我国黔北务川-正安-道真地区铝土矿资源富锂表现异常突出^[3-4], 其大型铝土矿体中有超过 65% 样品中锂含量达到综合利用指标^[5], 30% 样品中锂含量

大于 $1\ 000 \times 10^{-6}$, 其中锂平均含量为 756×10^{-6} [6-9], 远高于我国铝土矿中锂平均含量^[10]。该地区伴生氧化锂 (Li₂O) 资源储量约 182 万 t^[11]。

锂作为铝土矿的伴生元素, 其资源综合利用应与铝的工业冶炼技术一致, 采用先“铝”后“锂”的技术思路。因此, 探明铝土矿中锂元素在拜耳工艺中的化学行为、迁移特性及富集机理是黔北富锂铝土矿高效利用的先决条件。但其在拜耳法工艺全流程中的化学行为系统性研究未见报道。

锂在铝土矿冶炼工艺流程中的富集会严重影响氧化铝产品质量及后续铝电解效率^[12-13], 理论和实践证明, 铝电解质体系中含有 1.5% ~ 2.5% 的锂盐 (氟化锂) 可以保持电解过程的最优状态。氧化铝原料中所含锂杂质较高, 会导致电解质中锂含量相应大幅提高, 槽龄长的电解槽中氟化锂含量可达到 5%, 甚至可达 9% ~ 10%。过高的锂盐含量导致电解质体系初晶温度过低, 致使电解槽温度降低, 氧化铝溶解能力下降, 电解槽炉底沉淀增多, 不利于炉帮的形成, 加大了电解工艺操作难度, 同时铝电解槽技术条

[收稿日期] 2024-12-10

[第一作者] 庞朋魏 (2001—), 男, 安徽临泉人, 硕士研究生, 主要研究方向为工业废物资源化利用。

[通信作者] 路坊海 (1979—), 男, 贵州毕节人, 博士, 教授, 主要研究方向为冶金矿物综合利用及工业废物资源化利用。

[基金项目] 贵州省科技支撑计划“黔北富锂铝土矿中锂元素在碱法工艺中的化学行为及富集提取技术研究”(黔科合支撑[2023]一般 243); 贵州理工学院高层次人才科研启动经费项目 (XJGC20181010); 贵州省高层次人才创新创业项目 (GZSQCC2018002)。

件也难以保持,直接影响电解槽的电流效率和能耗,不利于生产的稳定^[14]。

个别学者初探了河南、山西地区铝土矿中锂元素在溶出和分解中的分布及走向规律,基本结论是锂经溶出约80%进入铝酸钠溶液,20%进入赤泥;铝酸钠溶液中锂在种分工序全部进入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中,在后续 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 焙烧工艺中,锂损失约为25%,其余进入 Al_2O_3 成品中^[15-17]。溶液中锂离子促进三水铝石(110)和(200)晶面的优先生长,导致大量细棒状和片状氢氧化铝附着在粗粒上,有利于细颗粒的形成^[18],在焙烧时氢氧化铝粒度越细,越有利于其向勃姆石转变^[19],影响氧化铝强度。

本文系统性地对含锂氢氧化铝制品煅烧工艺中

锂的变化行为进行研究,通过单因素试验考察焙烧温度、时间、升温速率等因素对氢氧化铝制品失重率及锂损失率的影响,并结合样品焙烧产物及中间产物的表征分析研究锂的变化行为,研究结果为含锂氢氧化铝电解工艺的优化提供数据支持。

1 试验原料及仪器

1)原料。氢氧化铝样品取自国家电投集团贵州遵义产业发展有限公司氢氧化铝焙烧车间,成分分析见表1,SEM表征见图1。如图1所示,干燥样品呈现为大小和形状不一的颗粒状物质,每个颗粒主要由氢氧化铝小颗粒团聚而成的,对单一的氢氧化铝颗粒进行观察,发现其表面凹凸不平且具有分层。

表1 氢氧化铝样品成分分析(质量比)

Table 1 Analysis of the composition of aluminum hydroxide samples (mass percent)

成分	Al_2O_3	CaO	TFe_2O_3	Na_2O	SiO_2	TiO_2	SO_3	Ga *	La *	Li *
氢氧化铝	65.99	<0.01	<0.01	0.12	0.01	0.01	0.01	50	10	180

注: * 成分单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

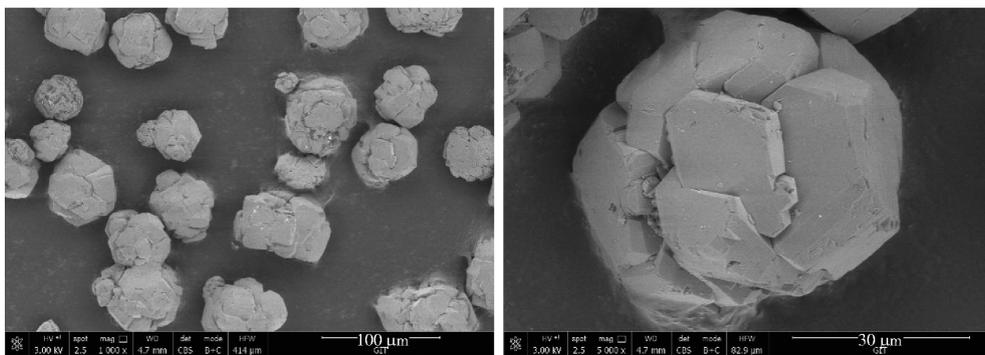


图1 氢氧化铝样品干燥电镜图

Fig. 1 Drying electron microscopy of aluminum hydroxide sample

2)设备及仪器。试验用到的设备及仪器包括:实验室箱式炉(HDX-10-13型,中国洛阳宏达炉业有限公司),电子天平(FA2104S型,中国上海舜宇恒平科学仪器有限公司),电热鼓风干燥箱(101-2AB型,德国塞德利斯实验设备有限公司),扫描电镜(JSM-7610F型,日本日本电子株式会社)。

2 试验部分

2.1 试验原理

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 焙烧的主要化学反应如下所述^[20]。

首先当温度升高时,吸附在氢氧化铝粉体表面

的自由水分率先蒸发,250℃时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始分解,反应产生了勃姆石和水,见式(1)。



400℃时继续分解,产生 δ 型氧化铝和水,见式(2)。



600℃时 δ 型氧化铝转变为 η 型氧化铝,期间质量无变化,见式(3)。



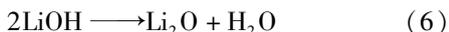
500~950℃间, η 型氧化铝转变为 θ 型氧化铝,当达到950℃时,全部转变为 θ 型氧化铝,见式(4)。



在 950 ~ 1 250 °C 之间, θ 型氧化铝转化为 α 型氧化铝, 并随着焙烧温度的升高, α 型氧化铝的含量不断增加, 见式(5)。



在拜耳法溶出过程中, 铝土矿中的锂氧化物与碱发生反应, 生成铝酸锂。在铝酸钠精液晶种分解阶段, 铝酸锂分解为氢氧化锂, 并完全融入结晶氢氧化铝中^[21]。在焙烧阶段, 氢氧化铝失去吸附水和结晶水, 其晶型发生转变。铝酸锂主要分布在氢氧化铝的层间氢氧化物片中, 焙烧过程中, 层间氢氧化物塌陷, 导致 Li^+ 离子释放并随水分蒸发逸出^[22-23]。含水氢氧化锂在 130 °C 时开始脱水反应, 无水氢氧化锂的熔点为 471 °C, 分解温度为 925 °C, 而氧化锂在 1 000 °C 时发生升华反应^[18]。高温焙烧过程中, 氢氧化锂的分解反应见式(6)。



2.2 试验方法

将一定量的氢氧化铝样品放入电热鼓风干燥箱中, 于 105 °C 下进行 24 h 干燥处理。取出烘干样品至于干燥皿备用。称取 30 g 干燥样品放入坩埚, 将其置于马弗炉中, 设定相应的时间、温度及升温速率进行焙烧。待焙烧后的样品随炉冷却至室温, 取出并用电子天平进行称量, 记录试验数据, 分析氢氧化铝样品失重率及锂损失率。

2.3 分析及计算方法

样品失重率及锂损失率计算公式见式(7)(8)。

$$\eta_{\text{失重}} = \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \times 100\% \quad (7)$$

式中: m_1 为氢氧化铝样品焙烧前质量, g; m_2 为氢氧化铝样品焙烧后质量, g。

$$\eta_{\text{Li}} = \left(1 - \frac{m_2 L_2}{m_1 L_1}\right) \times 100\% \quad (8)$$

式中: L_1 为样品中锂含量(质量比), %; L_2 为焙烧后样品锂含量(质量比), %。

3 结果与讨论

3.1 焙烧温度

本试验考察了不同焙烧温度对氢氧化铝样品失重率及锂损失率的影响。固定试验条件焙烧物料 30 g、焙烧时间 45 min、升温速率 20 °C/min, 不同焙烧温度(850 °C、950 °C、1 050 °C、1 150 °C、1 250 °C)

对氢氧化铝样品失重率及锂损失率的影响如图 2、图 3 所示。

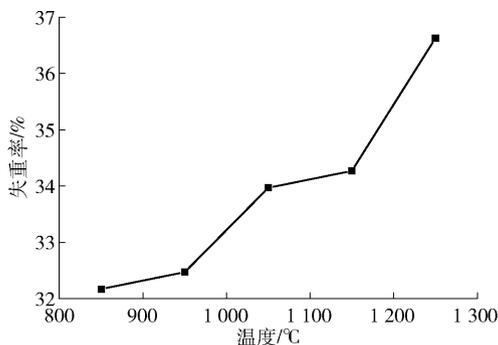


图 2 焙烧温度对氢氧化铝样品失重率的影响

Fig. 2 Influence of roasting temperature on weight loss rate of aluminum hydroxide sample

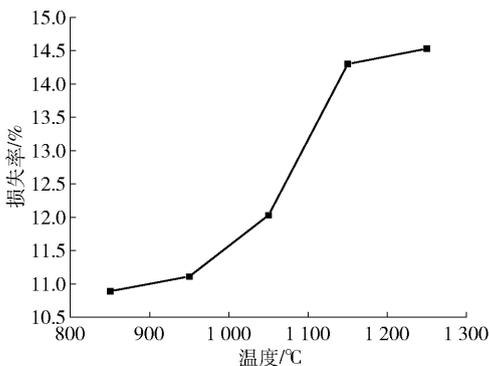


图 3 焙烧温度对锂损失率的影响

Fig. 3 Influence of roasting temperature on lithium loss rate

从图 2 和图 3 可以观察到, 氢氧化铝样品的失重率以及锂的损失率随着温度的升高而增加。具体来看, 当焙烧温度为 850 °C 时, 氢氧化铝样品的失重率为 32.17%, 这一阶段的质量损失主要是由样品表面的吸附水和内部的结合水挥发所致。当温度提升到 950 °C 时, 样品的失重率较 850 °C 时仅增加了 0.3%, 变化相对较小。然而, 当焙烧温度升至 1 050 °C 时, 氢氧化铝样品的失重率上升至 33.97%, 与 950 °C 时相比增加了 1.5%, 这一变化趋势变得明显。这可能是因为随着温度的进一步提高, 氧化铝转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 晶相发生改变, 使晶相内部结晶水析出, 导致损失的质量也随之增加。当温度进一步升高至 1 150 °C 时, 氢氧化铝样品的失重率只是略微增加。这可能表明, 焙烧温度尚未足够将所有的氧化铝转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。最终, 当焙烧

温度达到 1 250 ℃ 时,氢氧化铝样品的失重率上升至 36.63%,相较于 1 150 ℃ 时增加了 2.37%。这一现象可能是由于更多的氧化铝都已经转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,使失重率出现了较大的变化^[20]。

对于锂元素而言,在 850 ℃ 的焙烧温度下,锂的损失率为 10.89%,主要是由于焙烧过程中层间氢氧化物去羟基化,导致其晶体结构塌陷,从而释放出 Li^+ 离子^[23]。当焙烧温度升高到 950 ℃ 时,锂的损失率略微增加。焙烧温度 1 050 ℃,锂的损失率上升至 12.03%,与 950 ℃ 时相比增加了 0.92%,这一变化趋势与氢氧化铝的失重率变化相似。这可能是因为氧化铝转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程中,晶格发生改变,层间的 Li^+ 离子也随之释放。在 1 150 ℃ 的焙烧温度下,锂的损失率进一步增加至 14.30%,较 1 050 ℃ 时增加了 2.27%。这可能是因为随着温度的升高,晶体缺陷边缘裸露部分的氧化锂发生升华

反应,使得锂损失率较大。当温度继续升高后,锂的损失率并未出现明显的变化。该现象可能是在此温度下氧化铝升华率未发生剧烈变化,其余锂以氧化物形式富集在氧化铝中^[21]。

图 4 为不同焙烧温度下样品的 SEM 图,相对于干燥氢氧化铝样品的 SEM 图,可以明显观察到原料样品在焙烧后晶体结构发生了显著变化,裂纹和凸起数量有所增加。这一现象是由于在高温焙烧过程中,氢氧化铝样品发生分解,失去了结晶水,并转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相,导致晶体结构出现变化,产生了更多的晶体缺陷。此外,焙烧后晶体表面出现了裂纹,使晶粒具有较高的比表面积和孔隙度,且晶粒间的间距增大^[20]。随着焙烧温度的升高,晶体表面的裂纹数量增加,比表面积也相应增大。这主要是因为温度的升高促进了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成,导致了晶体结构的进一步变化。

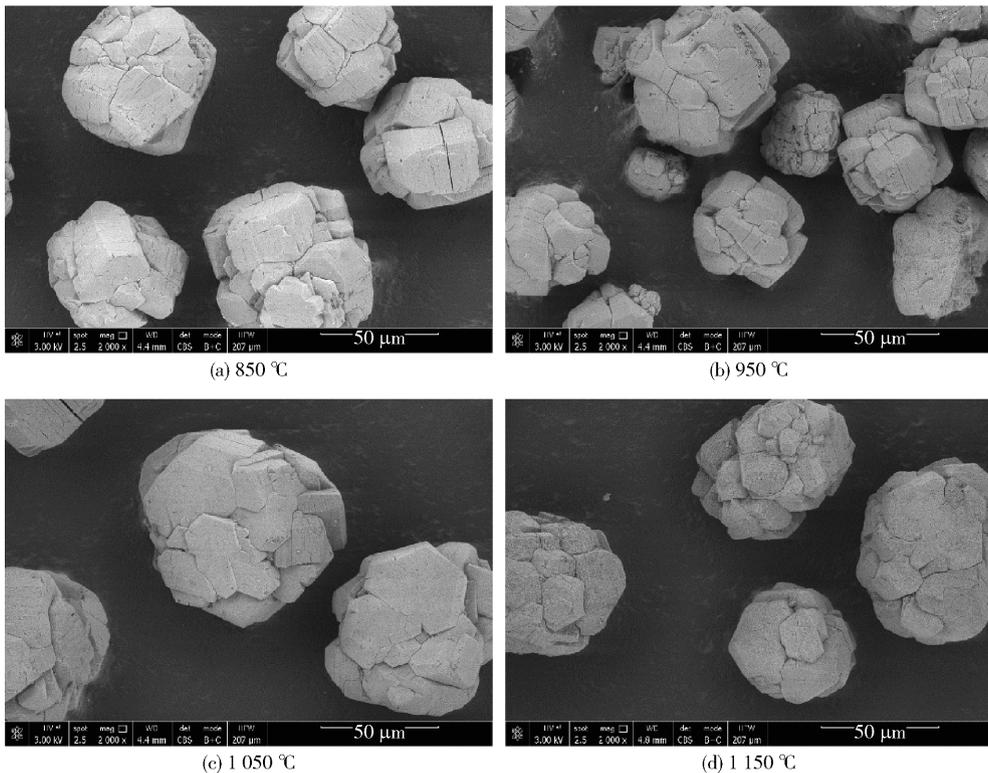


图 4 不同焙烧温度下氢氧化铝样品电镜图

Fig. 4 Electron microscopic images of aluminum hydroxide sample at different roasting temperatures

3.2 焙烧时间

考察了不同焙烧时间对氢氧化铝样品失重率及锂损失率的影响。结合氢氧化铝焙烧生产工艺,固定试验条件焙烧物料 30 g、焙烧温度 1 150 ℃、升温

速率 20 ℃/min,不同焙烧时间(15 min、30 min、45 min、60 min、75 min)对原料样品失重率和锂损失率的影响如图 5、图 6 所示。

从图 5、图 6 中可以观察到,随着焙烧时间的延

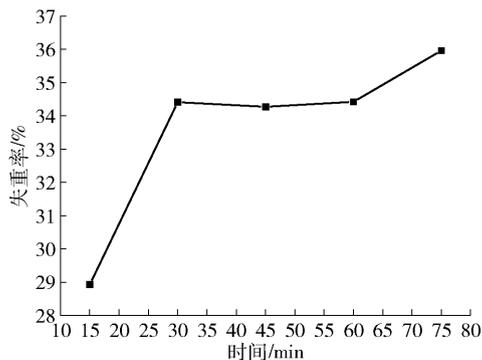


图5 焙烧时间对氢氧化铝样品失重率的影响

Fig. 5 Influence of roasting time on weight loss rate of aluminum hydroxide sample

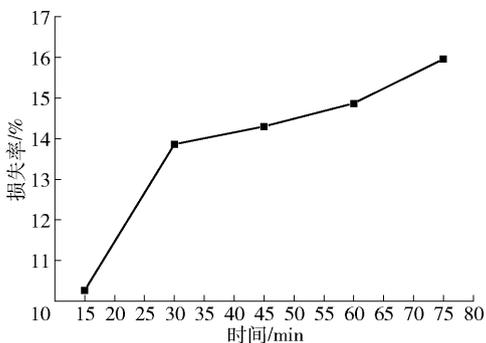


图6 焙烧时间对锂损失率的影响

Fig. 6 Influence of roasting time on lithium loss rate

长,氢氧化铝样品的失重率和锂的损失率均呈现上升趋势。当焙烧时间为 15 min 时,氢氧化铝样品的失重率为 28.92%;而当焙烧时间延长至 30 min 时,失重率上升至 34.41%,增长了 5.49%。这一变化可能是因为在 15 min 时氧化铝未完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相,进一步延长焙烧时间,剩余氧化铝将继续转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相,使晶相发生改变,结晶水析出,从而使得失重率出现显著增加。当焙烧时间延长至 60 min,氢氧化铝样品的失重率仅轻微上升至 34.42%,变化率接近于 0.01%。这可能表明,过长的焙烧时间降低了物料的活性,从而导致样品失重率的变化幅度减小^[21]。当焙烧时间进一步增至 75 min 时,氢氧化铝样品的失重率上升至 35.96%。这一现象可能解释为,随着焙烧时间的进一步增加,反应更加充分,晶相发生改变使结晶水析出,进而使得氢氧化铝样品的失重率增加。

对于锂元素而言,当焙烧时间为 15 min 时,锂损失率为 10.26%,当焙烧时间延长至 30 min 时锂

损失率为 13.86%,增长了 3.6%。这一变化可能是随着焙烧时间的延长,焙烧反应更加充分,致使锂损失率增大。当时间进一步延长至 60 min 时,锂损失率仅增大了 1.01%,该现象可能是由于此时样品中附着水和结晶水已经基本挥发完成。当焙烧时间为 75 min 时,锂损失率为 15.96%,相比于 30 min 时增大了 2.1%。该现象原因可能是由于此时焙烧温度为 1 150 ℃,氧化锂长时间焙烧后发生升华反应,使锂的损失率增大^[21]。整体而言,焙烧 30 min 时锂损失率变化较小。

图 7 为不同焙烧时间下的氢氧化铝样品电镜图像,可以观察到晶粒表面与原始状态相比出现了裂纹和孔洞。这是由于在高温下,氢氧化铝样品在焙烧过程中结晶水析出所导致的。随着焙烧时间的延长,可以观察到晶粒表面变得更加凹凸不平,裂纹的数量也逐渐增多。这一现象主要是由于随着焙烧时间的增加, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量不断上升,分层的裂纹脱水形成了脱水裂纹^[24]。这些脱水裂纹的形成进一步增加了晶粒表面的不完整性,从而影响了样品的结构和性能。

3.3 焙烧升温速率

考察不同焙烧升温速率对原料样品失重率及锂损失率的影响。固定试验条件:焙烧物料 30 g,焙烧温度 1 150 ℃、焙烧时间设置 30 min,在不同焙烧升温速率(15 ℃/min、20 ℃/min、25 ℃/min、30 ℃/min)对原料样品失重率和锂损失率的影响如图 8、图 9 所示。

从图 8、图 9 可以明显看出,随着焙烧升温速率的提高,氢氧化铝样品的失重率和锂的损失率均呈现增长趋势。然而,当升温速率继续增加时,这两个指标的变化趋于平稳。当升温速率为 15 ℃/min 时,氢氧化铝样品的失重率为 31.63%。当升温速率提高至 20 ℃/min 时,失重率上升至 34.27%,增长了 2.64%。进一步增加升温速率时,氢氧化铝样品的失重率仅轻微增加。

对于锂元素而言,在不同的升温速率下,锂损失率呈现出特定的变化趋势。当升温速率为 15 ℃/min 时,锂损失率为 13.86%。随着升温速率提高至 25 ℃/min,锂损失率增加了 1.01%。而当升温速率进一步增至 30 ℃/min 时,锂损失率未显著变化。这一现象的可能解释是,在较低的升温速率下,由于升温所需时间较长,样品的活性可能降

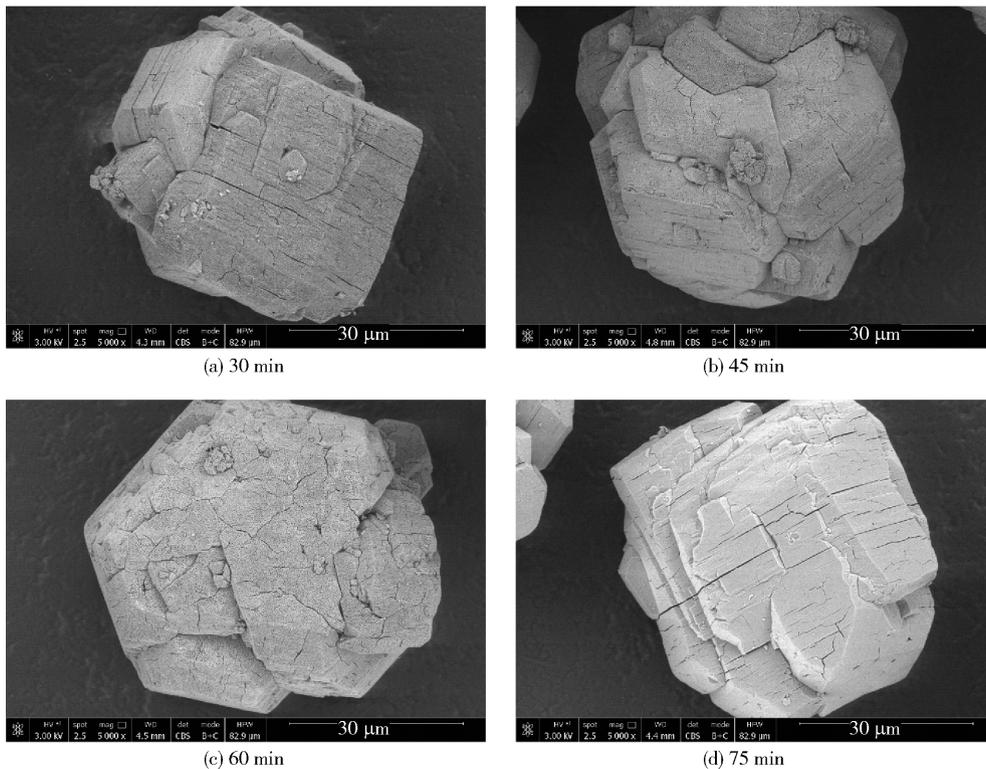


图7 不同焙烧时间下氢氧化铝样品电镜图

Fig. 7 Electron microscopic images of aluminum hydroxide sample at different roasting times

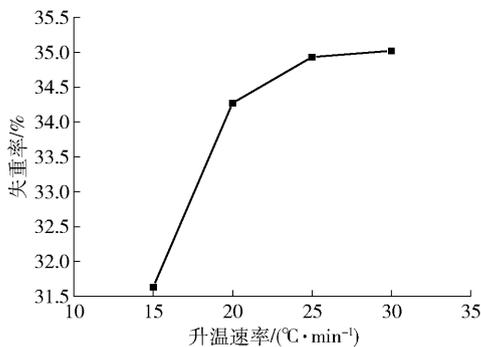


图8 焙烧升温速率对氢氧化铝样品失重率的影响

Fig. 8 Influence of roasting heating rate on weight loss rate of aluminum hydroxide sample

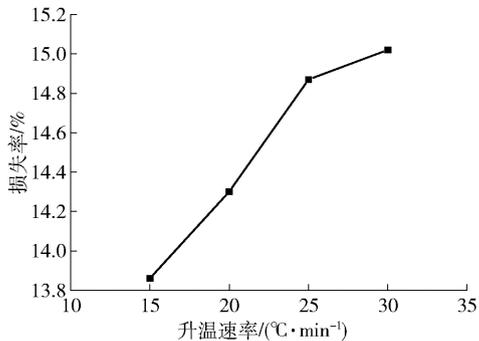


图9 焙烧升温速率对锂损失率的影响

Fig. 9 Influence of roasting heating rate on lithium loss rate

低,导致氢氧化铝样品的失重率和锂的损失率相对较小。随着升温速率的增加,升温时间缩短,样品的活性得到提升,使得焙烧反应更为激烈,从而导致更多的结晶水损失,锂损失率随之增加。然而,当升温速率进一步提高时,由于反应已经趋于充分,进一步的升温对失重率和损失率的影响变得微小^[21]。综上分析,焙烧升温速率大于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,锂的损失率变化较小。

3.4 焙烧后样品成分变化

根据上文单因素试验优化结果,在焙烧温度为 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、焙烧 30 min 、升温速率为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行验证试验。焙烧后样品成分分析结果见表2。结果表明,氢氧化铝样品失重率为 34.86% ,锂损失率为 14.82% ,这与前文试验结果吻合;经过焙烧处理后,氧化铝(Al_2O_3)的含量从 65.99% 上升至 97.83% ,表明在焙烧过程中氢氧化铝分解较为彻

底,同时,锂含量从 180 μg/g 增加至 240 μg/g,这是因为焙烧过程中原料样品失重率大于锂损失率,因此焙

烧后锂相对含量有所上升。焙烧过程中因升华反应损失部分锂,其余锂以氧化物形式富集在氧化铝中。

表 2 焙烧后氧化铝元素成分(质量比)

Table 2 Composition of alumina after roasting (mass percent)

成分	Al ₂ O ₃	CaO	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	Ga*	La*	Li*
氧化铝	97.83	<0.01	0.01	0.22	0.01	0.01	0.05	70	10	240

注: * 成分单位为 μg/g。

4 结论

本文通过单因素试验考察焙烧温度、时间、升温速率等因素对氢氧化铝制品失重率及锂损失率的影响,并结合样品焙烧产物及中间产物的表征分析研究锂的变化行为,得到以下主要结论。

1) 单因素试验表明,随着焙烧温度的上升,氢氧化铝样品的失重率和锂的损失率均呈现增大趋势,尤其在 1 150 ℃ 时,锂的损失率变化极为显著;氢氧化铝样品的失重率和锂的损失率均随着焙烧时间的延长而升高;当升温速率增加时,样品的失重率和锂的损失率持续上升,当升温速率大于 25 ℃/min 时,两者变化较小。

2) 氢氧化铝焙烧生产的优化条件为焙烧温度 1 150 ℃、焙烧时间 30 min、升温速率 25 ℃/min,此条件下氢氧化铝制品失重率为 34.86%,锂损失率为 14.82%,焙烧产物中锂以氧化物形式富集在氧化铝中。

3) 与干燥的氢氧化铝晶体表面相比,经过焙烧处理的晶体表面出现了裂纹与孔隙。这主要源于氢氧化铝在焙烧过程中结晶水的析出以及氧化铝晶格的转变。在相同的焙烧时间下,焙烧温度的升高会导致晶体表面裂纹的扩大,同时在相同焙烧温度下,焙烧时间的延长也会使晶粒表面的裂纹及小凹陷增加。

[参考文献]

[1] National Minerals Information Center. U. S. Geological survey mineral commodity summaries 2024[R]. 2024-01-31:110-111.

[2] 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.

WEN Hanjie, LUO Chongguang, DU Shengjiang, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(1):53-59.

[3] WANG D H, LI P G, QU W J, et al. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China [J]. Science China (Earth Sciences), 2013, 56(1):145-152.

[4] ZHANG Y, ZHANG J. Study on the occurrence state of lithium in low-grade diasporic bauxite from central guizhou province, China [J]. JOM, 2019, 71(12):4594-4599.

[5] 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(Z1):382-390.

FAN Hongpeng, YE Lin, HUANG Zhilong. The associated lithium resource in bauxite (bauxite-bearing rock) [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(Z1):382-390.

[6] 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. 中国科学:地球科学, 2013, 43(1):44-51.

WANG Denghong, LI Peigang, QU Wenjun, et al. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 43(1):44-51.

[7] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务正-道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钽分布规律[J]. 中国地质, 2015, 42(6):1910-1918.

JIN Zhongguo, ZHOU Jiayi, HUANG Zhilong, et al. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou Province[J]. Geology in China, 2015, 42(6):1910-1918.

[8] 雷志远. 贵州务正道地区高铝岩系锂的存在形式和富集机制[D]. 中国地质大学, 2021.

LEI Zhiyuan. Existence form and enrichment mechanism of lithium in bauxitic rocks of the Wuzhengdao belt, northern Guizhou[D]. China University of Geosciences, 2021.

[9] TANG B, FU Y, YAN S, et al. The source, host minerals, and enrichment mechanism of lithium in the Xinmin bauxite deposit, northern Guizhou, China: Constraints from lithium isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 141:104653.

[10] LING K Y, ZHU X Q, TANG H S, et al. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements [J]. Journal of Geochemical Exploration,

- 2018,190:170-186.
- [11] 钟海仁,孙艳,杨岳清,等. 铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力[J]. 矿床地质, 2019, 38(4):898-916.
ZHONG Hairen, SUN Yan, YANG Yueqing, et al. Bauxite (aluminum)-type lithium resources and analysis of its development and utilization potential [J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4):898-916.
- [12] WU S H, TAO W J, ZHENG Y C, et al. Novel process for the extraction of lithium carbonate from spent lithium-containing aluminum electrolytes by leaching with aluminum nitrate and nitric acid[J]. Hydrometallurgy, 2020, 198:10550.
- [13] WU S H, TAO W J, ZHEN Y C, et al. A novel approach for lithium recovery from waste lithium-containing aluminum electrolyte by a roasting-leaching process [J]. Waste Management, 2021, 134:89-99.
- [14] 石良生, 幸利, 田官官. 高锂盐含量的电解质对铝电解生产的影响及应对措施[J]. 世界有色金属, 2015 (2):58-59.
SHI Liangsheng, XING Li, TIAN Guanguang. Influence of electrolytes with high lithium salt content on aluminum electrolysis production and countermeasures [J]. World Nonferrous Metals, 2015 (2):58-59.
- [15] 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. 矿冶, 2004 (2):89-92.
YANG Junchegn, WANG Fengling, LI Desheng, et al. Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite[J]. Mining And Metallurgy, 2004 (2):89-92.
- [16] 李春潮, 黄健. 锂在氧化铝生产过程中的存在行为[J]. 轻金属, 2005 (6):17-19.
LI Chunchao, HUANG Jian. The existing state of lithium in the process of alumina production [J]. Light Metals, 2005 (6):17-19.
- [17] 曹阿林, 李春焕. 拜耳法氧化铝生产过程中锂的富集机制研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017 (9):23-26.
CAO Alin, LI Chunhuan. Enrichment mechanism of lithium in bayer process of alumina production [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017 (9):23-26.
- [18] HUANG W Q, LIU G H, JU J B, et al. Effect of lithium ion on seed precipitation from sodium aluminate solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(6):1323-1331.
- [19] 范伟东, 李旺兴, 韩东战, 等. 粒度对氢氧化铝低温相变动力学的影晌[J]. 化工进展, 2020, 39(3):1101-1107.
FAN Weidong, LI Wangxing, HAN Dongzhan, et al. Influence of particle size on kinetics of low temperature phase transformation of aluminum hydroxide [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(3):1101-1107.
- [20] 回佳琦. Al(OH)₃ 制备 Al₂O₃ 过程中动力学模拟及低温煅烧工艺研究[D]. 西宁: 青海大学, 2019.
HUI Jiaqi. Kinetic Calculation and Low-temperature Calcination Process of Al(OH)₃ Prepared Al₂O₃ [J]. Qinghai University, 2019.
- [21] 狄跃忠, 唐成伟, 赵康, 等. 真空铝热还原炼锂新工艺中富锂熟料的制备[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(10):1449-1452.
DI Yuezhong, TANG Chengwei, ZHAO Kang, et al. Preparation of lithium-rich clinker in new vacuum aluminothermy reduction of lithium process [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(10):1449-1452.
- [22] WU Z X, HE N, KUI Q K, et al. Efficient extraction of the structural lithium from cookeite through a combined approach of roasting-leaching, co-precipitation, and elution [J]. Applied Clay Science, 2024, 258:107450.
- [23] GU H N, GUO T F, WEN H J, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone[J]. Minerals Engineering, 2020, 145:106076.
- [24] 杨会宾, 孙俊民, 胡剑, 等. 三水铝石水热处理过程中的相变及其影响[J]. 轻金属, 2017(2):13-16, 28.
YANG Huibin, SUN Junmin, HU Jian et al. Phase transition and influences of gibbsite in the hydrothermal process [J]. Light Metals, 2017, 2:13-16, 28.

The change behavior of lithium in the roasting process of lithium containing aluminum hydroxide

PANG Pengwei¹, LU Fanghai^{2*}, CHAI Hongyun³, HE Haijun³, WEI Zhuangqiang³, SHU Ya³

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550025, China;

3. State Power Investment Group Guizhou Zunyi Industry Development Co., Ltd., Zunyi 564300, China)

Abstract: In the process of producing alumina from lithium-rich bauxite, most of the lithium enters aluminum hydroxide during the sodium aluminate decomposition process, which affects the quality of alumina products and the subsequent electrolytic efficiency. This paper systematically studies the change behavior of lithium in the calcination process of lithium-containing aluminum hydroxide products. Through single-factor experiments, the influence of calcination process parameters on the weight loss rate and lithium loss rate of aluminum hydroxide products is

investigated. Combined with the characterization and analysis of the calcination products and intermediate products of the samples, the change behavior of lithium is studied, and the following main conclusions are obtained. Single-factor experiments show that the calcination temperature, calcination time and heating rate are all positively correlated with the weight loss rate and lithium loss rate of aluminium hydroxide products. Under the optimized conditions of calcination temperature of 1 150 °C, calcination time of 30 min and heating rate of 25 °C/min, the weight loss rate of aluminium hydroxide products is 34.86% and the lithium loss rate is 14.82%. Lithium in the roasting products is enriched in the form of oxides in alumina. Cracks and pores appeared on the surface of the crystals after calcination, which was mainly caused by the precipitation of crystalline water in the aluminum hydroxide products and the transformation of the aluminum oxide lattice. Increasing the calcination time or extending the calcination temperature would both lead to the expansion of cracks on the grain surface and the increase of small depressions.

Key words: lithium aluminum hydroxide; roast; lithium impurity; change behavior; weight loss rate; lithium loss rate

《2024 年赤泥综合利用发展报告》发布

8月8日,由中国有色金属工业协会赤泥综合利用推进办公室(以下简称“赤泥推进办”)组织编写的《2024年赤泥综合利用发展报告》(以下简称“发展报告”)在山东临朐发布。发布同期,赤泥推进办还开展了赤泥选铁技术与装备研讨活动。此次活动聚焦赤泥选铁领域的技术创新和装备提升,并讨论了企业普遍反映的产品名称不统一、财政优惠政策难以有效落地等关键问题。

中国有色金属工业协会副秘书长、赤泥推进办主任王吉位指出,2024年,我国赤泥选铁976万t,占总利用量的70%,但仍面临铁元素回收率低、成本高、经济效益不佳和相关财税政策难以有效落地等挑战。本次研讨活动聚焦赤泥选铁领域,要针对存在的认识问题和技术问题,特别是与大型钢铁企业的协同,提出相关建议。企业应通过装备和技术提升,提高铁的回收率,挖掘赤泥回收率潜力;标准应与下游企业共同制定,以提高认知和接受度;要结合“十五五”规划,制订未来赤泥发展的目标和措施,提出税收政策和政策的建议。

工业和信息化部节能与综合利用司资源综合利用处杜力表示,赤泥综合利用对于氧化铝产业的绿色可持续发展意义重大。工业和信息化部高度重视包括赤泥在内的工业固废综合利用工作,将通过完善政策标准体系、强化技术研发推广、培育典型经验模式等手段,推动赤泥综合利用水平的提升。选铁是赤泥综合利用的重要途径之一,希望各方以此次研讨活动为契机,进一步加强沟通交流与协同合作,共同推动赤泥综合利用工作再上新台阶。

中国有色金属工业协会赤泥综合利用推进办公室常务副主任曾庆猛在总结发言时强调,提高赤泥利用率需要从以下几个方面着手。一是氧化铝企业应转变生产组织理念和方法,做好源头管理,开展源头减量,稳定赤泥成分,以全生命周期理念优化赤泥项目的经济评价模型;二是以“久久为功”的精神,打通产品流程,取得社会认可,推动标准规范的制定;三是坚定信心,勇于挑战,提升专业化能力和水平,培养更多的专家,推动行业发展。

(资料来源:中国有色金属报)