

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.008

# 锂辉石提锂工艺现状及晶型转化研究进展

董树豪, 杨亚凯, 张豪, 郭慧, 韩桂洪, 曹亦俊

(郑州大学 化工学院, 郑州 450001)

**摘要:** 矿石提锂由于反应效率高、生产周期短, 是制备高端锂材的主要方法之一。锂辉石因其氧化锂品位高是矿石提锂的主要来源。开发高效锂辉石提锂工艺对于保障锂行业可持续发展具有重要意义。通过对典型的锂辉石提锂工艺, 包括硫酸法、石灰石烧结法、硫酸盐法、氯化焙烧法、碱性压煮法和氟化学法等研究现状进行阐述, 充分探讨各提锂工艺的反应原理、工艺参数、反应效率等, 客观分析总结现有工艺的优缺点, 并对锂辉石提锂工艺的改进进行总结展望。此外, 对提锂过程中涉及的晶型转化的研究进展进行分析, 重点对相变过程中 $\gamma$ 相的生成及对相变路径的影响因素进行系统讨论, 为指导 $\alpha$ 锂辉石短流程甚至无相变制备锂盐产品提供指导。

**关键词:** 锂辉石; 提锂; 晶型转化; 综合利用

中图分类号: TF826+.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)02-0048-09

## Research Progress of Lithium Extraction Technology from Spodumene and Crystal Transformation

DONG Shuhao, YANG Yakai, ZHANG Hao, GUO Hui, HAN Guihong, CAO Yijun

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Lithium extraction from ore resource is one of the main methods to prepare high-quality lithium products due to its high reaction efficiency and short production cycle. Spodumene is the most important lithium ore resource because of its high theoretical content of lithium oxide. Therefore, it is of great significance to develop efficient lithium extraction from spodumene for the sustainable development of lithium industry. The research status of typical lithium extraction processes from spodumene, including sulfuric acid method, limestone sintering method, sulfate method, chlorination roasting method, alkaline pressure boiling method and fluorine chemical method, were described. The reaction principle, process parameters and reaction efficiency of each lithium extraction process were thoroughly discussed. The advantages and disadvantages of existing processes were objectively analyzed and summarized, and the improvement prospects of lithium extraction process from spodumene were summarized. In addition, the latest research of phase transformation involved in the lithium extraction was also analyzed, and the formation of  $\gamma$ -phase and its influencing in the phase transformation were systematically discussed. It can provide theoretical guidance for the preparation of lithium products in a short process from  $\alpha$ -spodumene or even without phase transformation.

**Key words:** spodumene; lithium extraction; phase transformation; comprehensive utilization

收稿日期: 2023-09-27

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52104271)

作者简介: 董树豪(1999-)男, 硕士研究生; 通信作者: 郭慧(1989-)女, 副教授

锂是一种轻质金属,拥有低密度、高电化学活性和高导电性等物理化学性质,广泛应用于电池、航空航天、陶瓷、玻璃和润滑油等领域<sup>[1]</sup>。特别是在电池领域中,锂是目前最常用的电池材料之一,常用于移动设备、电动汽车、储能系统的设计与制造中。因此,锂被称为21世纪的能源金属。近年来,随着科技的不断发展,锂的需求量逐年增加,尤其是新能源汽车和储能系统的普及,推动了锂电池产业的迅速发展<sup>[2]</sup>,这将使全球锂资源需求迎来爆发式增长,预计到2025年,全球锂的总需求量将达到422 614 t(折算碳酸锂当量)<sup>[3]</sup>。因此,锂资源的开发和利用日益受到广泛关注<sup>[4]</sup>。

由于锂活泼的化学性质,自然界中锂的存在形

式主要是矿石锂和卤水锂<sup>[5]</sup>。根据美国地质调查局2022年公布的最新数据,全球已探明锂资源量为8 856万t,中国锂资源储量只以505万t位居全球第6位,锂资源占比为5.63%,其储量位居亚洲第一位<sup>[6-8]</sup>。虽然卤水锂生产成本较低,但矿石锂由于生产周期短、氧化锂品位高,仍是制备电池级锂盐产品主要来源之一。在全球持续勘探下,锂资源大幅增加,我国锂资源储量较大,但高品质锂资源高度依赖进口。近年来中国锂资源供应情况为:澳大利亚锂辉石54%、智利盐湖16%、国内锂矿12%、国内盐湖10%、其他8%<sup>[9]</sup>。目前主要开发的经济性主要含锂矿物如表1所示。

表1 几种典型锂矿的锂含量

Table 1 Lithium content of several typical lithium ores

矿物名称	化学式	理论Li <sub>2</sub> O锂含量/%	主要产地	参考文献
锂辉石	LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8.03	澳大利亚,中国四川	[10]
透锂长石	LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	4.73	津巴布韦、加拿大、巴西、澳大利亚和俄罗斯	[12]
锂云母	KLi <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	4.19	中国江西	[11]
锂磷铝石	(Li,Na)AlPO <sub>4</sub> (OH,F)	7.40	加拿大、巴西、津巴布韦、南非	[13]
铁锂云母	KLiFeAl(AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	2~5	捷克	[14]

锂辉石是矿石提锂的重要来源之一<sup>[15]</sup>,化学式为LiAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,氧化锂的含量可达6%~9%,属单斜晶系,一般呈柱状、棒状产出,有时也呈板状或粒状<sup>[16]</sup>。常与锂云母、绿柱石、铌钽铁矿、电气石、白云母等共生<sup>[17]</sup>。锂辉石是最重要且储量最大的锂矿石资源之一,是目前矿石提锂工艺的主要来源<sup>[18]</sup>。

全球锂辉石资源主要分布在澳大利亚、加拿大、和中国等地<sup>[19]</sup>。澳大利亚西部的格林布什锂辉石矿床是全球最大的锂辉石矿床之一,折合碳酸锂储量为724万t。加拿大的锂辉石矿床均为中型矿床,折合碳酸锂储量均在160万t左右<sup>[20]</sup>。

我国锂辉石矿产资源从分布、储量以及开发利用等角度来看,具有以下特点:

1)储量丰富,分布广泛。中国的锂辉石资源主要分布在新疆(可可托海、大红柳滩)、四川(甲基卡矿区、李家沟)等地<sup>[21]</sup>,其中四川甲基卡的锂辉石矿床是世界第二大的锂辉石矿床,储量达188.77万t<sup>[22]</sup>,但高寒高海拔采选环境一定程度上限制了其工业化开发和利用<sup>[23]</sup>。除了这些地区,中国的其他省份如湖南、河南等地也有一定数量的锂辉石资源<sup>[24]</sup>。

2)共生关系复杂,多伴生铌、铍、钽、铷、铯等稀有金属,因此,开发锂矿时需考虑稀有金属的回收<sup>[25]</sup>。

3)资源禀赋差,氧化锂品位普遍偏低,基本没有高品位锂矿,这使得利用国内矿石锂资源进行高效提锂十分困难<sup>[26]</sup>。

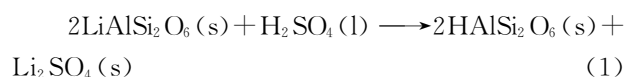
4)开发利用潜力大,中国的锂矿资源开发利用潜力极大,在新能源产业不断发展的背景下,中国锂矿资源的前景十分广阔,有望为中国新能源市场的可持续发展提供重要保障<sup>[27]</sup>。

## 1 锂辉石提锂工艺

虽然我国对锂辉石提锂技术的研发略晚于国外,但是在新兴锂行业的发展与推动下,国内矿石提锂技术已经有所发展<sup>[29]</sup>,现有锂辉石的主要提锂方法有:硫酸法<sup>[30-36]</sup>、硫酸盐法<sup>[37-41]</sup>、碱性压煮法<sup>[42-48]</sup>、石灰烧结法<sup>[49]</sup>、氯化焙烧法<sup>[50-55]</sup>和氟化学法<sup>[56-60]</sup>。

### 1.1 硫酸法

硫酸法提取率高,操作简单,是现有锂矿提取过程中研究最成熟的工艺之一<sup>[30]</sup>。具体工艺是在约1 100℃的温度下将原本化学惰性的α锂辉石转化为反应活性更高的β型锂辉石<sup>[28]</sup>,随后与用量为理论量110%~140%的硫酸混合,并在250℃下酸化焙烧,将原本不溶的锂转化为水溶性的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,再进行浓缩蒸发、碳化沉锂,得到粗碳酸锂产品,最后经过纯化精制后制备电池级碳酸锂<sup>[31]</sup>。该方法反应效率高,锂提取率达到90%以上<sup>[32]</sup>,但硫酸法酸耗量大、产生的固相渣量大。其反应原理如式(1)所示:



田千秋等<sup>[33]</sup>在对α锂辉石矿粉的硫酸焙烧研

究中,通过正交试验发现,硫酸添加量是影响锂提取率的最主要因素,酸化焙烧温度和时间分别次之;最适宜的工艺条件为:硫酸用量为理论量的140%、焙烧温度250℃、焙烧时间30 min。在浸出阶段,常温下液固比为1.85浸出15 min,其浸出率达96.93%。

ZHANG等<sup>[34]</sup>设计了一种活化焙烧与硫酸浸出相结合的锂提取工艺。采用单因素试验研究了硫酸浸出过程中Li和Al的浸出行为。结果表明,氧化钙与 $\alpha$ 锂辉石高温条件下酸性焙烧产生了 $\text{LiAlSiO}_4$ 和 $\text{CaSiO}_3$ 。在120 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、液固比7 mL/g、浸出温度80℃和浸出时间1.5 h的条件下,Li和Al的浸出率分别为96.18%和74.73%。与传统硫酸法相比,该方法在焙烧过程中添加了CaO,使得 $\alpha$ 锂辉石晶型转化温度降低了约200℃,有利于后续酸浸,节约酸耗为0.42 kg/kg。

硫酸法具有生产工艺简单、锂回收率高的特点。但该工艺酸耗量大,产生大量中和废渣<sup>[35]</sup>。此外,该过程会将杂质引入浸出液中,需要较为复杂的除杂、净化工艺流程。如果锂辉石矿床中除锂外还伴生有其他高价值元素,则需优化提取工艺,在开采和加工过程中对伴生的高价值元素综合回收<sup>[36]</sup>。

## 1.2 硫酸盐法

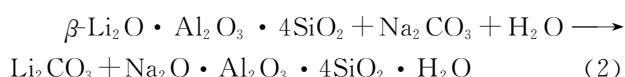
硫酸盐法是利用熔融态的硫酸盐(如 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ )与硅酸盐矿物进行固态离子交换,在高于硫酸盐的熔点,但低于矿物硅骨架被破坏的反应温度下,将锂从致密的矿物晶格中溶出<sup>[37]</sup>。ARNE等<sup>[38]</sup>提出了利用硫酸钾与 $\beta$ 锂辉石焙烧提锂的方法,使 $\beta$ 锂辉石和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 发生离子交换生成可溶性的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,水浸后得到含锂溶液。该方法工艺简单,提锂的选择性高,并且可以避免硫酸法的一些弊端。但是 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 成本较高,工艺经济性较低。QIU等<sup>[39]</sup>设计了一种硫酸钠与 $\alpha$ 锂辉石直接焙烧提锂的工艺,结果表明,矿石与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 质量比为1:0.7,焙烧温度1000℃,焙烧60 min的反应条件下,锂提取率为93.8%,其中,焙烧温度、硫酸盐添加量是影响锂提取的主要因素。

采用硫酸盐法从锂辉石中提锂,具有良好的选择性,可以达到较高的反应效率<sup>[40]</sup>,避免大量使用硫酸,进一步简化除杂工艺流程,避免设备腐蚀,延长设备的寿命。其缺点是,一些碱金属(Na,K)的存在会影响最终产品的纯度,增加分离除杂的工艺负荷<sup>[41]</sup>。

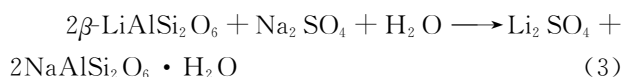
## 1.3 碱性压煮法

由于碱性压煮法可以在无相变条件下将 $\alpha$ 锂辉石中的锂直接溶出,近年来成为一个新的研究热点。

碱性压煮法的主要原理是利用高浓度碱性溶液,在较高压力、温度下将硅酸盐矿物晶体结构破坏,将有价组分溶出<sup>[42]</sup>。陈亚等<sup>[43]</sup>将碳酸钠与 $\beta$ 锂辉石混合后,在液固比4 mL/g、Na/Li质量比1.25、搅拌速度300 r/min、反应温度225℃的条件下将锂溶出。结果表明,在最佳工艺条件下,碳酸锂的转化率达到94%。锂被完全浸出,固相渣里只有钠铝硅酸盐和石英,最终所得碳酸锂纯度可达99.6%。反应原理如式(2)所示:



KUANG等<sup>[44]</sup>提出了用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 压煮法从 $\beta$ 锂辉石中提取和回收锂的工艺。研究比较了CaO和NaOH两种添加剂对锂提取效率的影响。在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、添加剂(CaO或NaOH)、矿石质量比为9:0.4:20、浸出温度230℃、浸出时间3 h、液固比7.5 mL/g、粒度39.233  $\mu\text{m}$ 的条件下,CaO和NaOH的Li提取率分别为93.30%和90.70%。通过对浸出渣的分析,发现反应是基于 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 之间的离子交换, $\beta$ 锂辉石( $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ )转化为 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。反应原理如式(3)所示。这项工作为从 $\beta$ 锂辉石中提取锂提供了一种环境友好且相对简单的方法,具有工业开发的潜力。



SONG等<sup>[45]</sup>提出了一种类似拜耳法的提锂工艺,即高温高压的条件下,利用高浓度NaOH直接破坏 $\alpha$ 锂辉石的结构,通过添加CaO减少碱耗的同时脱除溶液中的硅,实现高效提锂。结果表明,CaO与矿石的质量比、NaOH浓度和浸出温度对锂提取率有显著影响,浸出后固相渣主要成分为 $\text{NaCaHSiO}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 。在最佳条件下(CaO与矿石质量比0.5:1、浸出时间6 h、氢氧化钠浓度400 g/L、温度250℃、液固比7 mL/g),锂提取率可以达到93.3%。该方法所使用的含碱母液可以重复利用,为实现 $\alpha$ 锂辉石高效提锂提供了一种新的工艺思路。

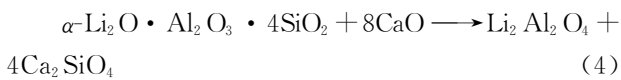
QIU等<sup>[46]</sup>提出了一种直接将 $\alpha$ 锂辉石和较高浓度NaOH压力溶出的提锂工艺,通过形成一种化学成分为 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的中间相把Li从矿物中置换出来,再通过净化除杂、蒸发浓缩等技术手段回收锂产品。结果表明, $\alpha$ 锂辉石的最佳提锂条件是:搅拌速度500 r/min、浸出温度250℃、氢氧化钠与矿石质量比1.5、初始氢氧化钠质量分数25%、浸出时间

24 h。最佳条件下锂提取效率为 87.3%，但是其中 79.7% 的锂是以  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  的形式存在于溶出渣中，需要经过进一步酸浸转化到含锂溶液中。

压煮法生产流程短、成本低，压煮后产品可以根据市场需求选择最终产物，制备纯度较高的碳酸锂或者氢氧化锂，但压煮法对工艺要求严格，需要耐高温高压的反应釜，同时需要高浓度的碱，对设备要求较高，规模化应用还有待进一步完善<sup>[48]</sup>。

#### 1.4 石灰烧结法

石灰石烧结法是将锂辉石与石灰石混合后，在 825~1 050 °C 烧结，经过水浸、沉降分离、浓缩、净化除杂后，向溶液中加入一定量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，通过化学沉淀作用得到碳酸锂，锂回收率为 70%~80%<sup>[49]</sup>。反应原理如式(4)所示：

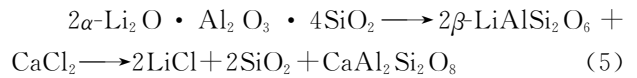


此方法因为适用性较广，且原料价格低廉，曾得到工业应用。但该方法具有物料流通量大、能耗高、反应效率低，且焙烧过程中容易出现窑内结圈现象等致命缺点，逐渐被淘汰。

#### 1.5 氯化焙烧法

氯化焙烧法原理是将含锂矿物和氯化剂(氯化钙、氯气)高温下混合焙烧，将锂及其他有价元素转化为易挥发的氯化物，再通过吸收、沉锂、精制后获得合格的锂盐产品<sup>[50-51]</sup>。BARBOSA 等<sup>[53]</sup>研究发现， $\alpha$  锂辉石以  $\text{Cl}_2$  为氯化剂，在 1 100 °C 下焙烧可发生氯化反应生成  $\text{LiCl}$ ，流动气氛下  $\text{LiCl}$  被带出体系，促使反应完全，收集挥发出的  $\text{LiCl}$  气体即可完成提锂。FOSU 等<sup>[55]</sup>研究了以氯化钙为添加剂，通过氯化焙烧法从  $\alpha$  锂辉石中提锂的工艺，结果表明， $\text{CaCl}_2$  与

锂辉石按照质量比 2 : 1 混合，1 000 °C 下氯化焙烧 60 min 后，锂回收率可达约 90%。反应原理如下：



氯化焙烧法主要优点是反应选择性高，生成的氯化物熔点和沸点较低，利用蒸气压差，容易从反应体系中分离出来<sup>[52]</sup>。此外，氯化剂的使用可以让金属回收率更高，有利于处理低品位矿石。然而，该方法可能产生有害的含氯尾气，容易腐蚀设备，增加生产成本<sup>[54]</sup>。

#### 1.6 氟化学法

氟化学法的反应原理是利用氢氟酸(HF)或者含氟添加剂生成的氟化氢直接破坏硅酸盐晶体结构<sup>[56]</sup>。ROSALES 等<sup>[57]</sup>提出一种采用 HF 从  $\beta$  锂辉石中提取锂的酸法工艺。采用 7% (体积浓度) 的氢氟酸，料液比 1.82% (质量体积比)，浸出温度 75 °C 下，锂提取率为 92%，经过碳化沉锂后锂的回收率约为 90%，但是该工艺容易产生含锂的不溶性氟化物。采用硫酸催化破坏  $\alpha$  锂辉石晶体结构，HF 可以直接破坏硅酸盐结构，将 Li 从矿物中置换出来<sup>[58]</sup>。GUO 等<sup>[59]</sup>提出采用含氟助剂无相变直接从  $\alpha$  锂辉石中提锂的酸法工艺，使用混合酸 HF/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为浸出剂，将不溶性氟化物转化为硫酸盐，添加的硫酸可以催化破坏  $\alpha$  锂辉石晶体结构，加速锂的浸出。反应条件更温和(100 °C)，可以将更多的锂(96%，约 1.5 g/L)转移到浸出液中，酸浸后残余氟主要以  $\text{HF}/\text{F}^-$  和少量  $\text{AlF}_3$  的形式存在。氟化学法可以在低温下实现  $\alpha$  锂辉石中锂的直接溶出，尤其适用于氧化锂品位较低的含锂矿物，但规模化应用需要充分考虑氟元素的影响及回收<sup>[60]</sup>。

表 2 列出了锂辉石主要提锂工艺的优缺点。

表 2 锂辉石主要提锂工艺的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different lithium extraction methods from spodumene

工艺方法	主要流程	反应原理	锂浸出率/%	优缺点
硫酸法 <sup>[30-36]</sup>	晶转+酸化焙烧 ~300 °C	$\beta$ 锂辉石中的 $\text{Li}^+$ 被酸中的 $\text{H}^+$ 取代	90~97	提取率高，操作简单；消耗大量浓硫酸，产生大量中和渣，处理难度大
硫酸盐法 <sup>[37-41]</sup>	熔融的硫酸碱性盐焙烧 ~1 000 °C	硫酸盐中的阳离子置换出了锂辉石中的 $\text{Li}^+$	90 左右	选择性高，避免大量使用硫酸；但碱金属的存在(Na, K)会影响最终产品的纯度，增加分离除杂的工艺负荷
碱性压煮法 <sup>[42-48]</sup>	锂辉石与高碱性溶液 100~250 °C 浸出	高浓度碱破坏锂辉石结构	92~94	生产流程短、成本低，压煮后产品可以根据市场需求选择最终产物；但对设备要求较高，规模化应用有待进一步完善
石灰烧结法 <sup>[49]</sup>	锂辉石与石灰混合在 825~1 050 °C 烧结	钙离子破坏硅铝酸盐	70~80	生产工艺简单，原料价格低；能耗高，设备维护困难，锂回收率低
氯化焙烧法 <sup>[50-54]</sup>	氯气或氯化剂高温焙烧 ~1 000 °C	氯的选择性高，使锂转化为氯化锂	90~92	反应选择性高，锂回收率高；但产生有害含氯尾气，容易腐蚀设备，增加成本
氟化学法 <sup>[56-60]</sup>	氢氟酸浸出~100 °C 左右	氢氟酸破坏 $\alpha$ 锂辉石结构	92~95	低温下实现 $\alpha$ 锂辉石中锂的直接溶出，尤其适用于氧化锂品位较低的含锂矿物，但规模化应用需充分考虑氟元素的影响及回收

## 2 锂辉石晶型转化

锂辉石有三种晶型,自然界中存在的锂辉石主要为 $\alpha$ 锂辉石,为单斜晶型,结构致密,化学惰性大,除氢氟酸外几乎不与酸碱发生反应。现有的主流 $\alpha$ 锂辉石提锂工艺大多需要在1 000  $^{\circ}\text{C}$ 条件下转化为反应活性更强的 $\beta$ 锂辉石。 $\beta$ 锂辉石为四方晶型,可以与酸碱发生反应。此外,在 $\alpha$ 、 $\beta$ 锂辉石晶型转化过程中还可能出现六方结构的 $\gamma$ 锂辉石<sup>[61]</sup>。 $\alpha$ 锂辉石到 $\beta$ 锂辉石的晶型转化大约发生在950  $^{\circ}\text{C}$ 以上,并且是吸热的<sup>[62]</sup>,在相变过程中,晶格大量膨胀(27%)。 $\gamma$ 锂辉石出现在 $\beta$ 锂辉石之前,由于 $\gamma$ 锂辉石是亚稳态的,在较高温度下转变为 $\beta$ 锂辉石。锂辉石系统内部的转变每一次都是不可逆的<sup>[63]</sup>。

现有研究的观点普遍认为 $\alpha$ 锂辉石直接转化为 $\beta$ 锂辉石是高温锂辉石精矿转化过程中最常见的反应<sup>[64]</sup>。SALAKJANI等<sup>[66]</sup>研究了常规加热相变过程中 $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ 锂辉石的反应顺序。结果表明,在低于950  $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,除了微小的物理变化外,整个样品仍为 $\alpha$ 锂辉石。在950~1 100  $^{\circ}\text{C}$ ,样品是三种晶型锂辉石的混合物,表明 $\gamma$ 锂辉石存在于950~1 100  $^{\circ}\text{C}$ ,但在1 100  $^{\circ}\text{C}$ 继续加热10 min后,样品中不再含有 $\alpha$ 锂辉石相,完全转化为 $\beta$ 锂辉石。同时,锂辉石晶型的转化伴随着物理性质的变化。随着 $\alpha$ 锂辉石转化为 $\gamma$ 和 $\beta$ 锂辉石,颗粒首先尺寸减小,

然后发生膨胀,最后分解成更小的颗粒。当 $\gamma$ 锂辉石存在时,确定 $\beta$ 锂辉石样品的表面积几乎是原料精矿的10倍。此外,SALAKJANI等<sup>[67]</sup>在对 $\alpha$ 锂辉石微波加热相变过程的研究中发现, $\gamma$ 锂辉石中间相的存在,可以加强对微波的吸收,降低 $\alpha$ 型到 $\beta$ 型的相变转化温度,避免传统高温相变过程发生的局部熔融板结,可以为进一步优化晶型焙烧工艺提供重要的理论指导。

PELTOSAARI等<sup>[65]</sup>采用常规加热与微波混合加热的方式,在锂辉石从 $\alpha$ 型到 $\beta$ 型相变的过程中,也发现有 $\gamma$ 锂辉石的中间相。锂辉石精矿用碳化硅管在微波炉中加热,其转化速度非常快(1 197  $^{\circ}\text{C}$ 加热170 s),样品几乎完全转化为 $\beta$ 锂辉石。在常规加热与微波的混合加热试验中,当温度达到910  $^{\circ}\text{C}$ 时,加热110 s后形成少量的 $\gamma$ 锂辉石。而在常规加热试验中,800  $^{\circ}\text{C}$ 时, $\gamma$ 锂辉石出现,1 100  $^{\circ}\text{C}$ 加热900 s后, $\gamma$ 锂辉石完全转化为 $\beta$ 锂辉石。

ABDULLAH等<sup>[68]</sup>采用原位高温XRD技术揭示了 $\alpha$ 锂辉石相变过程中可能存在的反应路径。图1(a)为高温下锂辉石精矿XRD表征分析结果,图1(b)为锂辉石精矿在加热时的同步辐射XRD二维等高线图。结果表明,较小的晶粒尺寸、样品的非晶性促进了 $\gamma$ 锂辉石的形成,且加热速率会影响相变路径。后续可以通过调整磨矿工艺和加热参数进一步优化相变焙烧过程,降低相变的能耗。这也提出了一种从 $\gamma$ 锂辉石中提取锂的理论思路。

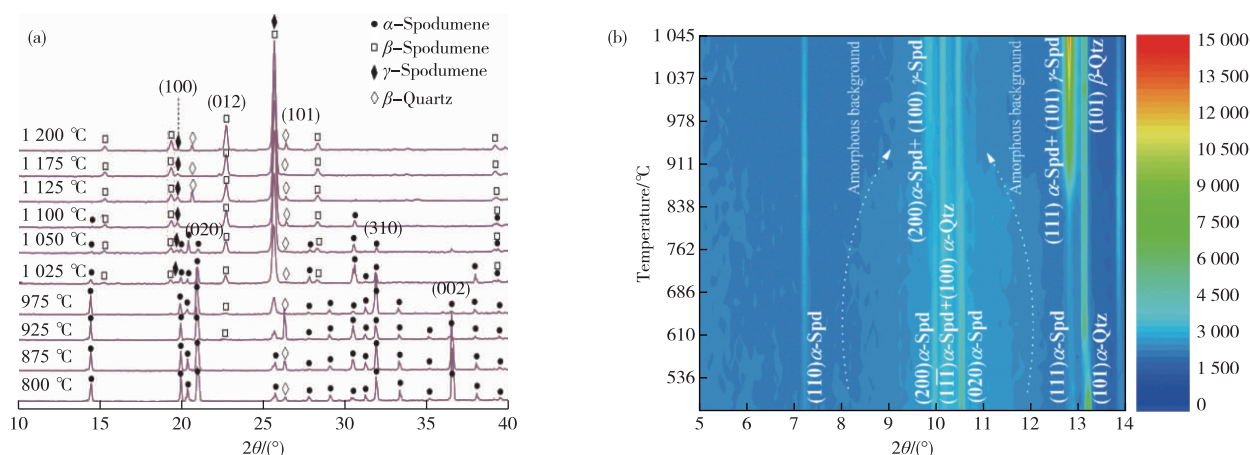


图1 锂辉石精矿( $d_{80} = 120 \mu\text{m}$ ) HT-XRD3 高温 XRD 谱(a)及在 500~1 045  $^{\circ}\text{C}$  加热时的同步辐射 XRD 二维等高线图(b)<sup>[68]</sup>

Fig. 1 Selected high-temperature XRD patterns of HT-XRD3 (a) and two-dimensional contour plots of synchrotron XRD of spodumene concentrate ( $d_{80} = 120 \mu\text{m}$ ) heated from 500 to 1 045  $^{\circ}\text{C}$  <sup>[68]</sup>

### 3 结论与展望

1) 锂辉石是矿石提锂的重要来源。现有的主流工艺是先通过高温相变将 $\alpha$ 锂辉石晶型转化为反应活性更高的 $\beta$ 锂辉石,再进行溶出提锂。而氟化学法和碱性压煮法有望实现无相变、短流程制备锂盐产品,应用潜力巨大。其中,碱性压煮法是在高浓度碱溶液中,借助高温、高压等人工微环境对反应过程进行矿相调控,使锂辉石无相变直接溶出的同时对固相渣进行资源化利用。

2)  $\alpha$ 锂辉石到 $\beta$ 型的相变过程中有 $\gamma$ 锂辉石中间相的存在。 $\gamma$ 锂辉石的存在可以降低相变转化温度,避免局部熔融板结。 $\gamma$ 中间相的生成受矿样的晶粒尺寸和非晶性以及加热速率的影响。后续晶型转化过程需要充分重视 $\gamma$ 锂辉石的存在及其对相变路径的影响,以此优化锂辉石焙烧处理工艺,对实现锂辉石的高效提锂具有重要意义。

#### 参考文献

- [1] 罗文忠, 聂思怡, 全温灿, 等. 联合工艺处理失效锂离子电池正极材料研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(9):11-21.  
LUO W Z, NIE S Y, QUAN W C, et al. Research progress in treatment of spent cathode materials for lithium-ion batteries by combined process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(9):11-21.
- [2] AYLMOORE M G, MERIGOT K, RICKARD W D A, et al. Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium[J]. Minerals Engineering, 2018, 119:137-148.
- [3] 鲁兴武, 张恩玉, 殷勤生, 等. 黑云母浸出液富集回收锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(11):43-47.  
LU X W, ZHANG E Y, YIN Q S, et al. Enrichment and recovery of lithium from leaching solution of biotite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(11):43-47.
- [4] SHIN S M, KIM N H, SOHN J S, et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(3/4):172-181.
- [5] 陈清, 张忠堂, 严康, 等. 废旧磷酸铁锂正极材料氯化焙烧回收锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(2):44-50.  
CHEN Q, ZHANG Z T, YAN K, et al. Recovery of lithium from waste lithium iron phosphate cathode materials by chlorination roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(2):44-50.
- [6] WANG W N, PAN M, DUAN C L, et al. Dry deep screening of spodumene and its mineral processing technology [J]. Minerals Engineering, 2022, 179:107445. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107445.
- [7] WANG Y H, ZHU G, ZHANG L, et al. Surface dissolution of spodumene and its role in the flotation concentration of a spodumene ore[J]. Minerals Engineering, 2018, 125:120-125.
- [8] CAMILLE G, PAMELA H, MARION P, et al. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(3):1735-1744.
- [9] GUO H, KUANG G, WAN H D, et al. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method[J]. Hydrometallurgy, 2019;183:9-19.
- [10] 陈家灵, 谢海云, 柳彦昊, 等. 锂辉石的选矿研究进展[J]. 矿冶, 2022, 31(3):112-118.  
CHEN J L, XIE H Y, LIU Y H, et al. Research progress on mineral processing of spodumene [J]. Mining and Metallurgy, 2022, 31(3):112-118.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] DESSEMOND C, LAJOIE-LEROUX F, SOUCY G, et al. Spodumene: the lithium market, resources and processes[J]. Minerals, 2019, 9(6):334. DOI:10.3390/min9060334.
- [14] GAO T M, FAN N, DAI T. Lithium extraction from hard rock lithium ores: technology, resources, environment and cost[J]. China Geology, 2023, 6(1):137-153.
- [15] GRASSO M L, GONZÁLEZ J A, GENNARI F C. Lithium extraction from  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> through thermal reaction [J]. Minerals Engineering, 2022, 176:10739. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107349.
- [16] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 172:388-403.
- [17] GUO H, KUANG G, YANG J X, et al. Fundamental research on a new process to remove Al<sup>3+</sup> as potassium alum during lithium extraction from lepidolite[J]. Metallurgical

- and Materials Transactions B, 2016, 47(6): 3557-3564.
- [18] RESENTERA A C, ESQUIVEL M R, RODRIGUEZ M H. Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : modeling and optimization by least squares and artificial neural networks[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 167: 73-83.
- [19] RESENTERA A C, ROSALES G D, ESQUIVEL M R, et al. Lithium fluoride dissolution in sulfuric acid solution: optimization and application in the extraction of lithium from fluorinated  $\alpha$ -spodumene [J]. Hydrometallurgy, 2023, 217: 106027. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2023. 106027.
- [20] LIU G, ZHAO Z W, GHAHREMAN A. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: a review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 81-100.
- [21] QIU S B, ZHU Y, JIANG Y F, et al. Kinetics and mechanism of lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene in potassium hydroxide solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(41): 15103-15113.
- [22] REZAEI M, HAN S, SAGZHANOV D, et al. Microwave-assisted calcination of spodumene for efficient, low-cost and environmentally friendly extraction of lithium[J]. Powder Technology, 2022, 397: 116992. DOI: 10. 1016/j. powtec. 2021. 11. 036
- [23] RIOYO J, TUSET S, GRAU R. Lithium extraction from spodumene by the traditional sulfuric acid process: a review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020, 43(1): 97-106.
- [24] ROSALES G D, RESENTERA A C, BRAGA P F A, et al. Simple process for lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with potassium fluoride: modeling and optimization[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, 191: 319-324.
- [25] ROSALES G D, RESENTERA A C J, GONZALEZ J A, et al. Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 150: 320-326.
- [26] SALAKJANI N K, SINGH P, NIKOLOSKI A N. Production of lithium: a literature review. part 2. extraction from spodumene[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 42(4): 268-283.
- [27] 曾小毛, 刘剑叶, 吴进方, 等. 关于利用硫酸和锂云母低温固相反应提取碱金属盐的方法研究[J]. 当代化工研究, 2020(15): 144-146.
- ZENG X M, LIU J Y, WU J F, et al. Study on the method of extracting alkali metal salts by solid-state reaction of sulfuric acid and lepidolite at low temperature [J]. Modern Chemical Research, 2020, 40(5): 17-23.
- [28] LAJOIE-LEROUX F, DESSEMOND C, SOUCY G, et al. Impact of the impurities on lithium extraction from  $\beta$ -spodumene in the sulfuric acid process[J]. Minerals Engineering, 2018, 129: 1-8.
- [29] 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.
- [30] FOSU A Y, KANARI N, VAUGHAN J, et al. Literature review and thermodynamic modelling of roasting processes for lithium extraction from spodumene [J]. Metals, 2020, 10(10): 1312. DOI: 10. 3390/met10101312.
- [31] 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.
- [32] 田键, 李涛, 王明焱, 等. 典型锂矿石提锂技术研究进展[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2020, 42(1): 56-60.
- TIAN J, LI T, WANG M Y, et al. Research progress on extraction process of lithium from lepidolite [J]. Journal of Hubei University (Natural Science), 2020, 42(1): 56-60.
- [33] 田千秋, 陈白珍, 陈亚, 等. 锂辉石硫酸焙烧及浸出工艺研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 118-123.
- TIAN Q Q, CHEN B Z, CHEN Y, et al. Roasting and leaching behavior of spodumene in sulphuric acid process[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(1): 118-123.
- [34] ZHANG Y Q, MA B Z, LV Y W, et al. An effective method for directly extracting lithium from  $\alpha$ -spodumene by activated roasting and sulfuric acid leaching [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 122: 540-550.
- [35] LI H, EKSTEEN J, KUANG G. Recovery of lithium from mineral resources: state-of-the-art and perspectives: a review [J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105129. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2019. 105129.
- [36] SALAKJANI N K, SINGH P, NIKOLOSKI A N. Acid roasting of spodumene: microwave vs. conventional heating[J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 161-167.
- [37] HAN S H, SAGZHANOV D, PAN J, et al. Direct extraction of lithium from  $\alpha$ -spodumene by salt roasting-leaching process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(40): 13495-13504.
- [38] ARNE S K, JOHAN W S. Method of recovering lithium salts from lithium containing minerals; US 2230167A[P].

- 1941-01-28.
- [39] QIU S B, SUN T Y, ZHU Y, et al. Direct preparation of water-soluble lithium salts from  $\alpha$ -spodumene by roasting with different sulfates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 62(1): 685-697.
- [40] NCUBE T, OSKIERSKI H, SENANAYAKE G, et al. Two-step reaction mechanism of roasting spodumene with potassium sulfate [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(6): 3620-3625.
- [41] 姚文贵, 马鸿文, 刘梅堂, 等. 锂辉石水热钾碱分解制取碳酸锂相平衡模拟与优化试验 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(4): 28-35.
- YAO W G, MA H W, LIU M T, et al. Preparing lithium carbonate via hydrothermal of spodumene and potash: phase equilibrium simulation and optimization experiment [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(4): 28-35.
- [42] MESHAM P, PANDEY B D, MANKHAND T R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation; a comprehensive review [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 192-208.
- [43] CHEN Y, TIAN Q Q, CHEN B Z, et al. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109 (1/2): 43-46.
- [44] KUANG G, LIU Y, LI H, et al. Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using sodium sulfate solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 177: 49-56.
- [45] SONG Y F, ZHAO T Y, HE L H, et al. A promising approach for directly extracting lithium from  $\alpha$ -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105141. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105141.
- [46] QIU S B, LIU C L, YU J G. Conversion from  $\alpha$ -spodumene to intermediate product  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  by hydrothermal alkaline treatment in the lithium extraction process [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 183: 107599. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107599.
- [47] WANGER T C. The lithium future-resources, recycling, and the environment [J]. *Conservation Letters*, 2011, 4(3): 202-206.
- [48] OGORODOVA L P, KISELEVA I A, MELCHAKOVA L V, et al. Thermodynamic properties of lithium mica: lepidolite [J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 435(1): 68-70.
- [49] 石颖. 石灰石法锂云母综合冶炼工艺流程 [J]. *稀有金属*, 1982, 6(3): 7-11.
- SHI Y. Comprehensive lithium extraction from lepidolite by limestone process [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1982, 6(3): 7-11.
- [50] 柳林, 刘磊, 张亮, 等. 氯化焙烧—水浸从锂云母精矿中提锂试验 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(2): 72-76.
- LIU L, LIU L, ZHANG L, et al. Research on recovery of lithium from lepidolite concentrate by chlorination roasting and water leaching [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(2): 72-76.
- [51] 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.
- [52] BARBOSA L I, VALENTE G, OROSCO R P, et al. Lithium extraction from  $\beta$ -spodumene through chlorination with chlorine gas [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 56: 29-34.
- [53] BARBOSA L I, VALENTE N G, GONZÁLEZ J A. Kinetic study on the chlorination of  $\beta$ -spodumene for lithium extraction with  $\text{Cl}_2$  gas [J]. *Thermochemica Acta*, 2013, 557: 61-67.
- [54] BARBOSA L I, GONZÁLEZ J A, RUIZ M D C. Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride [J]. *Thermochemica Acta*, 2015, 605: 63-67.
- [55] FOSU A Y, KANARI N, BARTIER D, et al. Novel extraction route of lithium from alpha-spodumene by dry chlorination [J]. *RSC Advances*. 2022, 12 (33): 21468-21481.
- [56] 旷戈, 林诚, 王占前, 等. 锂云母氟化学提锂工艺: CN201010235150. 2 [P]. 2010-11-17.
- KUANG G, LIN C, WANG Z Q, et al. Lithium extraction from lepidolite with fluorine chemical method: CN201010235150. 2 [P]. 2010-11-17.
- [57] ROSALES G D, RUIZ M D C, RODRIGUEZ M H. Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147-148: 1-6.
- [58] GUO H, KUANG G, WANG H D, et al. Investigation of enhanced leaching of lithium from  $\alpha$ -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid [J]. *Minerals*, 2017, 7(11): 205. DOI: 10.3390/min7110205.
- [59] GUO H, LV M H, KUANG G, et al. Stepwise heat treatment for fluorine removal on selective leachability of Li from lepidolite using  $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$  as lixiviant [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118194. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118194.
- [60] GUO H, LV M H, KUANG G, et al. Enhanced lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with fluorine-based chemical

- method; a stepwise heat treatment for fluorine removal[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 174: 107246. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107246.
- [61] WELSCH A, BEHRENS H, ROSS S, et al. Structural control of ionic conductivity in  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  glasses and single crystals[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2012, 226(5/6): 491-511.
- [62] KUHN A, TOBSCHALL E, HEITJANS P. Li ion diffusion in nanocrystalline and nanoglassy  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{LiBO}_2$ -structure-dynamics relations in two glass forming compounds [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2009, 223(10/11): 1359-1377.
- [63] MOORE R L, HAYNES B S, MONTOYA A. Effect of the local atomic ordering on the stability of  $\beta$ -spodumene[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(13): 6426-6434.
- [64] MOORE R L, MANN J P, MONTOYA A, et al. In situ synchrotron XRD analysis of the kinetics of spodumene phase transitions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(16): 10753-10761.
- [65] PELTOSAARI O, TANSKANEN P, HEIKKINEN E P, et al.  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 82: 54-60.
- [66] SALAKJANI N K, SINGH P, NIKOLOSKI A N. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: conventional heating[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 98: 71-79.
- [67] SALAKJANI N K, NIKOLOSKI A N, SINGH P. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: microwave heating[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 100: 191-199.
- [68] ABDULLAH A A, OSKIERSKI H C, ALTARAWNEH M, et al. Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 140: 105883. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105883.

---

#### (上接第 47 页)

- [16] BAAK T. The system  $\text{CaO-CaF}_2$  [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1954, 8(9): 1727. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1727.
- [17] KOJIMA H, MASSON C R. Cryoscopic studies with molten fluorides. I. depression of the freezing point of calcium fluoride by alkaline-earth fluorides and oxides and calcium silicates[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47(22): 4221-4228.
- [18] SCHLEGEL E. Das system  $\text{CaO-MgO-CaF}_2$  [J]. *Silikattechnik*, 1969, 20: 93-95.
- [19] MARGULES M. Über die zusammensetzung der gesättigten dampfe von mischungen [J]. *Sitzungsber Akad Wiss Wien*, 1895, 104: 1243-1278.
- [20] BORELIUS G. The theory of transformations of metallic merge phase[J]. *Annalen der Physik*, 1934, 20: 57-74.
- [21] REDLICH O, KISTER A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1948, 40: 345-348.