

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.11.007

黏土型锂矿中锂的浸出试验

朱丽¹, 杨永琼¹, 顾汉念^{2a}, 郭腾飞^{2a,3}, 温汉捷^{2b}

- (1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵阳 550025;
2. 中国科学院地球化学研究所, a. 地球内部物质高温高压院重点实验室,
b. 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:黏土型锂矿是一类重要的锂资源, 目前关于该类锂矿的研究相对较少。采用氯化铁溶液对碳酸盐黏土型锂矿中的锂元素进行浸出, 研究了焙烧温度、氯化铁质量分数、浸出温度和反应时间对锂浸出率的影响。结果表明, 氯化铁溶液对样品中的锂元素有较好的选择性浸出作用。当焙烧温度为 600 °C, 氯化铁质量分数为 15%, 浸出液固比为 5 mL/g, 浸出温度为 80 °C, 反应时间为 240 min, 转速为 240 r/min 时, 锂浸出率可达 82.78%。浸出前后样品的 XRD 和 SEM 分析表明, 锂的浸出可能是氯化铁溶液中的铁离子与黏土样品中的锂离子进行交换的结果。

关键词:黏土型锂矿; 锂; 氯化铁; 浸出

中图分类号: TF826⁺.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-7545(2020)11-0035-06

Study on Leaching of Lithium from Clay-type Lithium Deposit

ZHU Li¹, YANG Yong-qiong¹, GU Han-nian^{2a}, GUO Teng-fei^{2a,3}, WEN Han-jie^{2b}

- (1. College of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;
- 2a. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, 2b. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Clay-type lithium deposit is a kind of important lithium resources. However, there are relatively few studies on this kind of lithium deposit until present. Ferric chloride solution was used to leach lithium element in carbonate-hosted clay-lithium deposit, and effects of calcination temperature, ferric chloride mass fraction, leaching temperature and reacting time on leaching efficiency of lithium were investigated. The results show that ferric chloride solution has a good selective leaching effect on lithium in sample, and leaching efficiency of lithium is 82.78% under the conditions including calcination temperature of 600 °C, mass fraction of ferric chloride of 15%, L/S of 5 mL/g, leaching temperature of 80 °C, reaction time of 240 min, and stirring speed of 240 r/min. XRD and SEM analysis of samples before and after leaching show that leaching of lithium may be the result of exchange of iron ions in ferric chloride solution with lithium ions in clay samples.

Key words: clay-type lithium deposit; lithium; ferric chloride; leaching

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划(STS计划)区域重点项目(KFJ-STQYD-155); 国家自然科学基金资助项目(41972048); 国家重点研发计划项目(2017YFC0602500)

作者简介: 朱丽(1995-), 女, 四川眉山人, 硕士研究生; 通信作者: 顾汉念(1985-), 男, 江苏宿迁人, 博士, 副研究员

锂作为一种新型能源材料和战略资源,被美国、日本、澳大利亚等国列为关键金属^[1]。根据矿床类型的不同,全球锂资源通常分为三类:盐湖卤水型^[2-3]、硬岩型和黏土型^[4-5]。其中黏土型锂矿的发现较晚且其形成大多与火山活动密切相关^[6-9],目前发现的黏土型锂矿主要有美国内华达 McDermitt 火山口处的 Kings Valley 锂矿、埃及蒙脱石型黏土锂矿^[10]、墨西哥的 Sonora 锂矿以及塞尔维亚的贾达尔锂矿^[11]。目前从该类锂矿中浸出锂的工艺主要有直接浸出工艺^[12-16]、焙烧—浸出工艺^[17]、助剂混合焙烧—浸出工艺^[18-19]、氯化硫化工艺^[12]等。

近年来,在我国西南地区发现了一种与碳酸盐岩风化沉积作用密切相关的新型黏土锂矿,被称为碳酸盐黏土型锂矿^[8]。前期研究表明,该锂矿样品经中低温活化焙烧后,通过硫酸浸出,锂浸出率最高可达 86.23%^[17],但该工艺存在浸出液酸性强,反应残渣环境污染风险高等问题。本文在此基础上提出焙烧—氯盐浸出工艺对碳酸盐黏土型锂矿样品进行浸出,为黏土型锂矿的绿色开发利用提供参考。

1 试验部分

1.1 试验样品与试剂

试验所用碳酸盐黏土型锂矿样品产自贵州某地,主要化学组成(以氧化物计,%): Al_2O_3 48.01、 SiO_2 33.06、 Fe_2O_3 1.07、 TiO_2 2.25、 K_2O 3.88、 Na_2O 0.09、 MgO 0.46、 CaO 0.03、 P_2O_5 0.12、 SO_3 0.04、LOI 10.42。微量元素含量(g/t):Li 3170、Ba 120、Cr 135、Ce 41.4、La 14.6、Nb 41.2、Ni 85.3、Pb 49.1、Sc 53.4、Sn 9.7、Sr 285、Ta 3.23、V 150。可知,样品主要化学组成为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等,其中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量相对较高,是构成黏土锂矿的主要物质。此外,样品还含有 Li、Zr、Sr、V、Cr、Ga 等微量元素,其中 Li 含量最高。研究表明^[17]样品主要矿物组成为:一水硬铝石、伊利石、蒙脱石、钛矿物等。

试验所用试剂为分析纯氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99.0\%$),试验用水为去离子水。

1.2 试验仪器

试验仪器:BSM-220.4 型电子天平、高速多功能粉碎机、电阻炉、THZ-82A 型水浴恒温振荡器、TD5A 型大容量离心机、ST20 型便携式 pH 计、101-0BS 型电热鼓风干燥箱。

1.3 浸出试验

黏土锂矿样品经干燥、研磨、过筛处理后,用天

平称取 3 g 样品于一定温度下焙烧,将焙烧处理后的样品置于 50 mL 离心管,加入 15 mL 氯化铁溶液,恒温反应一定时间。反应结束后,过滤,得到原浸出液与反应残渣。用去离子水多次洗涤反应残渣,过滤,得到反应残渣洗涤液,将反应残渣洗涤液与原浸出液混合均匀,测试混合液元素含量,计算 Li、Al、Mg、K 的浸出率。

1.4 测试分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定混合液中各元素含量;采用 X 射线衍射仪(XRD)对浸出前后的样品进行物相组成分析;采用扫描电镜(SEM)对浸出前后的样品进行微观形貌分析。

2 试验结果及讨论

2.1 焙烧温度对浸出率的影响

前期工作表明^[17],焙烧处理可以有效活化黏土岩,使其中的锂具有可交换性。因此本文首先考察不同焙烧温度对锂浸出率的影响。固定氯化铁质量分数 15%、液固比 5 mL/g、浸出温度 80 °C、反应时间 1 h、转速 240 r/min 的条件下,将焙烧温度分别设定为 400、500、600、700 °C,考察锂、铝、镁、钾浸出率的变化,结果如图 1 所示。由图 1 可知,焙烧温度在 400~700 °C 时,锂浸出率呈先上升后下降的趋势。这可能是由于焙烧温度从 400 °C 上升到 600 °C 时,样品中的黏土矿物发生脱羟反应,导致矿物结构塌陷,即层状结构发生适当形变,促进锂的浸出^[17];另一方面,焙烧温度升高使得黏土锂矿样品总孔体积增大^[20],结构变得更加疏松,氯化铁溶液中的铁离子更容易与黏土矿物中的锂发生离子交换,导致锂浸出率升高,最高可达 58.89%。当焙烧温度从 600 °C 上升到 700 °C 时,黏土矿物层状结构严重塌陷,固定了层间的锂^[17],同时黏土型锂矿样品总孔体积减小^[20],导致溶液中的铁离子与黏土矿物中锂交换减弱,从而使锂浸出率下降。

此外,由图 1 可知,在浸出过程中,锂元素浸出的同时还伴有镁、钾、铝等杂质元素的浸出,其中镁与锂化学性质相似^[21],是碳酸锂制备过程中的主要有害杂质^[22-23],也是锂提取浸出过程中重点关注的元素之一。当焙烧温度为 600 °C 时,不仅可使锂浸出率达到最高,还能使镁锂浸出率相差最大,在一定程度上降低镁锂分离难度。因此焙烧温度为 600 °C 时最有利于锂的浸出。

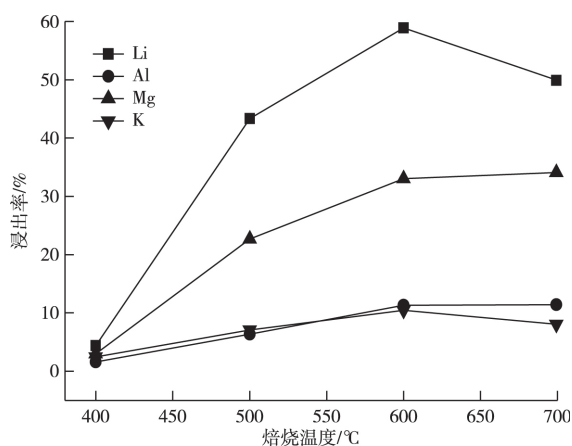


图 1 焙烧温度对浸出率的影响

Fig 1 Effects of calcination temperature on leaching efficiency

2.2 氯化铁质量分数对浸出率的影响

在焙烧温度 600 °C, 浸出温度 80 °C, 反应时间 1 h, 液固比 5 mL/g 的条件下, 考察氯化铁质量分数对锂、铝、镁、钾浸出率的影响。由图 2 结果可知, 锂、铝、镁、钾的浸出率均随着氯化铁质量分数的增加而增加, 且锂的浸出率最高。当氯化铁质量分数从 0 增加到 15% 时, 锂浸出率从 3.95% 提高到 58.89%。氯化铁质量分数为 0%, 即直接采用去离子水对黏土锂矿样品进行浸出, 锂浸出率仅为 3.95%, 该结果是合乎碳酸盐黏土型锂矿野外特征的。因为碳酸盐黏土型锂矿大多经历暴晒和雨水的多次淋滤, 即使有可溶性的锂, 也早被淋滤带出。因此, 采用去离子水直接对样品进行浸出是不可行的。

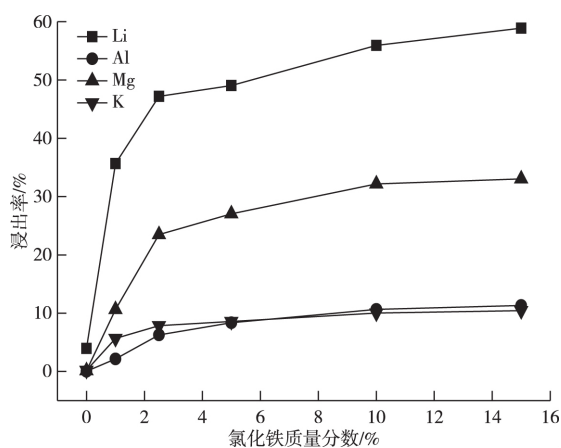


图 2 氯化铁质量分数对浸出率的影响

Fig 2 Effects of ferric chloride mass fraction on leaching efficiency

此外, 反应结束后, 还对不同质量分数氯化铁溶液浸出后滤液的 pH 进行了测定, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着氯化铁质量分数的增加, 滤液 pH 逐渐降低。这可能是由于氯化铁质量分数增加, 使更多的铁离子进入反应体系并发生式(1)所示的水解反应, 从而导致溶液 pH 降低, 但与传统的酸法浸出工艺相比^[17], 氯化铁浸出工艺浸出后的滤液 pH 较高, 酸性较弱。这不仅可以减少后期除杂纯化过程中碱性试剂的消耗, 降低生产成本, 也可以降低反应残渣酸性, 减小环境污染风险。

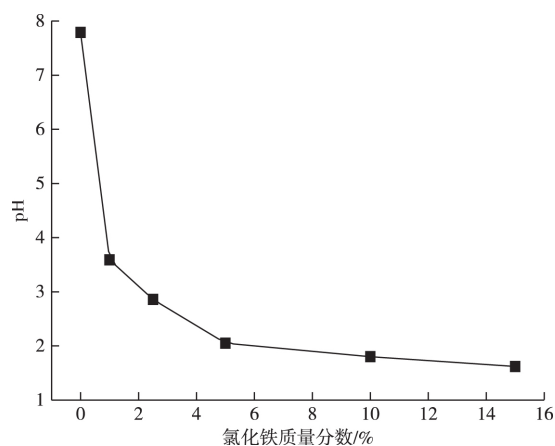


图 3 氯化铁质量分数与滤液 pH 关系

Fig 3 Relationship between mass fraction of ferric chloride and the pH value of filtrate

2.3 浸出温度对浸出率的影响

在焙烧温度 600 °C, 氯化铁质量分数 15%, 液固比 5 mL/g, 反应时间 1 h, 转速 240 r/min 的条件下, 考察了浸出温度对锂、铝、镁、钾浸出率的影响, 试验结果如图 4 所示。由图 4 可知, 锂、铝、镁、钾的浸出率均随着浸出温度的升高而增加, 其中锂的浸出率明显高于其他杂质元素。当浸出温度从 20 °C 增加到 60 °C 时, 浸出温度对锂浸出率的影响相对较小, 当浸出温度高于 60 °C 时, 锂浸出率显著升高, 且当浸出温度增加至 90 °C 时, 锂浸出率为 77.56%。这可能是由于随着浸出温度的升高, 反应体系中离子热运动加剧, 离子间发生有效碰撞的几率增大, 从而使黏土锂矿样品中的锂元素更容易与氯化铁溶液中的铁离子发生交换, 导致锂浸出率升高。

2.4 反应时间对浸出率的影响

在焙烧温度为 600 °C, 氯化铁质量分数为 15%,

液固比为 5 mL/g,浸出温度为 80 °C,转速为 240 r/min 的条件下,反应时间对锂、铝、镁、钾浸出率的影响如图 5 所示。由图 5 可知,锂浸出率随着反应时间的延长而增加。当反应时间低于 90 min 时,锂浸出率随反应时间的增加而明显增加,当反应时间超过 90 min 时,锂的浸出率增长幅度变缓。这可能是由于当反应时间小于 90 min 时,反应体系还未达到平衡状态,随着反应时间延长,氯化铁溶液中的铁离子持续不断地与碳酸盐黏土型锂矿样品中的锂离子发生交换,使锂浸出率提高。而当反应时间超过 90 min 后,反应体系可能趋于平衡状态,导致锂浸出率增长幅度减缓。当反应时间从 10 min 增加到 180 min 时,锂的浸出率从 28.94% 增加到 81.43%。当反应时间延长至 240 min 时,锂浸出率为 82.78%,锂浸出率没有明显增加。因此浸出时间为 180 min。

中的主要矿物相并未发生分解。因此推测本次试验过程中黏土型锂矿中锂的浸出是由于氯化铁溶液中的铁离子与黏土型锂矿中的锂发生离子交换所致。

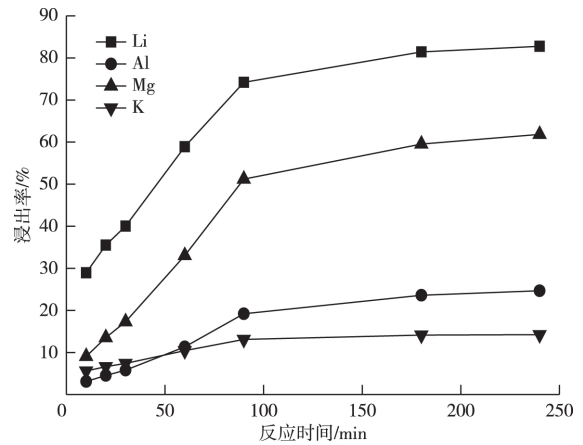


图 5 反应时间对浸出率的影响

Fig 5 Effects of reaction time on leaching efficiency

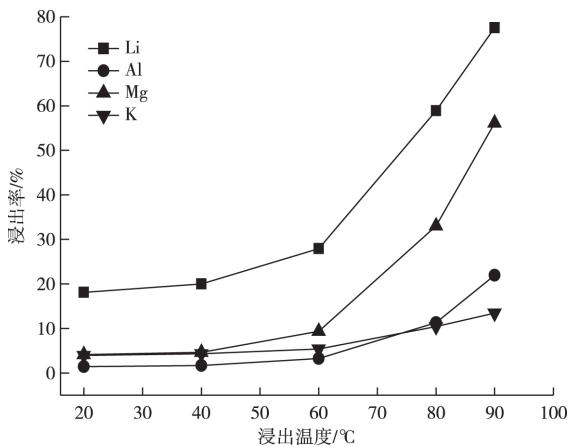


图 4 浸出温度对浸出率的影响

Fig 4 Effects of leaching temperature on leaching efficiency

2.5 浸出机理的讨论

为了查明碳酸盐黏土型锂矿中锂的浸出机理,采用粉晶 X 射线衍射仪对氯化铁溶液浸出前后的样品进行了 XRD 分析,分析结果如图 6 所示。浸出前的样品为 600 °C 焙烧 1 h 的黏土锂矿样品。浸出后的样品:焙烧温度 600 °C,氯化铁质量分数 15%,反应时间 1 h,浸出温度分别为 20、40、60、80、90 °C 得到的反应残渣。

根据图 6 中的 XRD 结果可以明显看出,不同浸出温度下所得的反应残渣与浸出前的样品具有相似的矿物相,说明在浸出过程中黏土型锂矿

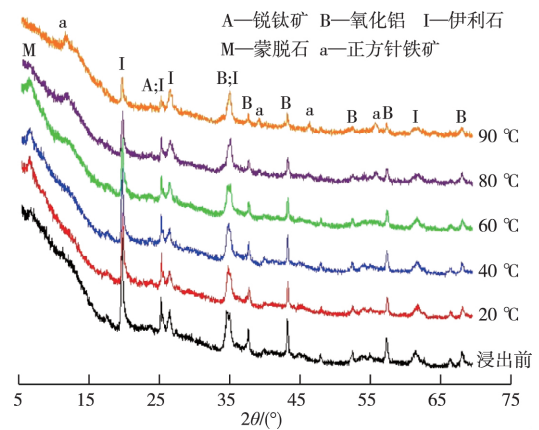


图 6 氯化铁溶液浸出前后样品的 XRD 谱

Fig 6 XRD patterns of samples before and after leaching with ferric chloride solution

此外,还对 20 °C 浸出前后的样品进行了 SEM 分析,结果如图 7 所示。从图 7 可知,浸出前后的样品具有相似的微观形貌特征,两者均由致密的片层状结构组成,说明锂浸出时黏土矿物结构并未遭到破坏。从另一角度证明了本试验中锂的浸出可能是氯化铁溶液中的铁离子与黏土矿物中的锂离子进行离子交换的结果,而非氯化铁溶解黏土矿物所致。

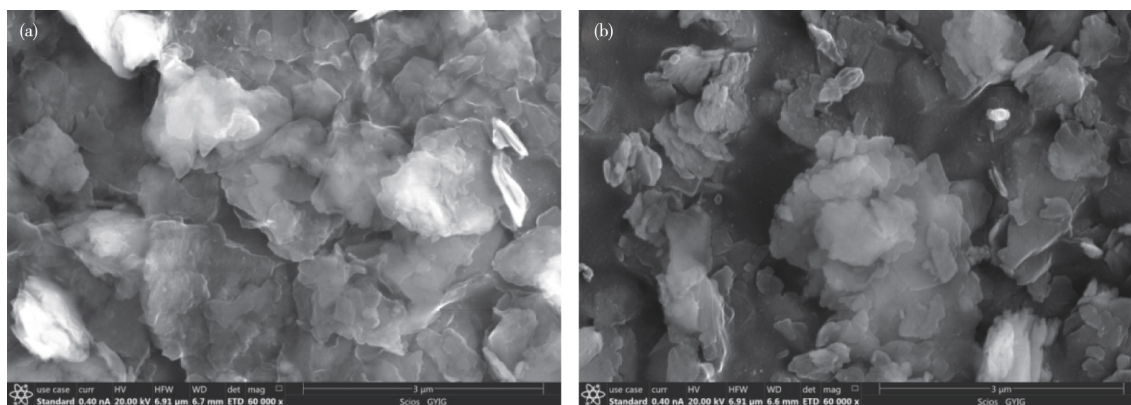


图 7 浸出前(a)和浸出后(b)样品 SEM 形貌

Fig 7 SEM morphologies of samples before leaching(a)and after leaching(b)

3 结论

1)与硫酸溶液相比,氯化铁溶液是一种绿色高效的浸出剂,具有浸出效果好、浸出液酸性弱、浸出残渣环境危害小等优点。

2)焙烧温度、氯化铁质量分数、浸出温度、反应时间均是影响锂浸出率的关键因素,当焙烧温度为 600℃、氯化铁质量分数为 15%、浸出温度为 80℃、反应时间为 240 min、转速为 240 r/min 时,锂浸出率可达 82.78%。

3)黏土型锂矿中锂的浸出可能是氯化铁溶液中的铁离子与黏土锂矿样品中的锂离子发生交换的结果,而不是矿物溶解的结果。

参考文献

- [1] Australian Government. Australia's critical minerals strategy 2019[R]. Australian; Department of Industry, Innovation and Science, Australian Trade and Investment Commission, 2019.
- [2] 薛宇飞, 邹小平, 蒋应平. 混合体系盐湖锂萃取性能及机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(7): 31-35. XUE Y F, ZOU X P, JIANG Y P. Study on property and mechanism of mixed lithium extraction system from brine[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(7): 31-35.
- [3] 薛宇飞, 蒋开喜, 王海北, 等. 盐湖卤水锂萃取体系的性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 28-32. XUE Y F, JIANG K X, WANG H B, et al. Study on properties of lithium solvent extraction system for salt lake brine[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(6): 28-32.
- [4] KESLER S E, GRUBER P W, MEDINA P A, et al. Global lithium resources; Relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 55-69.
- [5] PEIRO L T, MENDEZ G V, AYRES R U. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook [J]. JOM, 2013, 65(8): 986-996.
- [6] BENSON T R, COBLE M A, RYTUBA J J, et al. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins [J]. Nature Communications, 2017, 8: 270. DOI: 10. 1038/s41467-017-00234-y.
- [7] CASTOR S B, HENRY C D. Lithium-rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin[J]. Minerals, 2020, 10(1): 68. DOI: 10. 3390/min10010068.
- [8] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. 科学通报, 2020, 65(1): 53-59. WEN H J, LUO C G, DU S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(1): 53-59.
- [9] GLANZMAN R K, MCCARTHY J H, RYTUBA J J. Lithium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon[J]. Energy, 1978, 3(3): 347-353.
- [10] AMER A M. The hydrometallurgical extraction of lithium from egyptian montmorillonite-type clay [J]. JOM, 2008, 60(10): 55-57.
- [11] STANLEY C J, JONES G C, RUMSEY M, et al. Jadarite, LiNaSiB₃O₇(OH), a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia [J]. European Journal of Mineralogy, 2007, 19(4): 575-580.
- [12] CROCKER L, LIEN R H. Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays [R]. US; Bureau of Mines, Department of Interior, 1987.

- [13] MAY J T, WITSOWSKY D S, SIEDEL D C. Extracting Lithium from Clays by Roast-Leach Treatment[M]. US: Bureau of Mines, 1979.
- [14] EGUNLAE O O, OBISESAN P O, ADELOYE A O. Lithium recovery from Ekiti clays[J]. Nigerian Journal of Engineering Management, 2006, 7(4): 46-52.
- [15] WHITFIELD P S, LE P Y, GRICE J D, et al. $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ -novel structure of the new borosilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data[J]. Acta Crystallographica Section B, Structural Science, 2007, 63(3): 396-401.
- [16] 赵元艺, 符家骏, 李运. 塞尔维亚贾达尔盆地超大型锂硼矿床[J]. 地质论评, 2015, 61(1): 34-44.
ZHAO Y Y, FU J J, LI Y. Super large lithium and boron deposit in Jadar basin, Serbia [J]. Geological Review, 2015, 61(1): 34-44.
- [17] GU H N, GUO T F, WEN H J, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106076. DOI:10.1016/j.mineng.2019.106076.
- [18] 李荣改, 宋翔宇, 高志, 等. 河南某地低品位含锂粘土矿提锂新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(6): 81-84.
LI R G, SONG X Y, GAO Z, et al. New technology for extracting Li from low-grade lithium-bearing clay[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(6): 81-84.
- [19] SWAIN B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism; A review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, 91(10): 2549-2562.
- [20] 张玉良, 孙强, 李进学, 等. 高温焙烧后黏土孔隙与力学特征研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(7): 1480-1488.
ZHANG Y L, SUN Q, LI J X, et al. Pore and mechanical characteristics of high-temperature baked clay [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(7): 1480-1488.
- [21] 张秀峰, 谭秀民, 张利珍. 纳滤膜分离技术应用于盐湖卤水提锂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2017, 49(1): 1-5.
ZHANG X F, TAN X M, ZHANG L Z. Research progress in lithium extraction from salt lake brine by nanofiltration membrane separation technology [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(1): 1-5.
- [22] 魏昊, 田欢, 张梦龙, 等. 电池级碳酸锂制备与提纯的研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(8): 33-37.
WEI H, TIAN H, ZHANG M L, et al. Research progress in preparation and purification of battery-grade lithium carbonate [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(8): 33-37.
- [23] 戴江洪, 王宏岩, 李平. 高纯碳酸锂制备研究进展[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(1): 49-53.
DAI J H, WANG H Y, LI P. Research development of preparation of high purity lithium carbonate [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(1): 49-53.