锂矿石冶炼渣关键金属提取与高值化研究进展

王振州1,2,3,游延峰2,丁超图2,何承瑞3,姚 丽4,刘 添5,

魏冬冬4、陈素华3、杨利明2,*、罗旭彪2,3,*

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院,江西赣州 341000; 2. 井冈山大学 生命科学学院,江西吉安 343009; 3. 南昌航空大学 环境与化学工程学院,江西南昌 330063; 4. 江西九岭锂业股份有限公司, 江西 宜春 330700; 5. 合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽 合肥 230009)

摘要:锂矿冶炼渣是当前火法-湿法提锂主流工艺中产生的主要大宗固体副产物。围绕其高效资源化与高值化利用的技术研究,对降低我国锂资源对外依存度、保障新能源产业链安全稳定运行、推动绿色低碳发展至关重要。目前,相关研究已采用火法-湿法联用、碱焙烧等多种技术,以增强锂的浸出动力学,并实现铷、铯、铝等伴生战略金属的协同回收。同时,锂矿冶炼渣在制备高性能三元地聚合物、水泥及分子筛等高附加值材料方面也展现出潜力,但仍存在锂回收率不高、战略金属回收率低、产品附加值有限及相关标准体系不健全等关键瓶颈问题。为此,系统分析了锂冶炼渣的化学组成、赋存形态等关键物化特性,综述了锂、铷、铯等有价金属的浸出、选择性吸附及电化学回收等主流回收技术,并总结了其在制备三元地聚合物、水泥等高附加值产品的研究进展与存在的问题。进一步提出以源头减量-过程低碳-末端高值为核心的可持续技术路径,着重从快速活化、多组分选择性分离及全流程系统集成等技术与机理方面,为锂矿冶炼渣的绿色循环利用和高值化技术开发提供借鉴。

关键词: 锂矿冶炼渣; 锂提取; 资源化; 高值化; 胶凝材料

中图分类号: X758 文献标识码: A

Research Progress on Key Metal Extraction and High-Value Utilization of Lithium Ore Smelting Slag

WANG Zhenzhou^{1, 2, 3}, YOU Yanfeng², DING Chaoge², HE Chengrui³, YAO Li⁴, LIU Tian⁵, WEI Dongdong⁴, CHEN Suhua³, YANG Liming^{2, *}, LUO Xubiao^{2, 3, *}

School of Sources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
 School of Life Sciences, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;
 School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
 Jiuling Lithium industry Co., Ltd, Yichun 330700, China;
 School of Sources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Lithium ore smelting slag is a major bulk solid by-product generated from conventional pyro-hydrometallurgical lithium extraction processes. Developing efficient resource utilization and value-added technologies for this material is crucial for reducing China's dependency on external lithium resources, ensuring the stability and security of the new energy industry chain, and promoting green, low-carbon development. Current research has employed various techniques, such as pyro-

收稿日期: 2025-08-29 修回日期: 2025-10-29 接受日期: 2025-10-31 **DOI**: 10.20078/j.eep.20251104

基金项目:中国科学院关键核心技术攻坚先导专项资助(XDC0230100);国家重点研发计划资助项目(2024YFC3909701);国家自然科学基金 区域创新发展联合基金资助项目(U24A20194)

第一作者: 王振州(1998—), 男, 辽宁鞍山人, 博士研究生, 主要研究方向为废资源化与金属提取。E-mail; wzz_911@126.com *通讯作者: 杨利明(1989—), 男, 安徽安庆人, 教授, 主要研究方向为固废治理与资源化。E-mail; yangliming0809185@126.com 罗旭彪(1977—), 男, 湖南郴州人, 教授, 主要研究方向为固废治理与资源化。E-mail; luoxubiao@126.com

1

hydrometallurgy and alkali roasting, to enhance lithium leaching kinetics and enable the co-recovery of associated strategic metals such as rubidium, cesium, and aluminum. In the field of critical metal recovery, studies have focused on integrated pyro-hydrometallurgical processes, alkali roasting, and negative pressure distillation. Among these, the pyro-hydrometallurgical approach can achieve lithium leaching efficiencies exceeding 97%, while negative pressure distillation enables the production of metallic lithium with a purity over 98%, significantly reducing energy consumption and environmental pollution. Solvent extraction and electrochemical methods have also shown considerable potential for selective lithium recovery. For associated metals such as Rb, Cs, and Al, high-temperature roasting followed by acid leaching can achieve rubidium recovery rates up to 93.09%, although this method suffers from high energy consumption and limited product purity. While aluminum precipitation is a well-established separation technique, its industrial application remains constrained by inefficient silicon-aluminum separation. Simultaneously, lithium smelting slag shows promising potential for producing value-added products such as high-performance ternary geopolymers, cement, and molecular sieves. However, several key challenges persist, including incomplete lithium extraction, low recovery rates of strategic metals, limited product value addition, and the absence of standardized processing systems. In terms of value-added utilization, lithium slag is widely applied in building materials due to its pozzolanic activity. Incorporating 5% lithium slag can reduce the energy consumption of cement production and enhance the 28-day compressive strength of concrete to over 80 MPa, demonstrating excellent engineering applicability. Furthermore, lithium slag can be used to produce environmentally friendly materials such as ternary geopolymers and NaX zeolites. The former exhibits high immobilization efficiency for various heavy metals, while the latter possesses a well-defined structure and superior adsorption performance, opening new pathways for the high-value utilization of lithium slag. Accordingly, this review systematically analyzes the key physicochemical characteristics of lithium smelting slag, including its chemical composition and modes of occurrence. It summarizes mainstream recovery techniques for valuable metals such as Li, Rb, and Cs (covering leaching, selective adsorption, and electrochemical recovery) and evaluates recent advances and existing challenges in producing high-value-added products such as ternary geopolymers and cement. Furthermore, the study outlines a sustainable technology framework centered on "source reduction, low-carbon processing, and end-stage high-value conversion," with an emphasis on rapid activation, multi-component selective separation, and full-process system integration. This work aims to provide theoretical and mechanistic insights to support the development of green recycling and value-added technologies for lithium ore smelting slag.

Keywords: Lithium ore smelting slag; Lithium extraction; Resource utilization; High-value utilization; Cementitious materials

0 引 言

锂作为 21 世纪的"白色石油",是支撑储能、新能源革命和现代信息产业持续快速发展、深度参与国际竞争的重要保障^[1]。与盐湖卤水、地热水等液态锂资源相比,以锂云母、锂辉石为代表的锂矿石具有资源分布相对集中、工艺成熟,制备高端产品优势大、企业产业链完善等特点,是我国实现锂资源可控的重要基础。然而,我国锂资源对

外依存度高达 60% 以上,安全供给风险较大,是制约相关战略性新兴产业可持续发展的关键因素。为此,充分发挥国内锂矿石资源的优势,保障国内锂资源的有效供给与高效利用,具有重大的国家战略意义和经济价值^[2]。

在锂矿资源中,锂云母是我国重大特色锂矿石资源,其锂储量约1400万t,约占全国总储量的40%,是实现锂资源自主可控、安全保障的"压舱石"。锂云母提取锂元素的主流工艺为"盐焙烧-

酸浸出"工艺(图 1(a))^[3-6]。然而,该工艺存在能耗高、产渣量大等问题,每生产1吨碳酸锂约产生 10~40 t 锂冶炼渣,大量富含硅铝钙的固体废渣堆存困难,且易造成环境风险。更关键的是,该工艺提锂过程中的铷、铯等高价值金属收率较低,导致这些战略金属资源大量留存在锂矿冶炼渣中^[7]。随着我国锂电产业的快速发展,产值突破 1.4 万亿元,作为核心原料的碳酸锂需求日益激增,由此产生的锂矿冶炼渣年排放量已达千万吨级^[8]。现有

研究围绕锂矿冶炼渣的处置已开展了多方面尝试,基于现有锂矿石的湿法火法提锂工艺,李雅民等¹⁹ 采用盐焙烧-水浸法实现了较高的锂浸出率,为低成本高效开发低品位锂资源提供了技术支撑。杜国山等¹⁹ 通过转型焙烧、压煮浸出及热析等工序条件,形成了一条提锂新技术路径。范泽辉等¹⁰ 利用锂渣等量替代部分硅酸盐水泥后,混凝土的性能得到显著提升,证实锂渣在高性能混凝土中的应用潜力。

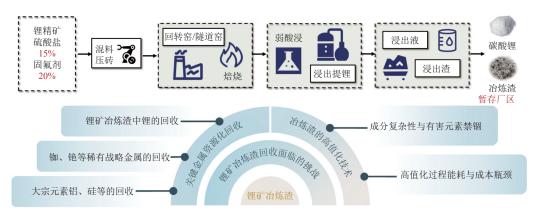


图 1 锂矿冶炼渣来源与回收挑战

Fig. 1 Sources of lithium ore smelting slag and recycling challenges

然而,现有锂矿冶炼渣处理工艺呈碎片化,大多数仍停留在局部工艺的优化。因此,系统性梳理锂矿冶炼渣现有处理技术、效能与适用阶段,对推动固废的绿色循环利用与闭环回收利用具有重要意义。本综述基于锂矿冶炼渣的理化特性,系统梳理了锂矿冶炼渣在锂、铷、铯等有价金属提取与附加产品增值化利用等方面的研究进展,分析了当前工艺存在锂提取不彻底、产渣量大,铷、铯等极具有价值的金属收率低与产品附加值不高等瓶颈问题。并基于源头减量—过程低碳—末端高值的整体思路,展望多技术耦合开发与系统化集成路径,为推动锂冶炼渣的低碳资源化与增值化利用提供理论参考与借鉴。

1 锂矿冶炼渣理化特性

锂矿冶炼渣主要源自以硬岩型锂矿石为原料的提锂工业过程。具体而言, 其核心来源是矿石经过高温焙烧转型后, 在采用酸浸或水浸工艺提取锂元素时产生的大量不溶性固体残渣。锂冶炼渣的主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃, 同时含有 Ca、Na、K、Fe 等元素。这些元素常以方沸石、钠长石、正长岩等矿物及部分无机物形式存在, 具体成分含

量受到原料矿物类型和提锂工艺的影响^[11]。锂矿冶炼渣主要包括锂云母冶炼渣和锂辉石冶炼渣2类。锂云母冶炼渣属于碱性渣,因生产过程中添加混合硫酸盐,其 Na、K 盐含量较高,成分相对复杂,常含有 Rb、Cs、F等微量成分;而锂辉石冶炼渣为酸性渣,因采用浓硫酸焙烧工艺,SO3含量通常较高^[12]。在物化特性方面,锂矿冶炼渣密度为2.5~3.5 g/cm³,含水率较高,比表面积较大,并具有多孔和介孔结构^[13-15]。烘干研磨后,其外观呈黄白色或深灰色。由于富含无定型硅铝酸盐,锂矿冶炼渣表现出良好的火山灰活性^[16]。此外,渣中还含有 Cr、Zn、Ba等微量重金属元素以及极低含量的残留 Li。

因此,在锂矿冶炼渣的回收利用过程中,主要目标元素为锂,其次为铷、铯、铝、钙、镁、铁等有价金属及其副产物。此外,锂矿冶炼渣因其较大的比表面积和多孔/介孔结构,在工业生产、建筑建材等领域展现出广阔的应用潜力,例如可制作为混凝土掺料、轻质隔热材料等[17]。基于此,本综述立足于研究现状和前沿技术思路,系统梳理了锂矿冶炼渣在关键金属资源化与高值化利用方面的研究进展(图 1(b))^[6]。

2 锂矿冶炼渣中关键金属资源化回收技术研究现状

在现有的锂矿冶炼渣提锂技术中,提取方法呈现多元化发展趋势,主要包括传统硫酸盐焙烧法、湿法冶金工艺和固废协同资源化等方法。其中,火法-湿法冶金工艺能够将锂的浸出率提高至97%以上,同时降低约20%的成本、并具备大规模处理的潜力,因此在当前工业生产中占据主导地位[18-19]。

2.1. 锂矿冶炼渣中锂的浸出及浸出液中锂的回收 2.1.1 锂矿冶炼渣中锂的浸出

锂矿冶炼渣提锂的关键技术难点在于其工艺温度高、能耗大、锂浸出率不理想,且易产生严重的尾气污染问题^[20]。近年来,研究重点逐渐转向探索能够替代传统火法冶金的新路径。其中,硫酸湿法冶金与结合负压蒸馏技术展现出显著潜力。该联合技术通过有效降低反应温度、优化分离效率,不仅显著提高了锂的浸出率,也大幅减少了尾气污染物的排放。这代表锂渣绿色化回收的一个重要发展方向,并为后续从浸出液中高效回收奠定了坚实基础。

针对传统焙烧法反应温度高的问题, LI 等[21] 基于锂矿石的酸解特性,提出了一种从锂渣中高 效选择性浸出锂并回收微量锂的创新工艺。该技 术采用硫酸湿法冶金方法,将浸出温度大幅降低 至 70 ℃。浸出过程中,通过调节 pH 使铁、铝等 杂质形式氢氧化物沉淀而有效去除,最终利用磷 酸二氢钠选择性沉淀锂,得到纯度高达99.7%的 磷酸锂产品。然而,该方法在浸出阶段,硫酸会与 锂云母中残留的氟元素反应,释放有害气体,产生 严重的尾气污染问题。JING 等[22] 提出了一种新 型碱焙烧-水浸法,用于从锂渣中协同回收铁和 磷。在最优条件下(NaOH/P摩尔比为 1.05、焙烧 温度 850 ℃、焙烧时间 30 min), 磷的提取率高达 99.8%, 铁以氧化铁形式回收; 尾气分析表明仅含 H₂O和CO₂,极大地缓解了尾气污染问题。尽管 如此,该方法仍依赖高温火法冶金过程,能耗高, 且锂的浸出效率较低。为同时解决尾气污染、降 低能耗并提升锂浸出率, YANG 等[23] 提出了负压 蒸馏技术,用于从含锂渣(特别是含扩散泵油的体 系)中提取金属锂并实现油品分离。由于油与金 属锂反应剧烈,研究采用两级真空蒸馏工艺确保 安全分离。结果表明,该方法回收的金属锂纯度

超过 98%,且回收的油品结构及物理特性均保持稳定。该技术不仅为锂渣的安全处置与高值化利用提供了新途径,与传统火法冶金工艺相比,还展现出多方面显著优势:反应温度明显降低,锂提取率及产品纯度提高,同时能耗与尾气污染也大幅减少。然而,此方法工艺复杂,杂质利用率低,其规模化受到极大限制。

2.1.2 锂矿冶炼渣浸出液中锂的回收

锂矿冶炼渣浸出液中含有高浓度碱金属离子、无定形 SiO₂ 及硅铝酸盐胶体和许多低浓度的有毒金属元素等。其中,高浓度碱金属离子与锂离子物化性质相似,严重干扰锂离子选择性分离,导致锂离子沉淀法和萃取法的回收率普遍低于40%。无定形 SiO₂ 及硅铝酸盐胶体会包裹锂离子并消耗浸出剂,需要高温高压破坏晶体结构才能释放残留锂。因此,锂回收率低和高回收难度等问题致使大部分企业直接外排锂矿冶炼渣浸出液。然而,当前锂矿冶炼渣中锂流失量高达0.018 吨锂/吨碳酸锂(均值),占原料总锂的20%~30%。随着企业外排锂矿冶炼渣浸出液理论生成量达9000万 m³/年,对浸出液中锂的回收逐渐成为锂矿石冶炼渣处理的核心工艺之一。

目前锂矿冶炼渣浸出液提锂的主流工艺为浓 缩-沉淀法,即通过蒸发浓缩提高锂离子浓度,再 加入沉淀剂使其形成溶解度较低的碳酸锂固体沉 淀,从而实现锂回收。然而该方法存在锂回收率 低、高能耗、工艺流程复杂等问题。为显著提升 锂回收率, WANG 等[24] 采用硫酸浸出废旧锂电池 焙烧渣,随后向浸出液中加入碳酸钠溶液,成功沉 淀出高纯度碳酸锂。为简化传统硫酸盐焙烧流 程、降低能耗, 谭博等[25] 提出了一种基于沉淀溶 解平衡理论的分步除杂法工艺,用于从锂辉石浸 出液中高效提取锂。该工艺首先通过硫酸浸出 Li、K、Rb、Cs 共同进入溶液, 随后系统确定各离 子形成氢氧化物或碳酸盐沉淀的最佳 pH 范围及 温度条件,通过精确控制反应温度,利用不同沉淀 溶度积的差异,有效提升杂质去除效率,进而提高 浸出液中锂的纯度。类似地, ROSALES 等[26] 开 发了一种从锂矿协同回收锂、铝、硅的工艺:通 过HF、KOH和 NaOH进行酸浸沉淀出副产物 K₂SiF₆和 Na₃AlF₆,最终通过蒸发回收溶液中残留 的 Li。

此外,萃取法、吸附法、电化学等新兴技术, 也逐渐被开发并应用于锂矿冶炼渣浸出液中锂的 提取(图 2)^[6,27-28]。萃取法具有高选择性分离的优势。与沉淀法相比,该方法处理锂矿冶炼渣浸出液时,锂回收率可提高 10%~20%, GABRA 等^[29] 提出了一种基于氯化钠的碱性加压浸出法,用于从β-锂辉石中提取锂。该法在高压碱性条件下操作,浸出液经直接结晶可获得纯度约 91% 的 LiCl。进一步,采用正丁醇为萃取剂、去离子水为反萃剂进行溶剂萃取提纯,可将结晶 LiCl 纯度显著提升至 99.9%。然而萃取法存在工艺苛刻、成本高的痛点。吸附法在高镁锂比、低锂浓度的冶炼渣浸出液提锂中有着重要作用,且在环境影响方面更具优势。董伟等^[30] 探索了锂冶炼渣直接吸附回收锂离子的技术路径,通过利用锂辉石冶炼渣独特的多孔结构,在碱性条件和高温下可实现锂吸

附。该反应主要依托渣相本征特性实现高效回收,实现更直接的浸出液吸附提锂。然而,吸附法严重依赖浸出液的离子种类及浓度、pH等,使锂离子回收选择性受到极大限制,并且后处理步骤复杂、操作成本较高,难以实现工程化规模应用。电化学法凭借高选择性、超低能耗(较传统降70%)和零化学污染,已成为浸出液提锂的前沿技术。SHANG等^[31] 开发了锂镍钴锰/交流电池(LNMO/AC)混合电容去离子系统,采用 LiNi₀₋₅Mn₁₋₅O₄ 纳米颗粒作为正极,在合成盐水中实现 230 μmol/g的吸附容量,100 次循环后该材料的容量保持率达 86%,显著提升了锂离子选择性。然而,电化学法工业化仍受制于材料寿命、低品位经济性及低处理量等问题。

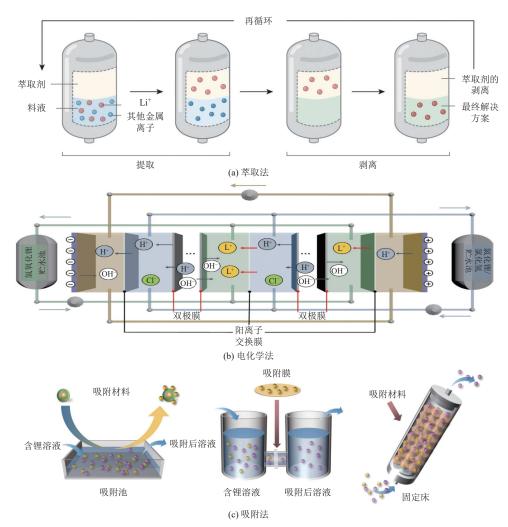


图 2 锂矿冶炼渣浸出液提锂前沿技术[6,27-28]

Fig. 2 Advanced technologies for lithium recovery from leachate of lithium ore smelting slag [6, 27-28]

锂矿冶炼渣浸出液成分复杂,年排放量大导致约20%~30%的锂资源流失,且在锂矿冶炼渣浸出液的提锂方法中,各工艺的经济性表现显著不

同。主流的浓缩-沉淀法虽工艺成熟,但因其高能耗、低回收率及复杂的流程,整体经济性较差,尤其在大规模处理中运营成本高昂。萃取法虽可显

著提高锂纯度和回收率,并能够获得高纯锂产品,但其工艺条件苛刻、试剂成本高且设备投资大,限制了其经济可行性。吸附法在低锂浓度或高杂质体系中具备一定潜力,且环境友好,但受限于吸附剂性能、溶液条件敏感性以及复杂的再生和后处理步骤,目前运行成本较高,尚未具备规模经济性。电化学法能耗极低、化学药剂用量少,长期来看成本优势突出,但当前受限于电极材料寿命、低锂浓度下的经济性以及装置处理规模,初期投资高且规模化应用仍不成熟。总体而言,现有方法均面临不同方面的经济性瓶颈,未来需通过工艺集成、材料创新与流程优化以兼顾技术效能与成本效益。

2.2 锂矿冶炼渣中其他有价金属的回收

物、铯元素通常富集于沉锂溶液中,可通过萃取剂萃取实现分离提取 $^{[32-34]}$,如图 3 所示。ZHONG等 $^{[34]}$ 以 CaO 和 B_2O_3 作为热活化添加剂, H_2SO_4 为浸出剂,从锌铝石中提取金属元素,在最佳工艺条件下, 铷的回收率达 93.09%。此方法因采取高温焙烧,导致能耗较高,且在酸浸过程中过量 Ca^{2+} 在酸浸液中形成硫酸钙沉淀, 易堵塞管道并降低铷

纯度。为解决能耗高, LI等[35]则以硫酸亚铁 (FeSO₄)为原料,开展了锂云母的低温萃取研究, 在最优工艺条件下,该方法铯的提取率达到85%。 此方法虽铯提取效率较高、温度较低,但对铷的回 收效率不理想,且残留的大量铁离子增加了后续 反萃和溶液处理的成本。当前,锂矿渣中铝的回 收主要形式是莫来石、氧化铝及刚玉,在最终的酸 洗阶段该类矿渣中的铝会溶解于溶液中,因此需 额外将铝从浸出液分离。对此, LI 等[21] 在以硫酸 溶液浸出低品位锂矿尾渣中的锂离子时,通过添 加 NaOH 调节体系 pH, 使铝形成沉淀而实现分 离; LUO 等[36] 则采用向浸出液中添加硫酸钾的方 法,促使铝结晶沉淀,从而有效去除溶液中铝的目 的; LI 等[37] 通过 NaOH 处理, 将锂渣中的铝沉淀 转化为偏铝酸钠,实现了铝与铁的分离,随后再调 节偏铝酸钠溶液的 pH, 使铝重新沉淀析出。X射 线衍射(XRD)对比与物质流分析结果表明,大部 分硅会与铝结合,并以莫来石形式得到回收。然 而,现有方法普遍存在硅铝分离效率低、工艺流 程冗长复杂等问题,严重阻碍了实现工业化规模 应用。

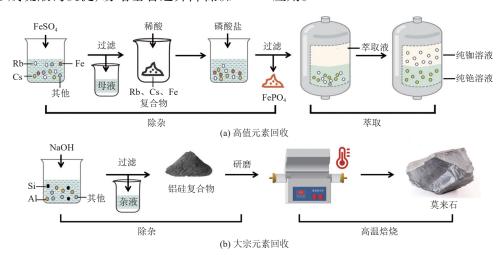


图 3 锂矿冶炼渣中有价金属的回收

Fig. 3 Recovery of valuable metals from lithium ore smelting slag

除上述元素外,钙、镁、铁等在资源化过程中也具有显著的回收价值。WANG等^[24]的研究表明,采用硫酸对锂矿焙烧后产生的锂渣进行酸浸处理,其浸出渣可作为半水石膏(CaSO₄·0.5H₂O)产品回收;对于钙、镁等微量元素,则通过添加碳酸钠诱导其形成碳酸盐沉淀而去除。该方法的优势在于可协同回收多种微量金属,但回收的钙、镁、铁等产物经济价值相对有限。表1总结了各类回收技术,并对Li、Rb、Cs、Al等元素回收效率

进行对比分析。

综上所述,当前对冶炼渣中伴生金属的回收 技术虽然多样化,但普遍存在能耗、纯度、成本或 流程复杂性等问题,难以兼顾效率与效益,距离规 模化工业应用仍有差距。在回收锂渣中铷、铯、 铝等有价金属的过程中,不同方法的经济性差异 显著。铷、铯提取方面,高温焙烧-酸浸法虽回收 率较高,但能耗大,维护成本高并产物纯度低;低 温萃取工艺虽能耗较低、对铯提取率较好,但对铷

表 1 各类回收技术回收效果

Table 1 Recovery performance of various recycling technologies

技术类别	方法/工艺	元素/产品	回收率/效果	参考文献
火法-湿法联合	硫酸盐焙烧−水浸	Li	90% ~ 97%	[21]
	碱焙烧-水浸	Li、Rb、Cs	$\eta_{\text{Li}} > 80\%$, $\eta_{\text{Rb}} > 75\%$, $\eta_{\text{Cs}} > 73\%$	[22]
湿法冶金	硫酸浸出-分步沉淀	Li, Al	$\eta_{\text{Li}} > 90\%$ 、 $\eta_{\text{Al}} > 80\%$	[24-25]
	溶剂萃取	Li、Rb、Cs	η_{Li} >89% 、 η_{Rb} >75% 、 η_{Cs} >70%	[29]
吸附法	离子筛吸附	Li	吸附容量20~40 mg/g	[30]
电化学法	电容去离子	Li	吸附容量220~230 μmol/g	[31]

选择性不足,且铁离子残留显著提高后续分离与废水处理费用。铝的回收多采用沉淀法,虽然试剂成本可控,但普遍存在硅铝分离效率低、流程冗长复杂的问题,导致操作成本升高并制约其规模化经济性。对于钙、镁、铁等金属,虽可借助沉淀实现协同回收,但产物附加值较低,且未能与高值元素高效集成,整体经济收益有限。总体而言,现有方法在能耗、试剂消耗、流程复杂性与副产物价值等方面存在不足,未来需开发低成本、低能耗、多金属协同回收的整合工艺。

3 锂矿冶炼渣的增值化技术研究现状

增值化回收是锂矿石冶炼渣另一条处理途径,相比回收其中的金属元素,增值化处理直接将渣料加工成产品,能够有效缩减处理步骤并创造应用价值,如图 4 所示。目前主流增值方法是将其无害化处理制成建筑材料。基于锂渣规模化消纳需求与建材基材适配性特征,明确锂渣特性,并构建定向资源化技术体系,对实现锂渣绿色循环利用具有重要意义^[38]。

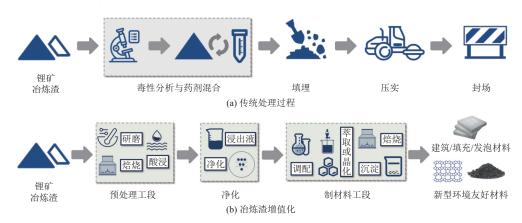


图 4 传统处理与增值化处理对比

Fig. 4 Comparison between conventional treatment and value-added processing

3.1 锂矿冶炼渣制备建筑材料

在锂矿石的火法提锂过程中,高温煅烧使得锂渣内部形成具有活性的无定形硅铝相,并呈现细颗粒的特征,从而赋予其典型的火山灰特性。基于这一特性,锂渣建材化应用已拓展至新型复合水泥领域,常作为掺合料以提升建材品质,显著提升了其在建筑材料制备中的价值。LI等^[39]系统探讨了锂渣作为辅助原料应用于生产白色硅酸盐水泥熟料,以实现其大规模利用。其创新性地将锂渣引入水泥生产体系,深入分析了不同锂

渣掺量对熟料矿物晶体类型、离子固溶行为、碳酸钙分解温度及最终强度的影响。结果揭示,锂渣的加入能显著稳定硅酸三钙的晶型并提高其结晶度,同时优化铝酸三钙(C₃A)的结晶度但略微降低其含量。尤为重要的是,掺入 5% 锂渣可使碳酸钙(CaCO₃)的分解温度降低约 10 ℃,表明水泥生产的过程中焙烧能耗可能大幅度降低,同时可能降低其碳排放。刘亮^[40]利用白色硅酸盐水泥作为主要胶凝材料,并加入锂渣作为掺合料,以制造白色装饰砂浆。同时也有学者利用锂渣制备混凝

土, 锂渣表现出显著的胶凝活性, 使其不仅适合作为生产混合水泥的辅助胶凝材料, 而且适合作为混凝土混合物中的辅助胶凝材料。研究表明, 掺入锂渣不仅能优化水泥熟料的矿物结晶、降低焙烧能耗, 还能显著提升混凝土的抗压强度、抗裂性和抗冻性等关键性能。这为锂渣的大规模资源化利用提供了一条有效的高值化涂径。

3.2 锂矿冶炼渣制备环境友好型材料

3.2.1 锂矿冶炼渣制备三元地聚合物

研究者对锂渣资源化利用的研究视野正不断 拓宽,其目标已不再局限于将其用作掺合料以改 良现有材料, 而是进一步延伸基于锂渣本身特性, 开发新型环境友好材料与高附加值产品(三元地 聚合物、分子筛等),并深入探究其微观作用机制 与环境影响。锂渣的主要化学组成为铝硅酸盐矿 物,这与地质聚合物所需的核心前驱体成分一致, 因此锂渣可作为制备地质聚合物的理想原料[41]。 FAN 等[42] 利用镍渣、锂渣和偏高岭土制备三元地 质聚合物,通过碱激发工艺将工业固体废弃物转 化为具有优异性能的地质聚合物材料,该三元地 质聚合物利用物理封装、化学键合、离子交换三 大固定化机理,对多种重金属(如 Cr、Cd、Pb、Cu、 Zn等)表现出极高的固定化效率。该材料在酸 性、碱性和盐性等环境下均保持稳定的重金属固 定能力。亢一星等[43] 利用工业固体废弃物制备绿 色建材,其以循环流化床粉煤灰(CFA)作为主要 铝硅原料,通过碱激发技术成功制备了发泡地质 聚合物,通过改变锂渣替代部分粉煤灰制备了一 系列样品。该研究表明, 锂渣的加入并未显著改 变材料的孔隙结构和整体轻质特性。锂渣掺量对 材料的力学性能存在决定性影响,其抗压强度随 锂渣含量的增加呈现明显的下降趋势。当锂渣掺 量为10%时,材料达到最优的抗压强度值。

3.2.2 锂矿冶炼渣制备分子筛

在研究分子筛领域, 锂渣也被赋予极大潜力^[43]。胡昕等^[44]针对碳酸锂生产过程中产生的废弃锂渣的高值化利用开展了一项关键研究。该团队对原料锂渣进行水洗分离和碱熔消化的组合预处理工艺, 成功提取出材料中的石英组分, 同时活化了硅铝物质。并以此为基础, 通过水热合成法制备了 2 种 NaX 分子筛(NaX-1、NaX-2)。 XRD、扫描电子显微镜(SEM)和热重分析与差热分析联用技术(TG-DTA)等表征手段证实, 该分子筛具有规整的 NaX 型晶体结构和良好的热稳定性。该

研究不仅验证了以工业废渣锂渣完全替代传统化 工原料合成高性能分子筛的技术可行性,更凸显 了其优异的吸附特性。

锂渣的高值化利用已不再局限于传统建材领 域,正逐步向环保材料方向深入拓展。研究表明, 通过碱激发工艺可将锂渣转化为能够高效固化重 金属的三元地聚合物,或借助水热合成法将其制 备成具有规整晶体结构和优良吸附性能的 NaX 分子筛。这些技术路径为锂渣的资源化利用提供 了更高附加值且环境友好的新方向。在具体应用 的经济性方面,不同技术路径之间存在明显差 异。在建筑材料领域,锂渣作为水泥掺合料或辅 助胶凝材料,具备应用规模大、技术成熟、整体成 本低、市场接纳度高等优势,展现出明确的规模化 经济性和工程可行性。在制备三元地聚合物方 面,虽在污染场地修复等环保场景中环境效益突 出,但目前受限于碱激发剂成本较高、工艺稳定性 不足等因素,其大规模经济竞争力较弱。在合成 分子筛等高附加值产品方面,尽管原料成本显著 降低,产品吸附性能优良、附加值高,但相应的预 处理和水热合成工艺复杂、能耗较大,目前仍处于 实验室研究阶段,其经济性受到工艺效率和产品 纯度的较大制约。总体而言, 锂渣在建材化应用 中的经济性最为明确且易于推广,而三元地聚合 物和分子筛路径虽附加值潜力更高,仍需在工艺 流程、降低成本方面进一步突破,以增强其实际应 用的竞争力。如图 5 所示,构建了一种"绿色"锂 矿冶炼渣处理技术,为锂矿冶炼渣的绿色循环利 用和高值化技术开发提供借鉴。

4 总结与展望

面向全球绿色转型与我国"双碳"目标的双重驱动下,战略资源的高效与清洁利用已成为关键环节。锂矿冶炼渣作为典型的"城市矿山",其资源化利用已超越单纯的环保范畴,上升为可持续发展的战略核心。

4.1 发展现状与面临挑战

我国在锂矿冶炼渣的关键金属回收与高值化的开发利用已经取得一定进展,形成了多元化的锂产品供应体系,但仍面临多方面的技术局限。在金属回收方面,现有的火法-湿法冶金、碱焙烧-水浸、负压蒸馏等技术在提升锂浸出率、降低能耗与污染方面显示出一定潜力,但仍存在锂回收不彻底,铷、铯等战略金属回收率低、工艺流程复

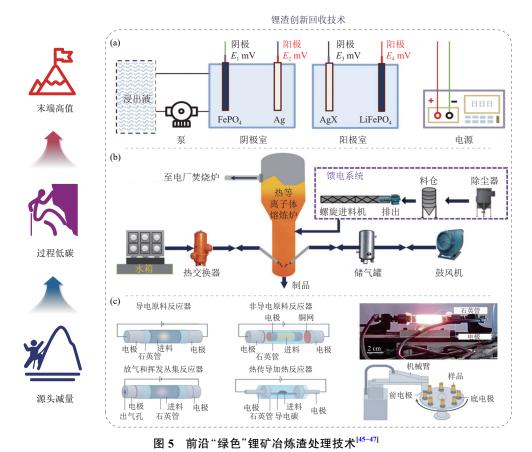


Fig. 5 Advanced "green" technologies for Lithium ore smelting slag treatment [45-47]

杂等问题。浸出液中锂的回收虽涌现出萃取、吸附、电化学等技术,其在选择性与能耗方面表现优异,却难以突破成本、材料寿命与规模化应用阻碍;同时,工艺流程普遍冗长复杂,导致能耗与物耗居高不下。在锂矿冶炼渣高值化利用面临产品的耐久性与环境影响、产品附加值偏低及标准体系缺乏等问题。目前,将锂矿冶炼渣作为建材是主要消纳途径,产品的耐久性、附加值偏低。更重要的是,这些因素在不同程度上限制了锂冶炼渣回收技术的发展,亟需发展先进锂矿冶炼渣回收技术。

4.2 未来技术方向

未来锂矿冶炼渣开发绿色低碳资源化提锂技术应围绕绿色框架下的降本增效需求导向,构建源头减量-过程低碳-末端高值的协同技术体系,以实现多金属协同提取与固废高值化利用,推动锂电产业绿色循环发展。在源头减量方面,需着力突破传统焙烧工艺的高能耗与高污染瓶颈,发展新型绿色活化技术,引入闪蒸焦耳热、激光加热等先进技术,实现快速、均匀的矿相结构改变。通过高温瞬间活化矿相的无定形结构,提升锂、铷、铯等金属浸出效率,同时降低能耗与污染排放。

在过程强化方面,应推广低碳高效的反应与分离 工程技术。借助高温等离子体技术实现渣体瞬间 熔融与其他杂质组分的选择性气化,高效分离锂、 铷、铯,并固化氟、铍等毒害元素,大幅缩短流程 并降低碳足迹。在末端锂的富集与提取环节,重 点突破低浓度、多组分溶液中锂的高选择性回收 技术。研发"浸出—吸附—电化学"—体系统,构建 同步溶液净化与资源回收,实现低浓度锂的极限 浸出与高效提取。

4.3 关键突破与集成目标

未来的技术体系要将战略金属资源视为一个整体进行协同提取,通过多重工艺路线的耦合设计力争实现全元素资源回收,从根本上提升锂矿冶炼渣的经济可行性。将源头减量-过程低碳-末端高值的关键技术进行耦合,引入机器学习或人工智能等方法对整个流程进行实时动态监测与智能化预测,形成一套高效、安全、稳定的工艺方案。多技术跨尺度协同与系统集成,在全面提升锂、铷、铯等关键金属的回收效率和产品附加值的同时,为我国锂电产业链的绿色转型与碳中和目标提供关键技术支撑。

参考文献 (References):

- [1] 林钰青,张以任,邱宇隆,等. 膜技术在盐湖提锂中的进展和展望 [J]. 无机盐工业,2023,55(1):33-45.

 LIN Yuqing, ZHANG Yiren, QIU Yulong, et al. Progress and prospect of membrane technology in lithium extraction from salt lake brine[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(1):33-45.
- [2] 夏海亮,冯世庆,吴起航. 锂渣低碳超缓凝混凝土的性能研究 [J]. 四川建材,2025,51(1): 8-11.

 XIA Hailiang, FENG Shiqing, WU Qihang. Study on the performance of lithium slag low carbon super retarding concrete[J]. Sichuan Building Materials,2025,51(1): 8-11.
- [3] VIECELI N, NOGUEIRA C A, PEREIRA M F C, 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.
- [4] 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(治炼部分), 2021(4): 28-35.
 - YAO Wengui, MA Hongwen, LIU Meitang, 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.
- [5] 朱军,郭梅,徐翌童,等. 锂云母提锂废液中的铯铷分离及 t-BAMBP 萃铯机理 [J]. 有色金属工程,2022,12(6):83-90.
 - ZHU Jun, GUO Mei, XU Yitong, et al. Separation of cesium and rubidium from lithium mica waste lithium extraction and mechanism of cesium extraction by t-BAMBP[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(6): 83–90.
- [6] HU Huiqin, GUO Xunsheng, YANG Liming, et al. Adsorption materials toward highly-efficient lithium extraction from non-conventional lithium sources[J]. Advanced Materials, 2025, 37(38): 2506055.
- [7] 张建勇. 国内外提锂工艺综述 [J]. 山东化工, 2023, 52(19): 120-122+127.

 ZHANG Jianyong. Summary of lithium extraction process at home and abroad[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(19): 120-122+127.
- [8] 李雅民,冷美杰,温琪琪,等.复合硫酸盐焙烧-水浸法 从中低品位锂云母中提锂 [J].稀有金属与硬质合金, 2025,53(3):25-34. LI Yamin, LENG Meijie, WEN Qiqi, et al. Extraction of lithium from medium to low-grade lepidolite by composite sulfate roasting-water leaching method[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2025,53(3):25-34.
- [9] 杜国山,杨永亮,徐月和,等. 碱压煮法生产电池级碳酸锂 [J]. 稀有金属,2021,45(11): 1394-1402.

 DU Guoshan, YANG Yongliang, XU Yuehe, et al. Producing battery grade Li₂CO₃ by alkali pressure leach

- process[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(11): 1394–1402.
- [10] 范泽辉,杨隽. 锂渣粉对混凝土力学性能影响研究进展 [J]. 混凝土与水泥制品,2025(8):91-94. FAN Zehui, YANG Juan. Research progress on the effect of lithium slag powder on the mechanical properties of concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2025(8):91-94.
- [11] 王雪,王恒,王强. 我国锂渣资源化利用研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 36(24): 63-73.

 WANG Xue, WANG Heng, WANG Qiang. Research progress on resource utilization of lithium slag in China[J]. Materials Reports, 2022, 36(24): 63-73.
- [12] HAN Guofei, GU Donglei, LIN Guo, et al. Recovery of lithium from a synthetic solution using spodumene leach residue[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 109–115.
- [13] 王昭. 固废循环利用制备发泡陶瓷工艺浅析 [J]. 佛山陶瓷, 2022, 32(8): 1-3+21.

 WANG Zhao. Preparing process of foam ceramic with cyclic utilization of solid wastes[J]. Foshan Ceramics, 2022, 32(8): 1-3+21.

[14] 石垚,李会泉,陈少华,等.城市多源固废协同利用与区

- 域绿色循环发展研究——以东莞海心沙国家资源循环利用示范基地为例 [J]. 中国科学院院刊, 2023, 38(12): 1804-1817.

 SHI Yao, LI Huiquan, CHEN Shaohua, et al. Synergism utilization of urban multi-source solid waste and district green recycling development—Taking Dongguan Haixinsha National Resource Recycling Demonstration Base as an example[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences,
- [15] 曾祖亮. 锂渣的来源和锂渣混凝土的增强抗渗机理探讨 [J]. 四川有色金属, 2000(4): 49-52. ZENG Zuliang. Origin of lithium sludge and probing into the mechanism of intensifying anti-permeability of lithium sludge concrete[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2000(4): 49-52.

2023, 38(12): 1804-1817.

- [16] 陈志友, 苏小琼, 杨志文, 等. 锂云母锂渣性质及利用研究现状 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(3): 877-882.

 CHEN Zhiyou, SU Xiaoqiong, YANG Zhiwen, et al. Research status of properties and utilization of lepidolite lithium slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(3): 877-882.
- [17] WU Houqin, YANG Jie, XUE Kai, et al. Effects of spodumene flotation tailings as aggregates on mechanical properties of cement mortar[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 640: 128346.
- [18] 杨斌. 锂云母浸出渣化学提锂工艺研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2023: 1-16.

 YANG Bin. Study on chemical extraction of lithium from leaching residue of lithium mica[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2023: 1-16.

- [19] 周建平,艾仙斌,石金明,等.锂矿石提锂工艺与锂渣资源化利用研究进展[J].能源研究与管理,2022(4):71-77.
 - ZHOU Jianping, AI Xianbin, SHI Jinming, et al. Research progress of lithium extraction technology and resource utilization of lithium slag from lithium ore[J]. Energy Research and Management, 2022(4): 71–77.
- [20] DANG Hui, CHANG Zhidong, ZHOU Hualei, et al. Extraction of lithium from the simulated pyrometallurgical slag of spent lithium-ion batteries by binary eutectic molten carbonates[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(9): 1715–1721.
- [21] LI Yun, DONG Liping, SHI Pei, et al. Selective leaching and recovery of lithium ions from lithium slag with low lithium content[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2025, 103(11): 5635–5647.
- [22] JING Qiankun, LIU Ziheng, ZHAO Xin, et al. High-efficiency comprehensive recovery of the lithium extraction slag via a simple alkali roasting-water leaching method[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131804.
- [23] YANG Mingliang, WANG Shichao, DONG Zhaowang, et al. Extracting metallic lithium and separating diffusion pump oil from lithium slag using a novel negative pressure distillation technology[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131821.
- [24] WANG Chenye, LIU Jiaqi, XING Peng, et al. Integrating lithium recovery with the production of high-purity lithium carbonate from spent lithium-ion battery smelting slag[J]. Hydrometallurgy, 2025, 233: 106452.
- [25] 谭博,刘香环,刘旭东,等. 锂辉石浸出液提锂除杂规律研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(4): 56-60.

 TAN Bo, LIU Xianghuan, LIU Xudong, et al. Study on law of lithium extraction and impurity removal from spodumene leaching solution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(4): 56-60.
- [26] ROSALES G, PINNA E, SUAREZ D, et al. Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF[J]. Minerals, 2017, 7(3): 36.
- [27] YANG Sixie, WANG Yigang, PAN Hui, et al. Lithium extraction from low-quality brines[J]. Nature, 2024, 636(8042): 309–321.
- [28] KONG Lingchen, YAN Gangbin, HU Kejia, et al. Electro-driven direct lithium extraction from geothermal brines to generate battery-grade lithium hydroxide[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 806.
- [29] GABRA G G, TORMA A E, OLIVIER C A. Pressure leaching of beta-spodumene by sodium chloride[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1975, 14(4): 355–359.
- [30] 董伟,周红丽,龚丹丹,等.锂冶炼渣资源化技术研究进展[J].环境工程技术学报,2025,15(1):308-318.

 DONG Wei, ZHOU Hongli, GONG Dandan, et al.

 Research progress on resource utilization technology of

- lithium smelting slag[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(1): 308–318.
- [31] SHANG Xiaohong, HU Bin, NIE Pengfei, et al. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-based hybrid capacitive deionization for highly selective adsorption of lithium from brine[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258: 118009.
- [32] HU Jiangtao, JIANG Yuan, LI Linze, et al. A lithium feedstock pathway: Coupled electrochemical extraction and direct battery materials manufacturing[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(8): 2420-2427.
- [33] ROSSI C, BATESON L, BAYARAA M, et al. Framework for remote sensing and modelling of lithium-brine deposit formation[J]. Remote Sensing, 2022, 14(6): 1383.
- [34] ZHONG Shuiping, LIANG Donghui, WENG Wei, et al. Efficient extraction of Li and Rb from zinnwaldite via thermal activation and acid leaching[J]. Minerals Engineering, 2024, 216: 108898.
- [35] LI Huan, EKSTEEN J, KUANG Ge. Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives—A review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105129.
- [36] LUO Qi, WANG Yanshuai, HONG Shuxian, et al. Properties and microstructure of lithium-slag-based geopolymer by one-part mixing method[J]. Construction and Building Materials, 2021, 273: 121723.
- [37] LI Xinchao, ZHOU Ziyuan, ZHAO Kuo, et al. An environment-friendly strategy for comprehensive recovery of Li, Al and Si from low-grade clay-type lithium ore[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 505: 159651.
- [38] 刘文杰,毛晟,王红英,等.锂渣在建筑材料中的应用研究进展[J].混凝土与水泥制品,2025(6):113-116.

 LIU Wenjie, MAO Sheng, WANG Hongying, et al.
 Research progress on the application of lithium slag in building material[J]. China Concrete and Cement Products, 2025(6):113-116.
- [39] LI Jinzhen, LIAN Pinghua, HUANG Shaowen, et al. Recycling of lithium slag extracted from lithium mica by preparing white Portland cement[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 265: 110551.
- [40] 刘亮. 掺锂渣白色饰面砂浆的制备与性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2016: 64-65.

 LIU Liang. Study on preparation and properties of white finish mortar mixed with lithium slag[D]. Nanchang: Nanchang University, 2016: 64-65.
- [41] 叶楠. 拜耳法赤泥活化预处理制备地聚物及形成强度机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2016: 34-37. YE Nan. Study on the preparation of geopolymer from pretreated bay red mud and mechanism of the strength formation[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016: 34-37.
- [42] FAN Jinyuan, YAN Jiahao, ZHOU Mengya, et al. Heavy metals immobilization of ternary geopolymer based on nickel slag, lithium slag and metakaolin[J]. Journal of Hazardous

- Materials, 2023, 453: 131380.
- - KANG Yixing, WANG Qibao, QIN Zijing, et al. Effect of lithium slag content on properties of alkali-activated fly ash based foam geopolymer[J]. New Building Materials, 2019, 46(8): 115–118.
- [44] 胡昕,庄强,陈丹,等. 锂渣合成 NaX 分子筛结构表征和 吸附特性研究 [J]. 高校化学工程学报,2013,27(4):708-713.
 - HU Xin, ZHUANG Qiang, CHEN Dan, et al. The characterization and adsorption properties of NaX zeolites synthe-

- sized from lithium sludge[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2013, 27(4): 708–713.
- [45] LI Zhen, CHEN I C, CAO Li, et al. Lithium extraction from brine through a decoupled and membrane-free electrochemical cell design[J]. Science, 2024, 385(6716): 1438–1444.
- [46] ZHOU Yang, ZHU Luqi, YANG Bangming, et al. Heavy metal migration regimes in the production of syngas from solid waste by thermal plasma treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132698.
- [47] DENG Bing, EDDY L, WYSS K M, et al. Flash Joule heating for synthesis, upcycling and remediation[J]. Nature Reviews Clean Technology, 2025, 1: 32–54.