

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.02.011

氯化焙烧—水浸从锂云母精矿中提锂试验

柳林^{1,2,3}, 刘磊^{1,2}, 张亮^{1,2}, 王威^{1,2,3}, 刘红召^{1,2,3}, 曹耀华^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院 郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006;

2. 自然资源部 多金属矿综合利用评价重点实验室, 郑州 450006;

3. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 郑州 450006)

摘要:采用氯化焙烧—水浸的方法从某 Li_2O 品位为 3.23% 的锂云母浮选精矿中回收锂, 考察了焙烧过程中氯化剂用量、焙烧温度、焙烧时间, 浸出过程中液固比、浸出温度、浸出时间对 Li_2O 浸出率的影响。结果表明: 在 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的 3/4, 焙烧温度 900 °C, 焙烧时间 40 min, 焙烧渣在液固比 3 : 1, 室温浸出 40 min 的条件下, Li_2O 浸出率可达到 95.36%, 回收效果较好。

关键词: 锂云母; 氯化焙烧; 水浸; 提锂

中图分类号: TF826⁺.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)02-0072-05

Research on Recovery of Lithium from Lepidolite Concentrate by Chlorination Roasting and Water Leaching

LIU Lin^{1,2,3}, LIU Lei^{1,2}, ZHANG Liang^{1,2}, WANG Wei^{1,2,3},
LIU Hong-zhao^{1,2,3}, CAO Yao-hua^{1,2,3}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Lithium was recovered from lepidolite concentrate with 3.23% Li_2O by chlorination roasting and water leaching method. Effects of chlorination agent dosage, roasting temperature, roasting time, L/S, leaching temperature and leaching time on Li_2O leaching rate were discussed. The results show that leaching rate of Li_2O is 95.36% under the optimum conditions including CaCl_2 dosage of 3/4 of mineral mass, roasting temperature of 900 °C, roasting time of 40 min, L/S of leaching of 3 : 1, and leaching time of 40 min under room temperature.

Key words: lepidolite; chlorination roasting; water leaching; recovery of lithium

锂云母是自然界中较为常见的含锂矿物, 是提取稀有金属锂的重要矿物原料之一, 一般只在花岗伟晶岩中产出。我国锂云母资源丰富, 在江西、广西、湖南等地均有分布^[1], 其中江西省宜春钽铌矿是世界上规模最大的锂云母伴生矿床^[2], 可开采氧化

锂探明储量占我国的 31%、全球的 12%, 具有储量大、有价金属种类多、综合利用价值高等特点, 是我国重要的锂原料产地^[3]。

目前, 较为成熟的从锂云母中提锂的方法主要有: 硫酸化焙烧—水浸法^[4-6]、石灰烧结法^[7]、硫酸盐

收稿日期: 2020-10-17

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190186)

作者简介: 柳林(1989-), 男, 河南南阳人, 硕士, 工程师

法^[8]、高压蒸汽法^[9]、压煮法^[10]、氯化焙烧法^[11-15]等。硫酸化焙烧—水浸法在加热过程中由于浓硫酸挥发会产生大量白烟,需要配备烟尘处理装置,而且硫酸烧结会影响后续水浸作业;石灰烧结法的渣量较大,蒸发能耗高,锂回收率较低,设备维护成本高;硫酸盐法的锂回收率虽然相对较高,但是工艺流程长、物料流量大,能耗也较高。高压蒸汽法和压煮法由于料浆流动性较差导致生产连续性不好,且锂的回收率也不高。对比几种工艺,氯化焙烧法提锂具有流程短、设备生产能力大、流程封闭、金属回收率高等特点,适宜处理低品位含锂矿物。本文采用氯化焙烧—水浸法处理宜春某锂云母精矿,考察不同因素对锂浸出率的影响,并确定最佳试验条件,给从锂云母中提锂提供技术参考。

1 试验原料、试剂与仪器

试验所用矿样为江西省宜春钽铌矿厂区生产线所取的锂云母浮选精矿,粒度 $-15\ \mu\text{m}$ 占61%,主要化学成分(%): Li_2O 3.23、 Rb_2O 1.12、 Cs_2O 0.19、 SiO_2 55.26、 Al_2O_3 24.59、 TFe 0.25、 K_2O 8.47、 Na_2O 1.96、 TiO_2 0.037、 CaO 0.15、 MgO 0.021。主要矿物组成(%):石英4、钠长石6、锂云母87、钾长石2、绿泥石1、泥铁矿少量。

可以看出,试验矿样原料中主要杂质元素为 SiO_2 和 Al_2O_3 , Li_2O 品位为3.23%,具有提取价值。原料的主要矿物组成为锂云母,含量占87%,主要杂质矿物为石英、长石类矿物,还有少量其他矿物,锂云母与钠长石、石英等矿物仍有部分未解离,这是制约锂云母精矿质量提高的主要原因,用常规方法难以将其进行解离,氯化焙烧法可有效解决此问题。

主要试剂:分析纯 CaCl_2 试剂。

试验仪器:ME1002E梅特勒天平;SX-10-13型箱式电阻炉;300 mL刚玉坩埚;300 mL烧杯;4孔HH型恒温水浴锅;DW-2型多功能电动搅拌器;WGL-230B电热鼓风干燥箱;SHZ-D(III)循环水式真空泵。

2 试验原理与方法

氯化焙烧—水浸法从锂云母中提锂分为中温氯化焙烧($<1\ 000\ ^\circ\text{C}$)和高温氯化焙烧($>1\ 000\ ^\circ\text{C}$)两种,中温氯化焙烧生成可溶于水的固体金属氯化物,再将焙烧渣进行水浸、过滤可得到含锂溶液。高温氯化焙烧法生成相应的氯化物气体,再通过收集

烟尘进行分离。反应方程式:



试验方法:取40 g锂云母精矿和粒度 $-0.074\ \text{mm}$ 的 CaCl_2 粉末按照一定比例混合均匀倒入300 mL刚玉坩埚中,设置SX-10-13型箱式电阻炉温度,达到预设温度后将刚玉坩埚放入其中,开始计时,焙烧一定时间取出。冷却后按照一定液固比加入适量蒸馏水,混匀后倒入300 mL烧杯中,放入磁力搅拌器开始搅拌浸出,达到设定浸出时间后取出,过滤干燥,将浸出渣送检测其中的 Li_2O ,差量法计算出 Li_2O 的浸出率。

3 试验结果及讨论

3.1 氯化剂用量对 Li_2O 浸出率的影响

固定试验条件: CaCl_2 为氯化剂、焙烧温度 $900\ ^\circ\text{C}$ 、焙烧时间60 min、浸出液固比3:1、常温浸出60 min。考察氯化剂用量对 Li_2O 提取效果的影响。由图1可以看出, Li_2O 浸出率随着 CaCl_2 用量的增加而升高,当 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的3/4时, Li_2O 浸出率达到较高水平,随后再增加氯化剂用量, Li_2O 浸出率基本不变,因此, CaCl_2 最佳用量为锂云母精矿质量的3/4。

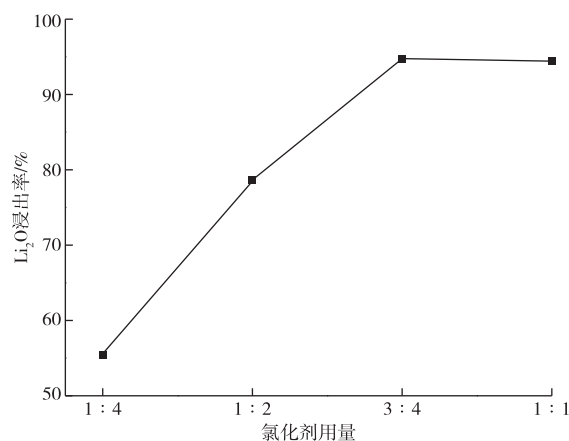


图1 氯化剂用量对 Li_2O 浸出率的影响

Fig. 1 Effect of chlorination agent dosage on Li_2O leaching rate

3.2 焙烧温度对 Li_2O 浸出率的影响

固定试验条件:氯化剂 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的3/4,焙烧时间60 min、浸出液固比3:1、常温浸出60 min。考察焙烧温度对 Li_2O 提取效果的影响。由图2可以看出,随着焙烧温度的升高, Li_2O 浸出率不断升高,当焙烧温度为 $900\ ^\circ\text{C}$ 时, Li_2O 浸出率达到较高水平,随后再升高温度, Li_2O

浸出率基本保持不变,考虑焙烧温度高于 1 000 ℃ 会使 Li_2O 与氯气反应生产相应氯化物气体,不利于后续收集,因此,最佳焙烧温度选择 900 ℃。

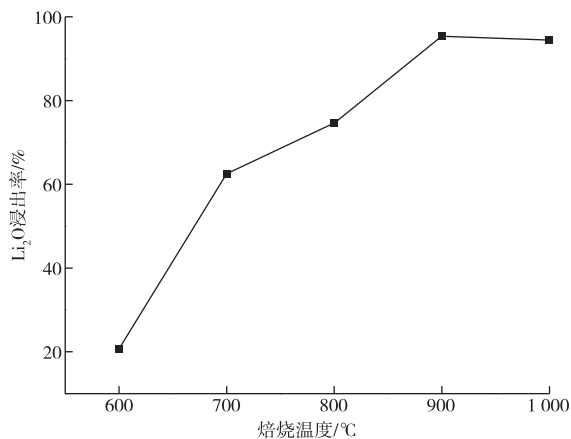


图 2 焙烧温度对 Li_2O 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of roasting temperature on Li_2O leaching rate

3.3 焙烧时间对 Li_2O 浸出率的影响

固定试验条件:氯化剂 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的 3/4、焙烧温度 900 ℃、浸出液固比 3 : 1、常温浸出 60 min。考察焙烧时间对 Li_2O 提取效果的影响。由图 3 可以看出,当焙烧时间低于 40 min 时, Li_2O 浸出率随着焙烧时间增加而升高,随后再延长焙烧时间至 40 min 以上时, Li_2O 浸出率基本保持不变,考虑能耗及效率问题,焙烧时间选择 40 min。

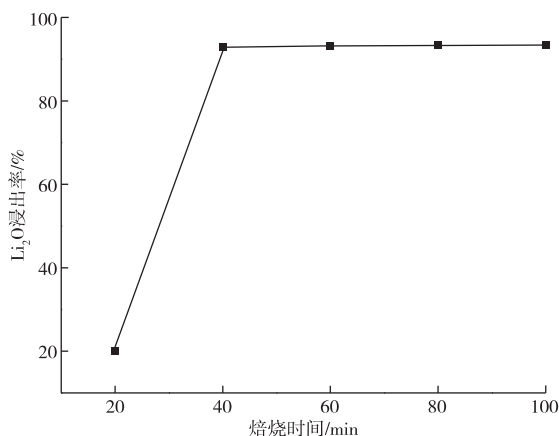


图 3 焙烧时间对 Li_2O 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of roasting time on Li_2O leaching rate

3.4 液固比对 Li_2O 浸出率的影响

固定试验条件:氯化剂 CaCl_2 用量为锂云母精

矿质量的 3/4、焙烧温度 900 ℃、焙烧时间 40 min、常温浸出 60 min。考察浸出液固比对 Li_2O 提取效果的影响。由图 4 可以看出,随着液固比的增加 Li_2O 浸出率升高,继续增大液固比至大于 3 : 1 时, Li_2O 浸出率升幅趋缓,因此,浸出液固比选择 3 : 1。

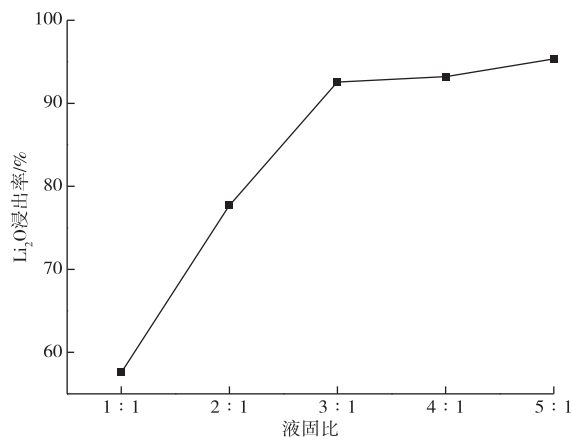


图 4 浸出液固比对 Li_2O 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of L/S on Li_2O leaching rate

3.5 浸出温度对 Li_2O 浸出率的影响

固定试验条件:氯化剂 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的 3/4、焙烧温度 900 ℃、焙烧时间 40 min、浸出液固比 3 : 1、浸出 60 min。考察浸出温度对 Li_2O 提取效果的影响。由图 5 可以看出,浸出温度对 Li_2O 提取率影响不大,考虑能耗问题,选择室温浸出即可。

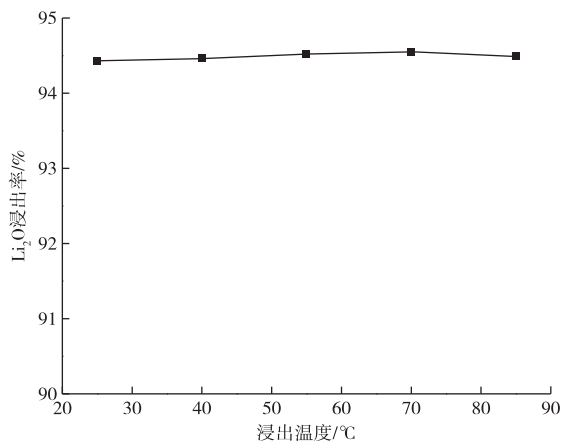


图 5 浸出温度对 Li_2O 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on Li_2O leaching rate

3.6 浸出时间对 Li_2O 浸出率的影响

固定试验条件:氯化剂 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的 3/4、焙烧温度 900 ℃、焙烧时间 40 min、

浸出液固比 3 : 1、常温下浸出。考察浸出时间对 Li_2O 提取效果的影响。由图 6 可以看出,当浸出时间低于 40 min 时, Li_2O 浸出率随着浸出时间延长而升高,随后再延长浸出时间, Li_2O 浸出率基本保持不变,因此,浸出时间选择 40 min。

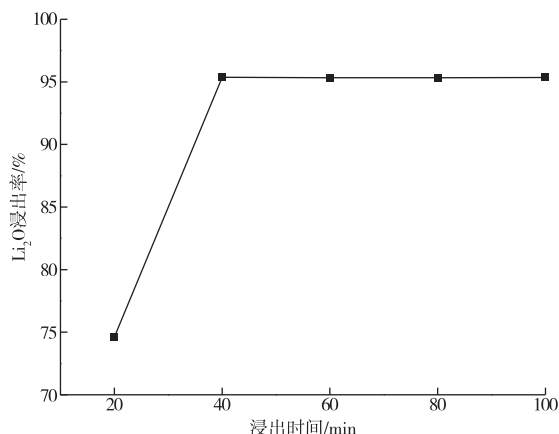


图 6 浸出时间对 Li_2O 浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on Li_2O leaching rate

4 结论

锂云母精矿中 Li_2O 含量为 3.23%,与钠长石、石英等矿物未完全解离,影响精矿质量进一步提高。采用氯化焙烧—水浸法处理该锂云母精矿,在 CaCl_2 用量为锂云母精矿质量的 3/4,焙烧温度 900 °C,焙烧时间 40 min,浸出液固比 3 : 1,室温浸出 40 min 的条件下, Li_2O 浸出率可达到 95.36%。初步实现了从锂云母精矿中提锂的目的,后续对该富锂浸出液进行纯化沉淀等工艺处理,可作为制备电池级碳酸锂的良好原料。

参考文献

- [1] 张苏江,张彦文,张立伟,等. 中国锂矿资源现状及其可持续发展策略[J]. 无机盐工业,2020,52(7):1-7.
ZHANG S J, ZHANG Y W, ZHANG L W, et al. Present situation and sustainable development strategy of China's lithium resources[J]. Inorganic Chemicals Industry,2020,52(7):1-7.
- [2] 龚杰,黄祖绍. 宜春钽铌矿的可持续发展战略[J]. 矿山机械,2010,38(14):23-26.
GONG J, HUANG Z S. Sustainable development strategies of Yichun Ta-Nb mine [J]. Mining & Processing Equipment,2010,38(14):23-26.
- [3] 杨卉芃,柳林,丁国峰. 全球锂矿资源现状及发展趋势[J]. 矿产保护与利用,2019(5):26-40.
- [4] 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.
- [5] 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锂铷铯[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.
- [6] 乔玲,周本华,姚成. 锂云母中提取锂的方法初步研究[J]. 无机盐工业,2004,36(4):30-31.
QIAO L, ZHOU B H, YAO C. A preliminary study on extracting lithium from lepidolite [J]. Inorganic Chemicals Industry,2004,36(4):30-31.
- [7] 林高途. 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,1999,23(2):46-48.
LIN G K. Improvement on sintering of Jiangxi Li-mica and limestone[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1999,23(2):46-48.
- [8] 郭春平,周键,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.
- [9] 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.
- [10] 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 new autoclave digestion process of Yichun lepidolite [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2001(5):19-21.
- [11] 杨华玲,王华来,赵玲,等. 用氯化焙烧—水浸工艺从钨尾矿中提取有价金属铷钾[J]. 湿法冶金,2019,38(4):267-270.
YANG H L, WANG H L, ZHAO L, et al. Extraction

- of rubidium, lithium and potassium from a tungsten tailings using chlorination roasting-water leaching process[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4): 267-270.
- [12] 伍习飞,尹周澜,李新海,等. 氯化焙烧法处理宜春锂云母矿提取锂钾的研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(3): 95-98.
- WU X F, YIN Z L, LI X H, et al. Extraction of lithium and potassium from Yichun lepidolite by chloridizing roasting[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2012, 32(3): 95-98.
- [13] 颜群轩,李新海,王志兴,等. 氯化焙烧—水浸法从锂云母矿提锂[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2012, 22(7): 1753-1759.
- 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.
- [14] 高照国,曹耀华,刘红召,等. 某含铷和锂的云母粗精矿焙烧和浸出试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(5): 64-66.
- GAO Z G, CAO Y H, LIU H Z, et al. Investigations on roasting and leaching of a mica rough concentrate containing rubidium and lithium[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(5): 64-66.
- [15] 张利珍,张永兴,张秀峰,等. 采用氯化焙烧—水浸工艺综合提取锂钾铷铯[J]. 无机盐工业, 2019, 51(10): 48-50.
- ZHANG L Z, ZHANG Y X, ZHANG X F, et al. Extraction of lithium, potassium, rubidium and cesium by chlorination roasting-water leaching process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(10): 48-50.