

锂云母精矿的硫酸熟化研究^{*}

张秀峰^{1,2,3}, 伊跃军^{1,2}, 张利珍^{1,2}, 谭秀民^{1,2}, 李春³, 王威^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006; 3. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 硫酸熟化过程是硫酸法处理锂云母精矿的关键, 关系到锂、铷、铯的综合利用。采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验研究了锂云母精矿的硫酸熟化过程。结果表明, 影响锂云母硫酸熟化的因素主次顺序是: 酸矿比 > 硫酸浓度 > 熟化时间 > 熟化温度 > 给料粒度。硫酸熟化的最优条件为: 酸矿比 1 : 1、硫酸质量浓度 80%、熟化时间 4 h、熟化温度 150 ℃、给料粒度 74 μm 以下占 80%, 在此条件下锂、铷、铯的浸出率分别为 97.58%、96.73% 和 97.39%, 有助于锂云母中锂、铷、铯的综合回收。

关键词: 锂云母; 硫酸熟化; 浸出; 正交试验; 铷; 铯

中图分类号: TF826⁺.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2018)04-0059-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.032

Study on Sulfuric Acid Curing of Lepidolite Concentrate

ZHANG Xiufeng^{1,2,3}, YI Yuejun^{1,2}, ZHANG Lizhen^{1,2}, TAN Xiumin^{1,2}, LI Chun³, WANG Wei^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China; 3. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The sulfuric acid curing process of the sulfuric acid method treating lepidolite concentrate, which is the key factor on comprehensive utilization of lithium, rubidium and cesium, was investigated by using $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental design. The results showed that the importance of the factors affecting the sulfuric acid curing of lepidolite was: acid - solid ratio > sulfuric acid concentration > curing duration > curing temperature > particle size. The optimum curing parameters were determined as follows: acid - solid ratio of 1 : 1, sulfuric acid concentration of 80%, curing duration of 4 hours, curing temperature of 150 ℃, particle size of 80% below 74 μm . Under the optimal conditions, the leaching efficiencies of lithium, rubidium and cesium were 97.58%, 96.73% and 97.39%, respectively. The study can provide reference for sulfuric acid method of treating the lepidolite ore, which lays the foundation for the comprehensive utilization of lithium, rubidium and cesium in the lepidolite ore.

Key words: lepidolite; sulfuric acid curing; leaching; orthogonal experiment; rubidium; cesium

锂云母是一种硅酸盐矿物, 其化学式为 $\text{KLi}_{2-x}\text{Al}_{1+x}(\text{Al}_{2x}\text{Si}_{4-2x}\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$, 其中 $x = 0 \sim 0.5$, 其

成分变化较大, K 可被 Na、Rb、Cs 类质同象替代, 含 3.3% ~ 7.74% Li_2O , 通常作为提锂的矿物^[1]。同

* 收稿日期: 2018-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51504225)

作者简介: 张秀峰 (1986-), 男, 博士生, 助理研究员, 主要从事矿产资源综合利用研究。

通信作者: 李春, 男, 博士, 教授, lic@scu.edu.cn。

时,锂云母也是稀有金属铷、铯的重要资源。江西宜春钽铌矿^[2]拥有丰富的锂云母资源,已探明 Li₂O 储量 110 万 t,Rb₂O 储量 40 万 t,Cs₂O 储量为 5.4 万 t。经过选别后,锂、铷、铯等稀有组分随着锂云母矿物进入钽铌重选尾矿^[3],重选尾矿通过浮选^[4,5]富集得到锂云母精矿。锂云母精矿中 Li₂O、Rb₂O、Cs₂O 含量分别为 3.0%~5.0%、0.8%~2.0% 和 0.1%~0.3%,是不可多得的稀有金属资源,综合利用价值高。

近年来,国内外学者围绕锂云母の利用进行了大量的研究工作。归纳起来,锂云母的处理方法主要有五种:石灰石烧结法^[6,7],硫酸盐焙烧法^[8,9],压煮法^[10],氯化焙烧法^[11],硫酸法^[12]。石灰石烧结法是将石灰石或者石灰与锂云母按质量比 3:1 混匀后于 800~1 000 ℃进行烧结,焙砂经水淬、细磨、浸出得到氢氧化锂溶液,从而实现锂的溶出。硫酸盐焙烧法是以硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙等硫酸盐作为焙烧助剂与锂云母在 800~1 000 ℃下焙烧,焙砂经水或稀酸浸出后实现锂的溶出。压煮法是以食盐、硫酸钠、纯碱或石灰乳等水溶液作为介质,通过高温高压浸出使锂云母中的锂溶出。氯化焙烧法是将氯化剂与锂云母混合后于 800~900 ℃焙烧,再经水浸使锂、铷、铯进入浸出液。硫酸法是将锂云母与高浓度硫酸溶液拌匀后于 200~350 ℃焙烧,用水浸出焙砂,锂、铷、铯溶出进入溶液中。石灰石烧结法因渣量大、成本过高、浸出渣有凝聚性易结块导致设备故障而遭淘汰,硫酸盐焙烧法和压煮法只重视高效浸出锂而铷、铯浸出率低,实现不了锂、铷、铯的综合回收。氯化焙烧法和硫酸法可实现锂、铷、铯的高效溶出,浸出率可达 90% 以上,具有明显的竞争优势。

国内外研究多集中于从锂云母矿中提锂,对其伴生的铷、铯资源关注较少,锂、铷、铯缺乏综合利用。锂云母是结构牢固的硅酸盐矿物,常规搅拌酸浸效率低下。采用浓酸熟化浸出^[13]可强化浸出过程的化学反应和物质传递。与常规酸浸的区别是,浓酸熟化浸出法用浓酸代替稀酸作浸出剂,使用少量浓酸与矿石混匀,润湿矿石表面,使浓酸在矿石表面形成一层薄膜液,这层薄膜液包裹矿石颗粒,在一定温度下静置,浓酸经矿石颗粒孔隙渗入矿石内部,与矿物接触发生化学反应。为此,本文采用正交试验法详细研究锂云母的硫酸熟化过程,查明各种因素对锂、铷、铯浸出的影响程度,为锂、铷、铯的综合

回收奠定基础。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为江西宜春的锂云母精矿,其化学多项分析结果见表 1。镜下鉴定显示,该精矿中约 70% 为锂云母,其余为钠长石和石英。

表 1 锂云母精矿主要化学成分 /%

Table 1 Main chemical compositions of the lepidolite concentrate

组分	Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	F
含量	3.24	1.02	0.22	6.25	20.71	60.63	2.49	5.10

1.2 试验方案的确定

本研究采用硫酸熟化浸出工艺:用高浓度硫酸与磨细的锂云母精矿拌匀,润湿的固体在较高温度(120~200 ℃)下熟化,浓硫酸与锂云母发生化学反应,破坏锂云母矿相,锂、铷、铯转化为可溶性的硫酸盐,再用水浸出。

1.3 试验方法

取 20 g 磨细至所需粒度的锂云母精矿置于聚四氟乙烯烧杯中,定量加入一定浓度的硫酸,拌匀后放入电热鼓风干燥箱中,升温至所需温度,静置熟化一定时间后取出,加 80 mL 水在 85 ℃下浸出 60 min,过滤后滤饼淋洗 3 次,每次用 20 mL 水,浸出渣于 120 ℃干燥至恒重,分析浸出渣组成。按照《YS/T 509—2008 锂辉石、锂云母精矿化学分析方法》进行成分分析。采用渣计法计算锂、铷、铯的浸出率。

在前期探索试验的基础上,选取粒度、硫酸质量浓度、熟化温度、酸矿比(硫酸体积与矿质量之比)和熟化时间等 5 个因素进行熟化过程的正交试验。按照五因素四水平的正交表 L₁₆(4⁵)进行正交试验设计,如表 2 所示。正交试验确定了较优工艺参数之后进行 3 组综合条件试验,每组试验添加锂云母精矿 500 g。

表 2 硫酸熟化过程的正交试验表

Table 2 Factors and levels of the orthogonal experiments

水平	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	因素 E
	粒度/ (-74 μm, %)	硫酸浓 度/%	熟化温 度/℃	酸矿比/ (mL·g ⁻¹)	熟化时 间/h
1	50	50	120	0.5:1	1
2	60	60	150	0.6:1	2
3	80	70	180	0.8:1	3
4	100	80	200	1:1	4

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果及其直观分析

研究中采用 Li、Rb、Cs 三者浸出率总和的平均

值表征锂云母与硫酸反应的转化率(硫酸熟化程度)。正交试验结果及其直观分析计算见表 3。

从表 3 可知,硫酸熟化反应最为彻底的是试验 14 和试验 16,其对应的硫酸熟化程度为 96.05% 和

表 3 正交试验结果及其直观分析
Table 3 Results of the orthogonal experiments

编号	粒度/ (-74 μm,%)	硫酸浓 度/%	熟化温 度/℃	酸矿比 /(mL·g ⁻¹)	熟化时 间/h	Li 浸出 率/%	Rb 浸出 率/%	Cs 浸出 率/%	熟化程 度/%
1	50	50	200	0.8:1	2	63.50	65.48	58.60	62.53
2	60	50	120	0.5:1	3	45.11	47.52	52.36	48.33
3	80	50	180	1:1	1	75.34	75.31	67.04	72.56
4	100	50	150	0.6:1	4	56.47	57.04	62.23	58.58
5	50	60	180	0.6:1	3	59.50	61.00	60.61	60.37
6	60	60	150	1:1	2	86.39	84.68	82.30	84.46
7	80	60	200	0.5:1	4	59.28	63.27	61.65	61.40
8	100	60	120	0.8:1	1	66.95	69.53	63.94	66.81
9	50	70	120	1:1	4	87.18	86.25	84.95	86.13
10	60	70	200	0.6:1	1	72.05	72.58	64.54	69.72
11	80	70	150	0.8:1	3	94.37	93.04	91.73	93.05
12	100	70	180	0.5:1	2	70.89	70.01	62.70	67.87
13	50	80	150	0.5:1	1	65.35	65.23	60.48	63.69
14	60	80	180	0.8:1	4	97.10	96.00	95.05	96.05
15	80	80	120	0.6:1	2	73.47	74.33	67.11	71.64
16	100	80	200	1:1	3	98.64	96.87	97.21	97.57
K ₁	272.72	242.00	272.91	241.29	272.78				
K ₂	298.56	273.04	299.78	260.31	286.50				
K ₃	298.65	316.77	296.85	318.44	299.32				
K ₄	290.83	328.95	291.22	340.72	302.16				
L ₁	68.18	60.50	68.23	60.32	68.20				
L ₂	74.64	68.26	74.95	65.08	71.63				
L ₃	74.66	79.19	74.21	79.61	74.83				
L ₄	72.71	82.24	72.81	85.18	75.54				
R	6.48	21.74	6.72	24.86	7.34				

注:K₁、K₂、K₃、K₄ 为各因素对应水平 1,2,3 和 4 各试验点的熟化程度的总和;L₁、L₂、L₃ 和 L₄ 为各因素对应水平 1,2,3 和 4 各试验点的熟化程度的平均值;R 为各列的 L₁、L₂、L₃ 和 L₄ 中最大值与最小值的差值(极差)。

97.57%, 试验 16 的锂、铷、铯的浸出率分别为 98.64%、96.87% 和 97.21%。由极差值 R 来看,酸矿比是影响熟化的重要因素,其次是硫酸浓度,各因素对锂云母硫酸熟化的影响主次顺序是:酸矿比(硫酸用量)>硫酸浓度>熟化时间>熟化温度>给料粒度。硫酸熟化的最优条件:酸矿比为 1:1,硫酸浓度为 80%,熟化时间为 4 h,熟化温度为 150℃,给料粒度为 74 μm 以下占 80%。

2.2 综合条件试验

在正交试验确定了的硫酸熟化最优条件下进行了 3 组综合条件试验,结果如表 4 所示。

表 4 综合条件试验结果
Table 4 Results of the comprehensive tests

试验号	Li 浸出 率/%	Rb 浸出 率/%	Cs 浸出 率/%	熟化程 度/%
YZ-1	99.11	98.76	98.82	98.90
YZ-2	96.14	96.08	95.88	96.03
YZ-3	97.49	95.36	97.47	96.77
平均值	97.58	96.73	97.39	97.23

由综合条件试验结果来看,三组试验锂、铷、铯的浸出率平均为 97.58%、96.73% 和 97.39%,熟化反应程度平均为 97.23%,结果表明正交试验确定的最优条件具有可靠性和重复性。

2.3 浸出渣的 X - 射线衍射分析

锂云母精矿与浸出渣的 XRD 图谱分析如图 1 所示。

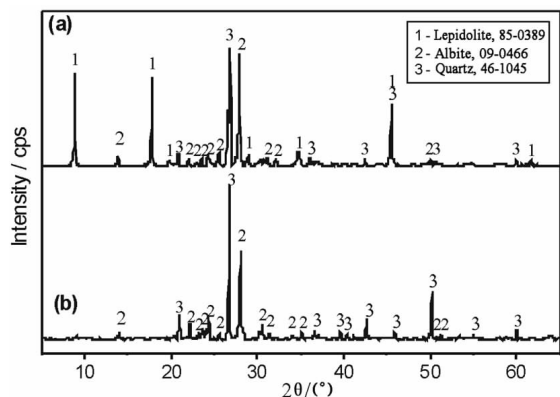


图 1 锂云母精矿(a)和浸出渣(b)的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the lepidolite concentrate and the leaching residue

从图 1 可以看出锂云母精矿的主要矿物为锂云母、石英和钠长石,硫酸熟化后的水浸渣主要由石英和钠长石构成,锂云母的衍射峰消失。XRD 结果验证了硫酸熟化浸出过程中锂云母反应转化为溶于水的硫酸盐。

3 结论

本文进行了锂云母硫酸熟化过程的正交试验研究,发现影响锂云母硫酸熟化过程的因素主次顺序是:酸矿比(硫酸用量) > 硫酸浓度 > 熟化时间 > 熟化温度 > 给料粒度;确定了最优熟化条件为:酸矿比 1 : 1,硫酸浓度 80%,熟化时间 4 h,熟化温度 150 ℃,给料粒度 74 μm 以下占 80%,在此条件下硫酸熟化程度为 97.23%,经水浸后锂、铷、铯的浸出率分别为 97.58%、96.73% 和 97.39%。锂、铷、铯的浸出率高,有助于锂、铷、铯的综合回收。研究结果为硫酸法处理锂云母精矿提供了最优工艺参数。

参考文献:

- [1] Meshram 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.
- [2] 余赞松,陈明星,龚杰. 宜春钽铌矿资源综合利用现状及存在问题[J]. 现代矿业, 2007, 23(10):63-64.
- [3] 余生根. 某大型钽铌矿综合利用试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2005(5):13-18.
- [4] 吕子虎,赵登魁,沙惠雨,等. 阴阳离子组合捕收剂浮选锂云母的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(2):81-84.
- [5] Bulatovic S M. Chapter 28 - beneficiation of lithium ores [M]. Handbook of Flotation Reagents Chemistry Theory & Practice, 2015:41-56.
- [6] Harold M, Cohen S L, Schafer G H. Process for recovering alkali metal values from lepidolite: US2940820 [P]. 1960.
- [7] 林高逵. 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(137):46-48.
- [8] 郭春平,周健,文小强,等. 锂云母硫酸盐法提取锂铷铯的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(12):31-33.
- [9] Luong V T, Kang D J, An J W, et al. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite[J]. Hydrometallurgy, 2014, 141(2):8-16.
- [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.
- [11] Q Yan, X Li, Z Wang, 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.
- [12] Steinmetz A, Jean P D, Botton R. Method of recovering lithium from lepidolite: US3189407A[P]. 1965.
- [13] 编委会. 浸矿技术[M]. 北京:原子能出版社, 1995:511-535.
- [14] 万洪强,宁顺明,余宗华,等. 石煤钒矿拌酸熟化浸出新工艺[J]. 过程工程学报, 2013, 13(2):202-206.

引用格式: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 Xiufeng, YI Yuejun, ZHANG Lizhen, et al. Study on sulfuric acid curing of lepidolite concentrate[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4):59-62.