

• 氧化铝 氟化盐 •

黏土型锂矿资源提锂工艺研究进展

朱 丽¹ 顾汉念² 杨永琼¹ 温汉捷^{3 4} 王 宁² 罗重光^{3 4}

- (1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院 贵州 贵阳 550025;
- 2. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室 贵州 贵阳 550081;
- 3. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室 贵州 贵阳 550081;
- 4. 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要: 黏土型锂矿是自然界中重要的一类锂资源,具有分布广、储量大等特点。根据成因的不同,将其分为火山岩黏土型锂矿、碳酸盐黏土型锂矿和贾达尔锂矿,分类概述了国内外对黏土型锂矿的主要提锂方法,并讨论了各方法的特点。本文指出不同黏土型锂矿中锂的赋存状态存在差异,查清锂的赋存状态是开展锂提取工作的前提。从成本、杂质分离、环保等角度,展望了具有开发利用潜力的技术方法。

关键词: 黏土型锂矿; 锂; 提取; 赋存状态

中图分类号: TF826.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-1752(2020)12-0008-06

DOI: 10.13662/j.cnki.qjs.2020.12.003

Research progress of lithium extraction from clay - type lithium ore resources

Zhu Li¹, Gu Hannian², Yang Yongqiong¹, Wen Hanjie^{3 4}, Wang Ning² and Luo Chongguang^{3 4}

- (1. College of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;
- 2. Key Laboratory of High - temperature and High - pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
- 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
- 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Clay - type lithium ore is an important lithium resource in nature, which has the characteristics of wide distribution and large reserves. It is classified into volcanic clay - type lithium ore, carbonate clay - type lithium ore and Jadar lithium ore according to the different reasons for formation. The main methods of lithium extraction from different clay - type lithium ore at home and abroad are respectively summarized, and the characteristics of each method are discussed. This article points out that there are differences in occurrence of lithium in different clay - type lithium ores, and it is a prerequisite for lithium extraction to find out the occurrence of clay - type lithium ores. From the perspectives of cost, impurity separation and environmental protection, the potential technologies for development and utilization are prospected.

Key words: clay - type lithium ore; lithium; extraction; occurrence

锂被美国、日本、澳大利亚等国列为关键金属^[1],主要应用于电池、陶瓷、玻璃、医药等领域^[2-8],其中电池领域的使用占 56%^[9]。近年来,随着锂电产业的高速发展,在全球范围内锂资源需求量不断攀升。

自然界锂资源通常可以分为盐湖卤水型、硬岩型和黏土型三大类^[2,10-12]。目前,世界范围内开发利用最多的是盐湖卤水型锂矿和硬岩型锂矿。黏土

型锂矿发现较晚,还未进行大规模的开发利用,但已有锂资源的分布格局和现实需求,使得该类型锂矿受到高度重视。随着黏土型锂矿相关科研工作的推进,该类锂矿的锂提取浸出工艺不断被报道,但尚未有专门的综述论文对相关工作成果进行归纳总结。本文根据成因差异对黏土型锂矿进行分类,并对锂的主要提取浸出方法进行归纳,为其进一步开发利用提供参考。

基金项目: 中国科学院 STS 项目(KFJ-STG-QYZD-155); 国家自然科学基金项目(41972048); 国家重点研发计划(2017YFC0602500)
 作者简介: 朱丽(1995-),女,四川眉山人,硕士研究生,主要研究方向为关键金属提取与综合利用。
 通信作者: 顾汉念(1985-),男,江苏沐阳人,博士,副研究员,主要研究方向为矿产资源综合利用。
 收稿日期: 2020-05-27

1 黏土锂矿的主要类型与特点

1.1 黏土锂矿的分类

黏土型锂矿也被称之为沉积型锂矿或非常规锂矿(unusual lithium deposits), 具有分布广、储量大的特点^[6, 13], 主要分布于美国、墨西哥、塞尔维亚等国家^[13-15]。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。

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蒙皂石族矿物或伊利石的晶格之中^[14], 属于结构锂。而碳酸盐黏土型锂矿中锂主要以吸附形式存在蒙脱石等黏土矿物的层间^[15], 属于吸附型锂。锂的赋存状态是决定锂提取浸出工艺的关键因素, 因此探明黏土型锂矿中锂的赋存状态是开展锂提取工作的重要前提。

1.2 黏土锂矿的物质组成

对黏土型锂矿的主要物质组成进行分析有助于进一步探明不同类型黏土锂矿的差异, 同时化学成分也决定了后续提取工艺甚至是净化除杂过程。虽然火山岩黏土型锂矿与碳酸盐黏土型锂矿中锂的具

体赋存状态、来源、成因都有差异, 但二者都经历了沉积过程, 主要矿物组成均是黏土矿物、铝质矿物和硅质矿物, 此外还存在少量的铁质和钛质矿物。表 1 对比了两类锂矿以及部分富锂黏土岩的主要化学组成, 可以看出, 以美国 McDermitt 为代表的火山岩黏土型锂矿, 在组成上具有低铝高镁的特征, 而碳酸盐黏土型锂矿相对来说, 铝和硅的含量接近, 镁含量低。

两种黏土型锂矿中都含有黏土矿物, 且锂均和黏土矿物有关, 但是火山岩黏土型锂矿中含有硅镁质的黏土矿物, 如蒙皂石族矿物, 由硅氧四面体和镁氧八面体组成的层状结构, 锂替代部分镁存在于锂氧八面体中, 此外还存在石英等不含铝的硅质矿物。碳酸盐黏土型锂矿中含有硅铝质黏土矿物, 如蒙脱石族矿物, 由硅氧四面体和铝氧八面体组成的层状结构, 锂主要存在于层间, 属于一种特殊的吸附态。

贾达尔锂矿的矿石矿物为羟硼硅钠锂石, 其化学式为 $[\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})]$ 。有关该矿体的报道较少, 矿物的主要化学组成(以氧化物计量)为: Li_2O (7.3%)、 B_2O_3 (47.2%)、 SiO_2 (26.4%)、 Na_2O (15%)、 H_2O (4.3%)^[16]。

表 1 国内外不同黏土型锂矿(或富锂黏土岩)的主要化学组成

类型/产地	Li_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	TiO_2	P_2O_5	文献来源
河南含锂黏土矿	0.50	37.88	43.50	1.49	2.13	0.82	0.41	0.42	2.38	0.13	[17]
贵州含锂铝质岩	0.09	25.33	51.27	2.61	0.06	-	0.59	0.14	2.31	0.48	[18]
碳酸盐型锂矿	0.68	33.06	48.01	1.07	3.88	0.09	0.46	0.03	2.25	0.12	[19]
McDermitt 黏土	1.29	53	5.86	3.57	4.46	0.78	15	2.25	-	-	[20-21]
McDermitt A	0.77	53.05	2.83	0.76	0.2	0.8	20	1.58	-	-	[22-23]
McDermitt B	1.37	53.48	7.56	2.71	5.66	0.24	12.83	1.82	-	-	[22-23]
尼日利亚黏土	0.58	51.6	43.2	1.06	0.24	0.87	-	0.87	-	-	[24]
埃及黏土	1.2	54.7	5.2	4.3	5.2	1.1	12.4	4.1	-	-	[25]

2 火山岩黏土型锂矿中锂的提取

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^[13-14, 26]。近年来已报道的火山岩黏土型锂矿主要有美国内华达和俄勒冈交界处发现的 McDermitt (Kings Valley) 锂矿、加利福尼亚的 Hector 锂矿和墨西哥的 Sonora 锂矿等。其中 McDermitt 锂矿是最早

被发现的火山岩黏土型锂矿^[26], 美国矿务局随即对其进行开发研究, 报道了多种锂提取技术^[22]。随着墨西哥、土耳其、埃及等地类似锂矿的发现, 从黏土锂矿中提锂的研究也不断深入, 使得该类锂矿的锂提取工艺多样化。本文对该类型锂矿提锂工艺进行了归纳, 将其分为直接浸出法、助剂焙烧法和氯化硫化法。

2.1 直接浸出法

直接浸出法是相对焙烧浸出而言的, 主要是指直接向未经过高温焙烧的矿石中添加浸出剂而进行

的提取工艺。主要包括水浸法、硫酸浸出法等。

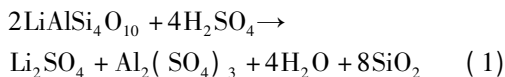
2.1.1 水浸法

美国 McDermitt 锂矿最早用于考察水溶液是否可以将锂有效浸出。25 g 样品和 225 mL 水制浆并搅拌 1 h, 由于样品中膨胀性的黏土矿物含量较高, 部分实验出现了凝胶化现象。经过滤, 测得锂在水中的浸出率小于 1%^[22-23]。将 40 g 样品和 360 mL 水混合, 在蒸汽压力为 1.55 MPa 高压釜中 200 °C 条件下反应 1 h, 锂提取率仍然不足 1%^[22-23]。对锂含量为 0.2% 的尼日利亚黏土样品进行水浸实验, 将 25 g 样品和 225 mL 水混合制浆并用磁力搅拌器搅拌 3 h, 结果只有 0.45% ~ 0.71% 的锂可以溶出^[24]。

上述已有的水浸实验, 初步认识到在常温常压和相对温和的加热加压体系中, 水浸提取是不可行的。事实上, 在较为温和的条件下, 直接用水对样品进行浸出时, 锂浸出率较低, 是合乎沉积型锂矿野外特征的。沉积型锂矿大多经历暴晒和雨水的多次淋滤, 即使有可溶性的锂, 也早就被淋滤带出。因此, 火山岩黏土型锂矿中的锂为较强的结合形态。

2.1.2 硫酸浸出法

用 25 g 样品和 225 mL 硫酸溶液 (pH 为 1) 进行搅拌并反应 3 h, 期间不断加入酸使其 pH 保持不变。结果表明, 在同等实验条件下, 不同样品的锂浸出率差异较大。总体上, 过量的酸可以在部分样品中溶出较高的锂, 如对其中锂含量为 0.36% 的样品进行浸出, 锂提取率可达 89%, 而用同样过量的酸对锂含量为 0.64% 的样品进行处理, 锂提取率仅为 2.6%^[16-27]。埃及报道的含锂膨润土中, Li₂O 含量高达 1.2%, 锂被认为主要存在于锂蒙脱石中。Amer 通过硫酸浸出工艺研究了该黏土样品中锂的浸出行为。黏土样品经过球磨机研磨后与硫酸溶液一起置于高压釜中反应, 将黏土样品中的锂元素以硫酸锂的形式浸出, 反应方程式如式 (1) 所示。



样品粒径为 40 μm, 硫酸浓度为 7 mol/L, 固液比为 1:5, 反应温度为 250 °C, 反应时间为 90 min 时, 该工艺能将黏土样品中 90% 的锂元素有效回收, 将反应后所得的浸出液进行蒸发浓缩, 将碳酸钠加入过滤后的浓缩液中, 沉淀得到碳酸锂产品^[25]。该提取率的实现所消耗的硫酸量相对较大且需在 250 °C 的高温下进行反应, 这使从黏土型锂矿样品中提取锂元素的成本加大, 此外实验过程中所用硫

酸会对环境和设备造成一定程度的损害。

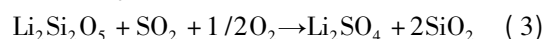
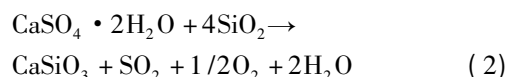
2.2 助剂焙烧法

对于火山岩黏土型锂矿, 较为有效的锂提取工艺主要集中在使用助剂和矿样混合焙烧 (或制粒焙烧), 然后采用水浸得到含锂溶液。常用的助剂包括: 氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氯化物以及石灰石、石膏等天然物料或工业副产物。本文将矿样和助剂混合焙烧后水浸工艺归纳为助剂焙烧法, 并根据添加助剂的种类数分为单一助剂焙烧法和多元助剂焙烧法。

2.2.1 单一助剂焙烧法

将磨细后的黏土锂矿分别与碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、氢氧化钠和氢氧化钾等碱性助剂进行混合, 在 1000 °C 下焙烧 4 h, 然后用水对样品进行浸出。结果表明, 100 g 黏土锂矿样品和 20 ~ 40 g 碳酸盐焙烧时, 约 10% 的锂在焙烧过程中发生挥发, 用水对焙烧后的样品进行浸出, 锂的提取率低于 45%; 而 100 g 黏土锂矿样品和 20 ~ 30 g 氢氧化物焙烧时, 超过 72% 的锂以氧化物形式挥发, 水浸出的锂只有 1% ~ 2%。

与上述碱性助剂相比较, 采用硫酸盐作为助剂时, 锂的浸出效果相对较为理想。采用 100 g 黏土锂矿样品和 54 g 硫酸钠或硫酸钾进行焙烧后水浸, 锂浸出率最高可达 50%。硫酸钙作为助剂焙烧后的样品, 锂浸出效果更好, 且其浸出率与焙烧温度有着明显关系。称取 100 g 黏土锂矿样品和 50 g 硫酸钙混合后分别置于 800 °C, 900 °C, 1000 °C 和 1050 °C 的条件下焙烧 4 h, 用水对焙烧后的样品进行水浸处理, 锂浸出率分别为 6%, 41%, 72% 和 68%^[22-23]。实验结果表明焙烧温度对锂浸出率有显著影响。经 1000 °C 焙烧处理时, 硫酸钙和黏土锂矿样品发生反应, 固化了黏土锂矿样品中的自由态二氧化硅, 并释放出二氧化硫, 二氧化硫进而与含锂硅酸盐中的锂发生反应, 形成可溶性硫酸锂^[28]。其反应过程可以通过方程式 (2) 和 (3) 表述。



2.2.2 多元助剂焙烧法

硫酸钙单独作为助剂和黏土锂矿样品焙烧取得较好的锂浸出率, 但是在生成硫酸锂的同时还有自由态二氧化硅产生, 可能会导致反应 (3) 的逆反应^[22-28]。因此, 焙烧时加入碳酸钙可以阻止逆反应的发生, 从而获得更高的提取率。Edmund 较早提

出采用石灰-石膏和 McDermitt 锂矿进行混合制粒,在 1000 °C 焙烧 1 h 后水浸,得到 83%~85.5% 的锂浸出率^[20]。而采用分析纯级的碳酸钙、硫酸钙作为添加助剂时,相同条件下锂浸出率为 88.4%^[21]。系统的实验结果表明,上述浸出率是在矿样、碳酸钙和硫酸钙比例 5:3:3,浸出时间 1 h 等条件下实现的,同时矿样粒径也会影响浸出率。因此,多元助剂的加入有助于提高锂浸出率。为降低成本,Büyükburç 等将石灰石、工业副产石膏和土耳其含锂硼黏土按比例混合制粒,考察了助剂比例、焙烧温度、反应温度、固液比等参数对锂浸出率的影响。当石灰石、工业副产石膏、含锂硼黏土三者比例为 1.5:2:5,915 °C 焙烧 110 min,水浸后锂浸出率为 88.16%^[28]。此外,将 KCl-CaCO₃、KCl-CaSO₄ 等体系用于 McDermitt 锂矿的提锂研究,发现黏土锂矿和 KCl-CaCO₃ 在 1000 °C 焙烧 4 h 后锂浸出率为 21%,和 KCl-CaSO₄ 在 800 °C 焙烧 4 h 后有 67% 的锂浸出率^[22-23]。当以钾盐作为助剂会使大量的钾进入浸出液中,可能会给后续的分选纯化带来困难。

我国河南地区发现有锂绿泥石含量高达 22.9% 的黏土矿,其中氧化锂含量高达 0.5%,锂绿泥石和高岭石等黏土矿物被认为是锂的主要赋存矿物^[29]。向 1 份原矿中添加 0.7 份硫酸钙、0.2 份氯化钙和 0.2 份硫酸钠,在 800 °C 条件下焙烧 2 h,用 50% 的硫酸溶液对焙烧后的样品进行浸出,锂浸出率为 95.32%;而选用氧化钙-氯化钙-氯化钠为助剂,经 1000 °C 混合焙烧 2 h 后,在 20 °C 条件下用 50% 硫酸浸出 1 h 后锂浸出率为 86.21%^[17]。事实上,该方法中作为助剂引入的氯化钙,在后续酸浸过程中会形成氢氟酸,导致副反应发生,杂质元素的浸出率增加。

总体上,多元助剂体系焙烧水浸后的锂浸出率要高于单一助剂体系。其中碳酸钙-硫酸钙体系用于黏土锂矿的焙烧水浸效果相对较好,经 1000 °C 焙烧 1 h 后锂浸出率在 80% 以上。但多元助剂体系相较于单一助剂体系,加入的助剂种类更多,这不仅会增加原料成本,也会将更多的杂质元素带入浸出液中,从而加大后期分离纯化工作难度。

2.3 氯化硫化法

氯化硫化法即将样品置于 HCl 或 SO₂ 氛围中焙烧一段时间后,再对充分氯化或硫化后的黏土锂矿样品进行水浸的一种工艺方法。

2.3.1 硫化法

如前所述,在助剂焙烧法中,硫酸钙焙烧产生的二氧化硫是与含锂矿物发生反应的主要物质,如方程式(3)所示。为考察二氧化硫直接对黏土锂矿中锂的硫化效果,在放入黏土锂矿样品的垂直管式炉中通入 SO₂ 气体,当焙烧温度为 700 °C,SO₂ 浓度为 20%,锂浸出率为 85.8%^[22],与碳酸钙-硫酸钙二元助剂体系焙烧水浸工艺下的锂浸出率相当。与碳酸钙-硫酸钙二元助剂体系焙烧水浸工艺相比,硫化法的焙烧温度相对较低,但是该方法通过气体反应进行,操控性和安全性远不如碳酸钙-硫酸钙焙烧水浸工艺。

2.3.2 氯化法

不同条件下,用 HCl 气体处理 McDermitt 锂矿,最高可取得 95% 的锂提取率。在类似硫化装置中,通入 HCl 气体,使样品在 700 °C 条件下反应 60 min,锂浸出率高于 70%^[22],但钙、镁等杂质元素也会随锂元素一起进入溶液。由于该类型锂矿中镁含量高达 9%,使进入反应体系的镁离子含量相对较高,这不仅会对增大除杂难度也会对碳酸锂的沉淀造成干扰^[30]。由于在 HCl-H₂O 氛围中碱金属氯化物比其他金属氯化物更稳定,故选用 HCl-H₂O 混合蒸汽选择性浸取锂,使蒸汽优先和锂反应,避免和钙、镁的硅酸盐反应,增加选择性。此外,为降低 HCl 用量,将碳酸钙加入锂矿中混合焙烧,使样品中的自由态二氧化硅转化为硅酸盐,避免二氧化硅与 HCl 反应,从而降低 HCl 用量。当锂矿和碳酸钙按 2:1 混合焙烧,用 20% HCl 氯化后可实现 80% 的锂浸出^[22]。

3 碳酸盐黏土型锂矿中锂的提取

近年来在中国西南地区所发现的黏土型锂矿与碳酸盐岩风化沉积密切相关,属于碳酸盐黏土型锂矿。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,形成碳酸盐黏土型锂矿,其主要矿物有一水硬铝石、蒙脱石、伊利石、高岭石、锐钛矿等。如果能够将该类锂矿中的锂资源进行有效的开发利用,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问题。

由于碳酸盐黏土型锂矿中的锂吸附在蒙脱石层间,采用焙烧处理可改变蒙脱石的结构,使锂具有可交换性,进而采用氢离子(硫酸溶液)和铁离子对其进行交换浸出。在硫酸浸出过程中,保持硫酸浓度 15%,反应温度 80 °C,反应时间 1 h,固液比 1:5,探讨焙烧温度变化对锂浸出率的影响。结果表明该类

黏土锂矿在不经焙烧处理时, 锂的浸出率仅为 2% 左右, 低温焙烧处理(300 ~ 400 °C) 后锂的浸出率仍在 10% 以下, 经过中温焙烧处理(500 ~ 600 °C) 后锂的浸出率突变至 70% 以上, 随着焙烧温度的进一步升高, 锂的浸出率呈快速下降趋势。这是由于中温焙烧处理使蒙脱石结构发生合适的塌陷, 层间结构发生变形, 促进了锂的交换, 而更高的焙烧温度会导致蒙脱石结构的垮塌以及新物相的产生, 固化了锂, 导致锂浸出率下降。除了焙烧温度外, 反应温度和酸用量也会影响锂的交换溶出行为。研究结果表明在焙烧温度 600 °C, 焙烧时间 1 h, 硫酸浓度 20%, 固液比 1:5, 反应温度 80 °C, 反应时间 1 h 的实验条件下, 锂浸出率达到 80% 以上^[19]。该方法相对简单, 无需添加助剂, 特别是酸浸过程对锂离子的选择性较好, 其他杂质离子的浸出率相对较低。经中温焙烧处理后的黏土锂矿, 在反应温度为 20 ~ 90 °C 时, 选用 1% ~ 15% 无机三价铁盐溶液对其浸出 10 ~ 240 min, 锂浸出率最高可达 80% 以上。与硫酸法相比, 铁盐浸出工艺成本低, 反应残渣酸性弱, 对环境相对友好^[31]。

4 贾达尔型锂矿中锂的提取

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, 一般归为黏土型锂矿^[6, 16, 27, 32]。力拓公司采用传统的提锂技术对新发现的贾达尔锂矿中的锂和硼进行有效提取。即通过多级破碎和湿式闭路重选洗涤使得羟硼硅钠锂石矿石富集, 使用热的浓硫酸对其进行淋滤处理, 除去矿石中夹杂的方解石、白云母等脉石矿物, 从而得到除杂后的含锂溶液^[16]。该提取工艺流程已经过小试, 锂硼提取率在 60% 以上, 具有重要的开发前景。

5 结论

黏土型锂矿作为锂矿资源的新类型, 受到越来越多的重视。火山岩黏土型锂矿中的锂主要赋存在蒙皂石族矿物的晶格中, 属于结构锂; 碳酸盐黏土型锂矿的锂主要在蒙脱石等黏土矿物的层间, 属于吸附型锂; 贾达尔锂矿的锂则是以独立矿物存在于羟硼硅钠锂石。查明黏土型锂矿中锂的赋存状态, 是选择提锂工艺的重要前提。

火山岩黏土型锂矿的锂提取工艺主要概括为直接浸出法、助剂焙烧法和氯化硫化法。助剂焙烧法和氯化硫化法对黏土型锂矿中的锂均具有相对较好

的浸出效果, 其中助剂焙烧法对锂的提取具有更强的可行性, 但助剂焙烧法在提高锂提取率的同时也会将杂质离子带入反应体系, 从而加大反应体系的除杂难度。因此, 在采用助剂焙烧法时, 应当尽量选用环境相对友好且后期容易被去除的试剂作为反应助剂。碳酸盐黏土型锂矿, 先进行中高温焙烧活化处理, 然后采用硫酸和铁盐类试剂浸出, 可以实现 80% 以上的提取率, 为该类锂资源的开发利用提供技术参考, 具有重要的应用前景。贾达尔锂硼矿的报道较少, 目前有关提取锂的研究并不多, 需要进一步加强研究。

参考文献:

- [1] Australian Government. Australia's Critical Minerals Strategy 2019 [R]. Australian: Department of Industry Innovation and Science, Australian Trade and Investment Commission, 2019.
- [2] PEIRO LT, MENDEZ GV, AYRES RU. Lithium: sources, production, uses, and recovery outlook [J]. JOM, 2013, 65(8): 986 - 996.
- [3] SUN X, HAO H, ZHAO F, et al. Tracing global lithium flow: a trade - linked material flow analysis [J]. Resources Conservation and Recycling, 2017, 124: 50 - 61.
- [4] JI ZY, CHEN QB, YUAN JS, et al. Preliminary study on recovering lithium from high Mg^{2+}/Li^{+} ratio brines by electro dialysis [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 168 - 177.
- [5] NIE XY, SUN SY, SUN Z, et al. Ion - fractionation of lithium ions from magnesium ions by electro dialysis using monovalent selective ion - exchange membranes [J]. Desalination, 2017, 403: 128 - 135.
- [6] KESLER SE, GRUBER PW, MEDINA PA, et al. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 55 - 69.
- [7] MOHR SH, MUDD GM, GIURCO D. Lithium resources and production: critical assessment and global projections [J]. Minerals, 2012, 2: 65 - 84.
- [8] 纪志永, 焦朋朋, 袁俊生, 等. 锂资源的开发利用现状与发展分析 [J]. 轻金属, 2013 (5): 1 - 5.
- [9] BRIAN WJ. Mineral Commodity Summaries [R]. USA: U. S. Geological Survey, 2019.
- [10] MESHRA P, PANDEY BD, MANKHAND TR. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre - treatment, leaching and separation: a comprehensive review [J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 192 - 208.
- [11] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 388 - 403.
- [12] 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.
- [13] BENSON TR, COBLE MA, RYTUBA JJ, et al. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins [J]. Nature Communications, 2017, 8: 270.
- [14] CASTOR SB, HENRY CD. Lithium - rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin [J]. Minerals, 2020, 10(1): 68.
- [15] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及

- 意义[J]. 科学通报, 2020, 65(1): 53-59.
- [16] 赵元艺, 符家骏, 李运. 塞尔维亚贾达尔盆地超大型锂硼矿床[J]. 地质论评, 2015, 61(01): 34-44.
- [17] 李荣改, 宋翔宇, 高志, 等. 河南某地低品位含锂黏土矿提锂新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(06): 81-84.
- [18] 任方涛, 张杰. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(03): 19-21.
- [19] GU HN, GUO TF, WEN HJ, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone [J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106076.
- [20] EDMUNND VE. Lime - gypsum processing of McDermitt clay for lithium recovery [R]. US: Bureau of Mines, 1983.
- [21] LIEN RH. Recovery of lithium from a montmorillonite - type clay [R]. US: Bureau of Mines, 1985.
- [22] CROCKER L, LIEN RH. Lithium and its recovery from low - grade Nevada clays [R]. US: Bureau of Mines, Department of Interior, 1987.
- [23] MAY JT, WITSOWSKY DS, SIEDEL DC. Extracting lithium from clays by roast - leach treatment [R]. US: Bureau of Mines, 1979.
- [24] EGUNLAE OO, OBISESAN PO, ADELOYE AO. Lithium recovery from Ekiti clays [J]. Nigerian Journal of Engineering Management, 2006, 7(4): 46-52.
- [25] AMER AM. The hydrometallurgical extraction of lithium from Egyptian Montmorillonite - Type clay [J]. JOM, 2008, 60(10): 55-57.
- [26] GLANZMAN RK, MCCARTHY JH, RYTUBA JJ. Lithium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon [J]. Energy, 1978, 3(3): 347-353.
- [27] WHITFIELD PS, LEPAGE Y, GRICE JD, et al. LiNaSiB₃O₇(OH) - novel structure of the new borosilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data [J]. Acta Crystallographica Section B - Structural science, 2007, 63: 396-401.
- [28] Büyükburç A, Köksal G. An attempt to minimize the cost of extracting lithium from boron clays through robust process design [J]. Clays and Clay Minerals, 2005, 53(3): 301-309.
- [29] 李荣改, 宋翔宇, 徐靖, 等. 河南某含锂黏土矿工艺矿物学研究 [J]. 矿产保护与利用, 2014(6): 38-41.
- [30] SHI D, ZHANG L, PENG X, et al. Extraction of lithium from salt lake brine containing boron using multistage centrifuge extractors [J]. Desalination, 2018, 441: 44-51.
- [31] 温汉捷, 顾汉念, 朱丽, 等. 离子交换法提取碳酸盐黏土型锂矿中锂的方法: ZL201910788413.3 [P], 2019-05-12.
- [32] STANLEY CJ, JONES GC, RUMSEY MS, et al. Jadarite, LiNa-SiB₃O₇(OH), a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia [J]. European Journal of Mineralogy, 2007, 19(4): 575-580.

(责任编辑 葛辉)



(上接第 7 页)

3.6 存在的问题与解决方法

无传动浮选槽进料管道内部介质输送压力过低时, 矿浆高效混合器的吸附腔入口未形成有效的负压状态, 周围空气不能被吸入腔体内, 输送介质有可能进入吸附腔内, 会造成吸附腔入口堵塞, 且堵塞后难以清理通畅。

针对存在的问题, 采用变频泵设定合适的频率, 使介质稳定输送, 避免介质非满管流动, 降低吸附腔入口堵塞几率; 并对矿浆预处理装置的内部结构进行更改与优化, 便于堵塞时清理通畅, 最终达到选矿药剂能够与矿浆充分混匀并保持稳定的状态。

4 结语

(1) 铝土矿浮选脱硅加药装备结构简单、方便操作、运行稳定。

(2) 高效混合器收缩段和扩散段的长度会影响矿浆的收缩效果及压力损耗, 当收缩段长度为 130 mm、扩散段长度为 260 mm 时, 吸附腔负压值最大, 为 235 kPa。

(3) 铝土矿浮选脱硅加药装备加药与传统搅拌槽的加药方式相比, 相同药剂用量条件下, 前者的粗选底流 Al₂O₃ 含量低于后者, 前者的粗选底流 A/S 低于后者, 而两者粗选溢流 A/S 差距不大, 说明采用铝土矿浮选脱硅加药装备浮选分选效果更好、产率更高。

(4) 采用矿浆预处理装置的药剂用量比现阶段搅拌槽加药的药剂用量减少约 16.67%。

该装备可提高选矿药剂在矿化过程中的混匀效果, 减少选矿药剂用量, 降低选矿成本, 在产业化应用中对降本增效具有重要意义。

参考文献:

- [1] 冯其明, 穆泉, 张国范. 铝土矿浮选泡沫消泡研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005(12): 955-959.
- [2] 胡岳华, 蒋昊, 邱冠周. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离的溶液化学 [J]. 中南大学有色金属学报, 2001(2): 125-130.
- [3] 周长春, 刘炯天, 黄根. 铝土矿浮选柱选矿脱硅试验研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010(6): 845-851.

(责任编辑 马书杰)