



## Research progress of lithium extraction technology from lepidolite

Hong YANG<sup>1,3,4</sup>, Wei ZHONG<sup>2</sup>, Faping ZHONG<sup>2\*</sup>, Jiahui ZHAO<sup>1,3,4</sup>, Dong LI<sup>1,3,4</sup>,  
Lei ZHANG<sup>1,3,4</sup>, Xueyi GUO<sup>1,3,4</sup>

1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China

2. National Engineering Research Center for Advanced Energy Storage Materials, Changsha, Hunan 410205, China

3. National Local Joint Engineering Research Center for Recycling of Nonferrous Metal Resources, Changsha, Hunan 410083, China

4. Hunan Provincial Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha, Hunan 410083, China

**Abstract:** Lithium and its compounds are indispensable materials in modern industry and have important applications in the fields of batteries, ceramics and lubricants. China is rich in lithium resources, most of which occur in salt lake brine. However, due to the limitation of resource endowment and geographical location and climate, its production capacity cannot meet the needs of the rapid development of new energy industry in China, and lithium extraction from ores has become an important source of lithium products. Yichun, Jiangxi province has the largest associated lepidolite resources in China, and the development and utilization of lepidolite resources is of great significance to ensure the sustainable development of lithium resources in China. In this review, the principle, advantages and disadvantages of the existing lithium extraction processes from lepidolite are summarized. Based on the understanding of the existing methods, typical lithium extraction processes from lepidolite such as acid method, alkali method and salt method are summarized and evaluated. Among them, the acid method is mature, but there are some problems such as difficulty in impurity removal from leaching solution, low efficiency in lithium extraction and equipment corrosion. Although the alkali process has high efficiency of extracting lithium, its reaction mechanism is not clear, and the waste residue is difficult to use. Although the salt process has high selectivity to lithium and simple process, it also has the problems of high energy consumption and large amount of slag. The development direction of lepidolite extraction technology should focus on the collaborative treatment of multiple technologies to achieve efficient, economical and environmentally friendly extraction of valuable elements. Therefore, some measures to improve the process are put forward, aiming at providing reference for the future research, development, optimization and industrial application of the process.

### Key learning points:

- (1) Developing lepidolite technology is of great significance to ensure the sustainable development of lithium resources in China.
- (2) The research progress of typical lithium extraction processes from lepidolite such as acid method, alkali method and salt method is reviewed.
- (3) In the future, the process of extracting lithium from lepidolite should focus on the synergistic treatment of multiple technologies to overcome the limitations of a single method and realize efficient and clean extraction and comprehensive utilization of resources.

**Keywords:** lithium resources; lepidolite; lithium extraction process; comprehensive utilization

收稿: 2024-01-10, 修回: 2024-04-15, 网络发表: 2024-05-06; Received: 2024-01-10, Revised: 2024-04-15, Published online: 2024-05-06

基金项目: 博士后创新人才支持计划资助(编号: BX20230438)

作者简介: 杨泓, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: 837539781@qq.com; 通讯联系人, 钟发平, 研究员, 研究方向: 新能源金属资源开发利用, E-mail: zhongfp@nerces.cn

**引用格式:** 杨泓, 钟巍, 钟发平, 等. 锂云母提锂技术研究进展. 过程工程学报, 2024, 24(11): 1251-1262.

Yang H, Zhong W, Zhong F P, et al. Research progress of lithium extraction technology from lepidolite (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2024, 24(11): 1251-1262, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.224019.

# 锂云母提锂技术研究进展

杨泓<sup>1,3,4</sup>, 钟巍<sup>2</sup>, 钟发平<sup>2\*</sup>, 赵佳慧<sup>1,3,4</sup>, 李栋<sup>1,3,4</sup>, 张磊<sup>1,3,4</sup>, 郭学益<sup>1,3,4</sup>

1. 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083
2. 先进储能材料国家工程研究中心, 湖南 长沙 410205
3. 有色金属资源循环利用国家地方联合工程研究中心, 湖南 长沙 410083
4. 有色金属资源循环利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083

**摘要:** 锂及其化合物是现代工业不可或缺的材料, 在电池、陶瓷、润滑剂等领域有着重要应用。尽管我国含有丰富的锂资源, 但大部分赋存于盐湖卤水中, 受资源禀赋和地理位置气候的限制, 其产能无法满足我国新能源产业快速发展的需求, 矿石提锂已成为重要的锂产品来源。江西宜春地区拥有我国最大的伴生锂云母资源, 开发利用其中锂云母资源对保障我国锂资源的可持续发展具有重要意义。本工作综述了现有锂云母提锂工艺的原理和优缺点, 在对现有方法的认识基础上, 对酸法、碱法和盐法等典型锂云母提锂工艺进行了总结和评价, 其中酸法工艺较为成熟, 但存在浸出液除杂困难、提锂效率低和设备腐蚀问题; 碱法工艺虽然提锂效率高, 但其反应机理尚未明晰, 废渣难以利用; 盐法工艺虽然对锂的选择性高、工艺简单, 但也存在能耗高、渣量大的问题。锂云母提取工艺的发展方向应致力于多种技术协同处理, 实现有价元素高效、经济和环保的提取, 为此提出了一些工艺改进的措施, 旨在为未来工艺的研究、开发、优化和工业应用提供参考。

## 要 点:

- (1) 开发锂云母工艺对保障我国锂资源的可持续发展具有重要意义。
- (2) 综述了酸法、碱法、盐法等典型锂云母提锂工艺的研究进展。
- (3) 未来锂云母提锂工艺应致力于多种技术协同处理, 以克服单一方法的局限, 实现资源的高效清洁提取与综合利用。

**关键词:** 锂资源; 锂云母; 提锂工艺; 综合利用

中图分类号: TF826.3      文献标识码: A      文章编号: 1009-606X(2024)11-1251-12

## 1 前 言

锂具有比热大、电化学活性强、电导率高等优良特性, 广泛应用于新能源、生物医药、化学化工、冶金工业和国防军工等行业, 被誉为“工业味精”和“战略金属”<sup>[1]</sup>。随着我国碳达峰、碳中和等节能减排政策的实施, 新能源已迅速成为重点研究方向, 其中锂离子电池的研发应用备受瞩目。新能源产业的蓬勃发展, 使得全球对锂资源的依赖程度急剧增加<sup>[2]</sup>。2021年, 全球锂产品总计49万吨(折合碳酸锂计算), 其中锂电池产业消费量占比高达74%, 远超其他领域(锂基润滑脂、药品、陶瓷、玻璃、核能等)<sup>[3]</sup>。鉴于锂的重要作用, 保障锂资源供应链对我国的能源安全和新能源产业链具有一定的战略意义。

锂在地壳中的丰度仅为0.0065%, 在所有元素中排名第27位。全球锂资源分布较为集中, 半数以上分布在北美洲和南美洲, 主要集中于“锂三角地区”(智利、阿根廷、玻利维亚)、美国、澳大利亚和中国<sup>[4]</sup>。2022年世界各国的锂资源分布情况如图1所示。

全球锂资源主要赋存于盐湖卤水和矿石中, 其中卤水型锂资源占总量的60%以上<sup>[5]</sup>。随着对锂资源的进一

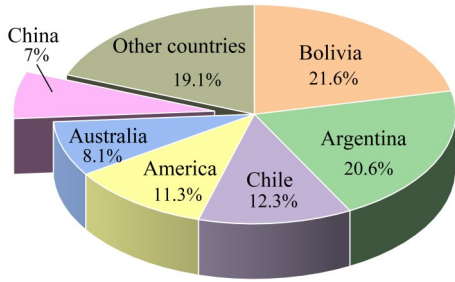


图1 2022年全球锂资源分布情况<sup>[4]</sup>  
Fig.1 Global distribution of lithium in 2022<sup>[4]</sup>

步探明和勘察, 锂资源储量和探明量在不断增加, 但受限于开采和提取技术, 某些含锂资源未能得到有效开发, 如澳大利亚的一些超大锂辉石矿、乌尤尼湖盐湖卤水矿以及我国黏土型锂矿等, 致使锂资源仍存在严重短缺<sup>[6]</sup>。

我国盐湖卤水具有镁锂比较高、锂含量低、成分复杂等典型特点, 分离提纯元素的成本较高。我国锂资源大都赋存于盐湖卤水, 其主要分布于青海柴达木盆地和

西藏藏北盐湖区等地区,当地生态脆弱,基建落后,对其开发利用存在挑战<sup>[7,8]</sup>。所以我国盐湖卤水资源受限于品质和提取技术,存在提锂周期长、产能低等问题,有数据预测未来几年我国锂矿石在锂资源供应源(折合碳酸锂计算)中占比将高达 70% 以上,高于盐湖资源,矿石提锂仍将是我国重要产能<sup>[9]</sup>。

我国锂矿石以锂辉石和锂云母为主,分别分布在四川甲基卡、新疆北部、江西宜春和湖南正冲等地。虽然锂辉石含锂品位较高( $\text{Li}_2\text{O}$  品位为 6%~8%),提锂工艺成熟,且四川甲基卡有着丰富的锂辉石分布,但受地势影响,阻碍了其开发利用,导致我国锂辉石原料对外依赖度高<sup>[10,11]</sup>。江西宜春拥有我国最大的锂云母矿床,同时伴生铷和铯等稀有金属元素,具有极高的回收价值。但锂云母具有成分复杂、品位低、有价值组分回收困难等问题,限制了其开发利用。目前大部分锂云母提取工艺存在提锂效率低、排放渣量大、环境污染等问题,开发高效、清洁、绿色的锂云母提取工艺是亟需解决的问题之一。基于此,本工作总结了各种锂云母提锂工艺的原理及优缺点,探讨了近年来国内外科研人员最新研究进展,旨在为锂云母提锂工艺提供理论支撑和指导。

2 锂云母结构及组成

锂云母为常见的含锂矿物,通常与长石、石英、稀有金属伴生,结构为单斜晶系,晶体结构骨架是由两层  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{AlO}_6]$  八面体构成 TOT 型三层结构。由于类质同象的影响,  $\text{Al}^{3+}$  会替代部分  $[\text{SiO}_4]$  中的  $\text{Si}^{4+}$ , 为保持电荷平衡,碱金属(如 Li 和 K 等)进入夹层间补充电荷<sup>[12]</sup> (见图 2), 其化学式为  $\text{K}[\text{Li}_{2-x}\text{Al}_{1+x}(\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{4-2x}\text{O}_{10})](\text{F}, \text{OH})_2$  ( $x=0\sim0.5$ )<sup>[13,14]</sup>。表 1 总结了全球各地区锂云母精矿的主要成分,锂云母中存在一定量氟元素,其原因是在成矿过程中强电负性的氟取代矿物界面中的羟基而进入晶格中<sup>[15]</sup>。综上所述,锂离子被固定在稳定的硅酸盐结构内,所以锂云母提锂的关键在于破坏其层间结构,释放其中的锂离子。

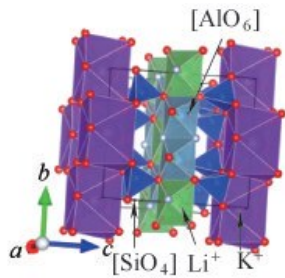


图2 锂云母的经典TOT结构<sup>[12]</sup>  
Fig.2 Classic TOT structure of lepidolite<sup>[12]</sup>

表 1 全球各地区锂云母精矿的主要成分<sup>[16-20]</sup>  
Table 1 Main components of lepidolite concentrate in various regions of the world<sup>[16-20]</sup>

| Source                        | Component/wt% |      |      |      |      |                  |       |      |      |      |      |
|-------------------------------|---------------|------|------|------|------|------------------|-------|------|------|------|------|
|                               | Li            | Na   | K    | Rb   | Cs   | SiO <sub>2</sub> | Al    | F    | Fe   | Mn   | Ca   |
| Yichun, China                 | 2.12          | 1.25 | 6.50 | 1.21 | 0.20 | 50.78            | 14.26 | 4.46 | 0.13 | 0.24 | 0.14 |
| Quang Ngai, Vietnam           | 1.55          | 1.16 | 6.82 | 0.8  | 0.06 | 54.67            | 13.28 | 2.91 | 0.25 | 0.39 | 0.71 |
| Gonçalo, Portugal             | 1.96          | 0.33 | 7.69 | —    | —    | 51.80            | 12.92 | 3.58 | 0.15 | 0.40 | —    |
| Gyeongsangbuk-do, South Korea | 1.79          | 0.55 | 7.59 | 0.74 | 0.24 | 57.70            | 12.12 | 3.08 | 0.12 | 0.10 | 1.36 |
| Minas geras, Brazil           | 2.37          | 0.30 | 9.30 | 1.67 | 0.29 | 50.14            | 13.7  | 7.00 | 0.13 | 0.33 | 0.05 |

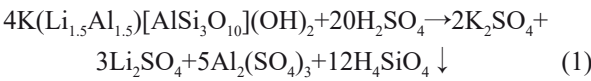
3 锂云母提锂工艺

锂云母提锂工艺主要包括酸法、碱法、盐法和生物浸出等,其中生物浸出<sup>[21,22]</sup>的相关研究和应用较少,因此不作叙述。

3.1 酸法提锂

3.1.1 硫酸法

硫酸法是目前比较成熟的提锂工艺,其原理是一定温度下硫酸能够破坏锂云母层间结构,生成可溶性的硫酸盐,反应如式(1)<sup>[23]</sup>所示。但锂云母结构牢固,分离提取困难,常规的酸浸搅拌效率低下,所以目前多采用硫酸化焙烧<sup>[24,25]</sup>、机械活化<sup>[26]</sup>等方式强化反应过程。



赵寻等<sup>[23]</sup>研究了硫酸介质中锂云母分解反应动力学,结果表明锂云母酸解过程受固膜内扩散控制,其反应过程可以分为以下步骤:首先  $\text{H}^+$  由原硅酸薄膜层向锂云母颗粒表面扩散,在此发生反应生成可溶性硫酸盐,然后反应产物通过薄膜层向边界扩散,最终进入溶液。在 4.2 mol/L 硫酸、液固比 3 mL/g、温度 160℃ 下反应 4 h 的优化条件下,  $\text{Li}_2\text{O}$  的溶出率可达 96%,张秀峰等<sup>[24]</sup>也有类似结论。与以往酸浸单步控制的结论不同,Gao 等<sup>[27]</sup>认为硫酸介质中锂云母分解受固体产物层固膜扩散和化学反应混合控制(示意图见图 3),并以化学反应步骤控制为主。



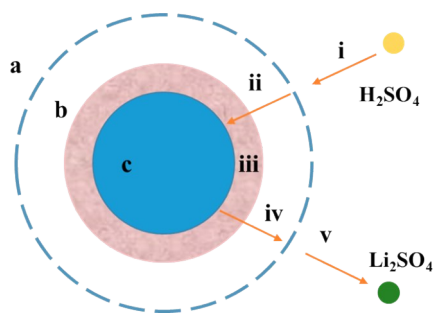


图3 硫酸与锂云母精矿粉末反应过程示意图: (a) 产物层; (b) 反应界面; (c) 锂云母未反应的核心部分<sup>[27]</sup>  
Fig.3 Diagram of the reaction process between lepidolite concentrate powder and sulfuric acid: (a) the product layer; (b) the reaction interface; (c) the unreacted core of the lepidolite particle<sup>[27]</sup>

柳林等<sup>[28]</sup>开展了硫酸化焙烧-水浸工艺研究,在11.5 mol/L 硫酸、液固比1.5 mL/g、150℃下焙烧12 h的优化条件下,水浸后Li浸出率达到98.39%,但存在硫酸用量大、焙烧时间长等突出问题。针对以上问题,Viceli等<sup>[26]</sup>提出了“机械活化-酸溶-水浸工艺”,不加入研磨助剂进行机械活化,提高了酸浸效率;进一步优化酸浸过程<sup>[29]</sup>,可将Li浸出率提升至90%以上。何明明等<sup>[30]</sup>使用 $K_2SO_4$ 作为机械活化添加剂,极大程度降低了硫酸反应所需的温度和浓度,Li浸出率可达99%。

硫酸法的主要问题是锂云母中的Al和Li一同溶出,造成后续浸出液中Al和Li分离困难。传统沉淀法通过调节pH产生的 $Al(OH)_3$ 会吸附 $Li^+$ ,造成Li的大量损失,分离效果差。针对以上问题,Guo等<sup>[31]</sup>研究了 $Li_2SO_4-K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ 及其亚三元体系的相平衡,并实验验证了将Al以明矾形式沉淀的可能性。Liu等<sup>[32]</sup>提出了一种两步焙烧法可选择性回收其中含有价组分,其工艺流程如图4所示,第一步焙烧是硫酸化焙烧的过程,破坏矿物结构使有价离子形成相应的硫酸盐;第二步焙烧是部分硫酸盐分解的过程,将Al和Fe以不可溶物的形式留在浸出渣中,防止其水浸过程溶出,Liu等<sup>[33]</sup>在后续研究提出加入煤炭可降低第二步焙烧反应所需温度。Gao等<sup>[27]</sup>报告了一种硫酸浸出、纳滤分离铝锂的方法,纳滤过程使用的DK1812纳滤膜对 $Al^{3+}$ 和 $Ca^{2+}$ 有良好的截留性能,同时对 $Li^+$ 有较好的透过性能,但目前DK1812纳滤膜使用寿命较短,需要对其改性以获得具有优异耐酸性能的纳滤膜。

大多锂云母提锂工艺都涉及高温或机械活化,注重于提Li但忽视Rb和Cs的提取,浓硫酸焙烧因其较低的反应温度和较高的金属浸出率仍是具有广阔前景的工艺,可广泛运用于硅酸盐矿石提锂<sup>[34]</sup>。但硫酸法试剂用量大、易腐蚀设备,且浸出液中杂质较多,影响后续沉锂

过程,不利于设备选型和工业化生产,未来的研究方向有通过焙烧过程调控将Al和Fe等杂质以不溶物形态固定在渣中,或是开发更加高效的除杂分离技术,使用多种技术协同处理,如采用膜分离技术分离浸出液中的杂质。以往大多企业采用硫酸化焙烧法处理锂云母矿,现已被硫酸盐法替代。

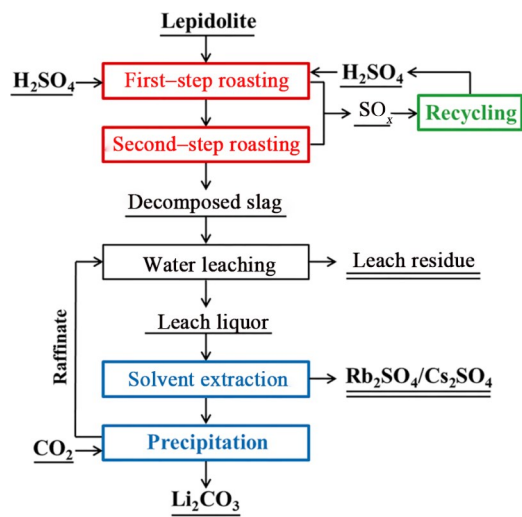
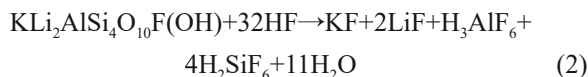


图4 硫酸焙烧法提取锂、铷和铯工艺流程图<sup>[32]</sup>  
Fig.4 Process flow chart of extracting lithium, rubidium and cesium by sulfuric acid roasting method<sup>[32]</sup>

### 3.1.2 氟化学法

考虑到HF可以侵蚀Si-O键,破坏锂云母晶体结构,从而达到释放锂离子的目的,Rosales等<sup>[35]</sup>开展了氟化学法研究,在123℃下使用体积分数为7vol%的HF浸出锂云母,浸出时间2 h,锂回收率可达92%,反应过程中生产的 $H_2SiF_6$ 和 $H_3AlF_6$ 可分别加入KOH和NaOH沉淀分离,溶液中剩余的LiF可通过蒸发回收,反应如式(2)所示。该工艺特点是HF使用浓度低、浸出温度低、时间短,并将Al和Si以副产物 $K_2SiF_6$ 和 $Na_3AlF_6$ 形式回收。



Guo等<sup>[13,36]</sup>开展了混酸法的研究,以49wt%硫酸和40wt%氢氟酸的混合物作为浸出剂,研究表明HF是实际反应组分,反应过程示意图如图5<sup>[36]</sup>所示。在矿石/HF/ $H_2SO_4$ 比例为1:2:2 g/mL/mL条件下,于120℃下反应3 h,锂浸出率可达98%以上,且铷铯浸出率也在90%以上,并且相较于硫酸法反应温度更低。根据硫酸和氟化氢沸点不同,通过两步热处理回收了 $H_2SO_4$ 和HF。通过加入 $K_2SO_4$ 使铝发生盐析作用生成明矾,产生具有附加值的副产物,其工艺流程如图6<sup>[36]</sup>所示。Wang等<sup>[37]</sup>开展了此体系下的动力学过程研究,研究表明反应前期受化

学反应控制和内扩散控制,随着浸出时间延长,内扩散成为限制步骤。Guo 等<sup>[38]</sup>用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  作为浸出剂在管式反应器中浸出锂,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  分解出的 HF 间接参与反应,利用锂云母优先于石英和钠长石与 HF 反应的性质,实现了 Li、Rb 和 Cs 的选择性浸出,浸出率均高达 95% 以上。

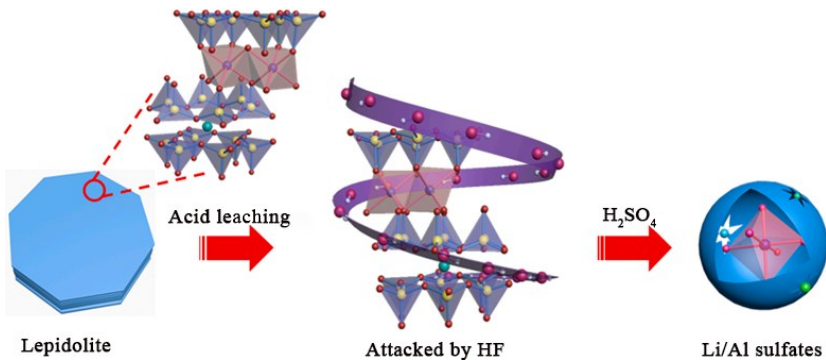


图 5 混酸法从锂云母中提取锂示意图<sup>[36]</sup>  
Fig.5 Schematic diagram of extracting lithium from lepidolite by mixed acid method<sup>[36]</sup>

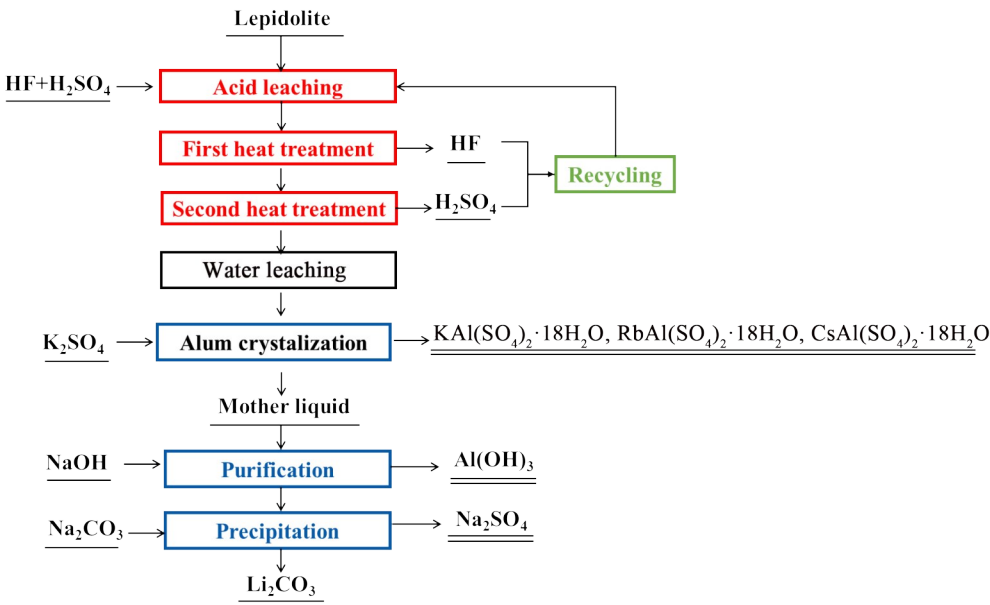


图 6 混酸法提锂工艺流程图<sup>[36]</sup>  
Fig.6 Process flow chart of lithium extraction by mixed acid method<sup>[36]</sup>

相对于硫酸化焙烧法,氟化学法效率高、浸出温度低,但主要缺点是 HF 消耗高、反应过程逸出的 HF 气体对人有害且腐蚀设备,所以目前仍在实验室阶段。因此,在工业应用中需要建立氟的回收和循环利用系统,捕收工艺中产生的 HF 气体,回收液体和渣中的氟,以实现元素高效利用和清洁提取。由于氟化学法的主要参与物质是 HF,在工业应用上应选择合适的氟源,氟添加剂的选择方向有:分解 HF 效率高、腐蚀性小、成本低、再生性强等,相较于直接使用 HF,使用合适的氟源可减缓设备腐蚀。

3.2 碱法提锂

3.2.1 碱溶法

考虑到碱能破坏锂云母中的 Si-O 键,从而破坏锂云母结构,王丁等<sup>[39]</sup>在高压反应釜中以高浓度 NaOH 溶液浸出锂云母,锂提取率在 98% 以上。但以上工艺 NaOH 用量大、反应温度高、过程时间长、经济效益差。王丁等<sup>[40]</sup>提出了利用高压水蒸气溶解强碱创造局部高浓度强碱环境,使锂云母快速反应,在蒸汽压 9 MPa、锂云母与碱质量比为 1:1.2 的条件下反应 2 h,锂转化率可达 96.9%,通过阳离子交换树脂获取  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  和  $\text{Cs}^+$  等阳离子,余下母液通过阴离子交换树脂生产铝硅溶胶。该方法可减少碱用量,缩短反应时间,进一步降低成本。虽然使用氧化钙代替氢氧化钠可降低成本,但会一定程

度上降低Li的提取率<sup>[41]</sup>。

Mulwanda 等<sup>[14]</sup>开展了以 NaOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 为浸出剂,从锂云母中加压浸出锂和其他有价金属的研究。研究表明,Ca(OH)<sub>2</sub> 的加入能够促使形成 CaF<sub>2</sub>, NaCaHSiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub> 等固体产物,降低了浸出液中 F 与 Si 的浓度,后续在浸出液中加入磷酸将锂沉淀为 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,随后使用 Ca(OH)<sub>2</sub> 将其转化为 LiOH, Li, K, Rb 和 Cs, 均有 90% 以上的浸出率。母液剩余的 NaOH 可以循环使用,整个过程的 NaOH 损失仅为 7%。

碱溶法具有 Li 浸出率高、不需要脱氟、无氢氟酸腐蚀设备等优势,且碱性环境有利于后续 K, Rb 和 Cs 等分离提取。但大多反应需要高温高压浸出,对设备安全性要求高,且产生的废液多。

### 3.2.2 碱焙烧法

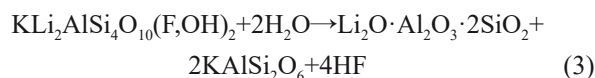
李涛<sup>[42]</sup>开展了锂云母碱固相烧结活化研究,采用 KOH 与锂云母质量比为 10:3,于 750℃ 下反应 3 h,通过碱热反应破坏锂云母结构中稳定的 Si-O 和 Al-O 键,使用稀酸浸出焙砂,可溶出 99% 以上的锂。Liu 等<sup>[43]</sup>研究了 1300℃ 高温条件下锂云母 CaO 热活化-硫酸浸出工艺机理,最佳工艺条件下锂浸出率达到 99.79%,同时 Rb 也有较高的浸出率,其浸出渣可用于制备硫酸钙晶须,提高了该工艺的经济价值,减少了废渣。王若宇<sup>[44]</sup>研究了锂云母碱焙烧过程机理,发现 CaO 与 NaOH 协同焙烧可降低反应温度,焙烧温度仅有 650℃,水浸后,锂浸出率可达 90% 以上。

碱焙烧法主要是通过碱性介质在高温下破坏锂云母结构,释放其中锂离子。此方法可在相对较低的温度下进行,且整体消耗的碱较少,锂等有价金属提取率高。主要问题是浸出液中含一定浓度的 Si 和 Al,净化除杂沉锂工序需要进一步探索。未来可以对碱活化锂云母机理进一步讨论,同时碱焙烧产生的大量废渣也需综合利用,以进一步减少成本。

### 3.2.3 碱压煮法

由于锂云母中的 F 容易与 Li 结合形成 LiF,难以溶出,脱氟有利于提高锂浸出率<sup>[45]</sup>。压煮法是对锂云母进行脱氟预处理,再加入矿相重构剂(盐或碱)在高压釜中浸出,其作用是令锂云母内部有价组分重新排布,使有价金属可以分别被提取或分离。脱氟方法主要是高温水蒸气焙烧脱氟,机理是水蒸气吸附在锂云母表面,分解的 H<sup>+</sup> 易与 F<sup>-</sup> 结合,同时分解的 OH<sup>-</sup> 与 Si-O-Si 键结合成 Si-OH 基团,并与附近的 OH<sup>-</sup> 反应形成新的相,反应机理如式(3)<sup>[45,46]</sup>所示。由于固定床反应器难免出现焙烧脱氟不充分及烧结成块的问题,有研究人员尝试了流化床反应器,发现其脱氟效率远高于回转窑等固定床反

应器, Li 等<sup>[47]</sup>在此基础上引入真空氛围,防止了锂云母细粉烧结,并提高了反应速率。此外, Li 等<sup>[48]</sup>用 CaO 在流化床反应器上将氟固定为氟化钙,改变了热力学平衡状态,促进了脱氟反应的进行。



Yan 等<sup>[46]</sup>在水蒸气氛围下高温焙烧锂云母脱氟,研究发现脱氟率虽然会随着温度和时间增加而增加,并且脱氟率越高锂浸出率越高,但高于一定温度会形成玻璃状熟料,不利于锂的浸出,图7为其石灰压煮法流程示意图。脱氟处理的原料经过 Ca(OH)<sub>2</sub> 压煮和固液分离后,其浸出液含有大量 Ca 离子杂质,经过除杂、蒸发结晶后可得 LiOH,小部分以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的形式沉淀,母液中的 Li 可通入 CO<sub>2</sub> 进一步提取。在最佳工艺条件下,锂的浸出率可达 98.9%, K, Rb, Cs 的浸出率也分别可达 57.5%, 72.7% 和 81.7%。王文祥等<sup>[49]</sup>用 Ca(OH)<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为压煮法的浸出剂处理锂云母,最佳条件下 Li<sub>2</sub>O 的溶出率在 92% 以上。

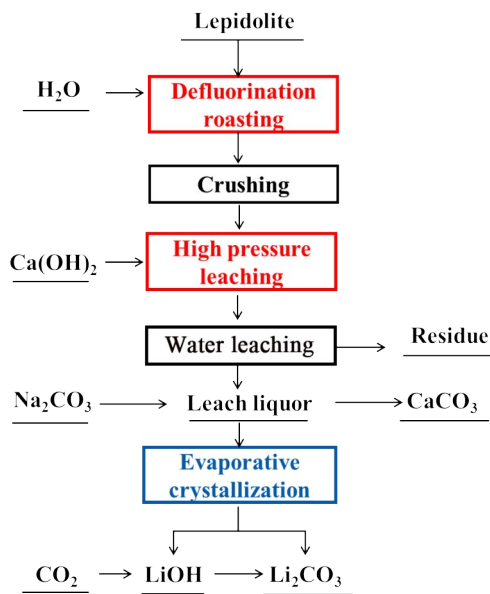


图7 锂云母石灰乳压煮法工艺流程图<sup>[46]</sup>  
Fig.7 Process flow chart of lepidolite lime milk autoclaving<sup>[46]</sup>

压煮法的关键在于矿物的预脱氟,脱氟率可影响锂的提取率。压煮法的锂浸出率高、工艺简单、压煮流程时间短,制得的碳酸锂纯度高,但是水蒸气高温处理锂云母脱氟会产生 HF,且高温压煮的物料细化、受热膨胀不利于固液分离。压煮法中的预脱氟处理需要更加高效的方法,传统的高温脱氟方法不仅能耗较高,且脱氟效率也较为缓慢,水蒸气焙烧脱氟相较于其效率更高、

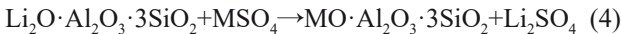


能耗更低,为了使水蒸气气相与锂云母相充分接触、避免锂云母在脱氟过程中烧结,有学者提出了在真空氛围下流化床反应器中处理锂云母的脱氟工艺,该工艺可提高脱氟效率,具有一定的应用前景。

### 3.3 盐法提锂

#### 3.3.1 硫酸盐焙烧

硫酸盐焙烧法的原理是高温下硫酸盐中的金属离子与锂云母中的锂离子发生离子交换,生成可溶性的硫酸锂。 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$  和  $\text{Al}$  等都具有较好的离子交换能力,但考虑到实际生产中  $\text{Mg}$  和  $\text{Al}$  会影响除杂工序,二者并未被进一步研究<sup>[50,51]</sup>。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  价格便宜,但钠的引入使锂和钾的分离和回收变得困难,因此单从锂产品纯度方面考量,使用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  具有一定优势<sup>[52]</sup>。硫酸盐与锂云母高温下离子交换反应如式(4)所示,其中  $\text{M}$  为  $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$  和  $\text{K}$  等<sup>[53]</sup>。



Luong 等<sup>[54]</sup>开展了硫酸盐焙烧提锂关键因素的研究,使用的硫酸盐是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,其流程如图 8 所示。研究表明, $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加量过高、焙烧时间过长或温度过高( $>1000^\circ\text{C}$ )都会生成玻璃状硅酸钠,重新包裹住锂,影响锂的浸出,研究得到最佳条件是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Li}$  的摩尔比为 2:1,  $1000^\circ\text{C}$  下焙烧 0.5 h,锂浸出率可达 90.4%。由于浸出液中存在一定氟化物和硫酸盐,需要加入石灰去除,以防止形成  $\text{LiF}$  和  $\text{LiKSO}_4$  等难溶锂盐。Setoudeh 等<sup>[55]</sup>在行星式球磨机中用氧化锆介质机械活化锂云母和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的混合物,在  $800^\circ\text{C}$  下煅烧 1 h 后,用热水可溶出绝大部分的锂。Park 等<sup>[56]</sup>探究了锂云母粒径对锂浸出率的影响,实验表明低粒径的锂云母可在更低焙烧温度和较少焙烧时间下高效提锂。针对锂云母硫酸盐焙烧不可避免会产生  $\text{HF}$  的问题,Yan 等<sup>[57]</sup>提出了一种改进的硫酸盐焙烧法,即在使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  基础上添加少量  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaO}$ 。 $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaO}$  具有较高的熔点,可避免产物熔融,且  $\text{CaO}$  可将氟以  $\text{CaF}_2$  的形式固定在渣中。但加入过量  $\text{K}_2\text{SO}_4$  会提高成本,加入过量  $\text{CaO}$  会使锂进入难溶相,最佳条件是锂云母/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ / $\text{K}_2\text{SO}_4$ / $\text{CaO}$  的质量比为

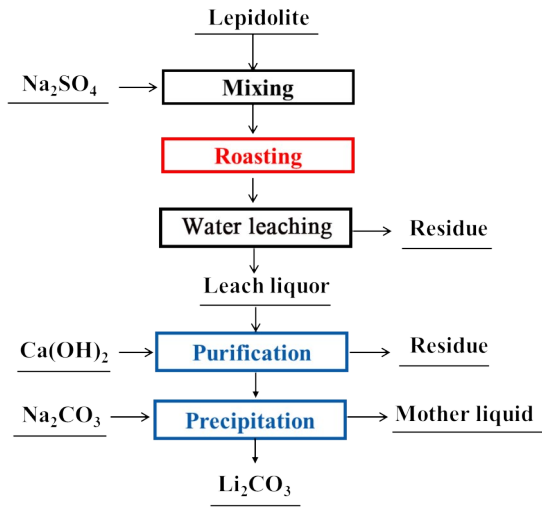


图 8 硫酸盐焙烧法提锂工艺流程图<sup>[54]</sup>

Fig.8 Process flow chart of lithium extraction by sodium sulfate roasting method<sup>[54]</sup>

1:0.5:0.1:0.1, 于  $850^\circ\text{C}$  焙烧 0.5 h, 锂浸出率可达 91.61%。

Luong 等<sup>[17]</sup>创新地使用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$  作为反应添加剂,不同于以往的硫酸盐焙烧的固-固反应途径,其主要的反应途径为气固反应, $\text{FeSO}_4$  分解的  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  是主要反应物, $\text{CaO}$  的作用是固氟,反应式如(5)~(8)所示。在  $\text{SO}_4/\text{Li}$  和  $\text{Ca}/\text{F}$  摩尔比分别为 3:1 和 1:1 的最佳条件下,于密闭环境  $850^\circ\text{C}$  下反应 1.5 h,煅烧产物水浸后可提取约 93% 的锂。Zhang 等<sup>[58]</sup>研究了低温下  $\text{FeSO}_4$  与锂云母的焙烧机理,实验发现反应遵循液-固和气-固两种反应途径(图 9),低熔点焦硫酸在与硫酸盐不断循环转化中与锂云母反应,促进了反应的进行,在焙烧温度  $675^\circ\text{C}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  与锂云母质量比 2:1、保温时间 1.5 h 的最佳条件下, $\text{Li}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$  和  $\text{K}$  浸出率分别为 92.7%、87.1%、82.6% 和 86.2%。

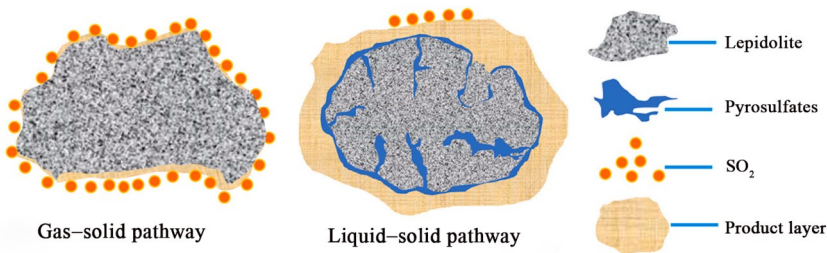
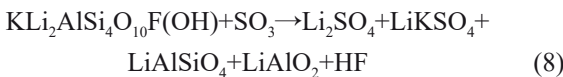
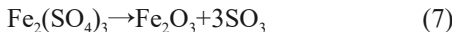
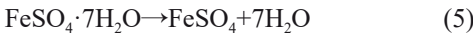


图 9 锂云母精矿与硫酸亚铁焙烧反应机理<sup>[58]</sup>

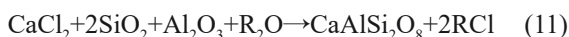
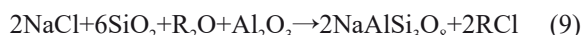
Fig.9 Roasting reaction mechanism of lepidolite concentrate and ferrous sulfate<sup>[58]</sup>

硫酸盐焙烧法的优点是可处理低品位矿、反应时间短、锂回收率高,是目前主流的工业生产工艺,被广泛应用于处理锂云母矿,通常选用复合硫酸盐。其不足之处在于Rb和Cs的提取率低、反应温度高、浸出渣量大且废渣难以利用。 $K_2SO_4$ 焙烧效果较好但价格昂贵,一般用 $Na_2SO_4$ 等其他硫酸盐替代,但由于其熔点较低,反应过程中可能存在锂被玻璃状硅酸钠重新包裹的现象,不利于锂浸出,需研究硅酸盐矿物与硫酸盐作用机制,以进一步提高锂浸出率。由于此法能耗较高,可通过球磨、微波加热或超声等技术进一步强化反应,从而优化反应条件。硫酸铁焙烧温度较低,但会产生 $SO_2$ 、 $SO_3$ 和HF等气体,且需要在封闭环境下进行,但现在工业化生产在焙烧时需要用到的常规设备轨道窑或回转窑并非密闭环境,导致 $SO_3$ 气体利用率降低,目前没有更合适的生产设备。

### 3.3.2 氯盐焙烧

锂云母的氯盐焙烧可分为高温( $>1000^\circ\text{C}$ )和中温( $<1000^\circ\text{C}$ )两类。高温氯化焙烧是在高于碱金属氯化物的沸点下进行焙烧,收集挥发的 $LiCl$ 可得到较纯的 $LiCl$ 溶液;中温则是在低于碱金属氯化物的沸点下焙烧,制得含 $LiCl$ 的焙砂,对其水浸得到 $LiCl$ 溶液<sup>[59]</sup>,氯化剂一般为Na、K和Ca的氯化物。

Yan等<sup>[60]</sup>通过对比发现, $CaCl_2$ 相比 $NaCl$ 分解锂云母的效率更高,且 $CaCl_2$ 可以固氟,但其成本较高,与 $NaCl$ 混合使用可以降低成本。研究发现焙烧温度过高或焙烧时间过长都会造成Li的挥发,考虑到工业生产中从浸出液中回收Li比从尾气中回收Li更方便,需要平衡氯化焙烧过程中Li的浸出率与Li的挥发率。当分别加入相对锂云母60%质量的 $CaCl_2$ 与40%的 $NaCl$ 于 $880^\circ\text{C}$ 下焙烧0.5 h时,有价金属的浸出率均在90%左右,其工艺图如图10所示。Zhang等<sup>[61]</sup>开展了类似研究,认为焙烧过程中 $CaCl_2$ 起主要作用, $NaCl$ 可降低熔融温度,加速氯化反应,反应方程式见式(9)~(11),其中R为Li、K、Rb和Cs。Liu等<sup>[5]</sup>选用 $Ca(OH)_2$ 作为固氯剂改进了传统氯盐焙烧工艺,提高了氯化剂的分解效率,大大减少了 $CaCl_2$ 使用量和 $Cl_2$ 产生量。Lü等<sup>[62]</sup>探讨得出 $Ca(OH)_2$ 固氯机理是其受热分解的 $CaO$ 与矿中大量的 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 反应,可提高 $CaCl_2$ 的有效利用率。赵笑益等<sup>[63]</sup>用 $Na_2CO_3$ 作为固氯剂,在最佳工艺条件下Li、Rb和Cs的浸出率分别达到87%、95%和94%。



氯盐焙烧优势在于Li、Rb和Cs提取率都很高,焙烧

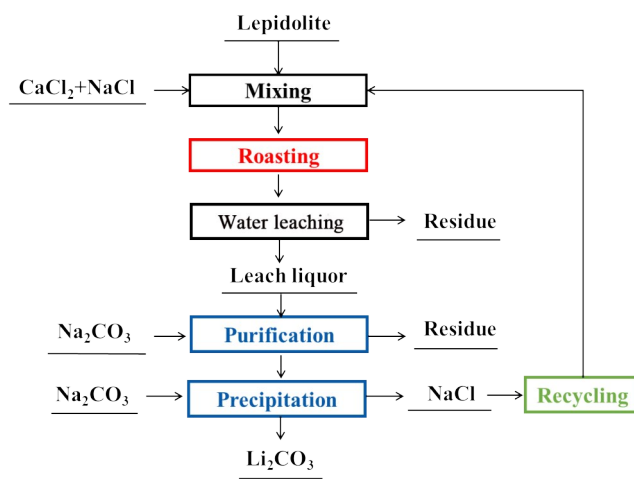


图10 氯化焙烧-水浸提锂工艺流程图<sup>[60]</sup>

Fig.10 Process flow chart of chloride roasting-water leaching for extracting lithium<sup>[60]</sup>

时间短、渣量少,大部分Al和Si留在渣中,有利于锂的提取。但氯化剂不可避免地会分解为 $HCl$ 和 $Cl_2$ 等腐蚀性气体,设备极易生锈腐蚀。同时由于 $CaCl_2$ 溶解度较高,浸出液中含有大量 $Ca^{2+}$ ,在后续沉锂过程中会消耗较多的碳酸锂,导致成本增加,所以氯化焙烧的工业推广存在一定挑战。由于反应过程中氯化剂会挥发损失,目前此工艺的研究方向主要在于寻找合适的固氯剂,通过加入 $Ca(OH)_2$ 等固氯剂吸收部分 $Cl_2$ ,提升氯化剂的效率,有助于减少氯化剂剂量的使用,减缓设备腐蚀,并减少含氯气体的排放。

### 3.3.3 其他盐法提锂

Yan等<sup>[64]</sup>采用 $Na_2SO_4+CaCl_2$ 混盐焙烧-水浸法提取锂云母中的碱金属,探究了各种因素对锂浸出率的影响,结果表明,锂云母、 $Na_2SO_4$ 和 $CaCl_2$ 最佳质量比为1:0.5:0.3,在 $880^\circ\text{C}$ 下焙烧0.5 h后,Li、Rb和Cs提取率均大于90%。雷祖伟等<sup>[65]</sup>探究了各种氯盐+硫酸盐的复合盐组合,研究发现钠盐有利于锂的浸出,钙盐有利于铷铯浸出。使用自制的混合焙烧剂处理锂云母,Li、Rb和Cs浸出率皆达到92%以上。硫酸盐体系和氯盐体系有着各自的优势,混合使用可提高综合利用率,但焙烧温度高、腐蚀设备的问题并没有得到有效解决,应尽量减少氯盐的使用。

石灰石法最早于20世纪初被提出,于1958年应用于我国提锂工业,适用于各种矿石提锂,工艺简单<sup>[2]</sup>。石灰烧结法<sup>[53]</sup>是将石灰石与锂云母按照一定比例混合焙烧,熟料经过水浸得到浸出液,再通过浓缩得到氢氧化锂,向其母液通入 $CO_2$ 可以回收一部分钾,Rb和Cs则通过萃取或沉淀法提取。该方法可以处理低品位的物料,且石灰石成本较低,但整个过程能耗高、物料流通量大、



浸出液中锂的浓度较低造成母液体积庞大,废渣多且难以利用。林高达<sup>[66]</sup>优化了该工艺,降低了烧结温度,并提高了锂的溶出率,但其渣量大的问题仍然没有解决。由于石灰石法与现代低碳冶金的理念不符,目前已被淘汰。

Kuai 等<sup>[67]</sup>采用  $K_2CO_3$  作为焙烧剂,通过热力学计算、X 射线衍射分析和热重-差示扫描量热法探讨了反应的可行性和反应过程机理。将混合了  $K_2CO_3$  的锂云母在水蒸气氛围下焙烧除去氟,通过控制反应体系中的离子摩尔比( $K+Na+Li/Si$ )得到了易水浸分离的煅烧产物,向水浸液中加入  $K_2CO_3$  沉锂,沉锂母液的  $K_2CO_3$  可重复利用,最佳工艺条件下,锂的浸出率为 95.52%。此方法相比石灰法可二次利用残渣,对环境更友好,但 Si 的大量溶出也加大了除杂难度,这种通过控制反应体系元素比例生产目标产物的方式为锂矿物绿色综合的提取工艺带来了启示。

基于 Luong 等<sup>[17]</sup>的实验,  $FeSO_4$  分解的  $SO_2/SO_3$  在锂云母气-固相互作用中起着关键作用, Hien-Dinh 等<sup>[16]</sup>采用更便宜的  $FeS$  作为硫源,同时加入  $CaO$  以减少  $HF$  气体的排放量。在  $FeS/Li$  和  $Ca/F$  摩尔比分别为 5:1 和 1:1 的最佳工艺下,于封闭体系中  $750^{\circ}C$  下焙烧 1.5 h,以液固比为 5:1 mL/g 在  $50^{\circ}C$  下浸出 2 h, Li 的浸出率为 81%,还有 10% 的锂以  $LiF$  的形式存在气相中。Lee<sup>[68]</sup>研究了  $Na_2S$  作为活化剂对锂云母矿中 Li 提取率的影响,将脱水的  $Na_2S$  与锂云母混合后强力研磨,将研磨物直接浸出。加入无  $Na_2S$  对照组,排除研磨造成比表面积增加的影响,经过表征和对比发现,加入  $Na_2S$  研磨可以破坏锂云母结构,增加  $Na_2S$  加入量和研磨时间都可提高 Li

的浸出率,将锂云母与  $Na_2S$  以质量比 1:3 强力研磨 12 h 后, Li 的浸出率为 93%, 对照组浸出率仅为 4.53%。通过有效的硫化物焙烧、磨碎过程,可以低能耗、低成本地从锂云母中提取锂,但该过程没有考虑到提取其他有价金属,资源综合利用率不高,同时需要注意环境污染问题。

4 总 结

我国是锂资源消费的大国,锂需求将在很长的一段时间内持续提升,发展锂云母提锂工艺能够适应目前新能源产业快速发展的需求,同时也一定程度上缓解我国锂资源对外的依赖程度。目前很多锂云母提锂工艺没有投入工业生产,主要是因为经济效益较低或不适合工业应用,需要根据缺点补足短板,推进传统技术的改进和新型技术的研发,根据不同原料的特性因地制宜。

本工作综述了锂云母提锂工艺的最新进展,现针对目前研究较多的硫酸法、氟化学法、压煮法、石灰石法、硫酸法和氯化焙烧的优缺点进行综合评价,如图 11 所示,主要的评价指标是提锂效率、经济性和环保性,以便未来开发高效、清洁、绿色的锂云母提锂工艺。综合来看,各个工艺或多或少存在局限性,硫酸法效率较低,试剂用量大、设备腐蚀、环境不够友好;氟化学法虽然略微改善了提锂效率,但仍在经济、环境上存在和硫酸法类似的问题;压煮法最主要的问题是对设备和工艺要求较高,同时存在渣量大等问题;氯盐焙烧具有较高的碱金属提取效率,缺点在于腐蚀设备与污染;石灰石法的提锂效率较低、经济效益低、环境不友好,目前已被淘汰;相较于其他工艺,硫酸盐法作为目前主要的工业化工

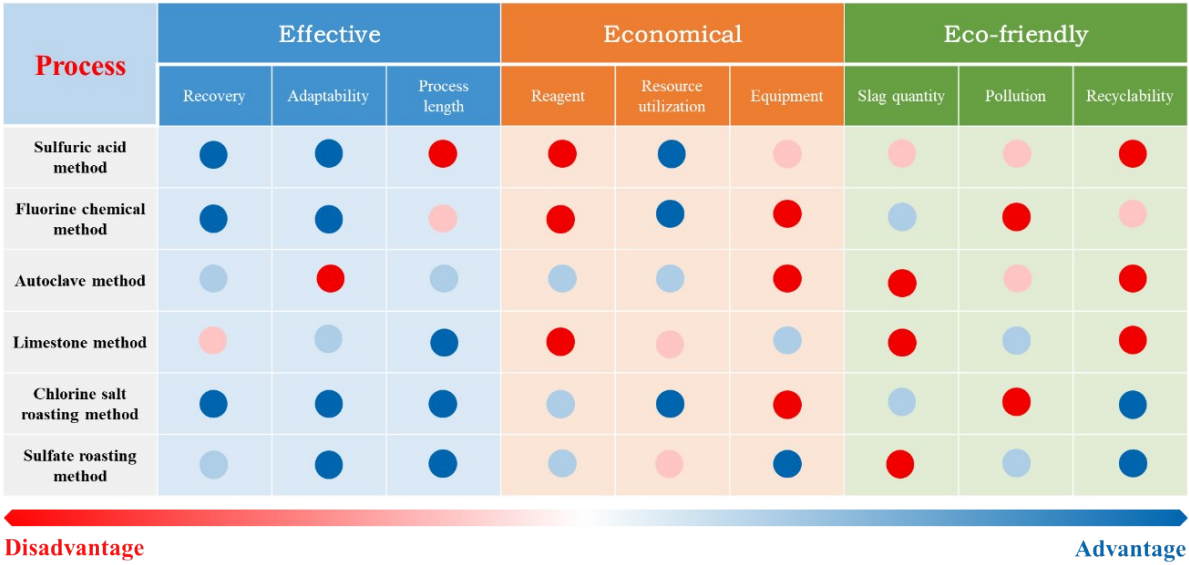


图 11 锂云母经典提锂工艺的综合评价  
Fig.11 Comprehensive evaluation of the classical lithium extraction process from lepidolite

艺,在提锂效率、经济性、环保性上都具有优势,目前主要存在的问题就是能耗较高,资源综合利用率不足。所以单一的提锂技术存在各自的局限性,需要协同其他技术处理,如使用膜技术处理杂质较多的浸出液;使用球磨、微波、超声等方式强化反应,降低各个工艺所需的能耗等。同时针对不同工艺存在的问题,加强各方面的理论研究与应用研究,如硫酸盐法中硫酸盐与硅酸盐矿物作用机制、真空流化床中的锂云母脱氟焙烧机制等。

另外,研究过程还应注意锂云母生产锂产品会产出大量固废,目前没有有效的处置方案,大多数企业采用露天堆放或填埋处理,造成环境和地下水污染。由于工艺和原料不同,锂渣也存在复杂性与多样性,需要多种技术手段协同处理,以满足高效、经济、环保的要求,应拓展锂渣的价值,完善锂渣的处理工艺。

### 参考文献

- [1] Tadesse B, Makuei F, Albijanic B, et al. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: a review [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 131: 170–184.
- [2] 毛之苑, 王一帆, 宋云峰, 等. 锂辉石低碳冶炼现状与发展 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(2): 628–639.  
Mao Z Y, Wang Y F, Song Y F, et al. Status and development of low carbon metallurgy for spodumene [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2023, 54(2): 628–639.
- [3] Liu Y B, Ma B Z, Lü Y W, et al. A review of lithium extraction from natural resources [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023, 30(2): 209–224.
- [4] United States Geological Survey. Mineral commodity summaries 2023 [R]. 2023.
- [5] Liu Y B, Lü Y W, Ma B Z, et al. An environmentally friendly improved chlorination roasting process for lepidolite with reduced chlorinating agent dosage and chlorinated waste gas emission [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123173.
- [6] 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 H, Huang L, Bai H Y, 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.
- [7] 乜贞, 伍倩, 丁涛, 等. 中国盐湖卤水提锂产业化技术研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2022, 54(10): 1–12.  
Mie Z, Wu Q, Ding T, et al. Research progress on industrialization technology of lithium extraction from salt lake brine in China [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(10): 1–12.
- [8] 蒋晨啸, 陈秉伦, 张东钰, 等. 我国盐湖锂资源分离提取进展 [J]. *化工学报*, 2022, 73(2): 481–503.  
Jiang C X, Chen B L, Zhang D Y, et al. Progress in isolating lithium resources from China salt lake brine [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(2): 481–503.
- [9] 王浩, 黄根红, 陈瑞英, 等. 全球锂资源供需展望及锂产品价格预测 [J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(6): 1–11.  
Wang H, Huang G H, Chen R Y, et al. Supply and demand outlook of lithium resources and price forecast of lithium products [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(6): 1–11.
- [10] 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 J F. Current status of lithium extraction technology from spodumene [J]. *World Nonferrous Metals*, 2020, (18): 1–4.
- [11] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 矿石资源中锂的提取与回收研究进展 [J]. *化工学报*, 2019, 70(1): 10–23.  
Su H, Zhu Z W, Wang L N, et al. Research progress in extraction and recovery of lithium from hard-rock ores [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(1): 10–23.
- [12] Zeng Q, Li S Z, Sun W, et al. Eco-friendly leaching of rubidium from biotite-containing minerals with oxalic acid and effective removal of  $Hg^{2+}$  from aqueous solution using the leaching residues [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 306: 127167.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 宋云峰, 赵中伟. 成矿地球化学特征与锂云母提锂技术方案 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 45(1): 1–7.  
Song Y F, Zhao Z W. Metallogenic geochemical characteristics and technical schemes for extracting lithium from lepidolite [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)*, 2020, 45(1): 1–7.
- [16] Hien-Dinh T T, Luong V T, Gieré R, et al. Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 154–159.
- [17] 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.
- [18] Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. Optimization of an innovative approach involving mechanical activation and acid digestion for the extraction of lithium from lepidolite [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(1): 11–19.
- [19] Liu J L, Yin Z L, Li X H, et al. Recovery of valuable metals from lepidolite by atmosphere leaching and kinetics on dissolution of lithium [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(3): 641–649.
- [20] 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.
- [21] Sedlakova-Kadukova J, Marcincakova R, Luptakova A, et al. Comparison of three different bioleaching systems for Li recovery from lepidolite [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 14594.
- [22] Marcincáková R, Kaduková J, Mražiková A, et al. Lithium bioleaching from lepidolite using the yeast *rhodotorula rubra* [J]. *Inzynieria Mineralna*, 2015, 16(1): 1–6.
- [23] 赵寻, 杨静, 马鸿文, 等. 硫酸介质中锂云母分解反应动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(9): 2588–2595.  
Zhao X, Yang J, Ma H W, et al. Kinetics of lepidolite decomposition reaction in sulfuric acid solution [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(9): 2588–2595.
- [24] 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.
- [25] 张利珍, 张永兴, 张秀峰, 等. 采用硫酸熟化—水浸工艺从锂云母中提取铷铯 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019, (4): 39–42.
- Zhang L Z, Zhang Y X, Zhang X F, et al. Extraction of Li, Rb and Cs from lepidolite by sulfuric acid curing and water leaching [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019, (4): 39–42.
- [26] Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 102: 1–14.
- [27] Gao L, Wang H Y, Li J L, et al. Recovery of lithium from lepidolite by sulfuric acid and separation of Al/Li by nanofiltration [J]. *Minerals*, 2020, 10(11): 981.
- [28] 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.
- [29] Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 1–10.
- [30] 何明明, 尤海侠, 赵春龙, 等. 含锂矿物机械化学强化提锂工艺 [J]. *过程工程学报*, 2019, 19(1): 126–135.
- He M M, You H X, Zhao C L, et al. Technology of lithium extraction from lepidolite through mechanochemistry activation [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(1): 126–135.
- [31] Guo H, Kuang G, Yang J X, et al. Fundamental research on a new process to remove  $Al^{3+}$  as potassium alum during lithium extraction from lepidolite [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B–Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2016, 47B(6): 3557–3564.
- [32] Liu Y B, Ma B Z, Lü Y W, et al. Selective recovery and efficient separation of lithium, rubidium, and cesium from lepidolite ores [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 288: 120667.
- [33] Liu Y B, Ma B Z, Lü Y W, et al. Thermodynamics analysis and response surface methodology to investigate decomposition behaviors for lepidolite sulfation products in presence of coal [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 888: 164089.
- [34] Zhang X F, Tan X M, Li C, et al. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 244–249.
- [35] Rosales G D, Pinna E G, Suarez D S, et al. Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF [J]. *Minerals*, 2017, 7(3): 36.
- [36] Guo H, Lü M H, Kuang G, et al. Stepwise heat treatment for fluorine removal on selective leachability of Li from lepidolite using  $HF/H_2SO_4$  as lixiviant [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118194.
- [37] Wang H D, Zhou A A, Guo H, et al. Kinetics of leaching lithium from lepidolite using mixture of hydrofluoric and sulfuric acid [J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(1): 27–36.
- [38] 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.
- [39] 王丁, 刘昕昕, 陈树, 等. 碱溶法从锂云母中提取锂转化部分工艺研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014, (6): 43–45.
- Wang D, Liu X X, Chen S, et al. Study of transformation technology to extract lithium from lepidolite by alkali dissolution [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014, (6): 43–45.
- [40] 王丁, 陈树. 高压蒸汽法处理锂云母提锂工艺研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(2): 47–49.
- Wang D, Chen S. Study on extraction process of lithium from lepidolite by high pressure steam [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(2): 47–49.
- [41] 王丁, 陈树. 锂云母–氧化钙高压蒸汽法提锂工艺研究 [J]. *应用化工*, 2020, 49(12): 3043–3045.
- Wang D, Chen S. Study on the process of extracting lithium from lepidolite–calcium oxide by high pressure steam [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(12): 3043–3045.
- [42] 李涛. 锂云母碱固相烧结活化提锂技术研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2020: 20–38.
- Li T. Study on activation extraction of lithium by solid phase sintering of lepidolite base [D]. Wuhan: Hubei University, 2020: 20–38.
- [43] Liu Y B, Ma B Z, Lü Y W, et al. Thorough extraction of lithium and rubidium from lepidolite via thermal activation and acid leaching [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 107407.
- [44] 王若宇. 伟晶岩锂精矿低温碱体系焙烧–浸出工艺及机理的研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2022: 55–57.
- Wang R Y. Study on roasting–leaching process and mechanism of low temperature alkaline system for pegmatite lithium concentrate [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2022: 55–57.
- [45] 杨佩东, 董树豪, 郭慧, 等. 锂云母提锂工艺及脱氟技术研究进展 [J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(3): 15–23.
- Yang P D, Dong S H, Guo H, et al. A review of lithium extraction from lepidolite and current research development of fluorine removal [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(3): 15–23.
- [46] Yan Q X, Li X H, Yin Z L, et al. A novel process for extracting lithium from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 121: 54–59.
- [47] Li J, Kong J, Zhu Q S, et al. Enhanced roasting of lepidolite for high defluorination efficiency in a fluidized bed reactor [J]. *Particuology*, 2020, 52: 28–35.
- [48] Li J, Kong J, Zhu Q S, et al. *In-situ* capturing of fluorine with CaO for accelerated defluorination roasting of lepidolite in a fluidized bed reactor [J]. *Powder Technology*, 2019, 353(C): 498–504.
- [49] 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. Study on the new process of pressure cooking and dissolution of lepidolite in Yichun [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2001, (5): 19–21.
- [50] 郭春平, 周健, 文小强, 等. 锂云母硫酸盐法提锂研究 [J]. *无机盐工业*, 2014, 46(3): 41–44.
- Guo C P, Zhou J, Wen X Q, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sulfate process [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2014, 46(3): 41–44.
- [51] Nathália V, Carlos A N, Martinelli F A P, et al. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and



- calcium sulfates [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017, 38(1): 62–72.
- [52] Su H, Ju J Y, Zhang J, et al. Lithium recovery from lepidolite roasted with potassium compounds [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145(C): 106087.
- [53] 何飞, 高利坤, 饶兵, 等. 从锂云母中提锂及综合利用的研究进展 [J]. *矿产综合利用*, 2022, (5): 83–90.
- He F, Gao L K, Rao B, et al. Research progress on lithium extraction and comprehensive utilization from lepidolite [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022, (5): 83–90.
- [54] Luong V T, Kang D J, An J W, et al. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 134: 54–61.
- [55] Setoudeh N, Nosrati A, Welham N J. Lithium recovery from mechanically activated mixtures of lepidolite and sodium sulfate [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2019, 130(4): 354–361.
- [56] Park T, Shin J, Kim S, et al. An effective lithium extraction route from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 222: 106202.
- [57] Yan Q X, Li X H, Wang Z X, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 110: 1–5.
- [58] Zhang X F, Chen Z C, 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.
- [59] 颜群轩. 锂云母中有价金属的高效提取研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012: 8.
- Yan Q X. Study on efficient extraction of valuable metals from lepidolite [D]. Changsha: Central South University, 2012: 8.
- [60] 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.
- [61] Zhang X F, Aldahri T, Tan X M, et al. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 147(C): 107777.
- [62] Lü Y W, Liu Y B, Ma B Z, 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.
- [63] 赵笑益, 曹欢, 康敏, 等. 氯化焙烧–水浸工艺提取锂云母矿中铷、铯、锂 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2022, 50(5): 26–32.
- Zhao X Y, Cao H, Kang M, et al. Extraction of rubidium, cesium and lithium from lithium mica ore by chlorination roasting–water leaching process [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2022, 50(5): 26–32.
- [64] Yan Q X, Li X H, Wang Z X, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117: 116–118.
- [65] 雷祖伟, 钟宏, 王帅, 等. 含铷、铯锂云母矿的复合盐焙烧–浸出性能及机理 [J]. *矿产综合利用*, 2019, (3): 152–156.
- Lei Z W, Zhong H, Wang S, et al. Composite salt roasting–leaching performance and mechanism of lepidolite containing rubidium and cesium [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019, (3): 152–156.
- [66] 林高逵. 江西锂云母–石灰石烧结工艺的改进研究 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 1999, (2): 49–51.
- Lin G K. Improvement on sintering of Jiangxi Li–mica and limestone [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1999, (2): 49–51.
- [67] Kuai Y Q, Yao W G, Ma H W, et al. Recovery lithium and potassium from lepidolite via potash calcination–leaching process [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106643.
- [68] Lee J. Extraction of lithium from lepidolite using mixed grinding with sodium sulfide followed by water leaching [J]. *Minerals*, 2015, 5(4): 737–743.