

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.006

# 从黏土型锂矿中高效浸出锂的研究

徐璐<sup>1,2</sup>, 惠博<sup>1,2</sup>, 龚大兴<sup>1,2</sup>, 赖杨<sup>1,2</sup>, 田恩源<sup>1,2</sup>

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

**摘要:**采用焙烧—酸浸的方法从某 Li<sub>2</sub>O 品位为 0.64% 的黏土型锂矿中浸出锂, 考察了焙烧时间和焙烧温度对 Li<sub>2</sub>O 浸出率的影响, 利用正交试验研究了酸浸工艺中浸出温度和时间、硫酸浓度和液固比对 Li<sub>2</sub>O 浸出率的影响。结果表明, 黏土型锂矿在 600 °C 焙烧 30 min 后, 锂焙烧渣在浸出温度 90 °C、浸出时间 30 min、硫酸浓度 1.5 mol/L、浸出液固比为 6 的条件下搅拌浸出, Li<sub>2</sub>O 浸出率最高达 92.97%, 浸出效果良好。

**关键词:**黏土型锂矿; 锂; 焙烧; 浸出

中图分类号: TF826<sup>+</sup>.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)09-0037-04

## Study on High-efficient Leaching of Lithium from Clay-type Lithium Ore

XU Lu<sup>1,2</sup>, HUI Bo<sup>1,2</sup>, GONG Da-xing<sup>1,2</sup>, LAI Yang<sup>1,2</sup>, TIAN En-yuan<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources,  
Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China

2. Chinese Geological Survey Metal Mineral Resource Utilization Technology Center,  
Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** Lithium was leached from clay-type lithium ore with Li<sub>2</sub>O grade of 0.64% by roasting-acid leaching. Effects of roasting time and temperature on Li<sub>2</sub>O leaching rate were investigated. Effects of leaching temperature and time, sulfuric acid concentration, and ratio of liquid to solid (L/S) on Li<sub>2</sub>O leaching rate in acid leaching process were investigated by orthogonal test. The results show that Li<sub>2</sub>O leaching rate is 92.97% under the optimum conditions including roasting time of 30 min, roasting temperature of 600 °C, leaching temperature of 90 °C, leaching time of 30 min, sulfuric acid concentration of 1.5 mol/L, and L/S=6.

**Key words:** clay-type lithium ore; lithium; roasting; leaching

锂是一种典型的、新世纪绿色能源和轻质合金的理想材料, 应用领域广泛<sup>[1-2]</sup>。中国约 70% 以上锂资源赋存于盐湖中。目前, 盐湖卤水中锂的提取方法主要有碳酸盐沉淀法、吸附法、溶剂萃取法等<sup>[3]</sup>。而矿石锂已查明资源储量占全国锂资源总储

量的 20% 左右<sup>[4]</sup>。

黏土型锂矿也被称之为沉积型锂矿, 具有分布广、储量大的特点, 主要分布于美国、墨西哥、塞尔维亚等国。近年来, 在我国西南地区也发现大量黏土型锂矿资源<sup>[5-10]</sup>。贵州六盘水市六枝特区黏土型锂

收稿日期: 2021-03-22

基金项目: 中国地质调查局公益性地质调查项目(DD20211236)

作者简介: 徐璐(1987-), 男, 陕西宝鸡人, 副研究员

矿资源富集,产于二叠系龙吟组,目前区内已发现多处锂矿点,平均  $\text{Li}_2\text{O}$  品位 0.51%。该黏土型锂矿组成以黏土矿物为主,主要为地开石、石英和绿泥石等,锂元素主要以锂绿泥石的形式赋存于黏土矿物中。锂黏土嵌布粒度很细,在磨矿过程中难以单体解离,采用常规的选矿方法无法实现锂的富集回收。沉积型锂矿中的锂绿泥石是一种层状铝硅酸盐黏土矿物<sup>[11]</sup>,通过控制焙烧温度和焙烧时间,可以改变锂绿泥石的矿物结构,从而让锂的浸出成为可能。因此,本试验拟采用预焙烧—酸性浸出的方法从黏土型锂矿中浸出锂元素。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验原料为贵州省六盘水市六枝特区某成矿带锂矿样品,磨矿至-0.074 mm 占 75.85%。矿样的多元素分析结果(%): $\text{Li}_2\text{O}$  0.64、 $\text{CaO}$  11.95、 $\text{MgO}$  0.25、 $\text{K}_2\text{O}$  0.72、 $\text{TiO}_2$  0.62、 $\text{TFe}$  4.17、 $\text{SiO}_2$  38.77、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20.25、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0.25、灼失 16.89、其他 5.49。

工艺矿物学研究结果表明,该黏土型锂矿主要组成矿物为锂绿泥石(21.1%)、黏土矿物(伊利石、地开石和高岭石)(27.1%)、石英(18.48%)和方解石(19.84%)等;锂的载体矿物主要为锂绿泥石,其次是铁锂云母碎屑。

### 1.2 主要药剂与设备

硫酸、盐酸均为分析纯试剂;HH-S 数控水浴锅;Barnstead/Thermolyne Furnace 6000 型马弗炉。

### 1.3 试验方法

将 100.0 g 置于焙烧盘的锂矿粉放入已经预热至反应温度的马弗炉内,保温一定时间。到达反应温度后,取出焙烧盘,在室温下冷却 8 h 后称重,分析渣中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量。将一定浓度的酸置于玻璃烧杯内,置于恒温水浴锅中预热至反应温度。开启磁力搅拌装置,转速为 240 r/min,缓慢倒入 20.0 g 焙烧后的锂矿粉。到达反应时间后,快速分离渣和滤液,量取滤液体积。通过测定滤液中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量,计算  $\text{Li}_2\text{O}$  的浸出率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验方案的确定

通过查阅相关黏土型锂矿浸出文献资料,进行了如下系列浸出探索试验。原矿直接硫酸加热浸出(50 °C)、原矿直接盐酸加热浸出(50 °C)、原矿直接硫酸加热浸出(90 °C)、原矿焙烧(600 °C)渣硫酸

加热浸出(50 °C)、原矿焙烧(600 °C)渣盐酸加热浸出(50 °C)、原矿焙烧(600 °C)渣硫酸加热浸出(90 °C),对应的  $\text{Li}_2\text{O}$  浸出率分别为 3.11%、4.05%、8.71%、55.5%、68.60%和 92.01%。综合考虑冶金成本和经济效益,采用预焙烧—硫酸浸出的方法从黏土型锂矿中浸出锂元素。

### 2.2 锂矿焙烧条件试验研究

固定浸出条件:浸出时间 90 min、浸出温度 90 °C、 $L/S=4$ 、硫酸浓度 1.5 mol/L。考察锂原矿焙烧温度对锂浸出率的影响,从图 1 可以看出,随着焙烧时间的增加和焙烧温度的提高,锂的浸出率得到了大幅度的提高,当焙烧温度为 400 °C、焙烧时间为 30 min 时,锂的浸出率仅为 5.45%。进一步提高焙烧温度,锂的浸出率出现了大幅度增长,当焙烧温度为 600 °C,焙烧时间为 30 min 时,锂的浸出率达到最大值 87.43%。但当焙烧温度大于 800 °C 后,锂的浸出率出现了快速下降,当焙烧温度为 1 000 °C、焙烧时间为 30 min 时,锂的浸出率仅为 4.58%。因此,最佳焙烧条件为:600 °C 焙烧 30 min。

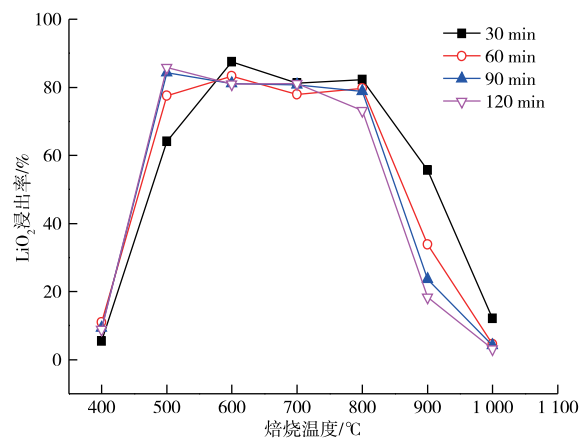


图 1 焙烧温度和时间对锂浸出率的影响  
Fig. 1 Effects of roasting temperature and time on lithium leaching rate

### 2.3 锂矿浸出正交试验

采用正交试验对该黏土型锂矿进行条件试验,分别对浸出温度、浸出时间、硫酸浓度和浸出液固比 4 个因子进行 4 水平正交试验,得到最佳浸出条件,正交试验安排与极差分析结果如表 1 所示。

由表 1 极差值  $R$  可看出,浸出温度对锂浸出率的影响极大,其次是硫酸浓度,而浸出液固比和浸出时间对锂浸出率的影响很小。根据正交试验结果得到焙烧渣浸出锂的最佳条件为:浸出温度 90 °C、硫酸浓度 4 mol/L、浸出液固比  $L/S=8$ 、浸出时间 60 min。

表1 正交试验与极差分析结果

Table 1 Results and range analysis of orthogonal test

编号	浸出条件				Li <sub>2</sub> O 浸出率/%
	浸出温度/℃	浸出时间/min	硫酸浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	液固比	
1	30	30	0.5	2	18.40
2	30	60	1.5	4	25.05
3	30	90	2.5	6	29.38
4	30	120	4.0	8	32.52
5	50	30	1.5	6	39.38
6	50	60	0.5	8	37.00
7	50	90	4.0	2	61.20
8	50	120	2.5	4	58.22
9	70	30	2.5	8	66.40
10	70	60	4.0	6	80.83
11	70	90	0.5	4	39.49
12	70	120	1.5	2	56.06
13	90	30	4.0	4	88.36
14	90	60	2.5	2	79.75
15	90	90	1.5	8	88.36
16	90	120	0.5	6	62.89
K <sub>1</sub>	26.34	53.14	39.45	53.85	
K <sub>2</sub>	48.95	55.66	52.21	52.78	
K <sub>3</sub>	60.70	54.61	58.44	53.12	
K <sub>4</sub>	79.84	52.42	65.73	56.07	
R	53.50	3.24	26.28	3.29	

#### 2.4 锂矿预焙烧—酸性浸出综合条件试验

通过原矿焙烧温度与时间条件试验、焙烧渣浸出正交试验,确定了该黏土型锂矿中锂元素的提取工艺条件,同时考虑到节约酸耗,提高生产效率,拟采用焙烧预处理的方式,在600℃焙烧30min,浸出温度为90℃,浸出时间为30min,硫酸浓度为1.5mol/L,浸出液固比为6的条件下进行搅拌浸出综合条件试验,结果见图2。从图2可见,综合试验条件下,锂平均浸出率为89.55%(渣计)和92.97%(液计)。

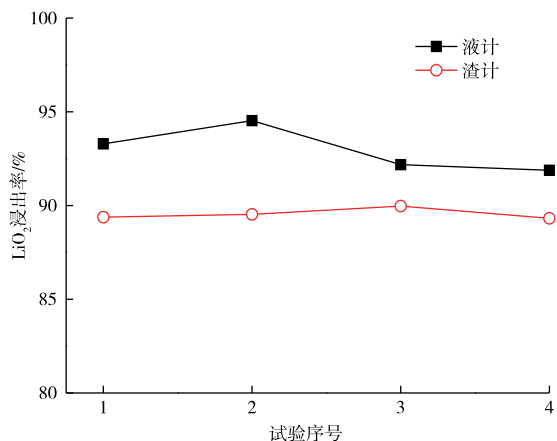


图2 综合条件试验结果

Fig. 2 Results of comprehensive experiment

### 3 结论

在600℃焙烧30min,浸出温度为90℃,浸出时间为30min,硫酸浓度为1.5mol/L,浸出液固比为6的条件下,采用焙烧—酸浸工艺从贵州黏土型锂矿中浸出锂元素,锂的浸出率高达89.55%(渣计)和92.97%(液计)。该工艺流程简单,焙烧过程不使用添加剂避免产生额外的有害废气排放。

#### 参考文献

- [1] 刘舒飞,陈德稳,李会谦. 中国锂资源产业现状及对策建议[J]. 资源与产业, 2016, 18(2): 12-15.  
LIU S F, CHEN D W, LI H Q. Situation and suggestions of China's lithium resources industry[J]. Resources and Industries, 2016, 18(2): 12-15.
- [2] 吴荣庆. 新能源材料锂: 资源储量与供需形势分析[J]. 国土资源情报, 2017(1): 4-9.  
WU R Q. Lithium, new energy material: Analysis of resource reserves and supply-demand situation [J]. Land and Resources Information, 2017(1): 4-9.
- [3] 贾旭宏,李丽娟,曾忠明,等. 盐湖锂资源分离提取方法研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(10): 10-13.  
JIA X H, LI L J, ZENG Z M, et al. Progress of the method-development of separating and extracting

- lithium from brine lakes [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, 38(10): 10-13.
- [4] 李军, 朱庆山, 李洪钟. 典型含锂矿物焙烧提锂研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2017, 47(11): 1273-1283.  
LI J, ZHU Q S, LI H Z. Development of typical lithium minerals roasting for high lithium extraction [J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2017, 47(11): 1273-1283.
- [5] 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. *中国科学(地球科学)*, 2013, 43(1): 45-51.  
WANG D H, LI P G, QU W J, et al. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2013, 43(1): 45-51.
- [6] 任方涛, 张杰. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究[J]. *无机盐工业*, 2013, 45(3): 19-21.  
REN F T, ZHANG J. Chemical separation and enrichment of lithium in aluminous rock in central Guizhou [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, 45(3): 19-21.
- [7] 朱丽, 顾汉念, 杨永琼, 等. 黏土型锂矿资源提锂工艺研究进展[J]. *轻金属*, 2020(12): 8-13.  
ZHU L, GU H N, YANG Y Q, et al. Research progress of lithium extraction from clay-type lithium ore resources[J]. *Light Metals*, 2020(12): 8-13.
- [8] 李荣改, 宋翔宇, 高志, 等. 河南某地低品位含锂黏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.
- [9] 吴林, 张杰, 王建蕊, 等. 铝质岩中锂的浸出富集实验研究[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(5): 24-26.  
WU L, ZHANG J, WANG J R, et al. Study on leaching and enrichment of lithium in aluminum rock[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(5): 24-26.
- [10] 朱丽, 杨永琼, 顾汉念, 等. 黏土型锂矿中锂的浸试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(11): 35-40.  
ZHU L, YANG Y Q, GU H N, et al. Study on leaching of lithium from clay-type lithium deposit[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(11): 35-40.
- [11] 杨雅秀, 张乃娴, 苏昭冰, 等. *中国黏土矿物*[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 139-165.  
YANG Y X, ZHANG N X, SU Z B, et al. *Clay Minerals of China*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991: 139-165.