



典型含锂矿物焙烧提锂研究进展

李军, 朱庆山*, 李洪钟

多相复杂系统国家重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: qszhu@ipe.ac.cn

收稿日期: 2017-07-06; 接受日期: 2017-09-11; 网络版发表日期: 2017-10-27

国家自然科学基金(编号: 21325628, U1462128)和国家重点基础研究发展规划(编号: 2015CB251402)资助项目

摘要 作为一种新型能源和战略资源, 锂的开发利用已成为当前科技和工业关注的焦点. 盐湖卤水提锂和矿石提锂是制备碳酸锂、金属锂及各种锂化合物的主要途径. 通过技术创新和改造, 进一步降低成本是矿石提锂技术的发展趋势. 本文论述了当前的主要提锂工艺, 从焙烧工艺条件、锂回收率、焙烧能耗和装置规模角度对提锂工艺进行了评价. 在此基础上, 进一步对比分析了工业普遍采用的锂矿石回转窑焙烧技术和流态化焙烧技术. 与石灰石焙烧法相比, 硫酸法、硫酸盐法、氯化焙烧法以及压煮法焙烧能耗低、锂的浸出率高, 是提锂工艺发展的方向. 对比发现, 无论采用何种工艺, 其锂矿石的高温焙烧都是不可或缺步骤. 尽管回转窑焙烧技术已日趋成熟, 但其存在焙烧能耗高、高温下焙烧不均匀及熔融结圈等问题, 这为流态化焙烧技术的发展提供了发展空间. 与回转窑焙烧相比, 流态化焙烧具有脱氟/转型效率高、生产强度大、能耗相对较低的优势, 其成功开发将对提升含锂矿物的焙烧效率和生产能力、降低焙烧能耗具有重要意义.

关键词 锂矿, 焙烧, 脱氟, 转型, 流化床

1 引言

锂作为一种新型能源和战略资源, 锂及其化合物广泛应用于锂电池、陶瓷、玻璃、铝冶炼、医药等工业领域^[1~7]. 近年来, 随着锂离子电池在便携式电子设备、电动汽车、空间技术和国防工业等领域的广泛应用^[8~10], 对锂的需求量日益增加, 锂资源的开发利用成为当前科技和工业关注的焦点^[11,12].

自然界中锂的赋存形式分为盐湖锂和矿石锂, 其中, 矿石锂主要存在于锂辉石和锂云母等伟晶岩矿物中^[13,14]. 我国锂资源储量约为600万吨(以 Li_2O 计), 其中79%为盐湖锂, 主要分布在青海和西藏. 矿石锂主要分布在新疆、四川、江西和湖南等省区, 其中四川

甘孜州和阿坝州锂辉石资源储量丰富, 江西宜春地区则是锂云母的主要生产基地. 原生锂矿石的含锂量在0.1~0.8 wt% (以 Li_2O 计), 经过选矿富集后的锂精矿含氧化锂可达6 wt%以上, 还含有铷、铯等多种价值较高的金属元素, 杂质主要为氧化铝和二氧化硅^[15~17].

在20世纪初, 通过锂辉石、锂云母等伟晶岩矿石生产锂精矿是提锂的主流途径^[18], 但自发现盐湖卤水中蕴藏着大量的锂资源后, 从盐湖卤水提锂逐渐成为生产碳酸锂、金属锂及各种锂化合物的主要途径^[19,20]. 虽然我国盐湖锂资源丰富, 但由于我国盐湖卤水中镁锂比高, 导致提锂难度大^[21]. 因此, 国内矿石提锂工艺仍然占据着主导地位, 出现了盐湖卤水提锂和矿石提锂两种工艺共存的局面. 通过技术创新和改造, 进一

引用格式: 李军, 朱庆山, 李洪钟. 典型含锂矿物焙烧提锂研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1273–1283

Li J, Zhu Q, Li H. Development of typical lithium minerals roasting for high lithium extraction. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1273–1283, doi: 10.1360/N032017-00106

步降低成本是矿石提锂技术的发展趋势. 探索经济、高效地合理开发和利用矿石锂资源方法, 对我国锂工业的发展具有重要意义.

2 矿石提锂工艺

以锂矿石为原料提取锂、铷、铯等有价值金属的方法主要有石灰石法^[22-29]、硫酸法^[30-38]、硫酸盐法^[39-48]、氯化物法^[49-55]和压煮法^[56-65]等.

2.1 石灰石焙烧法

石灰石焙烧法是最古老的矿石提锂方法, 即将石灰石与锂矿石按3:1的重量比例在球磨机内球磨、混合, 然后经800~900℃高温焙烧成熟料, 熟料再经水淬、细磨、浸出、过滤或离心分离, 获得浸出液和残渣, 浸出液经蒸发、结晶和离心分离获得单水氢氧化锂, 或经CO₂碳酸化制备碳酸锂, 其工艺流程图如图1所示. 石灰石焙烧法工艺简单、原料价格低廉, 但存在浸出液中锂含量低、蒸发能耗高、锂的回收率低(<70%)及石灰石配比高等缺点^[22,23]. 20世纪80~90年代, 国内一些锂厂仍然采用石灰石焙烧法, 通过提高锂精矿品位及优化锂矿石-CaO烧成、浸出和蒸发结晶工艺参数, 来提高锂回收率及降低能耗^[24-29]. 近年来, 随着硫酸法、硫酸盐法、氯化法和压煮法等先进工艺的开发, 石灰石法面临被淘汰的趋势.

2.2 硫酸法

硫酸法^[30-35]处理锂矿石需要预先将锂矿石高温焙烧, 使其结构由致密变为疏松, 再经球磨后与过量硫酸混合, 在回转炉中250℃下焙烧溶解, 水浸后得粗硫酸锂溶液, 经净化、沉锂、蒸发浓缩后获得碳酸锂产品. 硫酸法技术成熟, 其工艺流程图如图2所示, 具有能源消耗量低、物料流通量小、生产效率高的特点, 特别是液固相易混合均匀、浸出液锂浓度高以及锂、钾的回收率高等突出优点. 因而, 硫酸法至今仍是国内外生产锂产品的主要方法^[33,35]. 硫酸法的缺点是浸出溶液杂质含量高, 后续的净化负荷量重、技术难度大, 以及大量使用硫酸, 对设备的腐蚀性性能要求很高. 国内新疆锂厂建于1958年, 当时采用传统的石灰石法制碳酸锂, 于1983年采用硫酸法淘汰了石灰石法, 锂回收率已提高到85%^[36,37]. 四川天齐锂业采用硫酸法矿石提锂生产电池级碳酸锂, 年产能7500 t电

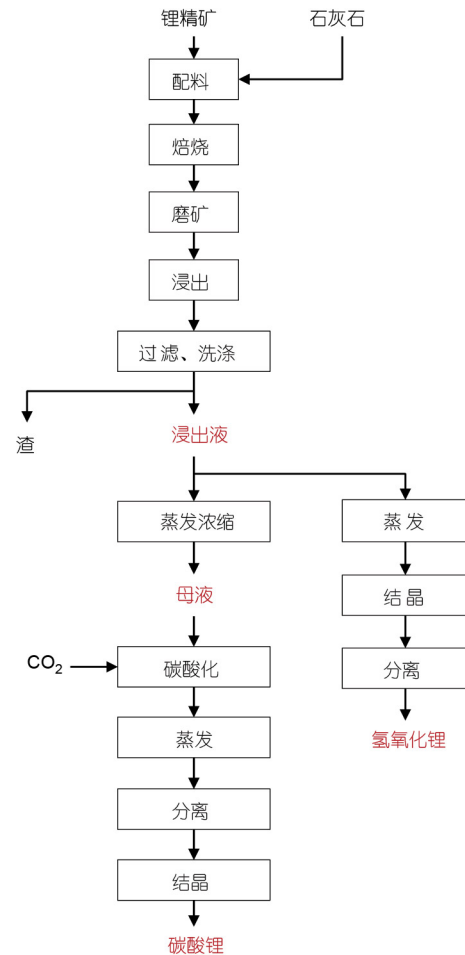
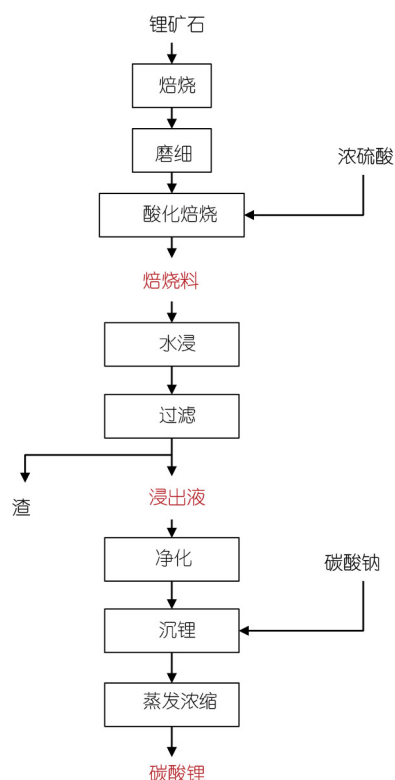
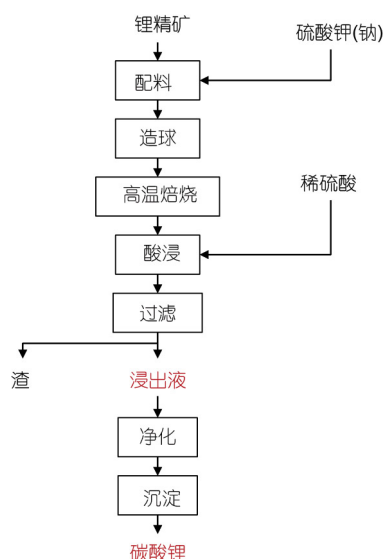


图1 石灰石焙烧法工艺流程图^[23] (网络版彩图)

池级碳酸锂, 成为大规模生产电池级碳酸锂的大型企业. 同时还于2007年建成了1500 t/a的低钠无水氯化锂生产线^[38].

2.3 硫酸盐法

硫酸盐法常用于处理硅酸盐矿物, 但用于锂矿石提取锂时, 需要经过锂矿石与硫酸钾(钠)混合配料、造球、高温焙烧, 将矿石中的锂置换成可溶性的硫酸锂, 经稀硫酸浸出, 浸出液经净化、沉淀获得碳酸锂. 硫酸盐法工艺流程简单(图3), 具有焙烧时间和浸出时间短, 浸出液锂浓度高、蒸发量小、能耗低等优点^[39-45]. 但该法钾盐消耗量很大, 为了降低硫酸钾的加入量, 我国广州有色金属研究院采用硫酸钠替代部分硫酸钾^[46], 硫酸钾的加入量降低至30%, 而且钾盐可以循环利用. 湖南有色金属研究所采用硫酸钙替代硫酸钾, 与锂云

图2 硫酸法提锂工艺流程图^[35] (网络版彩图)图3 硫酸盐法提锂工艺流程图^[39] (网络版彩图)

母精矿焙烧,可以有效地利用铝厂产出的副产物硫酸钙^[47]. Luong等^[48]采用 FeSO_4 和 CaO ,在 850°C 下与锂云母矿混合焙烧1.5 h,锂的回收达到85%.此外,硫酸盐法由于在接近锂盐熔融温度下高温焙烧容易导致窑

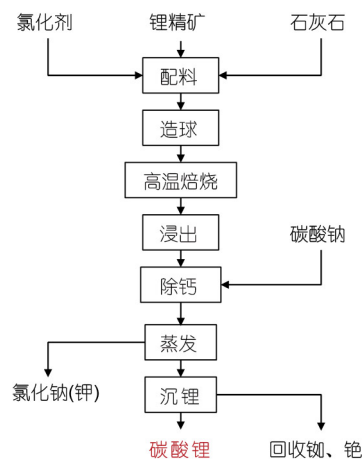
内结圈问题^[47],因而,对焙烧温度的要求十分严格.

2.4 氯化焙烧法

氯化焙烧法主要是采用氯化剂(氯化钙)使锂矿石中的锂及其他有价金属转化为氯化物,分为中温氯化法和高温氯化两种工艺.高温挥发焙烧即在高于碱金属氯化物的沸点温度下焙烧,使其以气态形式挥发而与杂质分离;中温氯化焙烧则在低于其沸点的温度下制得碱金属氯化物的烧结块,经溶出使之与杂质分离^[47,49].锂矿石中温氯化法焙烧工艺流程图如图4所示.氯化焙烧法具有锂转化率高,能耗低,焙烧时间短,锂、钾等有价金属回收率高,浸出液锂浓度高等优点.缺点是焙烧过程对设备防腐要求较高,后期采用碳酸钠沉锂,大大增加了成本^[50-52].近年来,中南大学^[53]研究了以氯气为氯化剂氯化焙烧锂云母矿提锂,研究表明,在高温下($800\sim 900^\circ\text{C}$),锂、钾等碱金属很容易被氯化,而 SiO_2 和 Al_2O_3 难以被氯化,锂和钾的提取率分别达到92%和72%以上.阿根廷学者Barbosa等^[54,55]也采用氯气为氯化剂,在 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 高温下对锂辉石进行了氯化焙烧,结果显示 1100°C 焙烧150 min可以实现氯化完全.

2.5 压煮法

与硫酸法类似,压煮法处理锂矿石也需要预先对锂矿石进行转型或脱氟焙烧^[56-61],再将焙烧矿与一定量的 Na_2CO_3 混合均匀,在 200°C 和加压条件下($0.2\sim 2\text{ MPa}$)处理,利用Na置换出Li;然后往水浸料浆中通入 CO_2 ,使碳酸锂转化为溶解度较大的 LiHCO_3 ;分离残渣后加热溶液,析出碳酸锂产品.图5为纯碱压煮法工艺流程

图4 中温氯化焙烧法提锂工艺流程图^[47] (网络版彩图)

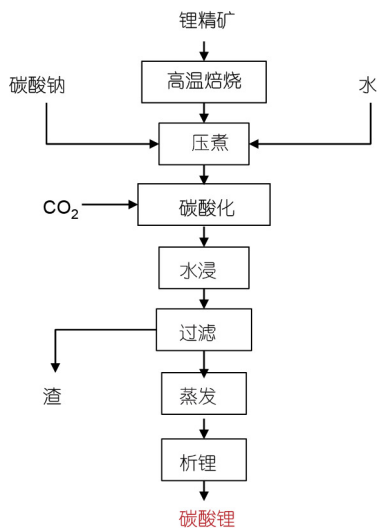


图5 纯碱压煮法工艺流程图^[56] (网络版彩图)

图, 该方法流程较短、成本较低, 但对工艺条件及矿物种类的要求较为苛刻。湖南冶金研究所有色室锂铷铯专题组^[62]的研究结果表明, 纯碱压煮法适用于转型后的 β -锂辉石提锂, 但应用于我国江西宜春锂云母的加压浸出时, 锂的浸出率仅为66.42%。然而采用锂云母与硫酸钠加压浸出, 在锂云母精矿脱氟焙烧后细磨至180目, 在压力为2 MPa加压浸出2 h, 锂的浸出率>94%, 钾的浸出率>98%。江西赣锋锂业开发了锂云母NaCl压煮法提锂工艺, 锂回收率可达到75%~92%^[63-65]。

与石灰石焙烧法相比, 硫酸法、硫酸盐法、氯化焙烧法以及压煮法能耗低、锂的浸出率高, 具有取代石灰石法的趋势。表1列出了4种先进的典型提锂工艺的工业规模运行指标。其中, 天齐锂业的硫酸法和江西赣锋锂业的食盐压煮法技术成熟, 主要表现为锂回

收率高、工艺规模较大、能耗较低。另外, 除了天齐锂业的硫酸法用于锂辉石提锂外, 其余3种工艺均是从锂云母矿中提锂。硫酸法、氯化法和压煮法均已实现了工业生产, 但湘乡铝厂采用的硫酸盐法进行了每批次20 kg投料的工业模拟实验, 运行结果锂回收率可以达到84%, 能耗为石灰石焙烧法的1/3, 但由于焙烧过程烧结圈问题没有投入运行^[65]。

此外, 基于氧化亚铁硫杆菌的生物法从矿物中提取金属取得了很大的发展^[68], 特别是利用生物法回收废旧锂离子电池中的锂成为当前的研究热点^[69-71]。Karavaiko等^[72]最早将生物法用于锂辉石提锂过程, 随后Rezza等^[73]和Marcinčáková等^[74]分别利用生物菌从锂辉石和锂云母中浸出锂, 并筛选出高活性的生物菌。生物法提锂具有低能耗、环境友好和经济性的优势, 但该方法的浸出速率很慢, 开发生物浸出强化技术是未来重点发展的方向之一^[75]。

3 焙烧工艺原理

从表1的典型锂矿石(锂云母和锂辉石)提锂工艺可以看出, 无论采用何种工艺, 其锂矿石的高温焙烧都是不可或缺的步骤。如能提高锂精矿的脱氟率/转型率, 降低焙烧过程能耗, 对提高锂矿石提锂工艺的整体经济性具有重要作用。

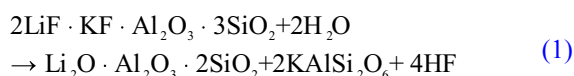
3.1 锂云母脱氟焙烧

锂云母矿中的锂及其他碱金属是以氟铝硅酸盐(结构式可表示为 $\text{MeF} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, Me为Li、K等碱金属)的复杂形态存在, 矿物结构十分致密, 磨矿和浸出提锂十分困难^[60]。研究表明, 在后续浸出过程中, 与OH结合的Li很容易与硫酸反应生成可溶性的硫

表1 典型提锂工艺的工业规模运行指标对比

工艺名称	硫酸法 ^[19,38,67]	硫酸盐法 ^[43,47,65]	氯化法 ^[51,63]	压煮法 ^[61-66]
矿物	锂辉石	锂云母	锂云母	锂云母
焙烧温度 (°C)	1100	900~950	900~950	840~900
焙烧时间 (h)	0.5	0.5~3	2.5	3
锂回收率 (%)	>95	>84	>70	75~92
能耗 (t标准煤)	14.11	16.28	24.16	11.43
工业装置	天齐锂业	湘乡铝厂	江西锂盐厂	赣锋锂业
规模 (t Li ₂ CO ₃ /年)	7500	10~12	400~500	5400

酸盐, 而与F结合的Li则难以被酸化, 从而导致锂的浸出率低^[33]. 因此, 需要预先对锂云母进行高温水蒸气脱氟焙烧处理, 使之与氟结合的锂、钾、铷及铯等高价元素转变为各自的氧化物, 其反应方程式为^[76,77]



脱氟焙烧矿结构疏松、可磨性好, 并且有利于提高锂的浸出率. 因此, 锂云母脱氟焙烧预处理对锂云母的后续磨矿、浸出锂等加工处理具有重要作用.

水蒸气-锂云母反应体系主要受热力学因素(化学势)和锂云母结构(物理因素)的影响, 大量水蒸气分压和高温下有利于锂云母中氟的脱除, 显著提高脱氟效率. 以LiF为模型化合物, 采用热力学分析软件HSC5.1对水蒸气脱氟反应进行热力学分析, 计算结果如图6所示. 可以看出, 水蒸气与LiF反应(水蒸气脱氟反应)的标准吉布斯自由能为正值, 说明该脱氟反应很难发生. 需要很高的水蒸气分压, 才能使该反应向右进行. 图7给出了高水蒸气分压和不同温度下LiF与水蒸气反应平衡组成, 可以看出, 当反应温度达到800℃时, LiF浓度开始迅速降低; 当温度超过850℃时, HF和Li₂O浓度达到恒定值, 此时LiF几乎全部转化为Li₂O和HF. 以上热力学分析表明, 水蒸气分压和焙烧温度是影响焙烧脱氟效率的两个关键因素.

从脱氟过程看, 由于高温水蒸气先吸附在锂云母矿物表面上, 然后离解成H⁺和OH⁻, H⁺置换出Li⁺, 使F以HF形式逸出^[61]. 而水蒸气向锂云母内部结构的扩散或含锂化合物的向外迁移均是影响水蒸气脱氟效率的

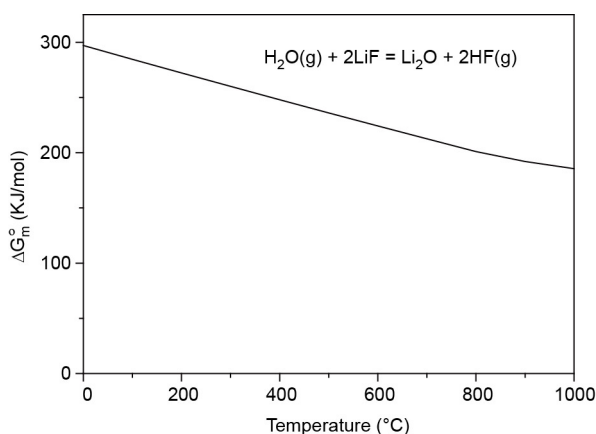


图6 LiF与水蒸气反应的标准吉布斯自由能

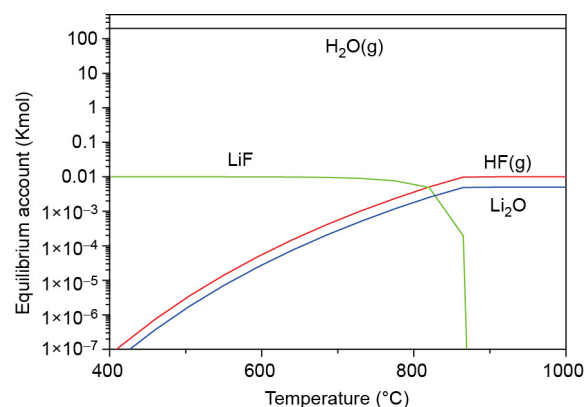
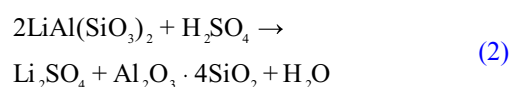


图7 不同温度下LiF与水蒸气反应平衡组成(网络版彩图)

关键. 因此, 水蒸气和锂云母矿粉的充分接触和均匀反应温度是影响脱氟效率的两个重要因素.

3.2 锂辉石转型焙烧

天然的锂辉石矿(LiAlSi₂O₆)为α-锂辉石, 属单斜晶系, 晶体呈柱状、粒状或板状. 硬度为6.5~7, 密度为3.03~3.22 g/cm³, 结构致密. 目前, 普遍采用的硫酸法锂辉石提锂技术成熟, 其与硫酸的基本反应原理如下^[77]:



但关键问题是天然的α-锂辉石较难与硫酸(盐)反应转变为可溶性的硫酸锂, 必须经过高温焙烧将α-锂辉石转型为可溶性的β-锂辉石, 同时锂辉石结构也发生变化, 由致密结构转化为疏松结构, 体积膨胀约30%, 有利于后续的硫酸浸出^[78]. 其焙烧过程较锂云母脱氟焙烧反应简单, 只需要在高温下通入空气焙烧即可. 研究表明, 焙烧温度是锂辉石转型的关键. 锂辉石的转型温度介于900~1050℃, 不同产地的锂辉石矿的转型温度也有所不同^[78,79], 为了使锂辉石转型完全, 工业上焙烧温度通常为1050~1200℃, 温度过高(1300℃), β-锂辉石会向γ-锂辉石转变, 而且能耗也相对增加. 另外, 焙烧温度过高也会导致炉料熔融结圈问题.

锂辉石的粒径大小也是影响其转型率的重要因素, 其完全转型所需要的温度随着颗粒粒径的增加而增加. 同时, 对澳大利亚锂辉石精矿不同粒径的锂品位研究发现, 粗颗粒(>0.15 mm)的锂精矿品位远低于(<0.15 mm)细颗粒的锂精矿品位^[80]. 但颗粒粒度过细极易导致熔融结圈问题. 因此, 工业上通常采用“快

速、大料、高温”的操作方法^[79]。但由于结构致密的大粒径 α -锂辉石, 又会造成传热不充分、不均匀。因此, 锂辉石转型焙烧存在一个最佳的粒径要求。

4 锂矿石焙烧技术的发展现状及问题

工业上, 无论是锂云母脱氟焙烧、锂辉石转型焙烧、锂辉石硫酸化焙烧、锂辉石-石灰石焙烧, 还是氯化焙烧, 都普遍采用回转窑反应器^[81-86]。最具有代表性的是我国的四川天齐锂业硫酸法锂辉石提锂工艺和江西赣锋锂业的锂云母食盐压煮法提锂工艺, 所采用的锂矿石焙烧技术均为回转窑焙烧反应器^[85,86]。经过50多年的发展, 不断改进工艺参数、提高锂溶出率、降低成本, 回转窑焙烧技术已日趋成熟, 图8为典型矿物焙烧回转窑的结构示意图、截面图和工业装置照片。工业上考虑了焙烧炉高温尾气及焙烧矿的余热利用, 提高了能量利用率。

然而, 回转窑焙烧存在熔融结圈、蒸气耗量大、能耗高等问题。无论是锂辉石转型焙烧, 还是锂云母脱氟焙烧, 在焙烧过程中由于温度过高或局部温度飞温而导致的炉料熔融结圈是不可忽视的问题。炉料结圈将会进一步导致气固接触不充分, 严重时会影响设备的正常运转, 湘乡铝厂没有继续运行的原因之一就是焙烧过程中出现炉料的熔融结圈问题^[65]。而且, 为

了防止熔融结圈, 要求焙烧料的颗粒粒度较大。因此, 回转窑不适用于细颗粒锂云母粉/锂辉石粉的脱氟/转型焙烧。然而, 大颗粒物料需要更高的焙烧温度和焙烧时间才能获得与细颗粒相同的脱氟率和转型率, 从而增加了焙烧能耗。

回转窑焙烧属于静态焙烧, 气固接触效率低^[65]。以锂云母脱氟为例, 由于回转窑中水蒸气与锂云母料接触不充分, 抑制了水蒸气在锂云母表面的吸附、向内扩散或含锂物质的迁移, 导致其脱氟率低。颜群轩等^[90]研究了在不锈钢回转窑反应器中焙烧脱氟, 在860℃的高温下进行水蒸气脱氟反应80 min, 其脱氟矿中F含量仍高达2.0 wt%, 脱氟率只有40%; 特别是由于锂云母中低熔点物质的存在, 使得在回转窑加工处理锂云母时, 不可避免地出现局部焙烧温度过高而导致的炉料熔融结圈问题, 从而严重影响回转窑工艺的正常操作; 若焙烧温度过低又会影响锂云母的脱氟效率。这就对回转窑的温度的控制要求较高。然而, 另一方面, 由于回转窑的供热方式决定了其不可能精确控制炉内的焙烧温度, 而且炉内的温度分布不均匀。

综上所述, 回转窑锂云母脱氟焙烧蒸气耗量大、焙烧能耗高是锂云母脱氟焙烧工艺需要解决的关键问题之一。另外, 在对锂云母脱氟焙烧过程中, 氟主要以HF形式逸出, 若不加以处理直接排放到大气中, 将

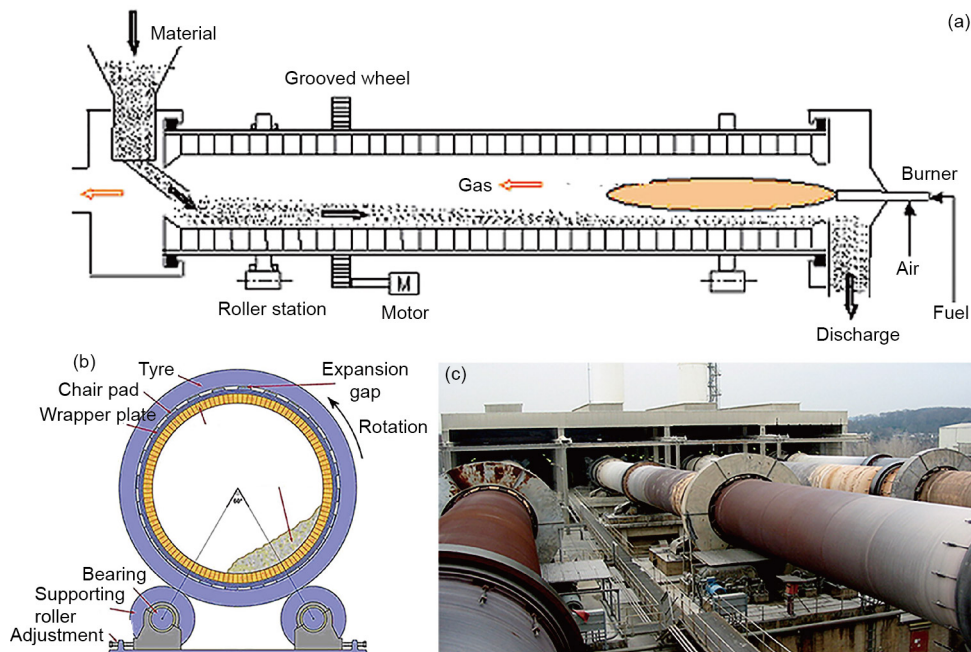


图8 典型的回转窑结构图(a), 截面图(b)和工业装置图(c)^[87-89] (网络版彩图)

对环境造成危害. 目前, 氟化工工业上用于回收HF的方法主要有^[91,92]: (1) 化学吸附法, 以NaF为吸附剂, 吸附HF后生成NaHF₂, 加热后又分解为NaF和HF; (2) 硫酸洗涤法, 以80%的硫酸吸收气体中HF, 加热后又能解析出HF; (3) 将含有HF的尾气通入水中制成氢氟酸, 再与生石灰、氧化镁或二氧化硅等反应制成CaF₂或MgF₂或氟硅酸等衍生氟化物. 但锂云母焙烧尾气中HF气体浓度很低, 回收利用难度较大. 因此, 如何回收利用锂云母中的氟是锂云母脱氟焙烧工艺面临的另一个关键问题^[93].

5 流态化焙烧技术进展及挑战

流态化技术已在许多物理和化学工业过程得到广泛的应用, 无论是催化反应, 还是非催化反应, 无论是吸热过程, 还是放热过程, 都可采用流态化技术来强化相际间的接触和传递, 改进工艺技术指标, 提高生产效率, 从而获得明显的经济效益.

20世纪50年代, 流态化技术成功应用于硫铁矿氧化焙烧, 淘汰了传统机械多膛炉, 生产能力提高5倍以上, 极大地促进了硫酸工业的现代化和大型化^[94]. 经过半个多世纪的发展, 流态化技术已广泛应用于锌精矿氧化焙烧、氢氧化铝煅烧制氧化铝、难选贫铁矿流态化磁化焙烧及石灰石、菱镁矿、高岭土等矿物的高温焙烧过程^[94,95]. 图9为典型的流态化焙烧炉(Lurqi沸腾炉)的结构简图, 与传统机械多膛炉、回转窑相比较, 流态化焙烧炉具有结构简单、焙烧效率高、生产强度大等优势. 因此, 在硫铁矿、锌精矿多个矿物焙烧过程取代了回转窑等其他焙烧方式, 成为主流焙烧方式. 中国科学院过程工程研究所(简称中科院过程所)资源化工课题组长期致力于流态化技术的基础理论研究和推广应用, 在贫铁矿低温磁化焙烧、直接还原焙烧、软锰矿还原焙烧等方面取得了重要进展. 自主完成了单台10万吨/年难选铁矿流化床磁化焙烧-磁选产业化示范工程与工艺设计, 在此基础上与云南曲靖越钢控股集团公司合作建成了10万吨级难选铁矿流态化磁化焙烧产业示范工程, 并于2012年实现了连续稳定运行. 结果表明, 铁精矿品位 $\geq 57\%$, 铁回收率为90%以上, 焙烧能耗约为36 kg标准煤^[96]. 与深圳市中科九台科技产业股份有限公司合作, 建成国际首条20万吨/年低温流态化还原氧化锰矿产业化示范线, 经过8个多月的运行, 该示范线在处理能力和还

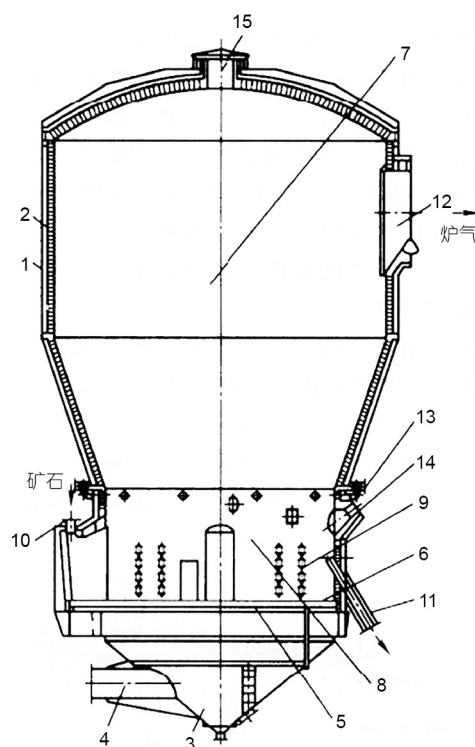


图9 流态化焙烧炉结构简图^[94] (1-保温砖内衬; 2-耐火砖内衬; 3-风室; 4-空气进口管; 5-空气分布板; 6-风帽; 7-上部自由空域; 8-流化段; 9-冷却管束; 10-加料口; 11-出料口; 12-炉气出口; 13-二次空气进口; 14-点火口; 15-安全口)

原率等方面均超过设计指标, 产生了良好的经济效益和社会效益^[97].

近年来, 针对锂矿石焙烧过程能耗高、蒸气耗量大和炉料结圈问题, 中科院过程所资源化工课题组在锂辉石/锂云母流态化焙烧工艺研究上进行了有益的探索, 实验室小试结果表明, 锂云母在850℃下的脱氟效率可达90%以上, 远高于回转窑脱氟效率^[90]. 锂辉石流态化焙烧实验结果表明, 在1000℃下焙烧60 min后锂辉石转型率达到95%以上, 高于固定床7个百分点; 在1150℃下仍然能够保持稳定流化, 焙烧15 min后锂辉石转型率接近于100%. 在此基础上, 提出了锂辉石/锂云母流态化焙烧工艺装置和方法, 并且能够实现原位固氟, 固氟率达95以上, 相关技术已经申请国家发明专利3项^[98-100].

由于脱氟焙烧和转型焙烧在含锂矿物的焙烧工艺原理上具有共性, 因此, 锂辉石/锂云母流态化焙烧工艺的开发成功将对提升含锂矿物的焙烧效率和生产能力、降低焙烧能耗具有重要意义. 然而, 锂辉石/锂云

母流态化焙烧工艺技术的工业应用和推广面临很大挑战,主要表现在以下3个方面。(1)国内外鲜有锂辉石/锂云母流态化焙烧的文献报道,没有成功的经验可以借鉴。从实验室小试到中试示范,再到实现工业化的研究开发周期长,增加了企业投资风险。企业担心等到技术开发成功后,已经无利润可图。为了降低投资风险,有必要缩短研发周期。(2)当前的锂辉石/锂云母回转窑焙烧技术成熟,已经实现工业化。在有利的情况下,企业为了降低风险,优先考虑技术成熟的回转窑焙烧技术,这给锂辉石/锂云母流态化焙烧工艺的推广增加了难度。(3)锂辉石/锂云母的焙烧需要在850℃以上的高温下进行,其热量的供给是关键。这就需要解决固体物料和蒸气的高温预热问题。特别是锂辉石转型焙烧需要在1100℃高温下进行,如此高温下的设备材质和寿命问题也是值得考虑的关键问题。同时还需要考虑固体粉料的停留时间分布、余热

高效回收利用、HF的资源化等关键技术问题。

6 结论与展望

通过技术创新和改造,进一步降低成本是矿石提锂技术的发展趋势。与石灰石焙烧法相比,硫酸法、硫酸盐法、氯化焙烧法以及压煮法能耗低、锂的浸出率高,具有取代石灰石法的趋势。无论采用何种工艺,其锂矿石的高温焙烧是不可或缺的步骤。工业上,锂矿石的焙烧普遍采用回转窑反应器。尽管回转窑焙烧技术已日趋成熟,但仍然存在焙烧能耗高、高温下焙烧不均匀及熔融结圈问题。这为流态化焙烧技术的发展提供了发展空间。与回转窑焙烧相比,流态化焙烧具有脱氟/转型效率高、生产强度大、能耗相对较低的优势,其成功开发将对提升含锂矿物的焙烧效率和生产能力、降低焙烧能耗具有重要意义。

参考文献

- Liu W, Zhang J, Wang Q, Xie X, Lou Y, Xia B. *Ionics*, 2014, 20: 1553–1560
- Wei D, Wang H. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100: 1073–1079
- Zheng F, Shuai M, Wang W, Li Y, Chen Y, Cheng L. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37: 3603–3607
- Ding MS, Li Q, Li X, Xu W, Xu K. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 11178–11183
- Kostrivas A, Lippold JC. *Int Mater Rev*, 1999, 44: 217–237
- Valdés L, Hernández D, de Ménorval LC, Pérez I, Altshuler E, Fossum JO, Rivera A. *Eur Phys J Spec Top*, 2016, 225: 767–771
- 操建华, 于晓慧, 唐代华, 吴敏, 吴大勇. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1125–1149
- Gulbinska M, Moore G, Santee S, Lucht B, Puglia F. *J Power Sources*, 2011, 196: 2899–2904
- Darcovich K, Kenney B, MacNeil DD, Armstrong MM. *Appl Energ*, 2015, 141: 32–41
- 张剑波, 连芳, 高学平, 李建刚, 范丽珍, 何向明. 中国科学: 化学, 2012, 42: 1252–1262
- Grad P. *Chem Eng*, 2014, 121: 17–21
- Clarke GM. *Chem Eng Prog*, 2013, 109: 44–52
- Choubey PK, Kim M, Srivastava RR, Lee J, Lee JY. *Miner Eng*, 2016, 89: 119–137
- 李芳芳, 李忠. 江西化工, 2016, 6: 11–13
- 赵开乐, 王昌良, 邓伟, 廖祥文, 顾帼华, 徐龙华. 矿物学报, 2014, 34: 553–558
- 黄万抚, 肖莞华, 李新冬, 张平, 邹志强. 有色金属(选矿部分), 2012, 4: 76–78
- Rosales GD, Ruiz MC, Rodriguez MH. *Hydrometallurgy*, 2014, 147: 1–6
- 余疆江, 郑绵平, 伍倩. 化工进展, 2013, 32: 13–21
- 孟广寿. 世界有色金属, 2008, 2: 67–69
- Kuang G, Li H, Hu S, Jin R, Liu S, Guo H. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 214–218
- 伍倩, 刘喜方, 郑绵平, 乜贞, 余疆江. 现代化工, 2017, 5: 1–5
- Nicholson CM. Production of Lithium Compounds. US Patent, 2413644, 1946-12-31
- 孙友润. 稀有金属与硬质合金, 2000, 143: 23–27
- 乌鲁木齐有色金属冶炼厂. 稀有金属, 1979, 1: 69–76
- 乌鲁木齐有色金属冶炼厂. 稀有金属, 1979, 2: 17–22
- 乌鲁木齐有色金属冶炼厂. 稀有金属, 1979, 3: 36–43

- 27 冉建中. 有色冶炼, 1995, 4: 36–41
- 28 黄学武. 新疆有色金属, 1996, 1: 110–111
- 29 肖根正. 江西冶金, 1982, 3: 45–47
- 30 Botto IL. *Mater Chem Phys*, 1985, 13: 423–436
- 31 Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MFC, Dias APS, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. *Miner Eng*, 2017, 102: 1–14
- 32 Guo H, Kuang G, Yang JX, Hu S. *Metal Mater Trans B*, 2016, 47: 3557–3564
- 33 湖南冶金研究所有色室锂铷铯组. 金属材料与冶金工程, 1979, 3: 15–20
- 34 Liu JL, Yin ZL, Li XH, Wang D, Hu QY. *Trans Nonfer Met Soc China*, doi: 10.1016/S1003-6326(16)64371-6
- 35 田千秋, 陈白珍, 陈亚, 马立文, 石西昌. 稀有金属, 2011, 35: 118–123
- 36 王桂英, 章跃. 稀有金属, 1993, 17: 1–7
- 37 石颖. 新疆有色金属, 1996, 1: 103–107
- 38 天齐锂业: 强势打造锂行业“世界老大”. 遂宁日报, <http://3n.snwx.com/Article/mq/201307/21211.html>. 2013-7-30
- 39 Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Wang J, Guo H, Hu Q, Peng W. *Int J Miner Process*, 2012, 110-111: 1–5
- 40 Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MFC, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. *Miner Process Extract Metall Rev*, 2017, 38: 62–72
- 41 Luong VT, Kang DJ, An JW, Kim MJ, Tran T. *Hydrometallurgy*, 2013, 134-135: 54–61
- 42 Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Guo H, Hu Q, Peng W, Wang J. *Hydrometallurgy*, 2012, 117-118: 116–118
- 43 郭春平, 周健, 文小强, 普建, 王玉香, 袁德林. 无机盐工业, 2014, 46: 41–44
- 44 郭春平, 周健, 文小强, 普建, 王玉香, 袁德林. 有色金属(冶炼部分), 2015, 12: 31–33
- 45 舒启溢, 胡炜华, 邱祖民. 南昌大学学报(工科版), 2011, 33: 325–327
- 46 王继民. 新疆有色金属, 1996, 1: 38–43
- 47 伍习飞. 宜春锂云母提锂工艺及机理研究. 硕士学位论文, 湖南: 中南大学, 2012. 7–13
- 48 Luong VT, Kang DJ, An JW, Dao DA, Kim MJ, Tran T. *Hydrometallurgy*, 2014, 141: 8–16
- 49 Yan Q, Li X, Wang Z, Wang J, Guo H, Hu Q, Peng W, Wu X. *Trans Nonfer Met Soc China*, 2012, 22: 1753–1759
- 50 梁春江, 徐本军, 黄彩娟, 何文斌, 冯刚. 湿法冶金, 2016, 35: 113–115
- 51 储慰农. 稀有金属, 1988, 3: 11–14
- 52 Barbosa LI, González JA, Ruiz MC. *ThermoChim Acta*, 2015, 605: 63–67
- 53 伍习飞, 尹周澜, 李新海, 王志新, 郭华军. 矿冶工程, 2012, 32: 95–98
- 54 Barbosa LI, Valente G, Orosco RP, González JA. *Miner Eng*, 2014, 56: 29–34
- 55 Barbosa LI, Valente NG, González JA. *ThermoChim Acta*, 2013, 557: 61–67
- 56 Chen Y, Tian Q, Chen B, Shi X, Liao T. *Hydrometallurgy*, 2011, 109: 43–46
- 57 Yan Q, Li X, Yin Z, Wang Z, Guo H, Peng W, Hu Q. *Hydrometallurgy*, 2012, 121-124: 54–59
- 58 陈亚, 廖婷, 陈白珍, 田千秋. 有色金属(冶炼部分), 2011, 9: 21–24
- 59 王文祥, 黄际芬, 刘志宏. 有色金属(冶炼部分), 2001, 5: 19–21
- 60 林高途. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34: 63–65
- 61 徐盛明, 汪锡孝, 张传福. 矿冶工程, 1994, 14: 56–58
- 62 湖南冶金研究所有色室锂铷铯专题组. 金属材料与冶金工程, 1979, 2: 14–18
- 63 李良彬, 胡耐根, 黄学武, 彭爱平, 朱时贵, 葛钰玮, 邹海平. 从锂云母提锂制备碳酸锂的方法. 中国专利, CN101302018, 2008-07-02
- 64 锂云母提锂及制备锂盐工艺获奖. <http://newscenter.chemall.com.cn/NewsArticle.asp?ArticleID=272049>. 2012-06-14
- 65 李良彬, 刘明, 彭爱平, 罗光华, 章小明, 王彬. 世界有色金属, 2014, 8: 37–39
- 66 仇世源, 张景怀, 润素荣, 许文江. 新疆有色金属, 1996, 1: 44–48
- 67 李长林. 稀有金属, 1989, 6: 492–494
- 68 Ng DHP, Kumar A, Cao B. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2016, 100: 6935–6946
- 69 Horeh NB, Mousavi SM, Shojaosadati SA. *J Power Sources*, 2016, 320: 257–266
- 70 Xin Y, Guo X, Chen S, Wang J, Wu F, Xin B. *J Cleaner Prod*, 2016, 116: 249–258
- 71 Xin B, Zhang D, Zhang X, Xia Y, Wu F, Chen S, Li L. *Bioresource Technol*, 2009, 100: 6163–6169
- 72 Karavaiko GI, Krutsko VS, Melnikova EO, Avakyan ZA, Ostroushko YI. *Microbiology*, 1980, 49: 402–406
- 73 Rezza I, Salinas E, Calvente V, Benuzzi D, Tosetti MIS. *Lett Appl Microbiol*, 1997, 25: 172–176
- 74 Marcinčáková R, Kaduková J, Mražíková A, Velgosová O, Vojtko M. *Inz Mineralna*, 2015: 16, 1–6
- 75 Swain B. *Sep Purif Technol*, 2017, 172: 388–403
- 76 解海兵. 从锂云母中提取碳酸锂的研究. 硕士学位论文, 上海: 华东理工大学, 2012. 30–48

- 77 Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 192–208
- 78 王世亨, 张佛文, 张琴芳, 肖明顺. 新疆有色金属, 1996, 1: 32–37
- 79 游清治. 锂辉石的转型焙烧. 新疆有色金属, 1989, 1: 27–32
- 80 陈悦娣. 新疆有色金属, 2014, 1: 62–64
- 81 李长林. 稀有金属与硬质合金, 1988, 94: 19–22
- 82 李良彬, 王彬, 陈超, 邓招男, 刘明, 傅利华, 彭爱平. 一种硫酸焙烧法锂云母制备碳酸锂的方法. 中国专利, CN 103145158, 2013-02-28
- 83 张芑, 郑国忠, 王荣生, 黄宗见, 张克忠, 高波, 潘高, 张洪铭, 范有富. 锂云母硫酸钾压煮法制单水氢氧化锂. 中国专利, CN 104140116, 2014-06-06
- 84 郭华军, 李新海, 颜群轩, 王志兴, 胡启阳, 彭文杰, 张运河. 氯化焙烧法从锂云母中提取锂的方法和装置. 中国专利, CN 101775505, 2010-02-08
- 85 李良彬, 袁中强, 彭爱平, 罗光华, 胡萍, 刘明. 一种从锂辉石提锂制备单水氢氧化锂的方法. 中国专利, CN 102701239, 2012-03-19
- 86 邓红云, 严新星, 涂明江, 曹乃珍, 高洁, 姚丽, 陶帅, 李仕红. 将锂辉石提锂矿渣中的铷铯转化为可溶性盐的方法. 中国专利, CN 105271317, 2015-10-28
- 87 Liu X, Xu X, Wu W, Herz F, Specht E. *Powder Tech*, 2016, 301: 1294–1298
- 88 Liu XY, Zhang J, Specht E, Shi YC, Herz F. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 428–431
- 89 Zheng K, Zhang Y, Xiao H, Luo JF, Su ZQ, Ye ZY. *Eng Lett*, 2016, 24: 429–440
- 90 颜群轩, 何君伟, 陈进, 厉逢鹏, 伍习飞. 从锂云母矿脱氟尾气中制备氟化氢及氟化物产品的方法. 中国专利, CN102530874, 2012-03-02
- 91 Cochran CN. *Environ Sci Technol*, 1974, 8: 63–66
- 92 马小红, 葛伟. 有机氟工业, 2012, 1: 34–39
- 93 颜群轩, 何君伟, 陈进, 厉逢鹏, 伍习飞. 一种处理锂云母矿的新方法. 中国专利, CN102586587, 2012-03-24
- 94 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 95 郭慕孙, 李洪钟. 流态化手册. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 96 朱庆山, 李洪钟. 化工学报, 2014, 65: 2437–2442
- 97 国际首条20万吨/年低温流态化还原氧化锰矿示范工程投产. http://www.cas.cn/jh/201703/t20170317_4593778.shtml. 2016-12-29
- 98 朱庆山, 李军, 孔景, 李洪钟. 一种焙烧脱氟装置及工艺. 中国专利, CN105385844, 2015-10-27
- 99 李军, 朱庆山, 孔景, 李洪钟. 一种焙烧脱氟装置及工艺. 中国专利, CN105331803, 2015-10-27
- 100 李军, 朱庆山, 李洪钟, 孔景. 一种含锂矿物的脱氟焙烧装置及工艺. 中国专利, CN106987708, 2016-01-21

Development of typical lithium minerals roasting for high lithium extraction

Jun Li, Qingshan Zhu^{*}, Hongzhong Li

State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Corresponding author (email: qs Zhu@ipe.ac.cn)*

Abstract: As a new type of energy and strategic resources, more and more attention has been paid to the exploitation and utilization of lithium resources. The main ways for obtaining lithium containing compounds are the extractions of lithium from brine and from ores. The development trend of lithium extraction from lithium ores is to further reduce production cost and to decrease energy consumption through technological innovation of lithium extracting technology. This review summarizes the development of main lithium extracting techniques, and the main lithium extraction methods is evaluated from the aspects of roasting conditions, lithium recovery, energy consumption of roasting and scale of equipment. Compared to the limestone roasting method, extractions of lithium by sulfuric acid roasting, sulfation roasting, chlorination roasting and alkali digestion methods have the advantages of low energy consumption and high lithium extraction efficiency. It is found that the high temperature roasting of lithium ore is an indispensable and a critical step whatever lithium extraction process is adopted. On this basis, it makes a detailed comparison between the widely used rotary kiln roasting technology and the fluidized roasting technology. Although the rotary kiln roasting technology has become mature, there are still some problems such as high energy consumption, non-uniform roasting ores and melting ring at high temperature. This provides a development space for the fluidized roasting of lithium ore. Compared to rotary kiln roasting, fluidized roasting has the advantages of high defluorination/transformation efficiency, large capacity and low power consumption, but it also faces great challenges. The development of lithium ore fluidized roasting is important for improving the roasting efficiency and production capacity of lithium minerals and reducing the energy consumption of roasting process.

Keywords: lithium, roasting, defluorination, transformation, fluidized bed

doi: [10.1360/N032017-00106](https://doi.org/10.1360/N032017-00106)