

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.08.004

国内外提锂技术研究进展及应用

赵海平^{1,2}, 刘志伟², 刘敬智², 胡学平², 段文权², 高立强², 于梓丰²,
贾 炎^{3,4}, 谭巧义^{3,4}, 阮仁满^{3,4}

- (1. 中关村科技园区西城园管理委员会, 博士后科研工作站, 北方矿业有限责任公司分站, 北京 100053;
2. 北方矿业有限责任公司, 北京 100053;
3. 中国科学院 过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;
4. 中国科学院 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190)

摘 要:随着双碳政策的实施, 新能源汽车产业快速发展, 高容量的锂电池得到了大规模的应用, 因此, 绿色、高效的提锂技术成为决定最终锂资源回收经济效益的关键因素。根据资源类型的差异, 提锂技术可分为盐湖卤水提锂和矿石提锂技术两种。盐湖卤水主要用于生产工业级的碳酸锂, 工艺流程简单, 成本较低, 但其生产条件较差, 常伴随较高的 Mg/Li。盐湖卤水提锂技术主要分为分步沉淀法和吸附法两种, 分别用来处理低、高 Mg/Li 盐湖卤水资源。锂辉石、锂云母、锂黏土等锂矿石主要用于生产电池级碳酸锂, 提锂工艺成熟, 但生产成本低, 环境污染较为严重, 目前常用的工艺为硫酸焙烧法、硫酸盐焙烧法、氯化焙烧法、石灰石焙烧法和碱性压煮法。结合盐湖卤水、锂辉石、锂云母和锂黏土等目前主要的锂资源, 从资源储量分布、典型工艺流程、代表性矿山项目以及相应的运营成本分析等方面详细阐述了国内外锂资源提锂技术的研究和应用现状, 并通过对不同锂矿资源开发技术在实际应用中的优缺点对比分析, 从工业应用价值的角度来阐述现有技术中制约提锂效率的关键因素, 并据此提出了不同锂资源提锂技术未来的发展方向, 为提锂技术的优化更新提供相应的参考。

关键词:盐湖卤水; 锂辉石; 锂云母; 锂黏土; 提锂技术

中图分类号:TD925; TF826+.3

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2024)08-0039-12

Research Progress and Application of Lithium Extraction Technology at Home and Abroad

ZHAO Haiping^{1,2}, LIU Zhiwei², LIU Jingzhi², HU Xueping², DUAN Wenquan², GAO Liqiang²,
YU Zifeng², JIA Yan^{3,4}, TAN Qiaoyi^{3,4}, RUAN Renman^{3,4}

- (1. Management Committee of Zhongguancun Science Park's Xicheng Park, Postdoctoral Programme, Norin Mining Limited Branch, Beijing 100053, China;
2. Norin Mining Limited, Beijing 100053, China;
3. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
4. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: With the implementation of dual-carbon strategy, the new energy automobile industry has developed rapidly, which increased the demand of high-energy lithium batteries. Therefore, the green and efficient lithium extraction technology has become a key factor in determining the economic benefits of the lithium resource recovery. According to the difference of resource types, lithium extraction technology can be divided into two kinds: Lithium extraction from salt lake brine and from the lithium ores. Salt lake brine is mainly used for the production of industrial grade lithium carbonate, the process is simple, and the cost is low, but the production conditions is poor, which often accompanied by high ratio of Mg and Li. The

收稿日期: 2023-11-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1908805); 中国科学院绿色制造创新研究院资助项目(IAGM-2019A08)

作者简介: 赵海平(1994—), 男, 河南南阳人, 博士, 工程师, 主要从事矿物加工研究工作。

通信作者: 阮仁满(1962—), 男, 福建尤溪人, 博士, 研究员, 主要从事矿物加工和湿法冶金研究工作。

刘志伟(1978—), 男, 河北石家庄人, 硕士, 正高级工程师, 主要从事矿物加工研究工作。

main lithium extraction technology from salt lake brine is step precipitation and adsorption method, which are used to treat the low and high ratio of Mg and Li salt lake brine resources respectively. Lithium ores such as spodumene, lepidolite, and lithium clay are mainly used for the production of battery grade lithium carbonate, the extraction lithium process is mature, but the production cost is high, and the environment pollution is more serious. Currently, the commonly used processes are sulfuric acid roasting, sulfate roasting, chlorination roasting, limestone roasting, and alkaline pressure boiling. This paper focused on the main lithium mineral resources such as salt lake brine, spodumene, lepidolite, and lithium clay, summarized the current research progress of lithium resources extraction lithium technology from the aspects of resource reserve distribution, typical technology flowsheet, representative mine projects and corresponding operating cost analysis. Meanwhile, this paper compares and analyzes the advantages and disadvantages of different lithium resource development technologies in the application process, the key factors which restricting the lithium extraction efficiency in the existed technology from the perspective of industrial application value are expounded, and the future development direction of lithium extraction technology with different lithium resources is put forward, so as to provide the corresponding references for the updating of lithium extraction technology.

Key words: salt lake brine; spodumene; lepidolite; lithium clay; extraction technology

锂矿石资源可主要分为卤水型、硬岩型和黏土型矿石。卤水型锂矿主要包括盐湖卤水、油气田卤水和地热卤水;硬岩型锂矿主要包括锂辉石、锂云母、透锂长石、磷锂铝石和铁锂云母^[1]。目前,已商业化应用的锂资源主要为盐湖卤水、锂辉石以及锂云母,与此同时,锂黏土由于品位中等,储量丰富,在目前的市场环境下具有较大的开发潜力。

2012 年 USGS 的报道数据证明:全球的卤水锂资源占锂资源总量的 64% 左右,伟晶岩锂矿量占全球锂资源量的 26%,具体数据如图 1 所示。不得不提的是,此项研究中并没有将云母锂矿纳入统计范围。随着近年全球锂矿勘探热的兴起,这一比例在持续变化,但卤水资源占优势的整体格局没有大的变化。

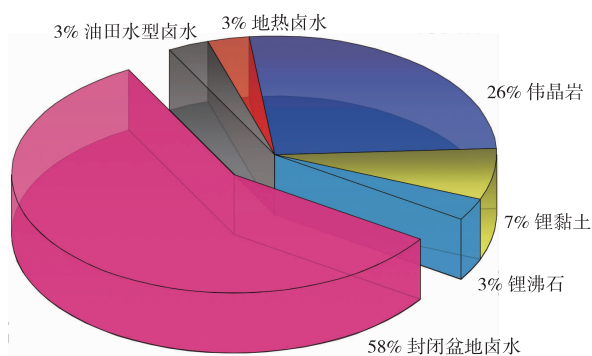


图 1 全球锂资源量的矿床类型

Fig. 1 Deposit types of lithium resources

随着资源勘探技术的进步,探明锂资源量稳步增加。中国地质资源调查局 2021 年的数据表明^[2]:

截至 2020 年底,全球锂矿储量为 12 828 万 t(碳酸锂当量)。全球锂矿主要分布在智利(41.06%)、澳大利亚(14.34%)、阿根廷(13.20%)和中国等地区,矿石资源量见表 1。我国锂矿石资源储量 810 万 t,占全球资源总量的 6.31% 左右^[3]。综上所述,目前锂矿石资源储量充足,并且随着对南美、中亚和非洲锂资源的进一步勘探,矿石资源有望进一步增加。

表 1 全球锂矿(碳酸锂)储量主要分布(2020 年)^[2]

Table 1 Main distribution site of global lithium (lithium carbonate) reserves(2020)^[2]

排名	国别	储量/万 t	全球占比/%
1	智利	5 267	41.06
2	澳大利亚	1 839	14.34
3	阿根廷	1 693	13.20
4	中国	810	6.31
5	美国	570	4.44
6	加拿大	369	2.88
7	刚果(金)	363	2.83
8	津巴布韦	243	1.89
9	墨西哥	173	1.35
10	西班牙	79	0.62
11	其他	1 422	11.09
总计		12 828	100.0

优质硬岩型锂矿主要分布在澳大利亚的西部地区,2020 年澳大利亚生产的锂精矿折合成锂盐后产量达到全球锂盐总产量的 48.8% 左右;智利凭借优质的盐湖卤水型锂矿,锂产量占据总产量的 22% 左右,排在全球第二位;我国依靠先进的高镁锂比盐湖提锂技术锂盐产量占到全球产量的 17.1%,排名第三(图 2)。

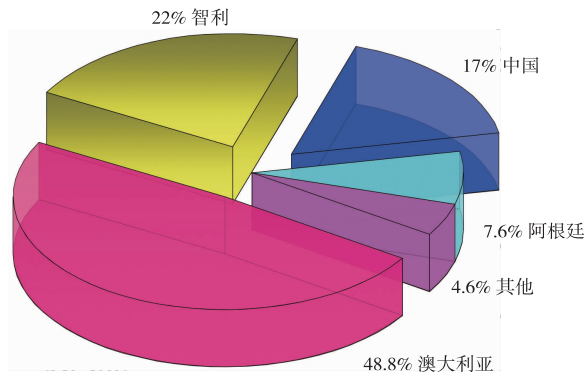


图 2 2020 年全球锂盐产地分布情况^[2]

Fig. 2 The distribution of producing area of lithium salt in 2020^[2]

目前全球锂资源储量近 3.5 亿 t(碳酸锂当量)^[2],而 2021 年碳酸锂需求约为 60 万 t,由此来看锂资源的储量较为充裕,然而,值得注意的是,无论是盐湖卤水还是锂辉石资源,高品位矿床通常储量也较大,因此,少数几个大储量的矿山就可以严重影响市场的供给。随着锂离子电池需求的快速增长,锂矿山增产成为缓解锂产品需求的重要途径,而锂的提取技术是制约矿山锂产品产量和经济效益的根本因素。综上所述,锂的高效提取是影响锂资源市场稳定性的关键。但是,目前单一的提锂方法均存在相应的优势和不足,较低的经济效益严重影响了矿山扩产排产计划的落实。因此,本文在总结、对比

早期提锂技术的基础上,阐述现有技术中制约提锂效率的关键因素,以期对提锂技术的优化提供相应的参考。

1 盐湖卤水提锂技术

1.1 盐湖卤水资源

盐湖卤水型锂矿相较于硬岩型锂矿有易于开发、成本低的优势。盐湖卤水中的离子多为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ,部分卤水中还伴生少量的 B、Br、I 等有价值元素^[4]。

值得注意的是:衡量盐湖卤水锂资源优劣的指标除锂品位外,还有 Mg/Li 。智利的 Atacama 盐湖和阿根廷的 Hombre Muerto 盐湖由于镁锂比较低,常采用传统的盐田浓缩转化法提锂,工艺简单、成本低;而我国的锂资源大都为高镁锂比(Mg/Li)盐湖,集中在青海柴达木盆地一带,如察尔汗、东台吉乃尔、西台吉乃尔、一里坪等盐湖,其中卤水的 Mg/Li 达到 50 以上,察尔汗盐湖 Mg/Li 更是高达 1 500^[5],由于锂和镁的性质相近,分离困难,且目前传统的蒸发—转化工艺存在除镁过程试剂消耗大,回收率低等缺点,因此,高 Mg/Li 盐湖的高效提锂是制约我国锂产品产量增长的关键。目前有应用前景的高镁锂比盐湖卤水提锂技术包括分步沉淀法、吸附法、纳滤膜法和电渗析法^[6],技术特点如表 2 所示。

表 2 盐湖卤水提锂主要工艺^[5]

Table 2 Main lithium extraction technology of salt lake brine^[5]

工艺名称	代表性盐湖	镁锂比	特点
分步沉淀法	Atacama 盐湖	6.4	成本低,周期长
吸附法	察尔汗盐湖	400	可处理高镁锂比卤水,但吸附剂造价高,消耗较多淡水
纳滤膜法	西台吉乃尔盐湖	40	膜成本高,膜寿命短
电化学渗析法	一里坪盐湖		膜造价高,但能耗较低

1.2 分步沉淀法—盐田浓缩转化法

智利 Atacama 盐湖为全球范围内锂浓度含量最高、储量最大、开采条件最成熟的锂盐湖,目前由 SQM 和雅宝共同开发。SQM 公司采用分布沉淀法开发 Atacama 盐湖^[7],主要步骤如下:

- 1)用泵抽取地表下的卤水,将其送入蒸发池,先后析出石盐和钾盐;
- 2)卤水在蒸发池中继续蒸发浓缩,结晶出氯化镁,直到锂的浓度达到 6%左右;
- 3)将浓缩卤水运送至锂盐加工厂,用溶剂萃取法提取其中的硼、溴和碘等元素;
- 4)向溶液中继续加入生石灰或熟石灰将镁离子

以氢氧化镁沉淀形式除去;

5)向除杂后的卤水中加入纯碱(Na_2CO_3),反应得到碳酸锂产品;

6)进一步精制,得到电池级碳酸锂或氢氧化锂产品。

工艺流程如图 3 所示。分步沉淀法(盐田浓缩转化法)提锂主要靠太阳能进行蒸发,该工艺生产周期长,即使在蒸发量巨大的 Atacama 沙漠,生产周期也要 12~18 个月,并且该方法在最后除镁时要消耗大量的碱,不适用于高镁锂比的盐湖卤水,综合回收率较低仅为 60%左右,但其可以同时回收多种有用元素,且综合生产成本低,适用于低 Mg/Li 盐湖卤水资源的处理。

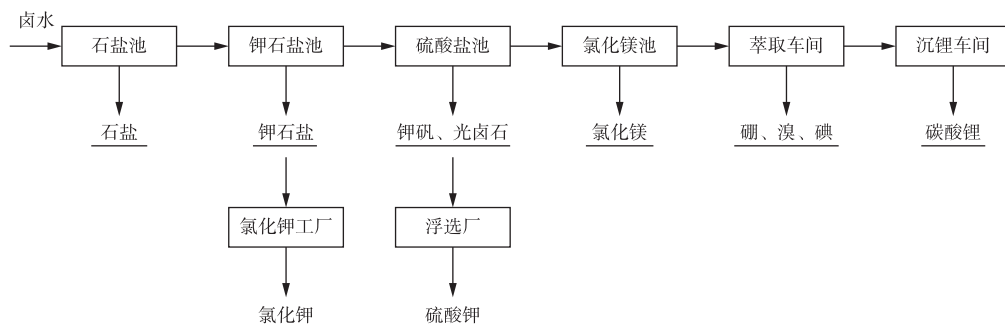


图3 盐田浓缩转化法提锂工艺流程

Fig. 3 Flowsheet of lithium extraction technology of solar evaporation coupled with precipitation

1.3 吸附法提锂

我国绝大多数盐湖卤水资源 Mg/Li 较高,采用浓缩转化法需要消耗的石灰量太大^[8],经济性较差。目前位于察尔汗盐湖的蓝科锂业股份有限公司采用吸附+膜法实现了对高镁锂比盐湖卤水的利用,主要的工艺路线如下:

- 1)将吸附剂与盐湖老卤反应吸附其中的锂离子;
- 2)用稀盐酸洗脱吸附剂中的锂,此时洗脱液的镁锂比降至 5 左右;

3)通过纳滤膜除去洗脱液中的镁离子,再经过反渗透浓缩,得到 4~5 g/L 的氯化锂溶液;

4)在浓缩后的洗脱液中加入碳酸钠,反应得到碳酸锂。

主要的工艺流程如图 4 所示。该工艺的缺点是投资较大,吸附剂损耗大,生产成本低,洗脱环节需要大量的淡水,但其可以实现镁离子的高效脱除,且生产周期较短,是我国高镁锂比盐湖卤水资源的主要处理方法。

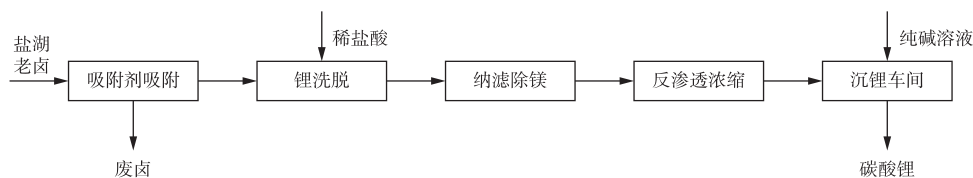


图4 吸附法提锂工艺流程

Fig. 4 Flowsheet of lithium extraction by adsorption

1.4 电渗析法

电渗析法最初用于海水的淡化,随着膜分离技术的发展,逐渐被应用于 Mg/Li 的分离,并取得了良好的作用效果。电渗析法是通过一系列的阴阳离子交换膜和外加电压的共同作用来进行 Mg 和 Li 分离的^[6]:

- 1)外部施加的电压使得阴阳离子可以在溶液中自由移动;
- 2)溶液中的 Li^+ 可以透过带负电的一价选择性阳离子交换膜,而 Mg^{2+} 则很难透过一价选择性阳离子交换膜,从而实现 Mg 和 Li 的选择性分离。

从电渗析法的作用原理可知,其对于溶液中杂质离子的种类和 Mg/Li 比没有明确的要求,适应性较强。

我国东台吉乃尔盐湖卤水的 Mg/Li 在 28~48 左右,西台吉乃尔盐湖卤水的 Mg/Li 更是高达 60,研究中使用东/西台吉乃尔盐湖老卤作为原料,使用电渗析法来生产碳酸锂^[6],成本计算结果证明,电渗析法产锂的初始投资和单吨生产成本都较吸附—膜

法更低,是最有前景的卤水提锂方法之一,目前制约其工业应用的主要问题是渗析膜的污染问题。

1.5 典型的盐湖锂资源项目

目前全球的锂金属资源供给仍旧以矿石提锂为主,但由于现在过半的锂资源是以盐湖锂的形式存在,因此,盐湖提锂可能成为未来锂金属资源供给的重要组成部分。为进一步澄清目前提锂技术的研究应用进展,本文进一步总结了现有提锂工艺在工业上的典型应用,从工业应用价值的角度来阐明提锂工艺的优势和缺陷,为工艺的进一步优化提供相应的工业数据参考。

1.5.1 Atacama 盐湖

Atacama 盐湖平均锂浓度为 0.157%(较高),镁锂比(Mg/Li)为 6.4,资源量达 1 660 万 t(碳酸锂当量)、开采条件成熟且经营成本低,是全球范围内禀赋优越的盐湖资源和全球锂产品的重要产区。Atacama 盐湖目前有 SQM 和 Chemetall SCL 两个公司分别开发。SQM 公司在湖区拥有 1 400 km² 的采矿权益,2018—2030 年的开采许可约为 200 万 t,平

均每年的许可产量为 17 万 t,而最近几年的产量远小于该值,预计 2024 年才能扩产至平均许可产量。SCL 公司 2018—2043 年的开采许可可为每年 14.5 万 t,前几年产量及可预测的扩产计划(见表 3)都远低于开采许可矿量。由此可见,智利政府对 Atacama 盐湖开发持保守态度,而 SQM 和 SCL 目前的产能规划也远未达政府批准上限,目前 Atacama 盐湖仍有较大的开发空间,是未来盐湖锂资源的主要供应者之一。

Atacama 盐湖为典型的中低 Mg/Li 盐湖,SQM 公司采用分步沉淀法提取 Atacama 盐湖中的锂资源来生产碳酸锂,可获得纯度为 99%左右的碳酸锂粉末。此外,SQM 公司还积极进行其他锂产品如氢氧

化锂和氯化锂的生产,是目前全球最大的锂初级产品的生产者和供应商。

SCL 公司与 1998 年获得 Atacama 盐湖的开采权,进行碳酸锂的生产,开发工艺的流程如下^[9]:

- 1)先将含 Ca 溶液与卤水混合,形成石膏(CaSO_4)来除去硫酸根(避免形成硫酸钾锂损失);
- 2)利用太阳能暴晒,使得盐田卤水中锂离子浓度达到 4.3%;
- 3)向富集后的卤水中加入石灰乳升高 pH 值至 11 左右,除 Mg^{2+} ,再加入碳酸钠进一步除去 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ;
- 4)对净化后的卤水进行加热并加入 Na_2CO_3 处理,过滤、干燥制得碳酸锂。

表 3 Atacama 盐湖产量及未来排产计划(碳酸锂/万 t)

Table 3 Production and future production plan of Atacama salt lake(Lithium carbonate/ $\times 10^4$ t)

公司	2018A	2019A	2020A	2021E	2022E	2023E	2024E
SQM	5.04	7.22	10	12	14	16	18
SCL	3	4.2	4.2	6	7	8	8
合计	8.04	11.42	14.2	18	21	24	26

注:A 为历史数据,E 为预测数据,下同。

目前 SCL 的碳酸锂产品全部用于生产下游产品。对比 SQM 的工艺流程可知,SCL 公司制取碳酸锂的过程中也采用分布沉淀(盐田浓缩法)法,但其结合资源处理地的气候信息首先进行了除 SO_4^{2-} 的步骤,来提高锂资源的最终回收率,获得了较好的经济效益,由此可见,即使是同一种提锂工艺在工业应用时也需要结合具体的气候、地理位置、组成成分等其他条件进行优化调整以获得更好的应用效果。

1.5.2 Hombre Muerto 盐湖

Hombre Muerto 盐湖位于著名的锂三角(智利、阿根廷和玻利维亚三国交界处)地带。Hombre Muerto 盐湖的平均锂浓度为 0.052%、镁锂比 1.37,资源量为 800 万 t(碳酸锂当量),主要工艺采用吸附提锂法。

表 4 Hombre Muerto 盐湖产量及未来排产计划(碳酸锂/万 t)

Table 4 Production and future production plan of Hombre Muerto salt lake(Lithium carbonate/ $\times 10^4$ t)

年份	2018A	2019A	2020A	2021E	2022E	2023E	2024E
产量	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0

Hombre Muerto 盐湖自主开发的选择性净化吸附工艺能够获得 80%以上的锂回收率(传统工艺在 50%左右),但其存在淡水消耗量较大和耗能较高的缺点,近年来由于“原卤提锂”工艺的发展,该盐湖逐渐取消了大规模的预蒸发池,从而解决了淡水消耗量大的问题,该工艺能够保证高回收率的同时满足 ESG 环保要求,具有很大的推广应用潜力。

Livent 公司将 Li 离子浓度为 600 g/L 的卤水从含水层中抽取出来,再将卤水导入蒸发池系统,在过程中使用选择性吸附树脂来吸附锂离子,大大缩短了传统日光蒸发浓缩模式的生产周期。在蒸发过程中,Na、K 和 Mg 元素通过加工被浓缩和去除,蒸发池系统终端产生的 LiCl 溶液随后被输送至锂盐加工厂,进行碳酸锂和氯化锂的生产。

Livent 在传统沉淀法的基础上加入吸附树脂来吸附锂离子,更好地实现 Li 离子的富集,实际有效产能为 2.2 万 t,并计划扩产至 3.0 万 t。相应的产量及排产计划如表 4 所示。Livent 虽然采用了盐田和吸附两种方法缩短了生产周期,但开发量仍有待于进一步提高。

1.5.3 察尔汗盐湖

察尔汗盐湖是我国最大的氯化物型盐湖,已探明氯化锂储量为 1 204 万 t 左右,占青海锂资源的 50%以上,潜在经济价值数十万亿元。锂资源特点为:锂浓度低(310 mg/L 左右),Mg/Li 高达 1 437,提锂难度较大。

察尔汗盐湖的开发企业为蓝科锂业、藏格锂业

和比亚迪,目前碳酸锂的产能在 4 万 t/a,使用自主开发的吸附法+膜法提锂工艺^[10]。流程包括:吸附剂吸附、盐酸洗脱、精制浓缩、碳酸钠沉淀,最后通过洗涤和干燥制备电池级碳酸锂,大大提高了过程中锂的回收率,是目前高 Mg/Li 盐湖卤水提锂的首选技术。

此外,察尔汗盐湖还自主开发了直接电解生产氢氧化锂的高效提锂手段,目前中试试验已经取得了圆满的成功,2019 年连续稳定生产 1.1 万 t 的碳酸锂,在超高 Mg/Li 盐湖卤水提锂技术领域获得了国际领先的成果。

1.6 盐湖卤水提锂技术未来的发展方向

资源禀赋和 Mg/Li 是影响盐湖提锂技术选择的重要因素。我国目前的低 Mg/Li 盐湖卤水资源主要采用分级沉淀法来从盐湖卤水中提取锂,该工艺的主要缺点如下:

- 1)生产规模受制于钾盐的生产;
- 2)多段分级步骤增加了锂资源的夹带损失量。

为了解决上述问题,必须缩短工艺流程,向原卤提锂的方向发展。目前已有原卤技术通过新型锂离子吸附树脂实现锂元素在原卤中的选择性分离,在缩短生产周期的同时,还能够提高锂提取回收率。实验数据证明:相较于传统的沉淀法(回收率在

40%~60%),原卤提锂可实现 80% 的锂金属回收率。

对高 Mg/Li 盐湖卤水的处理,电渗析法(由于其对溶液中的杂质含量和 Mg/Li 无显著的要求),可能是将来较有前景的方法之一,但由于存在膜污染问题,一直没有工业化应用,因此,未来应该重点研究电渗析法过程的膜污染问题。

2 锂辉石提锂技术

2.1 锂辉石资源

锂辉石($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)开采历史久远、工艺成熟,目前市场上过半的锂金属都由锂辉石产出。锂辉石提锂成本高,但是产品杂质较少,质量比较稳定。锂辉石因矿物晶粒较大,容易通过选矿富集而成为生产锂的主力^[11]。目前的资源中,原矿氧化锂(Li_2O)的品位在 1% 以上即有开采价值^[12]。

硬岩矿物提锂曾是世界上生产锂盐的主要方法,经过 100 多年的发展,硬岩矿物提锂工艺已经非常成熟,该工艺可以生产品质优良的锂盐产品。矿石提锂工艺主要有硫酸/硫酸盐焙烧法、石灰烧结法、纯碱压煮法和氯化焙烧四种方法^[13],目前工业上常用的方法是硫酸焙烧法,全世界的硬岩矿物提锂生产 90% 集中在中国,基本都采用硫酸法。

表 5 锂辉石提锂主要工艺^[13]

Table 5 The main technology of lithium extraction of spodumene^[13]

工艺名称	优点	缺点
硫酸焙烧法	工艺适应性强,回收率高	能耗和污染较大,生产成本高
硫酸盐焙烧法	锂回收率较高	能耗高,成本高,污染较大
石灰石焙烧法	流程简单,成本低	高污染,高能耗
纯碱压煮法	锂回收率高	流程复杂,成本较高
氯化焙烧法	锂回收率高,流程简单	LiCl 收集难度大,炉气腐蚀性强,污染环境

2.2 硫酸/硫酸盐焙烧法提锂(锂辉石)

原矿经开采后,通过破碎、重选、浮选等选矿方法对锂辉石进行富集^[14],精矿过滤干燥后即为锂精矿。目前锂精矿采用硫酸焙烧法提锂,该法的流程如下:

- 1)将锂辉石在 950~1 100 °C 焙烧使其晶型由 α 变为结构松散的 β 型锂辉石;
- 2)球磨后的矿物与浓硫酸混合后在 250~300 °C 下进行硫酸化焙烧,使锂转化为可溶性硫酸锂,再经过浸出得到硫酸锂溶液^[13];
- 3)加入石灰粉来中和过量的 H_2SO_4 ,并且调节 pH 至中性,来除去浸出液中的 Fe、Ca 和 Mg 等杂质;

4)通过蒸发和浓缩来得到硫酸锂的净化液,然后加入碳酸钠发生复分解反应,生成碳酸锂。

生产的工艺流程如图 5 所示。硫酸属于危化品,并且高温条件下会产生酸雾影响周围的环境,考虑到碱金属和锂离子之间可以进行离子交换,因此 ARNE 等研究者提出了硫酸盐焙烧法^[15]。硫酸盐焙烧法的步骤与传统的硫酸焙烧法相似,其主要区别在于焙烧 β 型锂辉石过程中用硫酸钾来代替硫酸,该工艺降低了硫酸在焙烧过程中产生的污染,但存在硫酸钾价格较高的问题,虽然可用硫酸钠代替部分硫酸钾,但硫酸钠在焙烧过程中会产生玻璃化的情况,影响最终的提锂效果,因此,寻找硫酸钾的高效替代剂可能是推广硫酸盐焙烧法的关键。

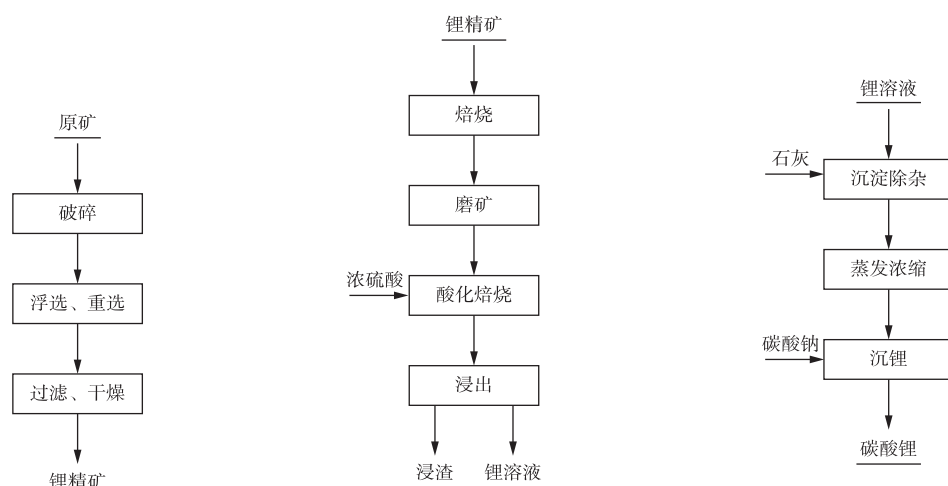


图 5 硫酸焙烧法提锂(锂辉石)工艺流程图

Fig. 5 Flowsheet of lithium extraction(spodumene) by sulphating roasting

锂精矿的生产成本多跟原矿性质有关,原矿品位高,锂辉石易选则在选矿环节回收率高、精矿品位高、选矿流程简单、基础建设投资少。硫酸焙烧提锂的成本主要与锂精矿品位有关,如果伴生铌钽等有价值元素可以回收,则可以降低生产成本。总体来说选矿—硫酸焙烧法提锂工艺成熟、生产周期、扩产周期都较短。锂回收率高,缺点也比较明显,如产生较多的三废,硫酸用量和能耗较大,有待于进一步优化。

2.3 石灰石法

石灰石法的适应性较强,反应原料易得,其主要的生成流程如下:

1)将 α 锂辉石在高温条件($950\sim 1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下焙烧,转变为结构松散的 β 型锂辉石。

2)将焙烧后的物料与碳酸钠在 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行压煮,生成碳酸锂。

3)通过加入二氧化碳并加热的除杂步骤来析出纯度较高的碳酸锂晶体。

2.4 纯碱压煮法

纯碱压煮法工艺的关键在于在高温、高压的条件下破坏锂辉石的晶体构型,然后进行离子交换提锂,主要的工艺流程如下:

1)将锂辉石、石灰石和水按照一定的比例充分混合(锂辉石和石灰石的质量比通常为 $1:3$ 左右)。

2)将混合后的物料进行高温焙烧,温度在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右;

3)对焙烧后的物料进行浸出,通过沉降分离的方法来除去Ca、Al和Si等杂质元素。

4)将获得的锂溶液进行进一步的浓缩,然后添加碳酸钠,获得工业级的碳酸锂产品。

对 β 型锂辉石的压煮试验证明:反应 1 h 锂的提取率就可达到 90% 以上^[16],流程简单,效率高。但该方法与石灰石法一样,存在耗能较大,反应容器难以清洗等问题,生产实践工艺选择过程中,需要结合实际矿石进行技术经济验证来确定其经济性。

2.5 氯化焙烧法

氯化焙烧法与锂辉石硫酸焙烧法和石灰石法一样,都是先将锂辉石在高温下焙烧制成 β 型锂辉石,之后的处理步骤如下:

1)将 β 型锂辉石与氯气在高温下焙烧制取氯化锂(温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右);

2)浸出所得的氯化锂固体,从而制得相应的氯化锂溶液。

但由于该工艺回收率较低,并且腐蚀性较强,导致其工业化应用进程受到严重的限制。

2.6 典型的锂辉石矿山项目

Greenbushes是世界上正开采的储量最大、品质最好的锂辉石矿,品位高达 2.1% ,储量折合 690万 t 碳酸锂,资源禀赋优异。Greenbushes矿山从1983年开始开采,起初产能较小,直至2012年一期扩产完成,锂精矿产能才达到了 74万 t ,经过40年生产后储量仍有 690万 t 的碳酸锂。

Greenbushes的生产产品主要分为两大类:技术级锂精矿和化学级锂精矿,目前的产能为 134万 t/a ,包括 14万 t 的技术级锂精矿和 120万 t 的化学级锂精矿;第三期化学级锂精矿扩产项目已启动,预计新增锂精矿产能为 60万 t/a ,规划产能达 194万 t/a ,预计2024年正式达产运行。以精矿 Li_2O 品位为 6% 折合,可得Greenbushes矿山碳酸锂产量及未来排产计划,如表6所示。

Greenbushes 矿山属于超大型锂矿山,一般超大型锂矿山设计服务年限为 20~30 年,每年应至少产出折合 23 万 t 碳酸锂的锂精矿,实际生产数据证明:目前 Greenbushes 矿山开发强度仍远小于正常水平,通过扩产后有望达到高产水平。

除用传统的焙烧法制取碳酸锂精矿外,Greenbushes 还采用重介质选矿、浮选和磁选处理来生产技术级锂精矿产品。主要流程如下^[17]:

1) 矿山锂辉石采用圆锥破碎+球磨工艺得到待处理矿石和-20 μm 的尾渣;

2) 旋流器的底流进行浮选,筛上部分进行磁选来尽可能提高锂的回收率;

3) 利用脂肪酸捕收剂和碳酸钠浮选锂辉石和电气石;

4) 浮选精矿进行重选,后用磁选对精矿进行进一步的除杂,最终得到 Li₂O 品位为 7.5% 左右的锂辉石精矿,用于特殊玻璃的制造和陶瓷行业。

据天齐锂业报道,矿山寿命期限内单吨精矿运营现金成本仅为 413.23 澳元,锂精矿生产运营成本全球最低,市场竞争力较强。

表 6 Greenbushes 盐湖产量及未来排产计划(碳酸锂/万 t)

Table 6 Production and future production plan of Greenbushes(Lithium carbonate/×10⁴ t)

年份	2018A	2019A	2020A	2021E	2022E	2023E	2024E
产量	10.7	11.3	10.4	11.8	14.8	17.8	18.7

2.7 锂辉石提锂技术未来发展方向

硫酸焙烧法的工艺在锂辉石提锂过程中应用的比较广泛,然而,一直存在硫酸消耗大、杂质含量高、回收率低的问题。随着工业环保压力的增大,锂提取技术也要向高效、清洁的方向发展。

3 锂云母提锂

3.1 锂云母资源

锂云母提锂技术在生产成本和产品品质上都取得了重大突破,因此,其逐渐成为锂资源供应的重要来源。锂云母属于云母族矿物,化学式为 K(Li,Al)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH,F)₂。锂云母的原矿

品位较低,一般为 0.3%~0.6%,低于锂辉石的 1%~1.5%。锂云母精矿采选后的 Li₂O 含量通常为 2.0%~3.5%。与锂辉石相比,锂云母在提取过程中主要面临杂质多的问题,尤其是氟元素,在反应过程中易产生氢氟酸,腐蚀设备,影响生产,因此,如何经济高效地除氟是锂云母利用的难点^[18]。云母以硅酸盐的形式存在,结构较为严密,在前期需要进行高温焙烧脱氟处理,使原矿结构变松散,再进行下一步的研磨。锂云母提锂方法主要有石灰焙烧法、硫酸焙烧法、硫酸盐焙烧法、氯化焙烧法和压煮法等^[19],工艺特点如表 7 所示。

表 7 锂云母提锂主要工艺^[19]

Table 7 The main lithium extraction technology of lepidolite^[19]

工艺名称	优点	缺点
硫酸盐焙烧法	工艺简单,时间短,锂转化率在 95%,能耗低	硫酸钠高温玻璃化,影响反应进程
硫酸焙烧法	工艺成熟,能耗低,锂回收率达 80%,伴生金属回收率达 90% 以上	产生有毒的含氟气体,容易形成有腐蚀性的氟硅酸
石灰石焙烧法	工艺简单,原料成本较低	锂回收率<70%,能耗较高
氯化焙烧法	回收率较高,流程简单	腐蚀性较强,高污染,高成本
压煮法	流程较短,成本较低,Li ₂ O 的溶出率可达到 92%	需要高温焙烧脱氟,能耗高

3.2 硫酸盐/硫酸焙烧提锂法(锂云母)

我国出产锂云母的代表矿床之一为江西宜春的钽铌矿,矿床中有钽铌锰矿、含钽锡石和锂云母等,其中锂云母为伴生矿,Li₂O 平均品位为 0.378% 左右。经过浮选后可获得 Li₂O 品位为 2.5% 左右的锂精矿,回收率约为 60%^[20],同时也可回收钽铌锡精矿和长石精矿,目前锂精矿的回收率或精矿品位仍有一定的提升空间,其是节约后期焙烧提锂成本的关键。

宜春地区的企业多采用硫酸盐焙烧法进行锂盐生产,并通过使用硫酸钠、硫酸钠钾等进行替代前期使用的硫酸钾,进一步降低了生产成本。云母提锂的全流程如图 6 所示。

同时,由于实际生产的需求,反应效率较高的硫酸法在锂矿的提取中也占据重要的地位,其工艺流程如下:

1) 将锂云母与水蒸汽混合进行焙烧脱除其中的氟元素;

2) 将焙烧后的锂云母与硫酸混合进行第二次焙烧(低温:300 ℃ 左右);

3) 通过浸出浓缩除杂,得到电池级碳酸锂。

工艺参数对比分析可知,硫酸盐法在原料的适用性、产物品位和回收率等方面要优于硫酸法,但由于硫酸盐的存在,也会存在回转窑杂质固结等缺点,实际应用过程中需要加以注意。

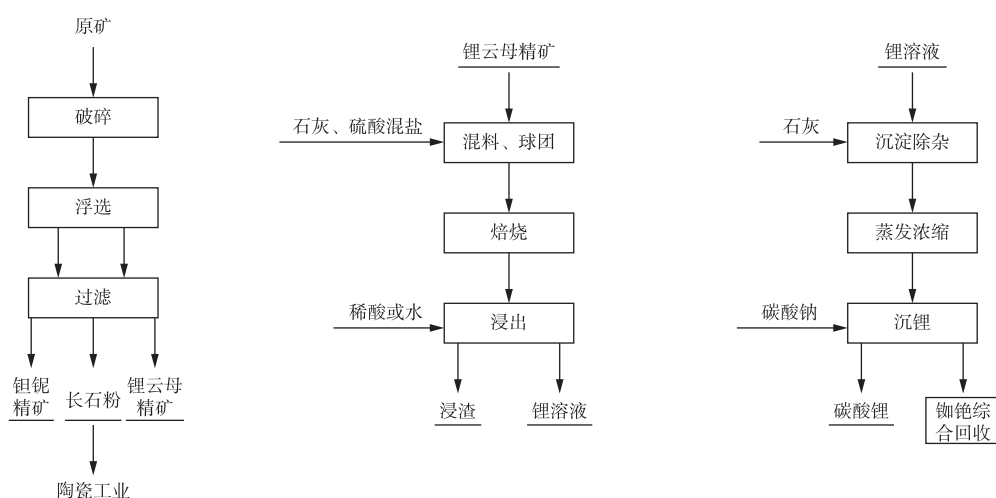


图 6 硫酸焙烧法提锂(锂云母)工艺流程图

Fig. 6 Flowsheet of lithium extraction(lepidolite) by sulphating roasting

3.3 石灰石法

在 20 世纪早期石灰石法已经广泛应用于锂云母提锂过程中,工艺较为成熟。技术主要是利用焙烧渣浸出过程中进行固液分离来制得碳酸锂,主要的流程如下:

1) 先将锂云母和石灰石以 1:3 的质量比在回转窑内 900 ℃ 的条件下进行高温焙烧;

2) 将焙烧后的混合物料进行水浸,固液分离出不含锂的废渣;

3) 将获得的溶液进行蒸发浓缩处理,析出氢氧化锂,在经过碳化、纯化等步骤最终得到工业级的碳酸锂产品。

石灰法步骤简单,适用性强,但浸出液中锂含量回收率较低、焙烧法能耗较高,最终提锂回收率较低,相较于硫酸法和硫酸盐法,石灰法技术经济和环境友好型较差,目前在被逐步淘汰。

3.4 氯化焙烧法

与锂辉石的氯化焙烧法流程相似,锂云母的氯化焙烧也是通过焙烧将锂及其他有价元素转化为容易挥发的氯化物,再通过吸附、沉积等方法获得锂盐产品。氯化焙烧的时间短,转化率高,但同样存在腐蚀性高、原料消耗量大的问题,有待于进一步优化。

有研究者在实验室研究中,改变了氯化焙烧过程中的沉锂方式(将碳酸钠改为氨气进行冷却、然后通入 CO_2 来沉积锂),从而解决了纯碱消耗量大的问题,有一定的应用前景,但其在实际过程中的作用效果,需要进行详细的技术经济分析验证。

3.5 压煮法

压煮法是将焙烧脱氟后的锂云母与碳酸钠混合

加压焙烧(200 ℃),利用离子交换的原理置换得到碳酸锂,其工艺流程与硫酸法相似,生产流程短、成本低,并且可以根据需求利用不同的置换盐来产生不同的锂盐产品。

压煮法处理锂云母的关键在于焙烧脱氟;焙烧前的锂云母用压煮法所得到的锂云母的浸出率多在 60% 左右,而焙烧脱氟后的浸出率可达到 90% 以上^[20],资源利用程度较高。

3.6 典型的锂云母矿山项目

永兴材料作为从云母矿提锂的龙头企业,其锂云母矿石主要来自化山瓷石矿。化山瓷石矿矿权面积为 1.871 4 km²^[2],目前仅对 0.38 km² 的土地进行了详细勘探,其中, Li_2O 品位为 0.39%,累计查明可采储量为 2 615.65 万 t,伴生碳酸锂为 25 万 t,开发利用前景广阔。化山瓷石矿于 2020 年 12 月 29 日宣布正式投产,生产规模为 100 万 t/a。

据永兴材料公司发布的公告,2021 年 2 月,公司投资建设白市村化山瓷石矿年产 300 万 t 锂矿石的扩建项目,以锂瓷石为主要原料,主要采用浮选方法富集锂云母后用硫酸盐焙烧法来处理锂云母精矿,主要的制备流程包括:选矿、硫酸盐混料焙烧、浸出过滤、除杂净化、蒸发浓缩、沉锂碳化等来生产电池级碳酸锂,产品主要用于锂离子电池的正极材料及电解质材料。值得注意的是,目前用浮选方法富集云母中的锂效率较低,回收率仅有 60% 左右^[21],会造成一部分的资源浪费。较少的碳酸锂储量可能影响未来矿山的生产排产计划,但因为目前矿山矿权面积的勘探程度低(开发面积占比仅为 20% 左右),未来仍有希望通过持续的资源勘探,来维持矿山的生产。

2022 年永兴材料的财务报表显示:公司锂电池新能源业务收入 30.21 亿元,占公司营收的 47%,毛利占总毛利的 91%左右。综上所述,尽管目前的传统焙烧工艺在处理锂云母矿石时仍存在试剂消耗量大、脱氟效率低等特点,但由于暴涨的锂价,现有工艺仍具有较大的利润空间。因此,水蒸汽脱氟和矿相重构法等高效、清洁脱氟工艺的开发是锂资源高效、可持续回收的关键。

3.7 锂云母提锂技术未来发展方向

锂云母精矿相较锂辉石含氟较高,对生产会造成不利影响,需在焙烧时添加石灰等添加剂固氟。硫酸盐焙烧时需要加入的辅料量较大,其中的硫酸钾价格较贵需要回收,流程较复杂。锂云母提锂工艺与锂辉石提锂工艺总体近似,但云母精矿品位约为锂辉石精矿锂品位的一半,所以处理锂云母时吨锂产能的基础投资建设和生产成本都较高。但是锂云母大多含有铷,部分含铯等稀有金属元素,矿样附加值较高,有相应的开发前景。

锂云母的高效脱氟工艺是降低其开发成本,提高经济效益的关键。有研究者进行了水蒸汽脱氟(利用相图进行高温焙烧将其中的 F 以 HF 的形式排放收集)和矿相重构法(重构剂以 CaF 的形式固氟),实验结果证明,上述方法所生产出来的锂盐产品达到了电池级碳酸锂的需求,同时大大降低了 F 元素所产生的污染和对设备的腐蚀危害,是未来脱氟技术发展的主要方向。

4 黏土提锂

4.1 黏土锂矿资源

黏土型锂矿也被称之为沉积型锂矿,具有分布广、储量大的特点,主要分布于美国、墨西哥和塞尔维亚等国家^[22]。近年来,在我国西南地区也发现大量黏土型锂矿资源。这些黏土型锂矿根据成因不同,可分为火山岩黏土型锂矿、碳酸盐黏土型锂矿和贾达尔锂硼矿。

火山岩黏土型锂矿的形成与火山活动密切相关,即火山灰中的锂元素在卤水和热液流的共同作用下浸出,浸出后的锂元素在火山口湖沉积物中的

黏土中经过长期富集后形成火山岩黏土型锂矿。

碳酸盐黏土型锂矿是当碳酸盐岩分化到铝质含量适中的黏土化阶段,发生锂富集所形成的,其主要矿物有一水硬铝石、蒙脱石、伊利石、高岭石、锐钛矿等。对该类矿石中的锂资源进行高效的开发利用,可在一定程度上解决我国锂产业发展长期面临的资源紧缺的问题。

贾达尔锂硼矿发现于塞尔维亚贾达尔盆地,矿石矿物是羟硼硅钠锂石,一种既含锂也含硼的新矿物,试验证明其可通过选矿过程富集。

锂黏土矿石的基础处理方法与其他含锂矿石相似,包含了焙烧—硫酸浸出法、焙烧—硫酸盐浸出法、氯化焙烧法、压煮法等常用方法,处理流程也与锂辉石和锂云母相似。值得注意的是,根据黏土锂矿中锂存在状态的不同,研究者针对性地提出了加助熔剂焙烧—浸出提锂法、直接水浸法和选—冶联合等锂黏土矿石提锂方法,具有较好的工业应用前景。

4.2 加助熔剂焙烧—浸出提锂

墨西哥 Sonora 黏土锂矿为火山岩土型锂矿,需经过化学活化(焙烧、酸浸)后才能得到可溶性锂盐。Sonora 锂黏土可以分为顶层玄武岩、上层黏土、熔结凝灰岩、下层黏土和基底火山岩五层。根据勘探样本分析,锂含量较高的区域位于上层和下层含锂黏土。Sonora 项目的下层黏土的锂含量最高,样本 Li_2O 品位最大值为 1.35%,样本 Li_2O 品位平均值为 0.81%。项目合计拥有 882 万 t 碳酸锂资源,同时含有 709.4 万 t 的钾资源。

Sonora 锂矿的处理原理是原矿直接与硫酸盐混合,造粒焙烧后浸出硫酸锂,再进行提锂,并回收伴生的钾盐。该矿的生产流程简图如图 7 所示。

详细的工艺流程如下:

- 1)黏土矿与碳酸钙和硫酸钙进行混合压片,混合后的物料进行高温焙烧;
- 2)焙烧后的产物进行浸出,分离得到不含锂废渣和含锂溶液;
- 3)将含锂溶液通入 MgCl_2 池,向其中加入碳酸钠来沉淀其中的 Ca、Mg 渣;

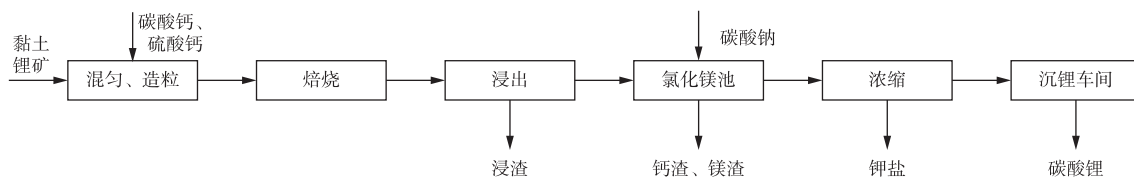


图 7 黏土型锂矿提锂(火山岩)工艺流程图

Fig. 7 Flowsheet of lithium extraction(volcanic)of clay-type lithium ore

4)再在通过浓缩得到钾盐,最终沉降制得碳酸锂。

限于锂黏土的品位较低(焙烧原料 Li_2O 品位很可能不足 1%),加助焙剂焙烧—浸出提锂法存在添加剂消耗大、浸出渣量大等缺点,但利用助焙剂和置换剂时,其锂回收率可达 90%以上,具有一定的经济效益,目前仍是锂黏土矿石提锂的首选技术。

4.3 水浸法直接提锂

美国特斯拉公司一号超级工厂附近的克莱顿谷探测到了 Li_2O 品位为 0.185%,控制储量为 383.5 万 t (碳酸锂当量)的黏土型锂矿,该矿无需焙烧,经过弱酸淋滤即可回收其中 80%的锂^[23]。我国玉溪的黏土锂矿虽然同为碳酸盐黏土锂矿,锂为吸附状态,但是锂处于矿物的层间,并不能通过水浸或酸浸得到溶解态锂。有研究表明玉溪锂矿经过焙烧后再用铁盐浸出,锂回收率能达到 80%以上,有较好的应用前景^[24]。

4.4 选—冶联合提锂

贾达尔锂矿中的有用矿物为羟硼硅钠锂石,其化学式为 $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ 。贾达尔锂矿 Li_2O 品位高达 1.78%,且羟硼硅钠锂石矿物晶体较大,可通过重选、浮选等选矿方法富集含锂矿物,对含锂精矿进行进一步的浸出富集,可得到纯度较高的锂盐产品,同时具有较好的经济性能^[20]。

4.5 锂黏土提锂技术未来发展方向

不同黏土型锂矿中锂的赋存状态存在差异。火山岩黏土型锂矿中的锂主要存在于蒙皂石族矿物或伊利石的晶格之中,属于结构锂,而碳酸盐黏土型锂矿中的锂主要以吸附形式存在于蒙脱石等黏土矿物的层间,属于吸附锂。因此,锂的赋存状态是决定黏土锂提取工艺的关键因素。

针对锂离子在层间的活动状态,何利华等^[25]利用外加电场的方法,使得处于层间的锂离子沿电场方向迁移,直接进入阴极区的溶液中,大大节省了传统工艺中高温焙烧以及过量添加剂所带来的高成本 and 环境污染的问题。同时,针对传统的浸出过程,欧阳红勇等^[26]利用外加超声波的方式来提高锂的浸出效率,在较短的时间内可获得 90%以上的浸出率,大大提高了离子型锂黏土矿的回收效率,有良好的工业应用前景。

目前直接焙烧—硫酸浸出和加助焙剂焙烧—水浸处理为处理不同产地锂黏土矿石的主流工艺,但限于其浸出液杂质较多,富集锂的研究较少,因此,未来除了需要继续探索优化外加电场法和超声波强化法等高效提锂技术外,目前常用的焙烧—浸出法

的浸出液高效除杂也是未来锂黏土矿石提质增效的重要研究方向。

5 结论和展望

1)铝系吸附剂的成功开发使高 Mg/Li 盐湖锂的应用成为可能,但相应的吸附剂造价高,制备周期长,制约了其应用范围。通过新型锂离子吸附树脂实现锂元素在原卤中的选择性分离的原卤提取工艺可能是未来盐湖卤水资源高效开发的关键技术。

2)锂辉石等硬岩矿物提锂的主要方法为硫酸焙烧法,但焙烧过程存在硫酸消耗大、三废多等问题。由于锂辉石的晶粒较大容易通过选矿方法富集,根据其伴生组分,进行联合选别工艺如浮选—磁选,浮选—重选—磁选的开发来降低后期焙烧的处理成本可能是未来矿石锂开发技术的主流。

3)云母提锂可能是未来锂盐产能增长的重要来源,锂云母精矿固氟工艺的开发使得低品位锂云母提锂成为可能,目前的主流工艺仍然为浮选+硫酸盐焙烧法,但目前仍存在硫酸盐焙烧时辅料耗量较大、投资高、产品品位低等缺点。未来对其伴生的稀有金属元素如铷、铯等的综合回收和高效固氟工艺的开发是矿山提质增效的关键途径。

4)高速增长的价格使黏土矿原矿焙烧提锂也有了一定的利润空间,但目前缺少工业化的应用对其提锂效果进行验证,外加电场法和超声波强化法等高效提锂技术和常用的焙烧—浸出法的浸出液高效除杂是未来实现锂黏土矿石工业化应用的突破口。

参考文献

- [1] 王秋舒,元春华,许虹. 全球锂矿资源分布与潜力分析[J]. 中国矿业,2015,24(2):10-17.
WANG Qiushu, YUAN Chunhua, XU Hong. Analysis of the global lithium resources distribution and potential[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(2): 10-17.
- [2] 王核,黄亮,白洪阳,等. 中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状:评述和展望[J]. 大地构造与成矿学, 2022, 46(5): 848-866.
WANG He, HUANG Liang, BAI Hongyang, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: review and perspective [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2022, 46(5): 848-866.
- [3] 郑人瑞,唐金荣,周平,等. 我国锂资源供应风险评估[J]. 中国矿业,2016,25(12):30-37.
ZHENG Renrui, TANG Jinrong, ZHOU Ping, et al. Risk assessment of lithium resources supply in China[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(12): 30-37.

- [4] 南进喜,南天,刘剑叶,等. 锂资源的开发利用现状与发展分析[J]. 世界有色金属,2019(22):229-230.
NAN Jinxi, NAN Tian, LIU Jianye, et al. Development and utilization of lithium resources [J]. World Nonferrous Metals, 2019(22):229-230.
- [5] 苏慧. 多组分协同溶剂萃取体系应用于高镁盐湖卤水提锂的研究[D]. 北京:中国科学院大学,2020.
SU Hui. Study on the lithium recovery from salt lake brines containing high magnesium concentration using multiple component synergistic solvent extraction system[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [6] 刘东帆,孙淑英,于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与进展[J]. 化工学报,2018,69(1):141-155.
LIU Dongfan, SUN Shuying, YU Jianguo. Research and development on technique of lithium recovery from salt lake brine[J]. CIESC Journal, 2018, 69(1):141-155.
- [7] 宋彭生,李武,孙柏. 新世纪南美盐湖资源的开发利用[J]. 盐湖研究,2011,19(2):43-58.
SONG Pengsheng, LI Wu, SUN Bai. Comprehensive utilization of salt lakes in south american in the new century[J]. Journal of Salt Lake Research, 2011, 19(2):43-58.
- [8] 刘卓,柴登鹏,周云峰,等. 从盐湖卤水中提取锂的技术研究进展与展望[J]. 材料导报,2015(2):29-36.
LIU Zhuo, CHAI Dengpeng, ZHOU Yunfeng, et al. Progress and prospects of lithium extraction technology from salt lake brine[J]. Materials Reports, 2015(2):29-36.
- [9] 肖明顺. 智利锂公司(SCL)简介[J]. 新疆有色金属,1997(1):49-51.
XIAO Mingshun. The profile of Chile lithium company (SCL)[J]. Xinjiang Youshe Jinshu, 1997(1):49-51.
- [10] 周久龙,树银雪. 我国盐湖卤水提锂产业化现状及发展建议[J]. 化工矿物与加工,2023(1):57-62.
ZHOU Jiulong, SHU Yinxue. Industrialization status and development proposal of lithium extraction from salt lake brine in China [J]. Industrial Mineral and Processing, 2023(1):57-62.
- [11] 邓星星,殷志刚. 非洲某含透锂长石伟晶岩锂辉石综合回收锂的选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2023(5):87-92.
DENG Xingxing, YIN Zhigang. Beneficiation experimental study on comprehensive recovery of lithium from a pegmatite spodumene ore containing petalite in africa[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(5):87-92.
- [12] 张江峰. 锂辉石提锂技术发展现状[J]. 世界有色金属,2020(18):1-4.
ZHANG Jiangfeng. Current status of lithium extraction technology from spodumene [J]. World Nonferrous Metals, 2020(18):1-4.
- [13] 汪泰,胡真,王威. 锂铍稀有金属选矿及综合利用现状及展望[J]. 有色金属(选矿部分),2020(6):24-29.
WANG Tai, HU Zhen, WANG Wei. Research status and prospects of lithium beryllium rare metals beneficiation and comprehensive utilization [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(6):24-29.
- [14] 张亮,杨卉芃,柳林,等. 全球提锂技术进展[J]. 矿产保护与利用,2020(5):24-31.
ZHANG Liang, YANG Huipeng, LIU Lin, et al. Global technology trends of lithium extraction [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020(5):24-31.
- [15] ARNE S K, JOHAN W S. Method of recovering lithium salts from lithium-containing minerals: US 2230167A[P]. 1941-01-28.
- [16] 田千秋. 锂辉石矿提取碳酸锂工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
TIAN Qianqiu. Extraction of lithium carbonate from spodumene ore[D]. Changsha: Centural South University, 2012.
- [17] 涂春根,商俊伟. 全球最大的钽原料供应商:瓜利亚家族有限公司(Sons of Gwalia Ltd)[J]. 稀有金属与硬质合金,2003,31(3):56-60.
TU Chungen, SHANG Junwei. The largest Ta raw material supplier in the world; Sons of Gwalia Ltd[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2003, 31(3):56-60.
- [18] 王丁,陈树,刘昕昕,等. 锂云母碱溶法提锂新工艺研究[J]. 无机盐工业,2014,46(9):26-40.
WANG Ding, CHEN Shu, LIU Xinxin, et al. New process of lithium extraction from lipidolite by alkali dissolution [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(9):26-40.
- [19] 刘绪凯,开亮,姜信德,等. 锂云母提锂新工艺[J]. 中国有色金属,2014(12):2-3.
LIU Xukai, QI Liang, JIANG Xinde, et al. New technology for extracting lithium from lepidolite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(12):2-3.
- [20] 陈明星,贺伯诚,喻建章. 宜春钽铌矿锂云母浮选技术改造实践[J]. 有色金属(选矿部分),2005(2):6-8.
CHEN Mingxing, HE Bocheng, YU Jianzhang. The technical remoulding practice of flotation of lepidolite in yichun mine [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2005(2):6-8.