

## 含锂资源中锂的提取研究现状及展望

徐正震, 梁精龙, 李慧, 郭佳明

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

**摘要:** 锂作为一种战略元素具备一系列优异性质, 广泛应用于诸多领域。综述了从锂矿石、盐湖卤水、油田卤水、废旧锂离子电池等含锂资源中提取锂资源的方法, 主要阐述了各种方法的原理及优缺点, 指出了锂提取工艺的未来发展方向。

**关键词:** 含锂资源; 提锂工艺; 发展方向

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2021.05.005

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 05-0032-06

锂是现代能源革命的关键元素, 具有极高的电化学活性、比热容、氧化还原电位等优异性质, 广泛用于电池、热核聚变、医疗药物、润滑脂、陶瓷玻璃、空调、水泥等领域<sup>[1]</sup>。目前, 锂矿石和盐湖卤水是提锂的主要原料, 综合各类文献, 世界盐湖卤水和锂矿石中锂资源总量为 3190 ~ 5190 万 t<sup>[2]</sup>。我国锂资源丰富, 锂储量占世界的 22.9%, 但由于资源品质及技术的不足, 使我国成品锂资源长期依赖进口<sup>[3-4]</sup>。随着锂离子电池行业迅速发展, 预测锂的消费将会从 2015 年的 9760 t 到 2020 年的 12160 t 及 2025 年的 21520 t<sup>[5]</sup>, 随之带来的废弃的锂电池污染问题也日趋严重。废旧锂电池正极材料中锂品位高于卤水和矿石, 有很高的回收价值<sup>[6-8]</sup>。研究从锂矿石、含锂卤水以及废旧锂电池中提取锂资源, 创造可观的经济、环境效益, 并且对于资源的有效利用具有重要意义。

### 1 从锂矿石中提取锂资源

含锂矿石中分布最广泛是锂辉石和锂云母, 是目前主要用于提锂的矿石资源。作为提锂的主

要原料, 锂辉石矿物成分简单, 锂品位高, Li<sub>2</sub>O 含量约 5.0% ~ 8.5%; 而锂云母组成复杂, 锂品位较锂辉石低, Li<sub>2</sub>O 含量约 2.0% ~ 5.0%<sup>[9-10]</sup>。锂云母与锂辉石最大区别是锂云母中含有 5.9% 的氟。世界上矿物提锂主要在中国, 因此研究从锂矿石中提取锂资源对我国锂工业的发展意义重大。

锂云母高温煅烧后结构松散, 硫酸盐中的阳离子与 Li<sup>+</sup> 交换, 将 Li<sup>+</sup> 从原来位置中置换出来, 浸出得到 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。冯怡利等<sup>[11]</sup>取锂云母、CaO、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比 40 : 4 : 15 均混配成母料, 950℃ 焙烧 2 h。将焙烧后的熟料进行浸出, 经过二次沉锂, 得到碳酸锂产品。实验表明, 在浸出条件液固比为 2、温度 96℃、pH 值为 6 时, 再通过二次沉锂后总回收率达到 85% 以上。

锂云母的结构在一定温度下变得松散, H<sup>+</sup> 体积小, 易进入锂云母松散结构中占取 Li<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等金属离子的位置, 进而溶出这些金属离子, 形成含锂的硫酸盐溶液。郭春平等<sup>[12]</sup>取锂云母、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub> 质量比 1 : 0.20 : 0.25 均混配成母料进行焙烧。在焙烧后熟料中加入 0.1 mol/L 的硫酸,

收稿日期: 2020-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51774143)

作者简介: 徐正震 (1993-), 男, 硕士在读, 主要从事冶金热能工程研究。

通讯作者: 梁精龙 (1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事冶金过程系统节能、资源能源综合利用等研究工作。E-mail: 35138105@qq.com。

液固比为3:1, 浸出一段时间后过滤。实验表明混匀后的母料在900℃下焙烧1h后变得疏松易磨, 易于锂的浸出。焙烧后熟料酸浸1h后锂已接近浸出平衡,  $\text{Li}_2\text{O}$  浸出率可达95%左右。

$\beta$ -锂辉石通过酸化焙烧, 生成可溶性硫酸锂, 水浸后得到硫酸锂溶液。陈白珍等<sup>[13]</sup>将锂辉石破碎研磨至粒径 $<178\ \mu\text{m}$ , 1050℃焙烧30min, 得到初次焙烧料。将焙烧料研磨至粒径 $<74\ \mu\text{m}$ , 通过酸化焙烧、水浸, 再调节pH值至6.5左右, 过滤得到浸出液。实验表明在酸化焙烧中较佳工艺条件是 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 用量为理论量的1.4倍, 250℃焙烧30min。常温下水浸15min, 液固比控制在1.85, 锂浸出率96.93%。

从锂矿石中制备锂化合物一般对矿石进行焙烧处理, 可减少湿法工艺造成的环境污染, 解决废渣难以回收利用以及成本偏高等问题。

## 2 从盐湖卤水中提取锂资源

全球锂资源中59%的锂赋存在盐湖卤水中<sup>[14]</sup>, 盐湖卤水资源丰富且提锂工艺简单、成本低廉。盐湖卤水中锂一般以 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 形式存在, 且锂一般与碱土金属或者碱金属混合在一起, 使得提取和分离锂变得相当困难, 特别是高镁锂比的盐水, 使锂的提取和分离变得更加复杂, 因此研究盐湖卤水提锂工艺意义重大。

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 在水中微溶且溶解度随温度升高而降低。崔小琴<sup>[15]</sup>采用沉淀法从盐湖卤水中提锂。首先加入氨水初步分离镁锂, 再加入 $\text{NaOH}$ 溶液去除99.8%的 $\text{Mg}^{2+}$ 。除镁后卤水母液蒸发浓缩倍数为300倍, 提高母液中 $\text{Li}^+$ 含量。在浓缩后的母液中加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 提锂, 通过控制反应的温度、时间及 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 滴加速度得到锂较优收率。实验结果表明加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 沉锂时母液温度保持在90℃, 反应40min并将滴加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的速度控制在20~25mL/min左右, 锂的收率能超过83%。

活性铝粉可以通过水解-吸附反应从Li-Mg混合溶液中有效地提取锂。Li等<sup>[16]</sup>利用铝基吸附剂从模拟卤水中提取锂资源。铝粉与 $\text{NaCl}$ 质量比控制在3:7, 球磨时球粉质量比为20:1, 转速490r/min球磨3h,

制备活性铝粉。然后在Li-Mg混合溶液中将活性铝粉加入提取锂。实验表明加入活性铝粉后, 将反应温度控制在70℃并反应3h, 锂的析出率超过90%。

一些有机溶剂对锂有特殊的萃取性, 可用于提锂, 再通过采用协同萃取体系提高锂的萃取效率。朱碧肖等<sup>[17]</sup>采用溶剂萃取法经过预处理、提锂、除铁以及后处理四个阶段从盐湖卤水中提取无水氯化锂。预处理阶段先去除卤水中不溶杂质以及硼元素, 再用31%浓度的盐酸调节pH值至2。提锂阶段需要先在预处理后的卤水中加入N523-TBP有机溶剂作为萃取剂, 磺化煤油为稀释剂, 再加入 $\text{FeCl}_3$ 作为协萃剂进行萃取, 将萃取液处理后进行除铁得到高纯氯化锂溶液, 再进一步处理后获得纯度99.5%的无水氯化锂。实验表明提锂阶段时加入的稀释剂磺化煤油, 相比控制为油相:水相=2:1时进行萃取, 利于高纯氯化锂的制取。

从盐湖卤水中提取锂资源对于我国具有重要的研究价值和战略意义, 尤其是针对高镁锂比的提锂工艺的发展, 利于提高锂的收率, 减少资源的浪费。

## 3 从油田卤水中提取锂资源

油田卤水从广义上来说是指油田区域内的油层水和非油层水在内的地下水, 而狭义上则包括油田区域内的和油层直接联通的地下水<sup>[18]</sup>。中国油田卤水资源丰富, 油田卤水中不仅含有大量的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子, 还有 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 等多种微量元素富集其中, 其中锂一般以 $\text{LiCl}$ 形式存在, 研究从油田卤水中提取锂可以缓解锂工业资源紧张问题。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与卤水中 $\text{Li}^+$ 反应生成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 沉淀, 且 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 在水中溶解度随温度的升高而降低, 实现锂资源的有效提取。李青林<sup>[19]</sup>将油田卤水经过自然蒸发除去大部分 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ , 达到富集锂的目的。在自然蒸发后的母液中加入一定量的熟石灰反应110min后再加入适量 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液反应10min, 然后在经过过滤、自然蒸发、过滤后得到的溶液中添加一定量草酸除钙, 过滤后得到富锂滤液, 最终煮沸滤液后加入沉锂剂沉锂。实验结果表明:

在沸腾滤液中添加碳酸钠量为理论量的 1.3 倍, 反应 30 min, 趁热过滤, 过滤后沉淀沸水洗涤 4 次后 110℃ 烘干, 得到碳酸锂沉淀产品, 对原卤锂的收率为 56.26%。

冷冻结晶 - 芒硝兑卤复合工艺可有效去除卤水中  $\text{Ca}^{2+}$ , 利于纯碱沉锂。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在水中微溶且溶解度随温度升高而降低的特性利于从富锂卤水中提取锂资源。潘磊等<sup>[20]</sup> 在油田卤水加入  $\text{CCl}_4$  除去有机物杂质后, 在自然条件下蒸发浓缩 20 d, 抽滤去除固相。利用滤液冷冻结晶 - 芒硝兑卤复合工艺除钙, 过滤后滤液自然条件下蒸发浓缩 5 d, 最终加入纯碱沉锂, 制备  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。实验结果表明加入纯碱沉锂时卤水温度控制在 85℃, 加入质量分数 25% 的纯碱溶液, 120 r/min 搅拌 45 min, 反应完成后固液分离。将所得固相放入 90℃ 去离子水中, 固液质量比 1:3, 恒温 120 r/min 搅拌浆洗 5 min。浆洗后离心分离得  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  成品, 其主含量可达 96.73%。

在碱性卤水中加入适量  $\text{AlCl}_3$  溶液, 生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀。该沉淀是一种胶体, 有较强的吸附力, 在其沉淀的同时, Na、K、Ca、Mg、Al 和 Li 等离子共沉淀, 卤水中的绝大部分锂离子通过共沉淀而析出。甘光奉等<sup>[21]</sup> 采用共沉淀法从油田卤水中提取锂。在 250 ml 油田卤水中加入  $\text{CCl}_4$  去油, 再加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  脱氯。在脱氯后的卤水中加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节 pH 值至 10, 加入 5 mL  $\text{AlCl}_3$  反应后离心分离。加入适量盐酸溶解得到的沉淀产物, 再将溶液 pH 值调节至 3~4, 加入草酸溶液, 反应后离心分离得到滤液。在滤液中通入氯化氢气体使 NaCl、KCl、 $\text{AlCl}_3$  结晶析出, 离心分离后在滤液中滴加双氧水除去  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 得到高浓度、高纯度的锂溶液。实验表明 LiCl 与  $\text{AlCl}_3$  的适宜摩尔比为 1:2, 锂的回收率可达 88%。

从油田卤水中提取锂资源利于缓解锂资源短缺问题, 但从上述工艺来看所需时间较长且程序繁琐, 需要进一步优化提锂工艺。

#### 4 从废旧锂离子电池中提取锂资源

锂离子电池具有高能量密度、高功率密度和

长使用寿命等优点, 广泛应用于移动设备、个人电脑、汽车等各种电子设备中<sup>[22-23]</sup>。世界锂电池行业蓬勃发展, 预计到 2026 年将接近 1393.6 亿美元<sup>[24]</sup>。随着锂离子电池生产的蓬勃发展, 不可避免地会产生大量含有有害金属元素和易燃电解质的废锂离子电池, 这些物质对环境不友好, 危害人类健康。尽管世界各地都有公司在回收使用过的锂电池, 但这些企业主要回收其中的 Co、Ni 等金属, 而锂的回收要么被忽略, 要么仅仅被当作副产品来处理<sup>[8]</sup>。废旧锂电池中锂资源与自然资源相比, 正极材料中锂品位高于卤水和矿石, 具有很高的回收价值<sup>[25]</sup>。

用阴极铝箔作为原位还原剂, 将  $\text{LiCoO}_2$  转化为 CoO、 $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{LiAlO}_2$ , 再通过加入 NaOH 溶液选择性的浸出 Li。Wang 等<sup>[26]</sup> 采用还原焙烧法从废  $\text{LiCoO}_2$  阴极中回收 Li。将  $\text{LiCoO}_2$  阴极切割粉碎, 直接在氩气气氛中 600℃ 焙烧 60 min, 转化为 CoO、 $\text{LiAlO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$ 。加入 NaOH 溶液对还原焙烧产物中的锂进行溶解。实验表明当 NaOH 溶液温度为 95℃、浓度 2.5 mol/L、浸出时间 150 min 的条件下, 锂浸出率分别为 93.67%。

将熔盐用作电解液电解阴极材料, 通过电化学破坏  $\text{LiCoO}_2$  的化学键, 从而分离 Li 和 Co。再将电解液用作溶解和分离材料的溶剂, 进而回收阴极材料中的锂资源。Zhang 等<sup>[27]</sup> 通过熔盐电解法回收  $\text{LiCoO}_2$  阴极中的 Li 和 Co。将废旧锂电池中提取的  $\text{LiCoO}_2$  制成多孔球团, 于马弗炉中空气气氛 850℃ 烧结 5 h, 提高其机械强度。将烧结后的  $\text{LiCoO}_2$  制成阴极, 以石墨棒作为阳极, 放入 750℃ 熔融的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3$  中恒槽压 1.5 V 电解 5 h, 电化学还原成  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  留在熔融的盐中与石墨阳极上产生的  $\text{CO}_2$  生成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 最终将电解后熔盐中的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  通过水浸法从混合盐中进一步分离出来。实验表明水浸法提取  $\text{LiCoO}_2$  时, 水温控制在 90℃, 放置 5 h, 锂的回收率达到 85%。

以  $\text{H}_2\text{O}_2$  作还原剂, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中可浸出  $\text{LiCoO}_2$  中的 Co 和 Li, 且当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度大于 8% 时, Co 和 Li 的萃取率均大于 99%。沸腾的水中  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

的溶解度远低于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaOH}$ 的溶解度,利用这一物理性质使 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 在浸出过程中析出。Zhao等<sup>[28]</sup>采用湿法和熔盐电解法结合的方法从手机锂电池中制备Co粉末和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。首先将阴极材料 $\text{LiCoO}_2$ 溶解在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中,获得了99%高萃取率的较佳条件,然后固液分离。在滤液中加入2 mol/L  $\text{NaOH}$ 溶液,调节pH值至6.45,使钴沉淀。过滤后滤液中加入2 mol/L  $\text{NaOH}$ 溶液,调节pH值至9~10,蒸发浓缩后加入饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液,加热至溶液沸腾析出 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 沉淀。实验表明 $\text{LiCoO}_2$ 在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中,Co和Li的较佳萃取条件为溶液温度70℃,最低浓度为8%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液与2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液混合,较佳液固比为20~50 g/L,反应时间小于1 h。

从废旧锂离子电池中回收锂资源可有效解决资源浪费问题,缓解锂资源供应紧张,并开辟了一条未来回收锂资源的绿色道路。

## 5 其他提取工艺

相较于从自然资源或者废旧锂电池中运用传统工艺提取锂资源,科研人员考虑到成本和环境保护等因素且随着科技日益发展,一些如生物法、超导磁分离等工艺应运而生。

氧化亚铁硫杆菌以硫和铁离子为能源,在浸出介质中产生硫酸和铁离子等代谢产物,这些代谢物有助于溶解废电池中的金属。M.Debaraj等<sup>[29]</sup>利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌来提取 $\text{LiCoO}_2$ 中钴和锂,研究了元素硫含量、初始 $\text{Fe(II)}$ 浓度、pH值及液固比对浸出效果的影响。实验表明元素硫1%、3 g/L的 $\text{Fe(II)}$ 离子浓度,pH值为2.5时适合进行浸出实验,固液比为5 g/L时在较佳浸出条件下,钴的浸出率最高可达65%,锂的浸出率10%左右,且所需时间最短也要5 d。

超导磁分离技术是利用超导磁体产生的强背景磁场,实现有磁物与无磁物的高效分离<sup>[30]</sup>。磁性吸附剂属于强磁性矿物,当其在磁场中受到的磁力大于其他力的合力时,就会被磁性介质捕集<sup>[31]</sup>,从而达到与水分离的目的。张凯<sup>[32]</sup>采用超导磁分

离技术从盐湖提钾后老卤提取锂资源。采用钢网片作为超导磁选机聚磁介质,背景磁感应强度范围0~4000 kA/m,吸附剂浓度10%。提锂后利用超导磁选机使吸附剂与卤水固液分离,加入淡水进行洗盐和解吸,获得含锂解吸液。实验表明背景磁感应强度调节为2400 kA/m,下料速度10cm/s的条件下,吸附剂可回收99%以上。再经过淡水洗盐和解析后,最终卤水中锂的回收率在80%以上。

上述两种制备方法更加环保节能,发展前景广阔,有望弥补传统工艺的一些缺陷。

## 6 结 语

(1) 随着科技发展,现行提取锂资源的工艺众多,较具代表性的工艺如上所述:硫酸盐焙烧法、硫酸焙烧法、吸附法、沉淀法、溶剂萃取法、以及从废旧锂电池中回收锂资源的还原焙烧法、熔盐电解法、熔盐电解法-湿法混合工艺。这些工艺各有优缺点:硫酸盐焙烧法优点是工艺程序简单、成本低廉。缺点是处理废渣成本大。硫酸焙烧法优点是提取率高、操作简单、缺点是酸化焙烧过程硫酸消耗量大,产生废酸、废气,污染环境且难以处理。溶剂萃取法提锂国内外都有较多研究,优点是能够有效地分离碱金属和碱土金属,以卤水为原料提取锂资源时节约成本、降低能耗、简化工艺、利于环境保护。缺点是萃取剂价格高昂,易腐蚀设备。沉淀法中碳酸盐沉淀法已经广泛用于工业化生产,缺点是步骤繁琐、成本较高。吸附法一般用于从高镁锂比的盐湖卤水中提锂,优点是工艺简单、选择性好、锂收率高且对环境友好。缺点是多次循环后吸附剂流动性及渗透性变差。原位还原焙烧工艺从废弃的锂电池中回收锂资源的优点是不需要分离活性物质和添加还原剂,回收工艺更加简单、经济,但该法还处在实验阶段,无法规模化生产。熔盐电解法及熔盐电解法-湿法混合工艺从废旧锂电池回收锂资源更加简单、绿色,但该法还未工业化生产,处在实验阶段。而其他工艺生物法处理废旧锂离子电池时体现了成本低、节能等优点,微生物可以根据需要进行筛

选培养并且可以重复利用,对环境污染小,但金属浸出率不高、浸出时间长、浸出流程复杂、微生物的培养条件比较苛刻、培养时间长,钙工艺需进一步改进。磁吸附分离技术从高镁锂比盐湖卤水中提锂,有望弥补传统吸附技术的缺陷,该法吸附剂回收率高、磁性吸附剂损耗极低且解吸液锂浓度高。

(2) 现阶段不同的单一提锂工艺虽具有各自的优势,但缺点也很突出。针对这些缺点,科研人员在简化工艺程序、节能降耗、提高锂收率以及减少废渣、废水等污染物排放的问题上做了很大努力。对于不同的含锂资源在选择合适提锂工艺时可以考虑多种工艺协同提取,实现锂行业的绿色健康可持续发展。

### 参考文献:

- [1] XU X, CHEN Y, WAN P, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. *Progress in Materials Science*, 2016 (84):277.
- [2] 苏彤, 郭敏, 刘忠, 等. 全球锂资源综合评述 [J]. *盐湖研究*, 2019, 27 (3):105.
- SU T, GUO M, LIU Z, et al. Comprehensive review of global lithium resources[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2019, 27 (3):105.
- [3] 邓小川, 朱朝梁, 史一飞, 等. 青海盐湖锂资源开发现状及对提锂产业发展建议 [J]. *盐湖研究*, 2018, 26 (4):11-18.
- DENG X C, ZHU C L, SHI Y F, et al. The current situation of Qinghai salt lake lithium resources development and the suggestions for lithium industry[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2018, 26 (4):11-18.
- [4] 朱加乾, 徐宝金, 宋学文, 等. 提锂技术进展 [J]. *金属矿山*, 2018 (8):62-69.
- ZHU J Q, XU B J, SONG X W, et al. Process of extracting lithium technology[J]. *Metal Mine*, 2018 (8):62-69.
- [5] Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 172:388-403.
- [6] ZHENG X, GAO W, ZHANG, et al. Spent lithium-ion battery recycling-Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. *Waste Manage.* 2017, 60, 680-688.
- [7] CHEN X, GUO C, MA H, et al. D.Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries. *Waste Manage.* 2018, 75, 459-468.
- [8] ZHANG X H, et al. A novel process for recycling and resynthesizing LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries[J]. *Waste Manage* 2014, 34 (9): 1715-1724.
- [9] 胡晓洪, 张庆今. 锂辉石的工业应用 [J]. *中国陶瓷*, 1995, 31 (3) :37-39.
- HU X H, ZHANG Q J. The application of spodumene to industry[J]. *China Ceramics*, 1995, 31 (3) :37-39.
- [10] 刘绪凯, 元亮, 姜信德, 等. 锂云母提锂新工艺 [J]. *中国有色金属*, 2014 (12):61-62.
- LIU X K, QI L, JIANG X D, et al. Lithium mica new lithium extraction process[J]. *China Nonferrous Metals*, 2014 (12):61-62.
- [11] 冯怡利, 付希禄, 刘尧. 锂云母制备碳酸锂工艺的研究 [J]. *中国陶瓷工业*, 2018 (3):16-19.
- FEN Y L, FU X L, LIU Y. Preparation of lithium carbonate from lithium mica[J]. *China Ceramic Industry*, 2018 (3):16-19.
- [12] 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.
- 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.
- [13] 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 (1):122-127.
- 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 (1):122-127.
- [14] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与发展 [J]. *化工学报*, 2018, 69 (1):149-163.
- LIU D F, SUN S Y, DING J G. Research and development on technique of lithium recovery from salt lake brine[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2018, 69(1):149-163.
- [15] 崔小琴. 除镁后盐湖卤水制备碳酸锂工艺研究 [J]. *山东化工*, 2012, 041(4):39-41.
- CUI X Q. Study on Preparation technology of lithium carbonate using magnesium removal saltlake brine[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2012, 041(4):39-41.
- [16] LI Y, CHEN X, LIU X, et al. Extraction of lithium from brine solution by hydrolysis of activated aluminum powder[J]. *JOM*, 2018, 70(8): 1449-1453.
- [17] 朱碧肖, 张德友, 陈崔龙. 离心溶剂萃取法提取盐湖卤水中高纯氯化锂的研究 [J]. *流体机械*, 2018, 46 (9):55-58.
- ZHU B X, ZHANG D Y, Chen C L. Research on large-scale preparation of high-purity lithium chloride from saline lake brine by centrifugal solvent extraction[J]. *Fluid Machinery*, 2018, 46 (9):55-58.
- [18] 崔香梅. 南翼山油田卤水模拟蒸发研究及析出物的鉴定 [D]. 中国科学院大学; 中国科学院研究生院, 2009.

- CUI M X. Study on Simulated Evaporation of Brine in Nanyishan Oilfield and Identification of Precipitates[D]. University of Chinese Academy of Sciences; Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2009.
- [19] 李青林. 柴达木盆地油田卤水提锂实验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2006 (8):16-17.
- LI Q L. Extraction of lithium from oil field brine in Chaidamu Basin[J]. Industrial Minerals & Processing, 2006 (8):16-17.
- [20] 潘磊, 李龙涛, 唐耀春. 高钙油田卤水富锂工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2019,51 (2):42-44.
- PAN L, LI L T, TANG Y C. Research on Li<sup>+</sup> enriching technology in oilfield brine with high Ca<sup>2+</sup>[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019,51 (2):42-44.
- [21] 甘光奉, 廖兰芳. 用共沉淀法从油田卤水中分离锂 [J]. 江汉石油学院学报, 1996 (4):65-68.
- GAN G F, LIAO L F. Separating lithium from oilfield brines by method of coprecipitation[J]. Journal of Jiangnan Petroleum Institute, 1996 (4):65-68.
- [22] Barik S. P., G. Prabaharan, and B. Kumar. An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries. Waste management 2016, 51: 222-226.
- [23] ZHENG YING, et al. Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery[J]. RSC advances 2018,8 (16): 8990-8998.
- [24] CHEN M, ZHENG Z, WANG Q, et al. Closed loop recycling of electric vehicle batteries to enable ultra-high quality cathode powder[J]. Scientific Reports, 2019, 9 (1): 1654.
- [25] SHI, L D, et al. Hierarchically porous carbon derived from waste acrylic fibers for super-high capacity lithium ion battery anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 143-150.
- [26] WANG W Q, et al. A simplified process for recovery of Li and Co from spent LiCoO<sub>2</sub> cathode using Al foil as the in situ reductant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2019, 7 (14): 12222-12230.
- [27] ZHANG B, XIE H, LU B, et al. A green electrochemical process to recover Co and Li from spent LiCoO<sub>2</sub>-based batteries in molten salts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (15), 13391-13399.
- [28] ZHAO JINGJING, et al. Extraction of Co and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from cathode materials of spent lithium-ion batteries through a combined acid-leaching and electro-deoxidation approach[J]. Journal of hazardous materials 2019, 379: 120817.
- [29] Mishra D, Kim D J, Ralph D E, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Waste management, 2008, 28 (2): 333-338.
- [30] 陈丽昆, 李亦然, 王军, 等. 超导磁分离工艺替代化学漂白用于高岭土除杂增白的可行性研究 [J]. 非金属矿, 2014,37 (3):57-59.
- CHEN L K, LI Y R, WANG J, et al. Research on using superconducting magnetic separation as a substitute for chemical bleaching in kaolin treatment[J]. Non-Metallic Mines, 2014,37 (3):57-59.
- [31] 何莉娜. 超导磁分离技术的应用研究 [J]. 低温与超导, 2013,41 (12):55-58.
- HE L N. Application of superconducting magnetic separation[J]. Cryogenics & Superconductivity, 2013,41 (12):55-58.
- [32] 张凯, 李亦然, 马君耀, 等. 超导磁吸附卤水提锂研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2020 (3):32-37.
- ZHANG K, LI Y R, MA J Y, et al. Study on lithium extraction from brine by superconducting magnetic separation and adsorption[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(3):32-37.

## Research Status and Prospects of Lithium Extraction from Lithium Containing Resources

Xu Zhengzhen, Liang Jinglong, Li Hui, Guo Jiaming

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science And Technology, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract:** As a strategic element, lithium has a series of excellent properties and is widely used in many fields. This paper reviews the methods of extracting lithium resources from lithium resources such as lithium ores, salt lake brine, oil field brine, and waste lithium ion batteries are reviewed. The principle, advantages and disadvantages of various methods are mainly described, and the future development direction of lithium extraction process is pointed out.

**Keywords:** Lithium containing resources; Lithium extraction process; Development direction