

# 锂云母选矿及提锂进展综述

张锦程<sup>1,2,3</sup>, 张秀峰<sup>1,2,3</sup>, 谭秀民<sup>1,2,3</sup>, 伊跃军<sup>1,2,3</sup>, 张利珍<sup>1,2,3</sup>

- 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
- 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
- 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006

中图分类号: TD954; TD826.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)05-0068-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.05.008

**摘要** 锂云母提锂对全球锂盐供应具有重要的作用。文中综述了锂云母的物理选矿富集以及从锂云母精矿化学提取碳酸锂的方法。锂云母选矿以浮选法为主, 常规阳离子捕收剂对捕收条件要求严格, 需研究新型阳离子捕收剂、不同阴离子捕收剂的组合捕收以提高捕收效率。锂云母化学提锂中硫酸盐焙烧法是目前提锂最成熟的方法, 石灰石焙烧法由于其耗能大、成本高被市场淘汰; 硫酸法浸出率高, 但处理废液需大量碱中和; 氯化焙烧法和压煮法对设备要求高, 工艺操作性差。展望未来, 下一步锂云母提锂技术应着重于强化有价金属提取, 生产高附加值产品, 锂渣的高值消纳以及伴生资源综合利用。

**关键词** 锂云母; 选矿; 提锂; 碳酸锂

## 引言

锂被称为 21 世纪的能源金属<sup>[1]</sup>。受益于锂电新能源的快速发展, 锂的生产规模和产量近年来迅猛增长。以碳酸锂为主的锂盐产品生产来自盐湖卤水和硬岩型锂矿<sup>[2]</sup>。尽管全球约 70% 锂资源赋存于盐湖卤水, 但目前全球约 60% 的锂盐商品产自锂辉石、锂云母等硬岩型锂矿。其中, 锂云母提锂对全球锂盐供应具有不可忽视的作用, 从锂云母矿石生产提取的碳酸锂占全球锂盐产量的 15% 左右, 且目前碳酸锂市场行情持续向好, 从锂云母中提锂具有重要的现实意义<sup>[3]</sup>。

锂云母是具有层状四面体的铝硅酸盐矿物, 与长石、石英等脉石矿物共生。锂云母原矿需经破磨去泥后浮选得到锂云母精矿, 随后将精矿进行化学处理提取得到碳酸锂产品。因锂云母伴生脉石矿物的晶体结构与其相似, 表面性质相似, 导致浮选对捕收剂的选择性要求高, 浮选分离困难。精矿化学提锂需要破坏锂云母的矿相结构, 将锂转化成可溶性离子以溶出, 此过程中面临着酸法对设备要求高、硫酸盐法渣量大等技术难题。本文综述了锂云母矿石的物理选矿富集以及锂云母精矿的化学提取, 为锂云母矿开发利用提供参考和借鉴。

## 1 锂云母的物理选矿富集

自然界中锂云母矿物通常与长石、石英、白云母和方解石等脉石矿物共生, 锂云母原矿中锂含量较低(0.1%~0.7% Li<sub>2</sub>O), 需要通过物理选矿富集得到锂云母精矿, 然后再将精矿用于提取碳酸锂。锂云母矿石的物理选矿富集方法有重选法、磁选法、浮选法等<sup>[4]</sup>, 重选法通常用于将原矿中与锂云母比重差异较大的脉石矿物选出, 如钽铌矿物; 磁选法用于选出原矿中的磁性脉石矿物, 如铁锂云母; 浮选法是利用矿物表面物理化学性质的不同来分选矿物的选矿方法, 是选别锂云母常用且有效的方法, 用于选出与锂云母表面物理化学性质相异的脉石矿物, 如长石、石英等。

Lee 等<sup>[4]</sup>通过对韩国低品位锂云母矿进行重介质选矿实验, 发现在 2.7 的比重介质下得到锂云母的 LiO 品位为 4.32%, 回收率为 72.39%, 选矿效果较好。艾光华等<sup>[5]</sup>利用锂云母原矿中钽铌矿密度远远大于其他矿物的特性, 用重选法分离钽铌矿与含锂云母的轻矿物, 得到 (Ta+Nb)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位为 45.78% 的钽铌精矿, 为浮选锂云母提供了物料准备。

彭少伟等<sup>[6]</sup>通过将湖南某锂云母矿弱磁选脱除磁铁矿等杂质, 强磁除铁锂云母杂质两段磁选工艺后

收稿日期: 2024-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378373); 国家重点研发计划项目(2022YFC2906300)

作者简介: 张锦程(2001—), 男, 硕士研究生, 主要研究锂云母矿石的综合利用, E-mail: 3059593025@qq.com。

通信作者: 张秀峰(1986—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事锂钽铌、盐湖卤水等矿产资源综合利用研究, E-mail: zh200318@126.com。

浮选得到锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 2.57%。邹伟民等<sup>[7]</sup>对锂云母浮选精矿进行强磁选去除被铁离子浸染的白云母等脉石矿物,将锂云母  $\text{Li}_2\text{O}$  品位从 2.60% 提升至 3.03%。吕昊子等<sup>[8]</sup>在锂云母浮选流程后对锂云母精矿进行磁选抛除锂含量低的云母,将锂云母品位从 1.46% 提升至 2.02%,提高了经济效益。

在浮选锂云母过程中,鉴于锂云母解离后表面带有负电,与阳离子捕收剂易静电吸附的特性,在浮选工艺中经常使用胺类阳离子捕收剂浮选锂云母,脂肪酸类捕收剂配合捕收,因为常规阳离子捕收剂在酸性环境下才具有较好的捕收作用,而酸性环境对设备的要求比较高,加入阴离子捕收剂后,可以在中性或弱酸碱性的环境下捕收锂云母,且捕收效率更高<sup>[9]</sup>。浮选法采用的捕收剂有阴离子脂肪酸类和阳离子胺类等,抑制剂通常有水玻璃和六偏磷酸钠等。胺类阳离子捕收剂中十二烷基胺 (DDA 或 DA) 的浮选实验研究最多<sup>[10]</sup>,秦伍等人<sup>[11]</sup>用 DDA 捕收锂云母,处理  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 0.78% 的原矿得到  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 3.77% 的锂云母精矿。吕子虎等<sup>[12]</sup>将 DDA 与氧化石蜡皂复配浮选锂云母,以 4 : 1 的质量比复合使用,锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位达到 3.77%。李利娟等<sup>[13]</sup>分别用 DDA、氧化石蜡皂、DDA 与氧化石蜡皂复配浮选锂云母,对比发现阴阳离子捕收剂复配浮选锂云母效果最佳,锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位达到 4.4%。除了 DDA,阳离子捕收剂中关于椰油胺的研究也较多,张婷等人<sup>[14]</sup>固定椰油胺用量粗选 490 g/t、扫选 245 g/t 浮选锂云母,得到锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 4.34%。李少平等<sup>[15]</sup>固定椰油胺用量 250 g/t 浮选锂云母,得到锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 3.51%。徐启云<sup>[16]</sup>将椰油胺与 SDS(十二烷基磺酸钠)以 3 : 1 的比例复合浮选锂云母得到锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 3.68%,证明阴阳离子组合捕收剂捕收效果优于阳离子组合捕收剂更优于单一阳离子捕收剂。He 等<sup>[17]</sup>将椰油胺与 LZ-00 复配使用浮选锂云母,得到锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 4.12%。相对于常规阳离子捕收剂 DDA, Huang 等<sup>[18]</sup>合成了一种新的表面活性剂——十二烷基二甲基溴化铵(HBDB),在固定 pH 的条件下,该药剂仅需 DDA 一半的用量便可提高锂回收率 16.18 个百分点,在经济上更具有实际意义。Choi 等<sup>[19]</sup>利用锂云母与脉石矿物等电点不同的特性,以硬脂酰三甲基氯化铵 (STAC) 为捕收剂浮选锂云母,得到锂云母精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 2.77%、回收率为 76.3%。

常规阳离子捕收剂对锂云母的捕收效果虽好,但存在对捕收环境要求苛刻、泡沫黏度大等缺点。选用适宜的阴离子捕收剂与阳离子捕收剂组合捕收,可以在提高捕收效率的同时提高对捕收环境的包容性。因此,研究具有捕收效果更好的不同阴阳离子捕收剂的组合使用是未来浮选捕收剂的研究重点。其次,研究合成捕收效果更好、合成工艺简单、更具经济效益

的新型阳离子捕收剂来代替目前的常规阳离子捕收剂,也是锂云母浮选捕收剂的发展方向。

## 2 从锂云母精矿中化学提取锂

原矿经过物理选矿富集得到  $\text{Li}_2\text{O}$  品位 1.7%~3.5% 的锂云母精矿,可作为提取碳酸锂等锂盐产品的原料,高品位锂云母精矿相对低品位的锂云母精矿具有提锂成本低的优势。从锂云母精矿提取锂的方法主要有硫酸盐焙烧法、氯化焙烧法、硫酸法、压煮法等<sup>[20]</sup>。

### 2.1 硫酸盐焙烧法

硫酸盐焙烧法是将锂云母与硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙、硫酸亚铁等单一硫酸盐或复合硫酸盐在 700~1000 °C 下焙烧,发生矿相反应使锂转化为可溶性硫酸盐,随后用水或稀硫酸浸出焙砂,对浸出液净化后加入纯碱沉淀得到碳酸锂<sup>[20]</sup>。硫酸盐焙烧法提锂是目前最为成熟的技术。

Mulwanda 等<sup>[21]</sup>将硫酸氢钠与锂云母精矿混合焙烧,将精矿中的锂转化为水溶性的硫酸锂钠然后浸出, Li 的提取率达到 96%。Yan 等<sup>[22]</sup>在硫酸钠与锂云母焙烧的过程中加入了硫酸钾与氧化钙作为焙烧助剂,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /锂云母最佳质量比为 0.5 : 1 时,燃烧后锂的浸出率为 91.61%。

在锂云母与硫酸盐的焙烧过程中加入助剂可以防止焙烧产物烧结以提高浸出率。Luo 等<sup>[23]</sup>发现锂云母与  $\text{FeSO}_4$  在焙烧提锂过程中添加 CaO 可以减少气态或可溶性 F 的释放,还可以减少焙烧产物烧结的情况。其在实验中比较了在开放环境与封闭环境中焙烧后锂的浸出率,分别为 85% 与 93%,说明在封闭环境下焙烧相比于开放环境下焙烧的提锂效果更好。采用绿矾代替  $\text{FeSO}_4$  试剂与锂云母反应,既节省成本也促进绿矾的资源化利用。Zhang 等<sup>[24]</sup>研究了绿矾与锂云母反应的热力学机理,发现锂云母与  $\text{FeSO}_4$  的反应包括  $\text{FeSO}_4$  的热分解反应和锂云母与热分解释放的  $\text{SO}_2$  的反应。实验分析说明在 600 °C 下绿矾分解产生的  $\text{SO}_2$  过少,而在 850 °C 下  $\text{SO}_2$  的发生速率过快,锂的提取效果不好,最终确定反应最佳温度为 675 °C,在此温度下 Li、Rb、Cs 和 K 的提取率分别为 92.7%、87.1%、82.6% 和 86.2%。

硫酸盐焙烧法的优点是适用性广,能处理多种低品位的锂云母矿。该方法缺点是焙烧温度高,导致在工业生产中能耗大,成本高;工业中产出的锂渣量大,且渣内碱金属含量高,难以建材化利用;炉内容易结圈,降低生产效率;残渣中存在部分铷铯无法回收,导致有价金属的浪费;需要对焙烧产生的 HF 和  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  等废气进行处理以减少对环境的污染; $\text{K}_2\text{SO}_4$  成本高,但是用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  替代  $\text{K}_2\text{SO}_4$  作为焙烧剂时到达一定程

度会产生玻璃相导致工艺无法正常运行<sup>[25]</sup>, 现采用  $\text{FeSO}_4$  与锂云母焙烧, 可以有效降低锂渣中的碱金属含量。

## 2.2 氯化焙烧法

氯化焙烧法是指将锂云母精矿与氯化剂在  $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  下共同焙烧, 让目标组分在焙烧的过程中转换成可溶性氯化物后经水浸提取。氯化剂与矿物中的有价成分主要以 3 种方式参与反应: (1) 氯化剂直接与矿物中的有价成分发生反应; (2) 氯化剂产生氯气, 与有价组分进一步反应; (3) 氯化剂在其他组分的作用下逐步释放出氯化氢或氯气, 参与矿物组分的氯化反应<sup>[20]</sup>。

Zhang 等<sup>[26]</sup> 将  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  分别与锂云母氯化焙烧, 发现  $\text{NaCl}$  与锂云母的反应是直接氯化的, 而  $\text{CaCl}_2$  是直接和间接氯化的,  $\text{NaCl}$  相比于  $\text{CaCl}_2$  对  $\text{Li}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$  和  $\text{K}$  的提取效果要差得多。在氯化焙烧中, 使用复合氯化剂相对单一氯化剂与锂云母反应拥有更高的浸出率。Yan 等<sup>[27]</sup> 使用  $\text{CaCl}_2$  作为单一氯化剂时逐渐加入  $\text{NaCl}$  混合成为复合氯化剂, 发现当锂云母、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  的质量比为  $1:0.4:0.6$  时, 混合氯化剂熔化温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 低于单独使用  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{NaCl}$  的熔化温度, 反应能耗低的同时氯化混合物可以熔化成液相, 提高氯化剂对锂云母的渗透, 从而促进氯化反应。LYU 等<sup>[28]</sup> 分析了  $\text{CaCl}_2$  与锂云母反应过程的热力学机理, 发现向  $\text{CaCl}_2$  焙烧锂云母的过程中添加 20% 的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  分解成  $\text{CaO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  反应形成  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , 避免  $\text{CaCl}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  反应, 让  $\text{CaCl}_2$  能够更多地参与碱金属的氯化。图 1<sup>[28]</sup> 为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在此过程中的作用机理。

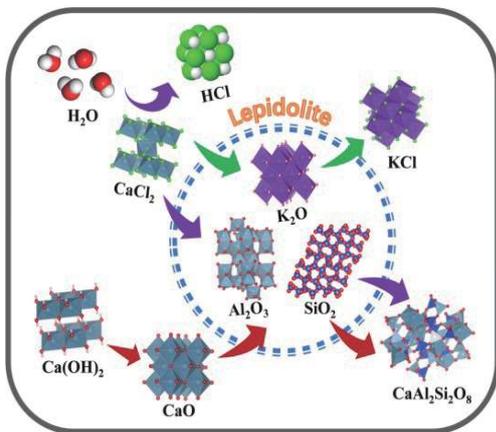


图 1  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在氯化焙烧中的作用机理<sup>[28]</sup>

Fig. 1 Action mechanism of calcium hydroxide during the chlorination roasting<sup>[28]</sup>

氯化焙烧法有着许多优点, 包括焙烧时间短、工艺流程不繁琐、在回收  $\text{Li}$  的同时也能浸出  $\text{Rb}$  和  $\text{Cs}$ 、排放的废渣量少等; 然而, 因为氯化剂及其焙烧过程

中排放的废气具有腐蚀性, 导致该方法对设备的防腐要求高。

## 2.3 硫酸法

硫酸法是让锂云母与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  充分反应生成  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 浸出后经浸出液纯化除杂再加入碳酸盐, 反应后得到  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沉淀, 在浸出过程中锂云母中共生的有价金属也一并溶出。根据处理方式的不同, 硫酸法分为硫酸熟化法和硫酸浸出法两种<sup>[20]</sup>。

### 2.3.1 硫酸熟化法

硫酸熟化法是将  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与锂云母拌匀后在  $150\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  的低温条件下进行熟化焙烧。张秀峰等<sup>[29]</sup> 发现在硫酸熟化的过程中, 锂云母与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  两者混合但是没有形成矿浆流体相, 而是一个非催化“流体-多粒微固体”体系多相反应过程。柳林等人<sup>[30]</sup> 通过单因素设计实验探索硫酸熟化的最佳条件, 将锂云母与质量分数 98% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  低温熟化, 最终得到  $\text{Li}$  的浸出率为 98.39%。冯文平等<sup>[31]</sup> 考虑到高浓度硫酸对设备腐蚀的影响, 将锂云母与质量分数 55% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  低温熟化, 得到  $\text{Li}$  的浸出率为 96.72%。乔玲等人<sup>[32]</sup> 将锂云母与质量分数 50% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  低温熟化, 得到  $\text{Li}$  的浸出率为 95%。张秀峰等<sup>[33]</sup> 对硫酸熟化进行动力学特征分析, 将硫酸熟化过程分为五个步骤: 浓硫酸逐渐扩散至锂云母矿的外表面; 浓硫酸经过固体产物层及锂云母矿表面的间隙进入到未反应芯表面; 浓硫酸与锂云母在未反应芯表面发生反应; 气相产物经过锂云母扩散到锂云母外表面; 气相产物由锂云母外表面扩散到空气中。并得出反应过程受固相产物层的固膜扩散控制的结论, 说明应从降低给料粒度、提高反应的温度、增加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度等方面提高  $\text{Li}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$  的提取率。硫酸熟化的优点包括: 对原料适应性强, 能够适用于低品位的锂矿; 在做到锂、铷、铯综合回收的同时保持较高提取率及排出较少废渣; 熟化过程中耗能较低且工艺比较简单。硫酸熟化的缺点包括: 熟化酸性环境对设备防腐要求高; 残留硫酸量大需要用碱处理, 而碱处理生成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{Li}$  形成复盐沉淀, 又会降低  $\text{Li}$  的回收率<sup>[25]</sup>。

### 2.3.2 硫酸浸出法

硫酸浸出是将浓硫酸与焙烧过的锂云母在常温下直接浸出。Gao 等<sup>[34]</sup> 用硫酸法浸出锂云母, 对浸出液使用 DK 离子交换膜分离  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ , 最终  $\text{Li}$  的浸出率达到 97%。朱永生等<sup>[35]</sup> 对已焙烧处理的锂云母分别进行硫酸低温熟化与硫酸浸出的实验, 得到硫酸低温熟化与硫酸浸出  $\text{Li}$  的回收率分别为 76.7%、62%, 且硫酸低温熟化的渣量更低、锂云母浸出效果更好。

硫酸浸出法有能够进行锂、铷、铯等综合回收,物料流通量小,处理过程能耗低,浸出工艺简单等优点;残留酸液含酸量大需处理,对设备要求高等缺点。但是相对于硫酸低温熟化,硫酸浸出的 $\text{Li}_2\text{O}$ 回收率更低,渣中Li含量更高。

## 2.4 石灰石焙烧法

石灰石焙烧法是将锂云母与 $\text{CaCO}_3$ 按照比例精确混匀后,将混合物于 $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内焙烧 $1\sim 3\text{ h}$ ,破坏锂云母矿相结构,随后将生成的焙砂经水淬、磨细后浸出得到含Li溶液,再将溶液纯化沉锂得到 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[20]</sup>。整个工艺需要严格控制温度、时间以及混合比例,以确保最终产品的质量和纯度。

石颖<sup>[36]</sup>将锂云母与 $\text{CaCO}_3$ 按照 $1:3$ 的质量比在回转窑中高温焙烧,将熟料用水浸出,浸出渣与辅料经煅烧工艺制成锂渣水泥,浸出液经蒸发碳化得到 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,实现了锂云母中有价金属的综合回收,同时将锂渣制成工业水泥售出,提高了该工艺的经济效益。孙友润<sup>[37]</sup>分析了锂云母与 $\text{CaCO}_3$ 焙烧过程中 $\text{Li}_2\text{O}$ 的损失分布及影响回收率的因素,得出改善焙烧工艺和提高综合利用是石灰石焙烧法提高回收率的根本途径。为了节约石灰石焙烧法的生产成本,冉建中等<sup>[38]</sup>通过对焙烧过程不同措施的能源消耗情况进行对比,提出可以从减少工艺过程物料流通量、提高浸出液浓度、合理选择、操作使用设备等方法作为节能的主要途径,提高工业石灰石法提锂的经济效益。

石灰石焙烧法的优点是原料廉价,生产成本低且整个碱性反应体系对设备防腐要求低。该方法的缺点是需要石灰原料中的Si、Fe、Al杂质含量尽可能低,品级要求高;炉料及焙烧需要经过细磨,浸出液中锂浓度低造成蒸发量大,浸出渣易结块导致设备故障频次高<sup>[25]</sup>。从上世纪90年代以来,石灰石焙烧法提锂就因自身缺陷被其他提锂工艺逐步取代直至被淘汰。

## 2.5 压煮法

氟具有极强的电负性,锂云母经过高温焙烧脱氟后可以提高反应活性以提高锂浸出率。压煮法指将脱氟锂云母与盐溶液在高温高压环境下浸出以溶出锂,可以根据使用药剂种类分为石灰乳压煮法、食盐压煮法和纯碱压煮法等<sup>[20]</sup>。

与石灰石焙烧法相比,石灰乳压煮法处理锂云母的优势是:物流量小;热转换率高;窑气中的 $\text{CO}_2$ 浓度高,可以经净化后在沉锂步骤进行利用;最终产品可以根据市场需求调整。Yan等<sup>[39]</sup>采用蒸汽气氛电炉对锂云母进行除氟加热。在除氟温度为 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 、除氟时间为 $30\text{ min}$ 时,锂云母除氟率为 $42.3\%$ 。随后将其将脱氟锂云母与石灰乳充填于压力釜中反应,得到锂提取效率为 $98.9\%$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 产品纯度可达 $99.9\%$ 。石灰乳压

煮法的缺点在于压煮反应过程中物料会产生膨胀现象导致料浆难以过滤分离。

仇世源等<sup>[40]</sup>将工业废盐 $\text{NaCl}$ 与焙烧后的脱氟锂云母反应,在低温低压条件下进行压煮溶出后控制压煮溶出滤液的蒸发终点温度先后析出 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ ,析出完毕后加入纯碱得到 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 沉淀。

食盐压煮法过程中, $\text{NaCl}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 都可以二次利用,且能耗低,压煮后其压渣易过滤,且滤液中Li的浓度高。但是其缺点也比较明显:因反应中设备接触到 $\text{Cl}^-$ ,防腐要求高;沉锂步骤需要用到 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,成本较高<sup>[41]</sup>。王文祥等<sup>[42]</sup>向锂云母高温焙烧过程中通入水蒸气,改变锂云母结构的同时脱除了大量的氟,随后将脱氟锂云母与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合压煮溶出,最终得到 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的溶出率在 $92\%$ 以上。

LYU等<sup>[43]</sup>将锂云母和 $\text{NaOH}$ 溶液加入到高压灭菌器中进行碱浸,发现反应温度和 $\text{NaOH}$ 浓度是浸出过程的关键因素。在最佳反应条件下,锂和铷的浸出率分别为 $96.43\%$ 和 $97.50\%$ 。Catovic提出用 $\text{NaOH}$ 压浸出锂云母中锂的方法,该法在整个浸出过程中对锂具有选择性,但原料中碱消耗量大、最终 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 产品的回收率较低。混合碱能够有效地破坏锂云母结构,提高锂的浸出率,Mulwanda等<sup>[44]</sup>将锂云母与 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合加入高压釜中加热搅拌反应,通过形成固体产物 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaCaHSiO}_4$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_6$ ,降低浸出液中F和Si的浓度,最终达到 $94\%$ 的提锂率。锂云母采用高压碱浸出法提锂的优点:可以完全溶出锂云母中的Li,回收率高;有价金属的转换一次完成,效率高。该方法的缺点是:反应需要进行压力浸出,对设备要求较高导致工业上难以推广使用;溶液中的杂质阳离子会与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 发生共沉淀现象,从而降低产品的质量<sup>[25]</sup>。

压煮法具有许多优势,如反应时间短,物料流通量相比于其他工艺较小,工艺流程简单和锂云母脱氟处理后提锂率高等。但锂云母脱氟焙烧后产生的废气对环境的污染严重,必须进行无害化处理;且反应需在高温高压环境下进行,相对于其他工艺来说条件较苛刻,在工业上的操作性较差<sup>[25]</sup>。

## 2.6 氟化学法

$\text{HF}$ 能够有效侵蚀铝硅酸盐矿物,可以利用 $\text{HF}$ 破坏锂云母矿相结构。Rosales等<sup>[45]</sup>将锂云母与 $\text{HF}$ 加热搅拌浸出,让Li、Al和Si经过沉淀和蒸发步骤后以 $\text{LiF}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 和 $\text{K}_2\text{SiF}_6$ 的形式被回收,锂的提取率为 $92\%$ 。Guo等<sup>[46]</sup>将锂云母与 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 共同反应,过程中 $\text{HF}$ 与给料的质量比在酸处理中起主导作用, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的加入不仅略微加速了 $\text{Al}^{3+}$ 与F的配位平衡,而且影响了 $\text{Al}^{3+}$ 与F的配位平衡,最终得到锂的浸出率为 $98\%$ 。相比于 $\text{HF}$ ,使用 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 更具经济效益,Guo

等<sup>[47]</sup>将  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合与锂云母在连续管式反应器中加热反应, Li 浸出率可达 97.9%。

与硫酸法相比, 氟化学法的优势在于耗能较低, 浸出温度低, 提锂率高, 经济效益好。但是氟化学法的缺点也比较明显: 反应耗酸量大, 成本较高; 在反应过程中会产生 HF 气体, 具有腐蚀性。但是 HF 气体可以通过被捕集后加入反应器来循环利用, 降低生产成本的同时还可减轻环境压力<sup>[25]</sup>。

### 3 总结与展望

目前锂电新能源发展迅猛, 国内对锂的消费需求非常巨大, 并且在未来一段时间内该需求量还会持续增长。但锂云母因其自身品位低、成分复杂的特性导致高效提锂仍具有一定的挑战性。当前锂云母阳离子捕收剂主要有伯胺、仲胺等, 常规阳离子捕收剂对捕收环境苛刻, 捕收效果不好, 醚胺等新型捕收剂又有成本高、合成途径复杂的缺点。展望未来, 捕收剂的发展应当着重于合成低成本、工艺简易的新基团捕收剂及探索具有更好捕收效率的阴阳离子捕收剂的组合。锂云母化学提锂中石灰石焙烧法由于耗能大、成本高被市场淘汰; 硫酸法浸出率高, 但处理废液需大量碱中和; 氯化焙烧法和压煮法对设备要求高。现阶段锂云母精矿提锂以硫酸盐焙烧为主, 但仍然具有渣量大、焙烧温度高等技术弱项。针对当前锂云母原矿品位持续下降、提锂工艺过程资源利用率低和固废尾渣有潜在环境风险的现状, 未来锂云母提锂技术应着重于以下 5 个方面的研究:

(1) 强化对 Li、Rb、Cs 等有价金属的提取, 显著提升提取率。

(2) 加强以材料化应用为导向的定向分离研究, 生产高附加值的产品, 提高经济效益。

(3) 解决锂云母提锂过程中 Be、F 等元素的环境污染问题, 实现可持续性发展。

(4) 在原矿物理选矿富集过程中, 加强对长石、石英等伴生资源的综合利用, 在精矿化学提锂的过程中, 对 K、Na、Rb、Cs、Li、Al、Si、F 等元素进行高效回收, 实现资源价值的最大化。

(5) 探索多种提锂工艺的协同提取, 深入对提锂工艺中多种焙烧助剂复配研究, 提高提取率, 降低工艺成本。

### 参考文献:

- [1] 董栋, 程宏伟, 郭保万, 等. 锂辉石选矿技术现状及展望[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 130-134.  
DONG D, CHENG H W, GUO B W, et al. Research situation and prospect on the mineral processing technology of spodumene[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 130-134.
- [2] LIU K. Research progress in flotation collectors for lepidolite mineral: An overview[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2023: 1-15.
- [3] 谭秀民, 张永兴, 张利珍, 等. 能源金属锂资源开发利用现状及发展建议[J]. 矿产保护与利用, 2017(5): 87-92.  
TAN X M, ZHANG Y X, ZHANG L Z, et al. Utilization status of lithium resources and development suggestions[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(5): 87-92.
- [4] LEE J, KIM Y, LIM J, et al. Heavy-medium separation for low grade Li-bearing mineral in Korea[J]. Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 2014, 51(3): 377-384.
- [5] 艾光华, 严华山, 吴艺鹏, 等. 综合回收某含钽铌锂云母矿的选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(4): 4-6.  
AI G H, YAN H S, WU Y P, et al. Experimental study on mineral processing of comprehensive recovery from a Ta-Nb lepidolite ore[J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(4): 4-6.
- [6] 彭少伟, 王兆连, 张洪秀, 等. 湖南某锂云母与长石综合选矿试验研究[J]. 陶瓷, 2024(1): 38-41.  
PENG S W, WANG Z L, ZHANG H X, et al. Experimental study on comprehensive beneficiation of lepidolite and feldspar in Hunan Province[J]. Ceramics, 2024(1): 38-41.
- [7] 邹伟民, 梅晓方, 邱振忠, 等. 某锂云母精矿磁选再富集试验研究[J]. 现代矿业, 2024, 40(2): 176-178.  
ZOU W M, MEI X F, QIU Z Z, et al. Experimental study on magnetic separation and re-enrichment of a lepidolite rough concentrate[J]. Modern Mining, 2024, 40(2): 176-178.
- [8] 吕昊子, 王成行, 李强, 等. 江西省某尾矿回收锂云母实验研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 89-94.  
LYU H Z, WANG C H, LI Q, et al. Experimental study on recovering lepidolite from a tailings in jiangxi province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 89-94.
- [9] 程奇, 陈伟, 刘广义. 锂云母浮选捕收剂和抑制剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 11-19.  
CHENG Q, CHEN W, LIU G Y. Review on progress of lepidolite flotation collectors and depressants[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 11-19.
- [10] KORBEL C, FILIPPOVA I V, FILIPPOV L O. Froth flotation of lithium micas - A review[J]. Minerals Engineering, 2023, 192: 107986.
- [11] 秦伍, 李同其, 王念峰, 等. 提高锂云母精矿品位及回收率的浮选工艺研究[J]. 佛山陶瓷, 2018, 28(8): 27-31.  
QIN W, LI T Q, WANG N F. Research on flotation process to improve the grade and recovery of lepidolite concentrate[J]. Foshan Ceramics, 2018, 28(8): 27-31.
- [12] 吕子虎, 赵登魁, 沙惠雨, 等. 阴阳离子组合捕收剂浮选锂云母的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(2): 81-84.  
LYU Z H, ZHAO D K, SHA H Y. Experimental study on lepidolite flotation with anion-cation combined collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(2): 81-84.
- [13] 李利娟, 张凡. 某钽铌重选尾矿中的锂云母浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(2): 57-59+109.  
LI L J, ZHANG F. Experimental research on recovery lithium mica from a Ta-Nb gravity tailing by flotation[J]. Mining R & D, 2013, 33(2): 57-59+109.
- [14] 张婷, 李平, 李振飞. 某钽铌重选尾矿中锂云母回收试验研究[J]. 矿冶, 2017, 26(6): 22-26.  
ZHANG T, LI P, LI Z F. Experimental research on recovery of lithium mica from a Ta-Nb gravity-concentration tailing[J]. Mining & Metallurgy, 2017, 26(6): 22-26.
- [15] 李少平, 李白英, 迪里努尔·阿不都卡得, 等. 某钽铌尾矿综合回收试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(2): 84-89.

- LI S P, LI B Y, DILINUER·Abudukade. Experimental research on comprehensive recovery of a Ta-Nb tailing[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2023(2): 84-89.
- [16] 徐启云. 某含钽铌锂云母多金属矿选矿工艺研究[J]. *湖南有色金属*, 2022, 38(1): 8-11+36.
- XU Q Y. Study on beneficiation technology of a tantalum-niobium lithium-mica polymetallic ore[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2022, 38(1): 8-11+36.
- [17] HE G C, FENG J N, MAO M X, et al. Application of combined collectors in flotation of lepidolite[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 734/735/736/737: 921-924.
- [18] HUANG Z, SHUAI S, WANG H, et al. Froth flotation separation of lepidolite ore using a new Gemini surfactant as the flotation collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 119122.
- [19] CHOI J, KIM W, CHAE W, et al. Electrostatically controlled enrichment of lepidolite via flotation[J]. *Materials Transactions*, 2012, 53(12): 2191-2194.
- [20] 张秀峰, 谭秀民, 刘维燥, 等. 矿石提锂技术现状与研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(5): 17-23.
- ZHANG X F, TAN X M, LIU W Z, et al. Current status and research progress of lithium extraction technology from ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(5): 17-23.
- [21] MULWANDA J, SENANAYAKE G, OSKIERSKI H C, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sodium bisulphate roasting, water leaching and precipitation as lithium phosphate from purified leach liquors[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 222: 106139.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] ZHANG X, CHEN Z, ROHANI S, et al. Simultaneous extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite via roasting with iron(II) sulfate followed by water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 208: 105820.
- [25] 余裕森, 崔立雪, 王云帆, 等. 锂云母提锂技术的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(6): 1972-1993.
- YU Y S, CUI L X, WANG Y F, et al. Research progress of lithium extraction technology from lepidolite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(6): 1972-1993.
- [26] ZHANG X. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting[J]. *Chemical Engineering*, 2020.
- [27] 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.
- [28] LV Y, LIU Y, MA B, et al. Emission reduction treatment of chlorine-containing waste gas during the chlorination roasting process of lepidolite: thermodynamic analysis and mechanism investigation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315: 123686.
- [29] 张秀峰, 伊跃军, 张利珍, 等. 锂云母精矿的硫酸熟化研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(4): 59-62.
- ZHANG X F, YI Y J, ZHANG L Z, et al. Study on sulfuric acid curing of lepidolite concentrate[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(4): 59-62.
- [30] 柳林, 刘磊, 张亮, 等. 采用硫酸化焙烧-水浸工艺从锂云母精矿中提取锂[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(1): 6-9.
- LIU L, LIU L, ZHANG L, et al. Recovery of lithium from lepidolite concentrate by sulfuric acid roasting-water leaching process[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(1): 6-9.
- [31] 冯文平, 谢晶磊, 汤建良, 等. 硫酸浸取锂云母提锂方法的研究[J]. *精细化工中间体*, 2016, 46(3): 66-69.
- FENG W P, XIE J L, TANG J L, et al. Study on the extraction of lithium from lepidolite[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2016, 46(3): 66-69.
- [32] 乔玲, 周本华, 姚成. 锂云母中提取锂的方法初步研究[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2004, 26(5): 47-49.
- QIAO L, ZHOU B H, YAO C, et al. Preliminary study on extracting lithium from lepidolite[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2004, 26(5): 47-49.
- [33] 张秀峰, 伊跃军, 谭秀民, 等. 硫酸熟化锂云母提取锂铷铯的机理及动力学特征[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(9): 3093-3102.
- ZHANG X F, YI Y J, TAN X M, et al. Mechanism and kinetics characteristics of sulfuric acid baking process for extracting lithium, rubidium and cesium from lepidolite[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2021, 52(9): 3093-3102.
- [34] GAO L, WANG H, LI J, et al. Recovery of lithium from lepidolite by sulfuric acid and separation of Al/Li by nanofiltration[J]. *Minerals*, 2020, 10(11): 981.
- [35] 朱永生, 王运其. 锂云母硫酸法制取碳酸锂[J]. *新疆有色金属*, 2009, 32(4): 47-48+50.
- ZHU Y S, WANG Y Q. Sulfuric acid method produces lithium carbonate from lepidolite[J]. *Xinjiang Youse Jinshu*, 2009, 32(4): 47-48+50.
- [36] 石颖. 石灰石法锂云母综合冶炼工艺流程[J]. *稀有金属*, 1982(3): 7-11.
- SHI Y. A process of limestone comprehensive smelting of lepidolite[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1982(3): 7-11.
- [37] 孙友润. 提高锂云母-石灰石烧结法  $\text{Li}_2\text{O}$  回收率的途径[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2000, 143: 23-27.
- SUN Y R. Approach to improve the recovery of  $\text{Li}_2\text{O}$  by lithium mica-limestone sintering process[J]. *Rare metals and cemented carbides*, 2000, 143: 23-27.
- [38] 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]. *有色冶炼*, 1995(4): 36-41.
- RAN J Z. Energy-saving approach and effect of using lepidolite-limestone method to produce lithium salt[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 1995(4): 36-41.
- [39] YAN Q, LI X, YIN Z, et al. A novel process for extracting lithium from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 121/122/123/124: 54-59.
- [40] 仇世源, 张景怀, 阚素荣, 等. 宜春锂云母食盐压煮法制取碳酸锂新工艺[J]. *新疆有色金属*, 1996(1): 44-48.
- CHOU S Y, ZHANG J H, KAN S R, et al. A new process for producing lithium carbonate by pressing boiling salt of lepidolite in Yichun[J]. *Xinjiang Youse Jinshu*, 1996(1): 44-48.
- [41] 伍习飞. 宜春锂云母提锂工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- WU X F. Process and mechanism of lithium extraction from lepidolite in Yichun[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [42] 王文祥, 黄际芬, 刘志宏. 宜春锂云母压煮溶出新工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2001(5): 19-21.
- WANG W X, HUANG J F, LIU Z H. A research on the new process of

- pressure boiling and dissolution of lepidolite in Yichun[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2001(5): 19–21.
- [ 43 ] LV Y, XING P, MA B, et al. Efficient extraction of lithium and rubidium from polyolithionite via alkaline leaching combined with solvent extraction and precipitation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(38): 14462–14470.
- [ 44 ] 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.
- [ 45 ] ROSALES G, PINNA E, SUAREZ D, et al. Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF[J]. *Minerals*, 2017, 7(3): 36.
- [ 46 ] 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.
- [ 47 ] GUO H, KUANG G, LI H, et al. Enhanced lithium leaching from lepidolite in continuous tubular reactor using  $H_2SO_4+H_2SiF_6$  as lixiviant[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(7): 2165–2173.

## A Review on Beneficiation and Lithium Extraction of Lepidolite

ZHANG Jincheng<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Xiufeng<sup>1,2,3</sup>, TAN Xiumin<sup>1,2,3</sup>, YI Yuejun<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Lizhen<sup>1,2,3</sup>

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China

**Abstract:** Lithium extraction from lepidolite plays a non-negligible role in the global supply of lithium salts. The paper reviews the physical beneficiation enrichment of lepidolite and the method of chemical extraction of lithium carbonate from lepidolite concentrate. The primary method of lepidolite beneficiation enrichment is flotation, conventional cationic collectors have strict requirements for the collecting environment, and it is necessary to carry out research on new cationic collectors and combine different anionic collectors to improve the collecting efficiency. Among the chemical methods for extracting lithium from lepidolite, sulfate roasting is currently the most mature method. The limestone roasting method has been phased out by the market due to its high energy consumption and cost; the sulfuric acid method has a high leaching rate, but it requires a large amount of alkali for waste liquid neutralization; the chlorination roasting method and the pressure boiling method have high equipment requirements, leading to poor process operability. Looking forward, the next generation technology of lithium extraction from lepidolite should focus on enhancing the extraction of valuable metals, producing high value-added products, high-value disposition of lithium slag and comprehensive utilization of associated resources.

**Keywords:** lepidolite; ore beneficiation; lithium extraction; lithium carbonate

引用格式: 张锦程, 张秀峰, 谭秀民, 伊跃军, 张利珍. 锂云母选矿及提锂进展综述[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(5): 68–74.

ZHANG Jincheng, ZHANG Xiufeng, TAN Xiumin, YI Yuejun, ZHANG Lizhen. A review on beneficiation and lithium extraction of lepidolite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(5): 68–74.