

微波场中锂辉石晶型转化试验研究

冀成庆¹, 沈明伟¹, 朱昌洛¹, 赵朝辉¹, 蔡旺¹, 赖杨¹, 冉登高², 周雄¹, 张贻¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041; 2. 四川省冶金设计研究院, 四川 成都 610041)

摘要: 本试验研究了典型锂辉石精矿微波场中晶型转化工艺, 对微波焙烧过程中温度及时间对渣中锂浸出率的影响进行了分析对比, 并与常规炉窑加热的相变条件进行了比较。研究表明, 两种加热方式得到的相变条件基本一致, 但采用微波加热相变的浸出残渣含锂(Li₂O)降低至0.2%内, 大幅提高锂的冶金回收率10%以上。微波场辅助相变是一种高效节能的晶型转化方式。

关键词: 锂辉石 微波加热 晶型转化 焙烧

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.016

中图分类号: TF826.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2019)04-0079-04

锂作为能源金属, 被誉为“白色石油”, 广泛应用于新能源领域。锂辉石是重要典型的锂矿石资源, 我国锂辉石矿资源主要分布于新疆、四川。前者已经开发多年, 后者正筹划大量开采。锂辉石精矿的冶炼技术较为成熟, 首先在回转窑内加热焙烧, 使 α 晶型(单斜晶系)转变为 β 晶型(四方晶系), 然后才进行硫酸焙烧或碱焙烧以及盐焙烧, 进一步浸出、过滤分离, 得到锂溶液, 碳化得到工业碳酸锂^[1]。传统工艺存在主要问题是能耗高, 容易过烧结圈(继而转变为 γ 晶型), 锂的加工回收率低。鉴于非常规冶金微波使物料受热方式不同和容易控制温度等优点, 笔者以锂辉石精矿为研究对象, 采用微波焙烧替代传统回

转窑转化焙烧进行系列试验研究, 探讨微波外场对锂辉石晶型转化的影响行为^[2]。

1 试验部分

1.1 锂辉石精矿原料

锂辉石精矿来自四川金川县党坝选厂, 锂辉石普遍结晶粗大, 与其他矿物的接触边界比较清晰平整, 易于解离。铌钽主要赋存在铌铁矿-钽铁矿系列矿物中, 矿物的粒度与锂辉石粒度差异巨大, 且含量极低, 仅0.02%。矿石中伴生的铷品位较低, Rb₂O含量为0.165%, 达到综合回收参考值, 主要赋存于长石、云母类矿物中。矿石中的铍未见独立矿物。-0.074 mm为68.7%。锂辉石精矿成分见表1。

表1 锂辉石精矿成分/%
Table 1 Composition of spodumene concentrate

Li ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Ta ₂ O ₅	BeO	Na ₂ O	CaO	MnO	MgO	Rb ₂ O	Nb ₂ O ₅
5.2	65.62	25.79	2.16	0.55	0.022	0.03	1.04	0.17	0.15	0.14	0.165	0.026

1.2 差热分析-热重试验

锂辉石精矿样热重分析(TG)和扫描示差扫描量热法(DSC)分析结果见图1, 从图1中可以

看出在1000~1200℃范围存在1050和1150℃存在两个吸热峰。在1050℃附近是晶型转化反应峰, 即 α -锂辉石通过吸热转变为 β -锂辉石。在该

收稿日期: 2019-01-01

基金项目: 中国地质调查局地质调查工作项目(DD20160074; DD20190185)

作者简介: 冀成庆(1985-), 男, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为三稀金属工业矿物综合利用。

通信作者: 沈明伟(1978-), 男, 高级工程师, 研究方向为三稀金属绿色工艺开发, E-mail: 1805750547@qq.com

阶段，锂辉石体积膨胀约 38%，发生“烧爆”现象。在 1150℃ 附近，即 β 锂辉石通过吸热转化为 γ- 锂辉石。当温度大于 1200℃ 时，随着温度的增加，矿样急剧吸热，而重量几乎保持不变，说明矿样因熔化而吸热。因此晶型转变温度可选择在 1000 ~ 1150℃ 范围内。

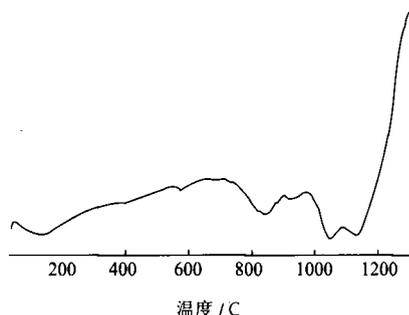


图1 锂辉石精矿 DSC-TG 分析图(10℃/min 空气气氛 常压)
Fig.1 DSC-TG analysis of spodumene concentrate (10℃/min air atmosphere atmospheric pressure)

1.3 研究设备与方法

称取 50 g 锂辉石精矿装入碳化硅坩埚中，一并放入多功能微波箱式反应器(HM 型, 微波频率: 2450±50MHz; 温度测量: 0 ~ 1200℃) 中，调节微波功率，将锂辉石分别加热至设定温度后保温设定时间，之后断电、停止微波炉工作，焙烧料在炉内冷却至室温。

为了研究微波辐照焙烧条件下的晶型转化率，对锂浸出率的影响，用高品位锂辉石在不同温度下进行晶型转化焙烧，在预定温度点恒温 30 min，得到晶型转化程度不同的锂辉石。磨细至 0.074 mm，进行硫酸化焙烧(酸量取理论值的 1.4 倍，酸矿比 0.098，250℃ 焙烧 30 min，常温水浸 30min)，取酸化焙烧后的酸化熟料和浸出渣，分析其中锂，计算浸出率。

2 结果与讨论

2.1 微波焙烧温度试验

温度试验在微波炉中进行的，1150℃ 开始有烧结现象，1200℃ 下烧结现象严重，局部有熔融状态。试验结果见表 2。

表 2 锂辉石精矿微波加热相变温度试验结果

Table 2 Spodumene transition temperature data under microwave

温度/℃	浸出渣率	浸出渣含锂/%	锂浸出率/%	备注
900	0.97	3.82	47.40	
950	0.95	1.65	69.86	
1000	0.935	0.39	92.99	
1050	0.932	0.1	98.21	
1100	0.925	0.055	99.02	结圈
1150	0.942	0.28	94.93	局部熔融

温度试验结果得知，随着加热(焙烧)温度的提高，锂的浸出率逐步增加；加热温度达到 1100℃ 时，锂的浸出率达到 99%；说明锂辉石的由 α 型相变为 β 型的转变率至少也达到 99%；继续加热物料升温到 1150℃，则发生结圈现象，甚至熔融，锂的浸出率反而有所降低，主要是物料融化产生包裹所致，当然也有部分锂辉石转化为 γ 型锂辉石所致。建议生产上控制加热温度区间为 1050 ~ 1100℃。温度区间虽然窄，在工业炉窑上较难控制，但对于大型微波炉来说，精确温度控制比较容易实现。

样品的转型温度由样品的矿物特性决定。热重试验结果推荐加热温度 1000 ~ 1150℃；微波辐射结果推荐加热温度 1050 ~ 1100℃。二者小有差别，但趋于基本一致，因为锂辉石精矿的转型温度还受试验样品的量和加热速度的影响。王世亨^[3]认为，不同升温速度测量时，吸热峰温度值不同；吴贻安^[4]认为，锂辉石测量样品重量不同时，吸热峰温度不同。

2.2 微波焙烧时间试验

设定微波炉的加热温度为 1050℃，到达设定温度后进行保温时间试验。五个时间试验的烧结料颜色基本一致为白灰色，并呈松散状，均为合格 β 锂辉石料。

表 3 锂辉石精矿微波加热相变时间试验结果

Table 3 Spodumene transition time data under microwave

恒温时间/min	浸出渣率	浸出渣含锂/%	锂浸出率/%	结果
10	0.932	0.47	91.58	白灰色、松散
20	0.936	0.15	97.30	白灰色、松散
30	0.928	0.12	97.86	白灰色
40	0.923	0.11	98.05	白灰色
50	0.921	0.09	98.41	白灰色

试验结果表明, 0.5 h 内, 随着加热时间的延长, 焙烧料中锂的浸出率逐步增加; 0.5 h 后, 随着微波加热时间的延长, 焙烧料中锂的浸出率趋于稳定, 提高量很小, 锂的浸出率达到 98%, 间接说明 α 锂辉石向 β 锂辉石相变也达到 98%。建议微波加热恒温时间采用 0.5 h。实际上, 微波加热恒温时间 10 min, 焙烧料中锂的浸出率已经达到 91.58%, 说明加热恒温时间锂辉石相变的影响较小, 正如恩杰利和列克指出, 锂辉石的相变是突然发生的^[5]。

应该强调一下, 锂辉石加热相变时间短暂的特性, 对于下一步大型微波加热设备的针对性设计、制造创造了良好条件。换句话说, 采用微波加热使锂辉石相变, 易于大型化、易于精准化。

2.3 关于粒度

矿石的粒度将影响相变的温度和时间。锂精矿直接来源于选矿厂, -0.074 mm 68.7%, 在微波加热相变试验中, 焙烧温度比炉窑被烧温度降低 100℃ 左右, 另据资料报道, 以及时间试验结果可知, 锂辉石受热相变是瞬间完成的, 因而没有必要进一步进行锂辉石精矿相变的粒度试验。至于矿石粒度对锂辉石转化率的影响, 陈悦娣^[6]认为相同焙烧温度、焙烧时间下, 颗粒大小将直接影响焙烧转化的效果, 颗粒较粗的锂精矿需要更高的温度才能确保转化完全。

2.4 与传统指标比较

川西锂辉石精矿的利用研究资料较多, 以下分别罗列普通炉窑加热锂辉石精矿相变焙烧的试验数据和生产企业实际控制数。

表4 锂辉石相变条件数据比较

Table 4 Comparison data of spodumene phase transition conditions

名称	微波加热试验	炉窑加热试验	企业控制指标 I	企业控制指标 II
加热温度 /℃	1050	1100	1050 ~ 1150	1100 ~ 1200
加热时间 /min	20 ~ 30	20 ~ 25 ^[3]	~ 60	~ 60
浸渣残 Li ₂ O/%	0.05 ~ 0.2	0.35 ±	0.3 ~ 0.4	0.3 ~ 0.4

从表 4 可以看出, 锂辉石试验室的相变加热温度都比生产企业的控制指标低; 相变时间是生产企业的一半, 但采用微波加热方式与常规炉窑

加热方式数据基本一致。这是锂辉石精矿的矿物秉性所决定的。从上表还可以看出, β 锂辉石经硫酸酸化焙烧浸出, 微波加热的浸出渣残锂比炉窑常规加热的浸出渣残锂低得多, 可以稳定地由 0.4% 降至 0.2%, 甚至更低。换算为锂的回收率, 锂冶金加工回收率将由 80% 提高到 90% 以上。

2.5 机理分析探讨

转型的关键条件是温度, 因为从致密的链状含锂硅酸盐变为松散的骨架状含锂硅酸盐, 需要加热供给一定的能量, 这一定的能量就表现为转型所需的温度和相应的时间。无论采用何种工艺, 其锂矿石的高温焙烧都是不可或缺的步骤, 如能提高锂精矿的转型率, 降低焙烧过程能耗, 对提高锂矿石提锂工艺的整体经济性具有重要作用。

锂辉石为弱吸波物质, 因此需采用碳化硅作为热载体辅助加热, 在微波场进行高温煅烧, 在煅烧体系中形成了无梯度的均匀的热分布, 锂辉石矿物内外能同时被均匀加热, 矿物内部的温度梯度小, 可使矿物内部热应力减至最小 [7], 这样可以阻止颗粒在晶型转变过程中体积发生膨胀变化过程中团聚的产生, 锂精矿的晶型转化温度稳定, 晶型转化效率良好。

3 结 论

(1) 锂辉石精矿采用微波辐射加热, 因微波场能变为锂精矿晶格内的热能, 具有从内部加热, 温度均匀等特性, 尽管锂精矿的晶型转化温度和时间较常规炉窑加热温度基本一致, 但微波加热温度易于控制, 微波加热设备便于制造、设计, 将使锂精矿加工行业向大型化、集约化, 精准化提升。

(2) 锂辉石精矿采用微波辐射加热相变焙烧, 由于从物料内部加热, 热量损失少, 物料升温均匀, 相变时间少, 锂辉石矿物晶型转变效果良好, 浸出残渣含锂低, 大幅提高锂的作业回收率 10% 以上, 将使锂加工行业在节能减排, 提高企业效益上迈入新台阶。

参考文献:

- [1] 田千秋. 锂辉石硫酸焙烧及浸出工艺研究 [J]. 稀有金属, 2011(1):118-123.
- [2] 张孝天. 微波作用于锂辉石原矿生产 β -锂辉石精矿的方法 [Z]. 中国专利: CN201110226695.1
- [3] 王世亨. 新疆可可托海锂辉石晶型转化焙烧研究 [J]. 新疆有色金属, 1995(1):30-35.
- [4] 吴贻安. 锂辉石相变和鉴定方法简介 [J]. 新疆矿冶, 1982(2): 92-96.
- [5] 游清治. 锂辉石的转型焙烧 [J]. 新疆有色金属, 1989(1):27-32.
- [6] 陈悦娣. 不同产地锂精矿的分析研究及工业应用 [J]. 新疆有色金属, 2014 (1):62-64.
- [7] 张彬. 微波场中氢氧化铝煅烧工艺及氧化铝晶型转变研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012. 80-87.

Study on Spodumene Phase Transformation in Microwave Field

Ji Chengqing¹, Shen Mingwei¹, Zhu Changluo¹, Zhao Chaohui¹, Cai Wang¹, Lai Yang¹, Ran Denggao²,
Zhou Xiong¹, Zhang Yi¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CGAS Research Center of Multipurpose Utilization of Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 2. Sichuan Metallurgical Design and Research Institute, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: In this experiment, the crystallization transformation process of typical pyroxene concentrate in microwave field was studied, and the influence of temperature and time on the leaching rate of lithium in slag was analyzed and compared with that of conventional furnace heating. The results showed that the phase transition conditions obtained by the two heating methods were basically the same, but the lithium content of ore could be reduced to less than 0.2% by microwave heating, and the lithium leaching rate is increased by more than 10%. Microwave field-assisted phase transformation was an efficient and energy-saving way.

Keywords: Spodumene; Microwave heating; Crystal type transformation; Roasting

////////////////////////////////////
(上接 121 页)

Study on Preparation of Fe/Al-base Flocculant from Red Mud by Microwave

Guo qing, Chen Shuwen, Zhang Junhong, He Zhijun, Hu Guojian, Tian chen

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning, China)

Abstract: In this paper, Bayer high iron red mud was modified by microwave, the influence of concentration of hydrochloric acid, liquid-solid ratio of hydrochloric acid to red mud, reaction temperature and reaction time on the dissolution rate of aluminum and ferrum were studied, and then the optimal technology of the preparation of Fe/Al-base flocculant was discussed. The results showed that the dissolution rate of ferrum was reduced, the dissolution rate of aluminum was increased at the same time. Under the microwave power of 132 W, microwave radiation time 7.5 min, reaction temperature 100 °C, concentration of hydrochloric acid 9mol/L, liquid-solid ratio 7:1, reaction time 2 h and pH value as 9, the dissolution rate of iron and aluminum can reach 76.40% and 35.49% respectively. The dissolution rate of ferrum was reduced by 21.78%, the dissolution rate of aluminum was increased by 9.97% under microwave modification. Also, under those conditions, the production yield of flocculant was increased, then the preparation of Fe /Al-base flocculant was added to the waste water at the temperature of 30 °C under the 0.2 ml/L addition, the decolorizing rate of polluted water can reach 81.82%.

Keywords: Red mud; Microwave modification; Fe/Al-base flocculant