

含铷、铯锂云母矿的复合盐焙烧 - 浸出性能及机理

雷祖伟, 钟宏, 王帅, 曹占芳, 周梓楠

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410006)

摘要: 锂被称为 21 世纪的战略金属, 而锂云母矿是目前提锂的主要锂矿物之一。本文章对含铷、铯的锂云母矿进行了多种焙烧方式探索, 研究表明, 硫酸盐焙烧法对锂浸出效果明显, 硫酸钠 + 硫酸钙组合对锂的浸出率为 92.53%, 氯盐焙烧法对铷、铯的浸出效果优异, 氯化钠 + 氯化钙组合其铷、铯浸出率分别为 96.13%, 94.86%。进一步试验表明, 焙烧添加剂中 Na^+ 对锂的浸出有积极效果, Ca^{2+} 对铷、铯的浸出有提升作用。综合试验结果, 以 SC21 (碱金属盐混合物) 为焙烧添加剂, 锂云母矿:SC21 (质量比) = 1:0.7, 焙烧温度为 880℃, 焙烧时间为 45 min, 此时锂、铷、铯的浸出率分别为: 94.52%, 92.03% 及 93.56%。

关键词: 锂云母; 硫酸盐; 氯盐; 焙烧

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.033

中图分类号: TD98

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2019) 03-0152-05

目前, 世界上已知的含锂矿物有 150 多种, 常见的如锂云母、透锂长石、盐湖卤水^[1]、铁锂云母^[2]、锂辉石。另外, 海水中也存在大量的锂元素, 但一般来说锂浓度含量很低, 提锂的主要原料通常都来源于以上的几种矿物^[3-4]。在自然界中, 铷和铯常常是相伴产出的, 目前, 尚未在地壳中发现只有铷、铯的独立矿物^[5-7]。因此, 铷、铯主要来源于锂云母在提锂过程中产生的副产物、铁锂云母、铯榴石、透锂长石以及盐湖卤水。

目前国内外锂云母提锂的工艺主要有石灰石烧结法^[8-9]、硫酸盐焙烧法^[10-11]、氯化钠压煮法^[12-13]、碳酸钠压煮法^[14]、硫酸法^[15-16]、氯化焙烧法^[17-18]等, 这些方法在不同程度上对锂云母中的锂元素有一定的提取效果, 但如何从含有铷、铯的特定锂云母矿中综合提取锂、铷、铯的研究较少。本文针对江西宜春含铷、铯的锂云母矿展开研究, 提出了一种新型的焙烧方法, 在提高锂的浸出率同时, 铷、铯元素也得到高效提取。

1 试验部分

1.1 原料及设备

试验药剂: 锂云母矿 (江西宜春)、NaCl、CaCl₂、Na₂SO₄、CaSO₄、SC21 (碱金属盐混合物)、去离子水 (试验室自制)。

试验设备: 马弗炉、电磁搅拌器、真空泵、电热鼓风干燥箱。

1.2 试验方法

称取适量磨细至 -74 μm 后锂云母矿和不同组合的焙烧添加剂混合均匀, 置于陶瓷坩埚内, 设置好马弗炉的加热温度并反应相应的时间后, 取出, 冷却到室温, 将焙烧砂磨细后转移到圆底烧瓶中, 使用磁力搅拌, 在一定的浸出条件下加去离子水浸出, 过滤得到浸出液和浸出渣。使用 X 射线衍射测定焙烧砂组成, 使用原子吸收分光光度计分析浸出渣中的各金属含量, 浸出率计算公式:

$$\omega = \left(1 - \frac{m_1 \times r_1}{m_0 \times r_0}\right) \times 100\%$$

收稿日期: 2018-03-07; 改回日期: 2018-04-04

作者简介: 雷祖伟 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物加工和资源综合利用。

通讯作者: 钟宏 (1961-), 男, 教授, 博士, 从事资源环境与化工冶金研究; E-mail: zhongh@csu.edu.cn

ω —浸出率； m_0 —原料质量； r_0 —原料中有效组分的含量； m_1 —浸渣质量； r_1 —浸渣中有效组分的含量。

2 试验结果与讨论

2.1 锂云母矿的表征

锂云母矿的主要化学成分分析结果见表1，锂云母矿的X射线衍射图谱见图1。由图1可以看出主要矿物为石英、锂云母和钠长石，而锂云母主要以 $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}$ 的结构存在于矿物中，通过表1的化学组成分析可知该矿物 Li_2O 品位较低，多为石英以及钠长石构成。

表1 锂云母矿的主要化学组成 / %
Table 1 Main chemical components of lepidolite ore

Li_2O	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	CaO
1.31	66.18	16.95	3.72	0.40	0.45	1.72

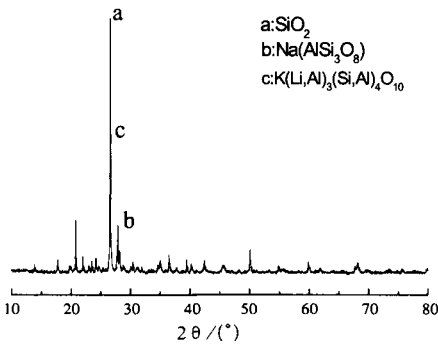


图1 锂云母矿的XRD图谱
Fig.1 XRD pattern of lepidolite ore

2.2 焙烧探索试验

锂云母矿分别与氯化钠、氯化钙、氯化钠+氯化钙、硫酸钠、硫酸钙、硫酸钠+硫酸钙进行焙烧对比试验，焙烧添加剂与锂云母矿按质量比1:1混合，焙烧温度为 $880^\circ C$ ，焙烧时间为30 min。探索试验结果见表2。

表2 焙烧探索试验结果
Table 2 Exploratory test results of roasting

焙烧添加剂	浸出率 / %		
	Li	Rb	Cs
NaCl	68.12	80.02	76.21
$CaCl_2$	76.81	87.74	92.43
$NaCl + CaCl_2$	87.54	96.13	94.86
Na_2SO_4	89.53	8.67	5.43
$CaSO_4$	59.44	35.52	51.87
$Na_2SO_4 + CaSO_4$	92.53	29.02	40.51

由表2可以看出，氯盐及硫酸盐体系对锂云母矿都有一定的浸出效果，在高温状态下锂云母由固态变成熔融状，Li与焙烧添加剂中的Na、Ca发生离子交换反应。其中，单独使用氯化钠、氯化钙作为焙烧添加剂不如氯化钠+氯化钙组合的浸出效果，硫酸盐体系也表现出相似现象。从Li、Rb、Cs的浸出率可以看出，氯盐体系对Rb、Cs的浸出效果优异，氯化钠+氯化钙组合其Rb、Cs浸出率达到95%左右，而锂云母中最主要元素Li的浸出率未能超过90%；硫酸盐体系对Li表现出优良的浸出效果，硫酸钠+硫酸钙的组合其Li浸出率达到92%，但Rb、Cs浸出效果欠佳。通过探索试验可以看出，氯盐和硫酸盐体系对锂云母矿的浸出有一定的互补效果，故进一步设计复合盐焙烧试验，以求较佳的焙烧添加剂组合使Li、Rb、Cs的浸出率均达到较佳效果。

2.3 复合盐焙烧试验

锂云母矿分别与氯化钠+硫酸钠、氯化钠+硫酸钙、氯化钙+硫酸钠、氯化钙+硫酸钙组合进行焙烧对比试验，焙烧添加剂与锂云母矿按质量比1:1混合，焙烧温度为 $880^\circ C$ ，焙烧时间为30 min。焙烧试验结果见表3，可能发生的化学反应及相应的吉布斯自由能和温度的关系见表4，各焙烧砂的X射线衍射图谱见图2。

表3 焙烧试验结果
Table 3 Results of roasting test

焙烧添加剂	浸出率 / %		
	Li	Rb	Cs
$NaCl + Na_2SO_4$	92.12	38.54	81.94
$NaCl + CaSO_4$	95.51	87.77	91.82
$CaCl_2 + Na_2SO_4$	88.65	87.72	91.62
$CaCl_2 + CaSO_4$	78.39	84.28	89.73

表4 氯盐、硫酸盐焙烧吉布斯自由能-温度关系
Table 4 Relationship between gibbs free energy and temperature of chlorine salts and sulphate salts

化学反应式	$(kJ \cdot mol^{-1})$
$2NaCl + Li_2O = Na_2O + 2LiCl$	$185.65 - 0.0117T$ (298-600K)
$2NaCl + Rb_2O = Na_2O + 2RbCl$	$-128.182 - 0.0037T$ (298-600K)
$2NaCl + Cs_2O = Na_2O + 2CsCl$	$-133.962 - 0.0138T$ (298-600K)
$2NaCl + 6SiO_2 + Li_2O + Al_2O_3 = 2NaAlSi_3O_8 + 2LiCl$	$-110.898 - 0.0898T$

$2\text{NaCl}+6\text{SiO}_2+\text{Rb}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8+2\text{RbCl}$	-424.685-0.0743T
$2\text{NaCl}+6\text{SiO}_2+\text{Cs}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8+2\text{CsCl}$	-430.465-0.0619T
$\text{CaCl}_2+\text{Li}_2\text{O}=\text{CaO}+2\text{LiCl}$	-58.183-0.0107T (298-850K)
$\text{CaCl}_2+\text{Rb}_2\text{O}=\text{CaO}+2\text{RbCl}$	-371.97-0.0048T (298-850K)
$\text{CaCl}_2+\text{Cs}_2\text{O}=\text{CaO}+2\text{CsCl}$	-377.75-0.0148T (298-850K)
$\text{CaCl}_2+\text{Li}_2\text{O}+2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8+2\text{LiCl}$	-168.85-0.032T (298-800K)
$\text{CaCl}_2+\text{Rb}_2\text{O}+2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8+2\text{RbCl}$	-482.643-0.0165T (298-600K)
$\text{CaCl}_2+\text{Cs}_2\text{O}+2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8+2\text{CsCl}$	-488.423-0.0065T (298-600K)
$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{O}$	131.31-0.0029T (298-600K)
$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Rb}_2\text{O}=\text{Rb}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{O}$	-127.982+0.002T (298-600K)
$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Cs}_2\text{O}=\text{Cs}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{O}$	-126.325+0.00956T (298-600K)
$\text{Na}_2\text{SO}_4+6\text{SiO}_2+\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $2\text{NaAlSi}_2\text{O}_8+\text{Li}_2\text{SO}_4$	-165.13-0.0810T
$\text{Na}_2\text{SO}_4+6\text{SiO}_2+\text{Rb}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8+\text{Rb}_2\text{SO}_4$	-424.485-0.0759T
$\text{Na}_2\text{SO}_4+6\text{SiO}_2+\text{Cs}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8+\text{Cs}_2\text{SO}_4$	-422.82-0.06847T
$\text{CaSO}_4+\text{Li}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{CaO}$	-38.53+0.0088T (298-600K)
$\text{CaSO}_4+\text{Rb}_2\text{O}=\text{Rb}_2\text{SO}_4+\text{CaO}$	-296.351-0.039T (298-600K)
$\text{CaSO}_4+\text{Cs}_2\text{O}=\text{Cs}_2\text{SO}_4+\text{CaO}$	-293.54+0.0037T (298-600K)
$\text{CaSO}_4+\text{Li}_2\text{O}+2\text{SiO}_2$ $+\text{Al}_2\text{O}_3=\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-155.5-0.030T (298-600K)
$\text{CaSO}_4+\text{Rb}_2\text{O}+2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $\text{Rb}_2\text{SO}_4+\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-405.886-0.025T (298-600K)
$\text{CaSO}_4+\text{Cs}_2\text{O}+2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3=$ $\text{Cs}_2\text{SO}_4+\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-404.222-0.0176T (298-600K)

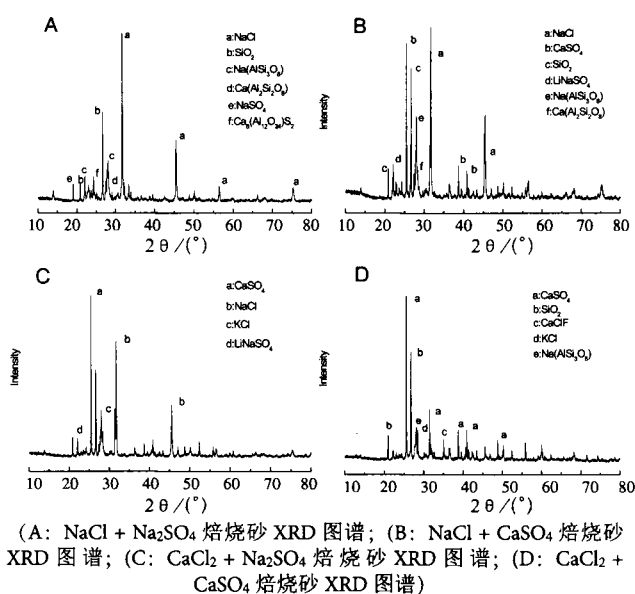


图 2 各组合焙烧砂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns

由表 3 可以看出, 焙烧添加剂中只含有钠盐的 NaCl + Na₂SO₄ 组合, 其锂的浸出率高, 铯的浸出率较低, 而铷的浸出率并不理想; 焙烧添加剂中只含有钙盐的 CaCl₂ + CaSO₄ 组合, 铷和铯的浸出率都达到了较高水平, 而锂的浸出率最低。由此可见, 焙烧添加剂中 Na⁺ 对锂的浸出有积极效果, Ca²⁺ 对铷、铯的浸出有提升作用。在反应温度下, 钠盐较钙盐更易熔融, 且 Na⁺ 离子半径小于 Ca²⁺ 离子半径, 更容易渗入到长石结构中以置换反应将锂置换出来。结合图 2A 的 X 射线衍射图谱可以看出, 除了未反应完的 NaCl、Na₂SO₄, 钠长石结构遭到了破坏, 形成了 Ca(Al₂Si₂O₈), 并且在试验操作中发现焙烧后的物料质地疏松, 形成了较易破碎的结构。由表 4 的热力学数据可见, 钙盐与铷、铯的反应趋势在相同温度下相比于钠盐更容易进行, 故 Ca²⁺ 对铷、铯的浸出有一定作用。

NaCl + CaSO₄ 组合和 CaCl₂ + Na₂SO₄ 组合由于既结合了氯盐和硫酸盐的焙烧优点, 又含有钠盐及钙盐, 所以其锂、铷、铯的焙烧浸出效果均比另外两组好。结合 X 射线衍射图谱 C 和 D 可以看出, 熔融的 NaCl 和 CaSO₄ 渗入到嵌布着锂、铷、铯的钠长石结构中, 将锂、铷、铯置换出来, 破坏了钠长石结构形成了 Ca(Al₂Si₂O₈), 并且置换出来的锂形成了 LiNaSO₄, 便于直接用水浸出进入到浸出液中。

综合以上试验结果, 根据氯盐和硫酸盐体系对锂云母矿的不同焙烧效果, 以及焙烧添加剂中 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的不同作用, 选择以实验室自制的复合盐焙烧添加剂 SC21 作为最优焙烧添加剂, 进行优化。

2.4 SC21 焙烧试验

2.4.1 焙烧添加剂用量对浸出率的影响

固定焙烧温度为 880℃, 焙烧时间为 30 min, 由图 3 可见随着焙烧添加剂添加量的增加, 锂、铷、铯的浸出率明显提高, 矿与焙烧添加剂质量比增至 1:0.7 后, 锂、铷、铯的浸出率相对平稳, 波动幅度较小, 此时锂、铷、铯的浸出率为 92.26%,

86.15%及90.84%，综合考虑锂、铷、铯的浸出率和焙烧添加剂成本，选取矿与焙烧添加剂质量比为1:0.7。

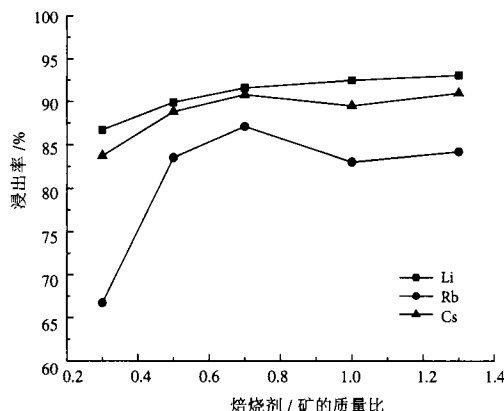


图3 焙烧添加剂用量对浸出率的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of roasting agent to lepidolite on leaching efficiency

2.4.2 焙烧温度对浸出率的影响

固定质量比矿：焙烧添加剂=1:0.7，焙烧时间30 min，由图4可见，随着焙烧温度的增加，锂、铷、铯的浸出率逐渐增大，到880℃时达到最大，均超过90%，而后随着温度的上升铷、铯的浸出率开始下降。这可能是由于，SC21中熔点较低的氯盐开始挥发，参与反应的氯盐减少，而氯盐对铷、铯的焙烧浸出有较大影响，因为硫酸盐的熔点较高，并且其对锂的焙烧浸出有关键作用，因此，锂的浸出率并没有较大变化，同时在1000℃时发现焙烧后的矿物有严重烧结现象，对后续破碎及浸出造成影响。因此，综合以上分析结果，选择焙烧温度为880℃。

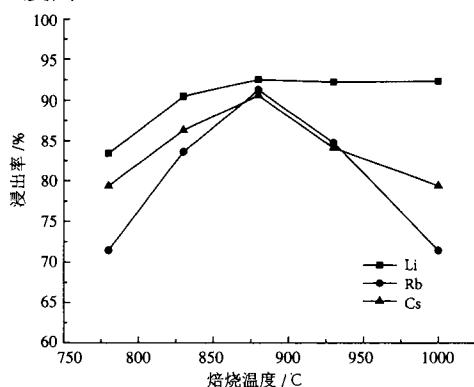


图4 焙烧温度对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on leaching efficiency

2.4.3 焙烧时间对浸出率的影响

固定质量比矿：焙烧添加剂=1:0.7，焙烧温度880℃，由图5可见，随着焙烧时间的增加，锂、铷、铯的浸出率逐渐提高，至45 min后浸出率变化不明显，此时锂、铷、铯的浸出率分别为94.52%，92.03%及93.56%。考虑到能耗，选择焙烧时间为45 min。

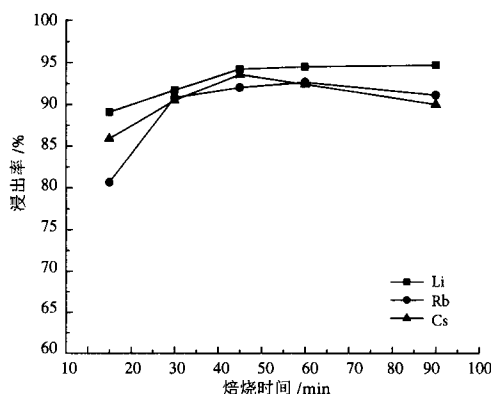


图5 焙烧时间对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of roasting time on leaching efficiency

3 结论

(1) 氯盐体系作为焙烧添加剂对Rb、Cs的浸出效果优异，氯化钠+氯化钙组合其Rb、Cs浸出率达到95%左右；硫酸盐体系作为焙烧添加剂对Li表现出优良的浸出效果，硫酸钠+硫酸钙组合其Li的浸出率达到92%。

(2) 焙烧添加剂中Na⁺对Li的浸出有积极效果，Ca²⁺对Rb、Cs的浸出有提升作用。

(3) 以SC21为焙烧添加剂，较优的工艺条件为：锂云母矿：SC21（质量比）=1:0.7，焙烧温度为880℃，焙烧时间为45 min，此时锂、铷、铯的浸出率分别为：94.52%，92.03%及93.56%。

参考文献：

- [1] Zhu C, Dong Y, Yun Z, et al. Study of lithium exploitation from carbonate subtype and sulfate type salt-lakes of Tibet [J]. Hydrometallurgy, 2014, 149:143-147.
- [2] 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.
- [3] Brandt F, Haus R. New concepts for lithium minerals processing [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(8):659-661.
- [4] Ebensperger A, Maxwell P, Moscoso C. The lithium

industry: Its recent evolution and future prospects [J]. Resources Policy, 2005, 30(3):218-231.

[5] 单志强. 广西栗木矿区多金属尾矿中铷资源回收工艺研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2013.

[6] 张周位, 黄苑龄, 陈丽荣. 某铷矿综合回收试验 [J]. 现代矿业, 2015(1):88-90.

[7] 高照国, 曹耀华, 王威, 等. 某铷矿浸出工艺研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2014(4):26-28.

[8] 孙友润. 锂云母-石灰石法烧成工艺较佳条件的选择 [J]. 稀有金属, 1984(5):13-17.

[9] 谢林保. 石灰石质量对锂云母-石灰石法的影响及控制 [J]. 稀有金属, 1996(5):338-342.

[10] Hien-Dinh T T, Luong V T, Gieré R, et al. Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching [J]. Hydrometallurgy, 2015, 153:154-159.

[11] Yan Q, Li X, Wang Z, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching [J]. International Journal of Mineral Processing, 2012(s) 110-111:1-5.

[12] 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.

[13] Chen Y, Tian Q, Chen B, et al. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(1-2):43-46.

[14] 陈亚, 廖婷, 陈白珍, 等. 纯碱压煮法从锂辉石中提取锂的研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2011(9):21-23.

[15] 陈德遐, 黎先财, 郭辉瑞, 等. 硫酸浸取锂云母后 Rb^{+} 和 Cs^{+} 的富集与分离 [J]. 离子交换与吸附, 2013(1):43-50.

[16] Guo X, Li D, Park K H, et al. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process [J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3-4):144-150.

[17] 曹耀华, 高照国, 王守敬, 等. 从某难选铷矿石中提取铷 [J]. 金属矿山, 2015, V44(12):83-87.

[18] Yan Q X, Xin-Hai L I, 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.

Composite Salt Roasting - Leaching Performance and Mechanism of Lepidolite Containing Rubidium and Cesium

Lei Zuwei, Zhong hong, Wang shuai, Cao Zhanfang, Zhou Zinan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Lithium is called the 21st century's strategic metal, and lepidolite is currently one of the major lithium minerals to extract lithium. Various roasting processes on lepidolite were investigated. The results showed that sulphate roasting-water leaching brings about a striking effect on lithium extraction. The lithium extraction efficiency of 92.53% could be reached by $Na_2SO_4 + CaSO_4$ roasting. Chloride roasting-water leaching was very effective to rubidium and cesium extraction and the leaching efficiencies were 96.13% and 94.86% respectively. Further tests showed that Na^{+} of roasting agent could bring positive effect on lithium extraction while Ca^{2+} could improve the leaching efficiency of rubidium and cesium. Based on all the results from the tests concerned, the extraction of lithium, rubidium and cesium reached peak values of 94.52%, 92.03 and 93.56% respectively by roasting with SC21(alkali metal salt mixture) under the optimal conditions with the mass ratio of lepidolite to roasting agent of 1:0.7, roasting temperature of 880℃, and roasting time of 45 min.

Keywords: Lepidolite; Sulphate; Chloride; Roasting