

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.09.021

某锂矿低温熟化—水浸提锂和提纯高纯石英新工艺

杜淑华¹,李凡¹,夏亮¹,王金云¹,陶耐²

(1. 安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督监测中心),合肥 230001;

2. 安徽省勘查技术院,合肥 230001)

摘要:皖南低品位热液蚀变型锂矿 Li_2O 含量 0.21%,属于新类型锂矿资源,主要矿物成分有长石、石英、白云母、绿泥石,锂主要以晶格形式赋存于锂绿泥石中。新工艺采用 -1 mm 原矿筛分, $+0.425\text{ mm}$ 粒级进入磨矿,制备 $-0.425+0.074\text{ mm}$ 合格粒级。脱泥后合格粒级产品经磁选得云母精矿,非磁性物浮选得到长石精矿和石英精矿,长石精矿和云母精矿分别进行提锂,石英精矿进行酸处理提纯得高纯石英。将原矿筛出的 -0.074 mm 细泥、再磨产生的 -0.074 mm 细泥、合格粒级搅拌擦洗产生的 -0.074 mm 细泥,合并为总泥进行后续提锂。试验结果表明:总泥、云母、长石分别采用低温熟化—水浸工艺提锂,累计得 Li_2O 浸出率 88.78%,酸浸后石英精矿含 SiO_2 99.942%,Fe 4.38 mg/kg,达到高纯石英低端产品要求,提锂后的长石和云母浸渣产率 54.48%,可用于建筑材料。浸出前后样品的 XRD 和 SEM 分析表明,硫酸低温熟化破坏了锂绿泥石晶格结构, H^+ 代替锂绿泥石中 Li^+ ,将锂释放出来。新工艺降低了磨矿成本,锂浸出率高,兼顾云母、石英、长石的回收,减少了尾矿排放,提高了低品位热液蚀变型锂矿的综合利用水平。

关键词:热液蚀变型锂矿;低温熟化—水浸;高纯石英;综合利用

中图分类号:TF826⁺.3

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)09-0179-09

New Process of Low Temperature Curing and Water Leaching for Lithium Extraction and Purification of High Purity Quartz from a Lithium Ore

DU Shuhua¹, LI Fan¹, XIA Liang¹, WANG Jinyun¹, TAO Nai²

(1. Institute of Geological Experiments of Anhui Province (Hefei Mineral Resources Supervision and Testing Center of the Ministry of Land and Resources), Hefei 230001, China;

2. Geological Exploration and Technology Institute of Anhui Provincial, Hefei 230001, China)

Abstract: The Li_2O content of a low-grade hydrothermal altered lithium ore in Southern Anhui Province is 0.21%, which belongs to a new type of lithium ore resource. The main mineral components are feldspar, quartz, muscovite and chlorite. Lithium is mainly present in lithium chlorite in the form of lattice. The new process crushes the ore to -1 mm , and the $+0.425\text{ mm}$ particle size enters the grinding to prepare a qualified particle size of $-0.425+0.074\text{ mm}$. Mica concentrate is obtained by magnetic separation of qualified grade products after desliming, feldspar concentrate and quartz concentrate are obtained by flotation of non-magnetic materials. Feldspar concentrate and mica concentrate were used to extract lithium, and quartz concentrate was purified by acid treatment to obtain high purity quartz. The -0.074 mm fine mud produced by screening of raw ore, regrinding, and by qualified grade stirring and scrubbing, respectively, were combined into total mud for subsequent lithium extraction. The results show that the

收稿日期:2024-05-21

基金项目:安徽省地矿局地质科技项目(340000242432401900001);安徽省地质实验研究所科技项目(AHDS-2023K02)

作者简介:杜淑华(1979-),女,博士,高级工程师

leaching rate of Li_2O is 88.78% by low temperature curing and water leaching process to extract lithium from slime, mica concentrate and feldspar concentrate respectively. After acid leaching, the content of SiO_2 and Fe in quartz concentrate is 99.942% and 4.38 mg/kg respectively, which meet the requirements of low-end products of high-purity quartz. The yield of feldspar and mica leaching residue after lithium extraction is 54.48%, which can be used for building materials. XRD and SEM analysis of samples before and after leaching show that low temperature curing of sulfuric acid destroy the lattice structure of lithium chlorite, replacing Li^+ in lithium chlorite with H^+ to release lithium. The new process reduces grinding costs, has a high lithium leaching rate, takes into account the recovery of mica, quartz, and feldspar, reduces tailings discharge, and improves the comprehensive utilization level of low-grade hydrothermal altered lithium ore.

Key words: hydrothermal altered lithium ore; low temperature curing and water leaching; high purity quartz; comprehensive utilization

锂是目前世界上质量最轻的亲石稀有碱土金属元素^[1-2],被美国、日本、澳大利亚等国列为关键金属,广泛应用于有色冶金、高能电池、诸多航空航天等领域^[3-4],享有“21世纪最有应用潜力的金属”等美誉^[5-6]。自然界中发现的锂矿床最主要的有卤水型、伟晶岩型和沉积岩型3种类型。含锂卤水型矿床占全球锂资源的66%;伟晶岩型占26%,主要有锂辉石、锂云母、透锂长石等;沉积岩型占8%^[7-8]。此外,黏土型和湖成蒸发岩型也具有潜在开发意义。我国锂资源对外依存度超过80%。

目前提锂原料主要有两种,一种是从矿石锂辉石和锂云母中提锂,另一种是从液体资源如盐湖卤水以及井卤中提锂。锂辉石提锂工艺主要包括硫酸法、碱法、硫酸盐焙烧法和氯化焙烧法;锂云母提取锂方法主要有硫酸法、石灰石烧法、硫酸盐焙烧法、压煮法和氯化焙烧法。两者主要工艺均是先在800~1200℃的高温下对矿物进行焙烧活化转型,再采用硫酸浸出锂生成锂盐^[9-11]。盐湖卤水提锂方法主要有蒸发结晶法、沉淀法、溶剂萃取法、离子交换吸附法、煅烧浸取法、盐析法、“许氏”法等^[12-14]。

皖南某地新发现的低品位热液蚀变型锂矿与伟晶岩型锂矿、花岗岩型锂矿、火山岩沉积型锂矿、碳酸盐岩型锂矿均有明显区别,其成矿母岩为旌德岩体花岗闪长岩,锂元素赋存矿物主要为锂绿泥石等热液蚀变矿物,属于低演化花岗闪长岩。肉眼见样品呈现蓝色,目前没有同类型锂矿提锂经验可以借鉴。

由于绿泥石在破碎和磨矿中容易泥化,在矿物分选中属于脉石矿物,因此通过常规的选矿手段如重选、浮选、磁选难以有效富集锂。李荣改等^[15]回收锂绿泥石中锂的方法是将原矿(-2 mm)添加焙烧助剂硫酸钙、氯化钙、硫酸钠,800℃焙烧2 h,硫酸浓度50%,液固比3:1,20℃浸出1 h,锂浸出率

为95.32%。钟振宇等^[16]针对 Li_2O 含量为0.53%的黏土型锂矿,锂主要赋存于锂绿泥石的晶格中,在氯化钙和焦炭用量分别为18%与5%,800℃焙烧60 min,然后按照液固比3:1,浸出剂为浓度10%的硫酸,浸出120 min,获得了锂浸出率92.16%的技术指标。徐璐等^[17]对 Li_2O 含量0.64%、 Al_2O_3 含量20.25%的含锂绿泥石黏土型锂矿在焙烧温度600℃、焙烧时间30 min的条件下进行焙烧,焙砂在90℃采用浓度为1.5 mol/L的硫酸浸出30 min,锂的浸出率达到92.97%。石贵明等^[18]对滇中某黏土型锂矿样品(Li品位0.07%),开展了焙烧—柠檬酸浸出试验,其中焙烧温度为600℃,然后在柠檬酸浓度1.6 mol/L,搅拌速度200 r/min,固液比1:20 g/mL,温度90℃的条件下浸出2 h,锂浸出率达84.13%。刘洋等^[19]对云南某低品位黏土型锂矿石含锂0.147%,采用新型焙烧助剂ASH开展低温焙烧—无酸浸出提锂工艺研究,在试样与ASH质量比1:0.3、400℃焙烧60 min,然后在液固比5 mL/g的条件下采用去离子水70℃浸出120 min,锂浸出率为83.81%。苗耀文等^[20]将黏土型锂矿(锂以锂绿泥石形态存在)与助剂硫酸钠或硫酸钾、氧化钙混合(混合物料中黏土型锂矿与助剂质量比为5:(1~4)),磨矿至50~150 μm,在微波炉中700~750℃保温1~4 h得到焙烧料,然后在水浸温度60~85℃、液固比(3~5):1、水浸时间60~120 min,锂浸出率为95.18%~98.51%。

以上所用方法均将锂矿石细磨至粉末后在400~900℃的高温下,加入硫酸盐助剂或者氯化盐助剂和矿样混合后在马弗炉内高温焙烧,焙烧后矿样容易结块,还需要进行磨矿打开,造成提锂成本高、能耗高,而且以上方法均没有回收矿石中的非金属矿如云母、长石和石英,造成提锂后尾矿量非常大,处置困难。

本研究根据皖南低品位热液蚀变型锂矿含锂品位低的特点,研发了一种与常规的高温加助剂焙烧提锂不同的新方法,依据 XRD 测定该矿石中主要矿物成分为长石、石英、云母和绿泥石,新工艺采用绿色高效的低成本提锂方法,通过磨矿成本控制、优先富集锂等手段,分别从泥质矿物、长石、云母中低温熟化—水浸提取锂,并提纯了高纯石英,新工艺区别于大多数文献中将锂矿直接磨成粉末、加助剂高

温煅烧提锂的方法,为该低品位热液蚀变型锂资源的综合评价提供科学参考。

1 试验样品与方法

1.1 试验样品

采集有代表性的锂矿样品,破碎至—1 mm 堆锥混匀,取试样进行化学成分分析、锂元素形态分析、XRD 分析,结果如表 1~3 所示。

表 1 试样化学成分分析结果

组分	SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Ti	S*
质量分数	64.47	0.21	19.60	3.55	1.62	3.48	0.85	0.98	0.31	474
组分	P*	Zr*	Ba*	Cr*	Ga*	Mn*	Ni*	Rb*	Sr*	Nb*
质量分数	838	153.3	434	11	21.8	526.4	5.2	160.2	89.9	11.8

注: * 单位为 g/t。

表 2 试样锂形态分析结果

形态	离子吸附态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	强有机结合态	残渣态	合计
Li 含量/(mg·kg ⁻¹)	3.15	0.45	1.68	2.10	952.40	959.78
占比/%	0.33	0.05	0.18	0.22	99.22	100.0

表 3 试样 XRD 分析结果

矿物成分	石英	正长石	钠长石	绿泥石	白云母
含量	30.47	23.07	9.04	19.77	17.66

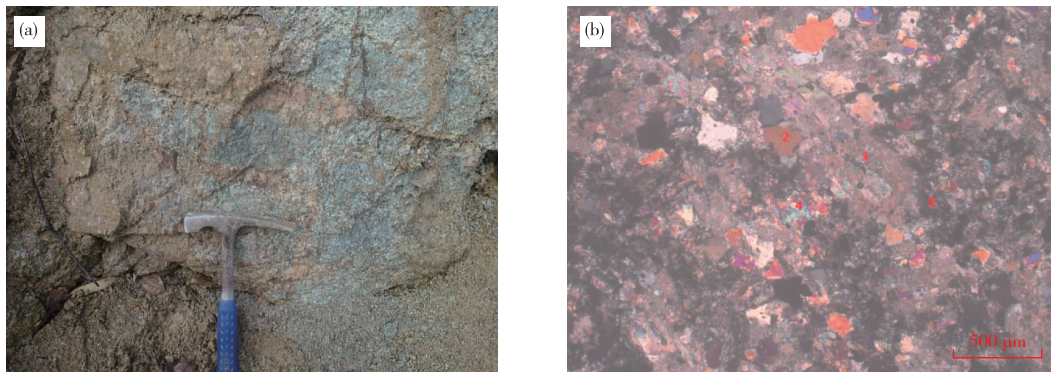
由表 1 可知,试样 Li₂O 含量 0.21%, SiO₂ 含量 64.47%, Al₂O₃ 含量 19.60%, 其他元素含量均较低。由表 2 可知,锂残渣态占比 99.22%, 说明锂金属已被固定,很难释放到水中。由表 3 可知,矿石主要矿物成分石英含量 30.47%、正长石 23.07%、绿泥石 19.77%、白云母 17.66%、钠长石 9.04%。

通过阳离子交换量试验,原矿仅有 0.65% 的

Li 被交换到溶液中,99% 没有被浸出,再结合锂形态分析结果,说明该锂矿主要以晶格形式赋存在绿泥石矿物中,为后续锂的提取指明研究方向。

1.2 矿石性质

矿石呈灰绿色,交代残余结构,斑杂状构造、无定向构造,主要矿物有长石、石英、绢云母、白云母、绿泥石等(图 1(a))。将锂矿石切薄片,利用德国蔡司 AxiomScope A1 透/反两用偏光显微镜鉴定矿石结构构造、矿物成分、矿物含量、粒径大小等,结果如图 1(b)所示。



1—绢云母化斜长石;2—石英;3—绿泥石;4—白云母。

图 1 富 Li 蚀变岩(a)及显微镜下矿石鉴定照片(b)

Fig. 1 Li-rich altered rock(a) and microscopic ore identification photo(b)

斜长石半自形板状,粒径 0.05~2 mm,含量 20%左右,多被绢云母、黏土矿物集合体交代呈残余、假象;钾长石他形-半自形粒状,粒径 0.2~2 mm,含量 10%左右,部分晶内含褐色铁泥质质点,有的被次生石英交代现象;石英多为原生,部分次生,粒径 0.1~2 mm,含量 30%左右,原生石英他形粒状镶嵌或分布于长石假象间,次生石英边部呈不规则齿状;绢云母、黏土矿物显微鳞片变晶,多呈斜长石假象。绿泥石显微鳞片变晶,含量 20%左右,常见交代斜长石及原生石英现象,有的包裹于碳酸盐矿物内;白云母粒径 0.05~1 mm,含量 17%左右,细小片状,与绿泥石、不透明矿物集合体组成黑云母假象;碳酸盐矿物他形粒状变晶镶嵌多集中分布于局部。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备试验

为了综合回收利用锂矿中的石英,将-1 mm 原矿预先用套筛筛分,筛去-0.074 mm 细泥产品,粗粒级+0.425 mm 进入棒磨磨矿,制备-0.425+0.074 mm 合格粒级,在矿浆浓度 50%条件下进行擦洗搅拌 30 min,采用虹吸沉降方法脱除细泥。脱泥后产品经磁选得云母精矿,非磁性物加入浮选药剂分离长石和石英,得到长石精矿和石英精矿;长石精矿和云母精矿分别进行提锂,石英精矿进行酸处理得高纯石英。将原矿筛出的-0.074 mm 细泥、再磨产生的-0.074 mm 细泥、合格粒级搅拌擦洗产生的一0.074 mm 细泥,合并为总泥进行后续提锂。

1.3.2 低温熟化-水浸提锂试验

分别称取一定量的总泥、云母精矿、长石精矿,

加入 AC 提锂试剂,提锂试剂 AC 为混合酸的稀释物(硫酸、盐酸、硝酸中的一种或者两种混合物),浓度为 30%~75%,进行低温焙烧处理,处理温度 100~200 ℃,保温时间 1~5 h,得到焙烧熟料,加水搅拌浸出,水浸搅拌时间 0.5~1 h,水浸搅拌温度 20~90 ℃,浸渣过滤洗至中性,烘干用 ICP-AES 测渣中锂含量,计算锂的浸出率。

1.3.3 高温焙烧提锂试验

分别称取一定量的总泥、云母精矿、长石精矿,在马弗炉中 700 ℃焙烧 1 h,熟料加入与低温提锂相同浓度和体积的 AC 提锂试剂,在水温 90 ℃的磁力搅拌水浴锅中搅拌浸出,浸渣过滤洗至中性,滤渣烘干用 ICP-AES 测渣中锂的含量,计算锂的浸出率。

1.3.4 石英回收试验

采用研发的新型捕收剂 XK04(复配胺、脂肪酸、硅酸盐抑制剂的混合物)将石英和长石进行高效分离,浮选石英精矿酸浸得高纯石英砂,在超净实验室采用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 进行微量元素 13 项检测,差减得 SiO₂ 纯度。

2 试验结果与讨论

由于锂赋存在绿泥石中,绿泥石在破碎和磨矿中容易泥化,因此试验通过收集泥质矿物提高锂预富集品位。

2.1 棒磨对锂富集的影响

称取-1 mm 原矿 500 g,筛分出+0.425 mm 以上的粗颗粒进入棒磨,细颗粒不进入磨矿,大大节约磨矿成本,同时兼顾石英的回收,试验结果见表 4。

表 4 +0.425 mm 再磨-擦洗脱泥-磁选-浮选试验结果

Table 4 Results of +0.425 mm regrinding, desliming, magnetic separation, and flotation test

棒磨时间/min	产品名称	产率/%	Li ₂ O 品位/(mg·kg ⁻¹)	Li ₂ O 回收率/%
4	总泥	33.15	3 751.75	56.56
	磁性铁	1.30	539.65	0.31
	云母精矿	11.16	1 526.50	7.75
	石英精矿	11.07	184.28	0.93
	长石精矿	43.32	1 747.95	34.45
5	总泥	36.40	3 622.75	57.35
	磁性铁	1.44	612.75	0.37
	云母精矿	7.66	1 451.25	4.84
	石英精矿	8.45	249.40	0.92
	长石精矿	46.05	1 823.20	36.52

由表 4 可知,总泥产率 33.15%~36.4%,Li₂O 含量 3 700 mg/kg 左右,Li₂O 回收率 57%左右,说明总泥中锂的富集比与原矿(Li₂O 2 100 mg/kg)相比提高接近 1 倍,效果较好;云母精矿和长石精矿锂

含量略低于原矿,长石中锂回收率 35%左右较高,云母和长石均要对锂进行浸提回收。综合考虑磨矿成本和石英精矿的产率(4 min 磨矿石英精矿产率比 5 min 磨矿的高),因此推荐+0.425 mm 粗颗粒

磨矿 4 min。

2.2 球磨对锂富集的影响

称取—1 mm 原矿 500 g 直接用湿式球磨机磨

矿,磨矿细度—0.074 mm 分别占 60%、70%、80%,采用摇床脱泥,考查泥中锂的富集情况。试验结果如表 5 所示。

表 5 摇床脱泥试验结果

Table 5 Results of shaker magnetic separation test

—0.074 mm 占比/%	产品名称	产率/%	Li ₂ O 品位/(mg·kg ⁻¹)	Li ₂ O 回收率/%
60	细泥	66.88	2 537.00	77.51
70	细泥	70.22	2 459.60	79.43
80	细泥	77.44	2 339.20	84.17

由表 5 可知,球磨磨矿产生的细泥中 Li₂O 含量富集到 2 500 mg/kg 左右,低于棒磨磨矿细泥中 Li₂O 含量(3 700 mg/kg 左右),且球磨磨矿成本高、过粉碎,无法综合回收石英精矿,因此棒磨磨矿对富集锂和综合回收石英更有优势。

2.3 低温、高温提锂对比试验

称取磨矿制得的总泥、云母精矿、长石精矿产品各 3 g 样品,进行低温、高温提锂的对比试验。

低温提锂条件:3 个样品分别加入 50%浓度的 AC 提锂试剂,液固比 2:1,在 150 °C 条件下恒温熟化 4 h,熟料加水,液固比 3:1,常温搅拌 1 h,提锂后过滤。

高温提锂条件:马弗炉中 700 °C 焙烧 1 h,熟料加入 50%浓度的 AC 提锂试剂,液固比 2:1,在磁力搅拌水浴锅中 90 °C 搅拌浸出 1 h,提锂后过滤。提锂对比试验结果如表 6 所示。

表 6 低温、高温提锂对比试验结果

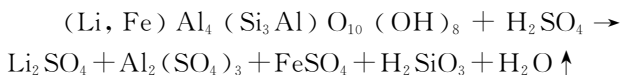
Table 6 The results of comparative experiments of lithium extraction at low and high temperature

提锂方案	产品	浸渣产率/%	浸前 Li ₂ O/(mg·kg ⁻¹)	浸渣 Li ₂ O/(mg·kg ⁻¹)	Li ₂ O 作业浸出率/%	Li ₂ O 对原矿浸出率/%	Li ₂ O 对原矿累计浸出率/%
低温提锂	总泥	76.67	3 751.75	367.65	92.49	52.31	88.78
	云母精矿	67.00	1 526.50	288.10	87.35	6.77	
	长石精矿	93.33	1 747.95	258.00	86.22	29.70	
高温提锂	总泥	79.33	3 751.75	971.80	79.43	44.92	79.73
	云母精矿	75.00	1 526.50	350.45	82.76	6.41	
	长石精矿	88.00	1 747.95	348.30	82.43	28.40	

由表 6 可知,低温提锂对原矿累计浸出率 88.78%,高温提锂对原矿累计浸出率 79.73%,低温提锂比高温提锂浸出率累计高 9.05 个百分点。

绿泥石是一族层状结构含水的镁铁硅酸盐矿物,其晶体属于单斜、三斜或正交(斜方)晶系,地壳中常见,往往与白云母、石英、长石等共生。锂绿泥石理想化学式为 LiAl₄(Si₃Al)O₁₀(OH)₈,其中 Li₂O 含量为 2.86%。

低温熟化—水浸提锂是将热液蚀变型锂绿泥石和一定浓度的酸液在低温(100~200 °C)下进行酸化焙烧处理,得到酸化熟料,加水搅拌浸出得到硫酸锂溶液。其反应式如下:



在一定温度下用酸处理后,热液蚀变型含锂绿泥石的结构变得松散,H⁺ 离子体积小,容易进入锂绿泥石结构中占取 Li⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Mg²⁺、Fe²⁺ 等

金属离子的位置,从而将 Li⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Mg²⁺、Fe²⁺ 等金属离子溶出,最后形成含锂的硫酸锂溶液^[21-23]。低温提锂方法既节约了成本又将锂尽可能多地以 Li⁺ 形式转移到溶液中,低温熟化—水浸提锂方法处理皖南热液蚀变型锂矿指标非常稳定,在磨矿细度—0.074 mm 占比 100%时,Li₂O 浸出率最高达到 98%。

2.4 石英回收试验

称取制备好的非磁性物 100 g 倒入 0.5 L 浮选槽,启动 XFD12 浮选机,调节矿浆 pH 2~3,加入 XK04 新药剂反浮选长石多次,浮选泡沫为长石精矿,槽内产品为浮选石英精矿,石英精矿烘干,在超净实验室用 ICP-MS 测 13 项微量元素,差减法得 SiO₂ 含量,石英精矿指标如表 7 所示。

浮选石英精矿 SiO₂ 含量 99.86%、Al₂O₃ 含量 0.16%、Fe₂O₃ 含量 0.01%,达到光伏砂二级品要求(行业标准《光伏玻璃用硅质原料》(JC/T 2314—2015))。

表7 浮选石英精矿指标

组分	SiO ₂ *	Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	Mg
含量	99.86	70.12	1.80	0.19	0.05	0.61	20.68
组分	Ca	Al	Na	Li	K	B	Ti
含量	71.02	877.60	58.05	40.21	206.16	0.40	64.76

注:*单位为%,下同。

2.5 浸渣综合利用试验

低温提锂后的云母浸渣、长石浸渣粒度-0.425+0.074 mm,云母产率 11.16%,长石产率 43.32%,合计产率 54.48%,由于浸渣进行了多次过滤洗涤

后达到中性,对其进行了 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O 分析,结果如表 8 所示。由表 8 知,长石浸渣和云母浸渣二氧化硅含量大于 70%,均可以做硅质原料,用于水泥配料、加气砖、水磨料等原料。

表8 长石浸渣、云母浸渣分析结果

产品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
长石浸渣	78.79	9.31	0.58	3.27	1.46
云母浸渣	77.52	8.09	2.22	2.77	0.51

2.6 综合条件试验

-1 mm 原矿预先筛分将+0.425 mm 粗颗粒棒磨磨矿,根据高纯石英粒度要求制备-0.425+0.074 mm 浮选砂,收集-0.074 mm 细泥产品优先富集含锂矿物,强磁选 1.2 T 得云母精矿,非磁性物采用新药剂 XK04 分离出长石、石英,细泥、云母、长石分别加入液固比 2:1 提锂试剂 AC,在 150 °C 条

件下低温熟化焙烧 4 h,熟料按照液固比 3:1 在常温下搅拌 1 h 水浸后过滤,锂综合浸出率 88.78%。

浮选石英精矿经酸浸后 SiO₂ 含量 99.942%,达到高纯石英低端产品标准要求,云母浸渣和长石浸渣可以做硅质原料,用于水泥配料、加气砖等原料,降低尾矿排放量,整体提高了低品位热液蚀变型锂矿的综合利用水平。高纯石英分析结果见表 9。

表9 高纯石英分析结果

组分	SiO ₂ *	Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	Mg
含量	99.942	4.38	0.36	0.19	0.05	0.12	0.70
组分	Ca	Al	Na	Li	K	B	Ti
含量	51.89	390.98	15.65	40.21	12.07	0.40	64.76

2.7 浸出前后 XRD 和 SEM 机理分析

为了查明热液蚀变型锂矿中锂的浸出机理,采用粉晶 X 射线衍射仪对原矿和浸出后的浸渣进行了 XRD 分析,分析结果如图 2 所示。由图 2 并结合显微镜下鉴定可知,试样原矿的主要矿物及其特征衍射峰包括绿泥石(1.42 nm)、云母(1.0 nm)、石英(0.334 nm)、长石(0.324 nm、0.319 nm),而长石浸渣、云母浸渣、总泥浸渣矿物及其特征衍射峰均为云母(1.0 nm)、石英(0.334 nm)、长石(0.324 nm、0.319 nm)。相较于原矿,浸渣中锂绿泥石(1.42 nm)的衍射峰消失,说明硫酸与锂绿泥石在低温熟化水浸过程中,硫酸与锂绿泥石发生反应,破坏了锂绿泥石晶格结构,硫酸中 H⁺ 代替锂绿泥石中 Li⁺,将锂释放出来,使 Li⁺ 转化为可溶性硫酸锂溶液^[24-26]。

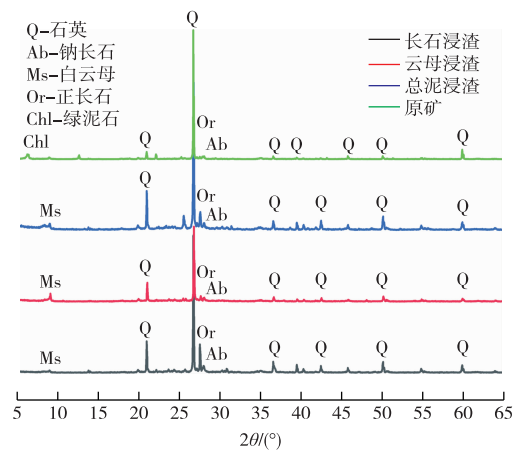


图2 浸出前后样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of samples before and after leaching

此外,还对原矿和浸出后的总泥样品进行了SEM分析,结果如图3、图4所示。从图3、图4可知,浸出前样品由致密的片层状结构组成,能谱分析

有绿泥石矿物存在,浸出后的样品能谱分析没有绿泥石矿物,说明浸出过程中,热液蚀变锂矿中绿泥石的结构遭到了破坏。

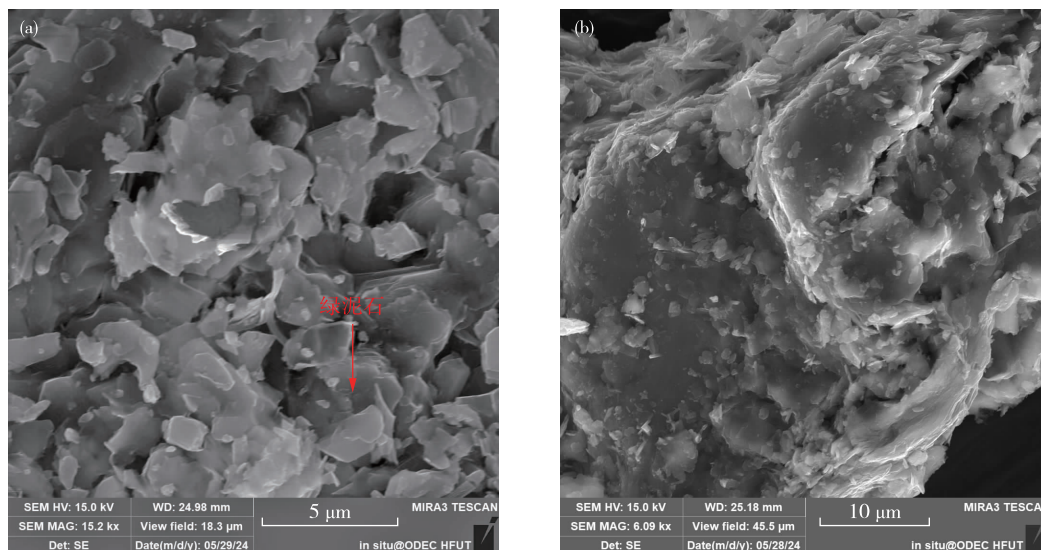


图3 浸出前(a)和浸出后(b)样品的SEM形貌

Fig. 3 SEM morphologies of samples before leaching(a) and after leaching(b)

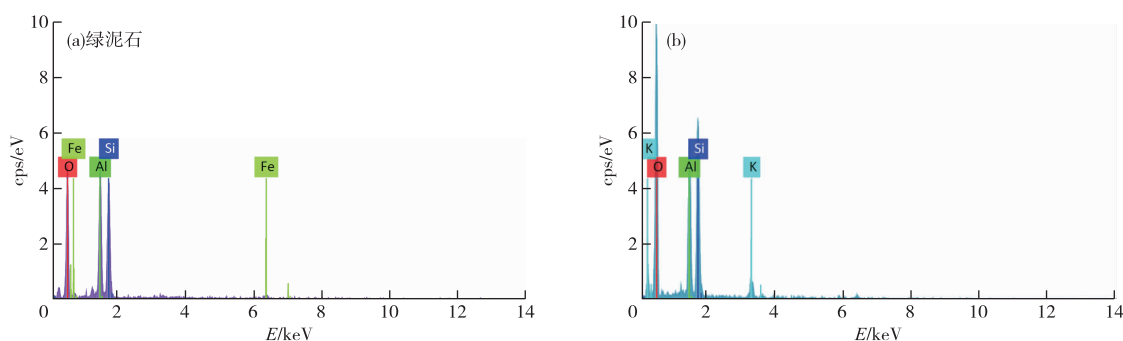


图4 浸出前(a)及浸出后(b)样品的能谱分析

Fig. 4 Energy spectrum analysis of sample before(a) and after leaching(b)

3 结论

1) 新型热液蚀变锂矿主要矿物成分为长石 32.11%, 石英 30.47%, 白云母 17.66%, 绿泥石 19.77%, 锂元素主要以晶格锂的形式赋存在绿泥石矿物中。试样含 Li_2O 0.21%, SiO_2 64.47%, Al_2O_3 19.60%, 其他元素含量较低。

2) 原矿有绿泥石衍射峰存在, 通过低温硫酸熟化—水浸提锂工艺后, 浸渣 XRD 谱中的绿泥石衍射峰消失, SEM 形貌和能谱分析发现, 浸渣矿物结构遭到破坏, 说明熟化后硫酸与绿泥石发生反应, 破坏了绿泥石的晶格结构, H^+ 代替绿泥石中 Li^+ , 将锂释放出来, 使 Li^+ 转化为可溶性硫酸锂溶液。

3) 新工艺与现有工艺相比, 创新点有: 一是直接将 -1 mm 原矿预先筛分, 仅有产率 50% 的 $+0.425\text{ mm}$ 粒级进入磨矿系统, 节约磨矿成本; 二是综合回收了矿石中的石英, 石英精矿产率 15%, 提纯后的石英 SiO_2 含量 99.942%, Fe 4.38 mg/kg, 可做低端高纯石英精砂; 三是采用低温熟化、低浓度酸、常温水浸搅拌即可高效提取锂, 锂浸出率高达 88.78%, 优于高温焙烧、添加盐类助剂焙烧、浓硫酸浸出等常规方法; 四是研发的新型药剂 XK04 可以高效分离回收锂矿中的长石、石英, 长石浸渣和云母浸渣总产率 54.48%, 可以用于水泥配料、加气砖、水磨料等用途, 降低尾矿排放量, 显著提高热液蚀变锂矿的综合利用水平, 具有较好的经济效益、环境效益。

参考文献

- [1] YAN Q X, LI X H, YIN Z L, et al. A novel process for extracting lithium from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 121/122/123/124: 54-59.
- [2] ROSALE G D, RUIZ M D C, RODRIGUEZ M H. Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147/148: 1-6.
- [3] ZHANG Y, SUN W, XU R, et al. Lithium extraction from water lithium resources through green electrochemical-battery approaches: a comprehensive review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 124905. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124905.
- [4] VIECELI N, NOGUEIRA C A, PEREIRA M F C, et al. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulphates [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017 (1): 1262858. DOI: 10.1080/08827508.2016.1262858.
- [5] ZHU L, GU H N, WEN H J, et al. Lithium extraction from clay-type lithium resource using ferric sulfate solutions via an ion-exchange leaching process [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 206: 105759. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105759.
- [6] 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: 1-7.
- [7] 刘丽君, 王登红, 刘喜方, 等. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状 [J]. *中国地质*, 2017, 44(2): 263-278.
LIU L J, WANG D H, LIU X F, et al. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine [J]. *Geology in China*, 2017, 44(2): 263-278.
- [8] ZUO K S, WANG H, XIONG K, et al. Structural transformation and dehydroxylation of clay minerals in lithium-bearing clay [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147: 13231-13237.
- [9] ZHANG X F, CHEN Z C, ROHANI S, et al. Simultaneous extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite via roasting with iron (II) sulfate followed by water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 208: 105820. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105820.
- [10] YANG J, ZHANG Z L, ZHANG G, et al. Process study of chloride roasting and water leaching for the extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 203(6): 105638. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105638.
- [11] SU H, JU J Y, ZHANG J, et al. Lithium recovery from lepidolite roasted with potassium compounds [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 145: 106087. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.106087.
- [12] 李神勇, 康莲薇, 刘建军, 等. 锂资源分布及提取技术研究 [J]. *广东化工*, 2016, 43(24): 81-82, 105.
LI S Y, KANG L W, LIU J J, et al. Research on distribution and extraction technology of lithium resources [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(24): 81-82, 105.
- [13] 李法强. 世界锂资源提取技术述评与碳酸锂产业现状及发展趋势 [J]. *世界有色金属*, 2015(5): 16-23.
LI F Q. An overview of world lithium extraction technology and current situation & development trend of lithium carbonate industry [J]. *World Nonferrous Metals*, 2015(5): 16-23.
- [14] 张德安, 宋礼慧, 赵淑芳, 等. 盐湖卤水锂资源的开发进展 [J]. *盐业与化工*, 2015, 7(44): 1-2.
ZHANG D A, SONG L H, ZHAO S F, et al. Progress and development of lithium resources about the salt lake brine [J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2015, 7(44): 1-2.
- [15] 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 in Henan province [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(6): 81-84.
- [16] 钟振宇, 李正要, 孔令安, 等. 黏土型锂矿氯化焙烧-酸浸提锂工艺试验研究 [J]. *有色金属(选矿部分)*, 2023(2): 63-70.
ZHONG Z Y, LI Z Y, KONG L A, et al. Experimental study on clay-type lithium ore chlorination roasting - acid leaching to extract lithium process [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2023(2): 63-70.
- [17] 徐璐, 惠博, 龚大兴, 等. 从黏土型锂矿中高效浸出锂的研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(9): 37-40.
XU L, HUI B, GONG D X, et al. Study on high-efficient leaching of lithium from clay-type lithium ore [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(9): 37-40.
- [18] 石贵明, 周意超, 陈海蛟, 等. 滇中某沉积黏土型锂矿焙烧-酸浸工艺提锂试验研究 [J]. *金属矿山*, 2023, 52(1): 199-203.
SHI G M, ZHOU Y C, CHEN H J, et al. Experiment study on lithium extraction with roasting and acid leaching

- process for a sedimentary clay-type lithium ore in central Yunnan province[J]. *Metal Mine*, 2023, 52(1): 199-203.
- [19] 刘洋,童雄,谢瑞琦,等. 某低品位黏土型锂矿石的焙烧—无酸浸出试验研究[J]. *金属矿山*, 2024, 53(3): 112-116.
- LIU Y, TONG X, XIE R Q, et al. Study on roasting and non-acid leaching test of a low grade type lithium ores[J]. *Metal Mine*, 2024, 53(3): 112-116.
- [20] 苗耀文,李长东,乔延超,等. 一种从锂黏土中提取锂的方法:CN114959253A[P]. 2022-08-30
- MIAO Y W, LI C D, QIAO Y C, et al. A method for extracting lithium from lithium clay:CN114959253A[P]. 2022-08-30.
- [21] 张秀峰,谭秀民,刘维燥,等. 矿石提锂技术现状与研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(5):17-23.
- ZHANG X F, TAN X M, LIU W Z, et al. Current status and research progress of lithium extraction technology from ores[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(5): 17-23.
- [22] 杜淑华,陶耐,夏亮,等. 一种低品位热液蚀变型锂矿高效提锂和高纯石英的方法:CN117718135A[P]. 2024-03-19.
- DU S H, TAO N, XIA L, et al. A method for efficiently extracting lithium and high-purity quartz from low-grade hydrothermal alteration type lithium deposits:CN117718135A[P]. 2024-03-19.
- [23] 田键,李涛,王明焱,等. 典型锂矿石提锂技术研究进展[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(1): 56-60.
- TIAN J, LI T, WANG M Y, et al. Research progress on extraction process of lithium from lepidolite[J]. *Journal of Hubei University(Natural Science)*, 2020, 42(1): 56-60.
- [24] 孔令安,李正要,钟振宇,等. 黏土型锂矿硫酸铵焙烧—酸浸提锂[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(12): 66-72.
- KONG L A, LI Z Y, ZHONG Z Y, et al. Extraction of lithium by adding ammonium sulfate roasting-acid leaching from clay-type lithium ore[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(12): 66-72.
- [25] 彭科淇,周瑞仙,钱鑫. 某黏土型锂矿中锂浸出试验研究[J]. *黄金*, 2023, 44(12):47-50.
- PENG K Q, ZHOU R X, QIAN X. Experimental study on the leaching of lithium in a clay type lithium ore[J]. *Gold*, 2023, 44(12): 47-50.
- [26] 朱丽,杨永琼,顾汉念,等. 黏土型锂矿中锂的浸出试验[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.