

# 锂云母矿浸出液除钙、镁工艺研究<sup>①</sup>

康敏<sup>1,2</sup>, 吴天骄<sup>1,2</sup>, 赵笑益<sup>1,2</sup>, 曹欢<sup>1,2</sup>, 梁效<sup>1,2</sup>, 王勇<sup>1,2</sup>, 王思颖<sup>1,2</sup>

(1.西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054; 2.陕西省矿产资源综合利用工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 研究了从某锂云母矿焙烧-水浸所得浸出液中除去钙、镁杂质的工艺, 考察了沉淀剂碳酸钠用量、溶液 pH 值、反应时间和温度及洗涤条件对去除效果的影响。结果表明, 在沉淀剂碳酸钠用量 2.21 mol/L、溶液 pH=8.0、反应温度 25 °C、反应时间 30 min 条件下, 钙去除率达 99.9%、镁去除率达 93.1%; 所得钙镁渣按液固比 1:1 洗涤 3 次、每次 5 min, 得到碳酸钙、碳酸镁产品。该工艺方法简单、稳定, 能有效去除锂云母矿浸出液中钙、镁杂质。

**关键词:** 锂云母矿; 除钙; 除镁; 锂; 铷; 铯; 浸出液; 化学沉淀法

中图分类号: TF826.3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.029

文章编号: 0253-6099(2023)04-0135-04

## Removal of Calcium and Magnesium from Leaching Solution of Lepidolite

KANG Min<sup>1,2</sup>, WU Tianjiao<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiaoyi<sup>1,2</sup>, CAO Huan<sup>1,2</sup>, LIANG Xiao<sup>1,2</sup>, WANG Yong<sup>1,2</sup>, WANG Siying<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co Ltd, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Mineral Resources in Shaanxi Province, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

**Abstract:** A technique process to remove impurities of calcium and magnesium from the leaching solution obtained after roasting plus leaching process of a sort of lepidolite was studied, and the effects of several factors on washing effect, including amount of sodium carbonate, solution pH, time and temperature of reaction and washing conditions, were all investigated. The results show that removal rates of calcium and magnesium can reach 99.9% and 93.1%, respectively, by adding sodium carbonate as precipitant at an amount of 2.21 mol/L, with pH of solution at 8.0, temperature of 25 °C and time of 30 min. Then, the obtained calcium-magnesium residue was washed three times with a liquid-solid ratio of 1:1, and 5 min for each time. As a result, products of calcium carbonate and magnesium carbonate can be obtained. It is concluded that this process, being simple and stable, can be adopted to effectively remove impurities of calcium and magnesium from leaching solution of lepidolite.

**Key words:** lepidolite; calcium removal; magnesium removal; lithium; rubidium; cesium; leaching solution; chemical precipitation

锂被称为能源生命金属,是自然界中质量最轻、原子量最小的金属,具有极强的电化学活性和延展性,在生活生产中起着举足轻重的作用<sup>[1-3]</sup>。目前从矿石中提取铷、铯、锂的方法主要包括石灰石焙烧法<sup>[4]</sup>、硫酸法<sup>[5]</sup>、硫酸盐法<sup>[6]</sup>、氯化焙烧法<sup>[7-8]</sup>、压煮法<sup>[9-10]</sup>。在提取锂云母矿浸出液中铷、铯、锂的过程中,上述方法存在一些共同问题,即杂质元素钙、镁制约锂云母矿浸出液生产碳酸锂产品的纯度,同时影响稀有金属元素铷、

铯提取率。目前,从锂云母矿浸出液中去除钙、镁杂质的研究较少,开展相关研究十分必要。本文以某锂云母矿焙烧-水浸后的浸出液为研究对象,进行了浸出液除钙、镁杂质工艺研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原料、试剂及仪器

实验原料为江西某地锂云母矿焙烧-水浸后的浸

① 收稿日期: 2023-02-05

作者简介: 康敏(1995—),女,陕西西安人,硕士,工程师,主要研究方向为湿法冶金及资源综合利用。

出液(pH=6.25),其化学成分分析结果见表1。

表1 浸出液主要化学成分 mg/L

Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	TFe	Mn
5 642	1 089	16 780	42 610	67 050	7.11	31 440	120	5.2

由表1可知,浸出液中Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>含量较高,具有提取价值;Ca<sup>2+</sup>含量高达31.44 g/L,是需要去除的主要杂质。

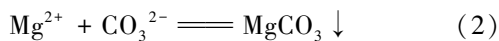
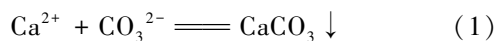
主要试剂包括碳酸钠(≥98%,分析纯)和氢氧化钠(≥99%,分析纯)。试验用水为自来水。

主要仪器设备包括pH计、烧杯、搅拌器、抽滤瓶及烘箱等。

## 1.2 实验原理与方法

### 1.2.1 实验原理

化学沉淀法去除钙、镁是较为经济且高效的方法,其主要化学反应为:



### 1.2.2 实验方法

浸出液中加入浓度300 g/L的碳酸钠溶液,然后加入氢氧化钠调节pH值,不断搅拌,反应一段时间后,使用抽滤瓶对浆料进行分离,回收滤液,滤液沉锂后萃取分离铷、铯,经蒸发结晶-煅烧制备铷盐、铯盐;滤渣打浆搅拌,用自来水洗涤3次,滤渣烘干、称重、制样,采用化学法测定钙、镁含量<sup>[11]</sup>,计算金属平衡及钙、镁去除率。具体实验流程如图1所示。

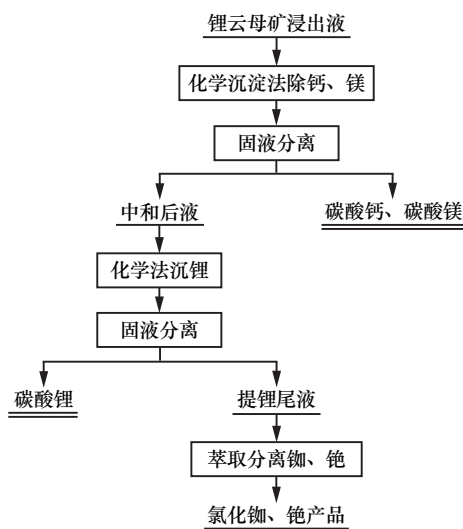


图1 锂云母矿浸出液除钙、镁实验流程

实验主要考察沉淀剂碳酸钠用量、料液pH值、反应温度、反应时间及洗涤条件等参数对钙、镁去除效果

的影响。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 除钙、镁条件实验

#### 2.1.1 碳酸钠用量对钙、镁去除率的影响

根据式(1)~(2)以及浸出液中Ca<sup>2+</sup>浓度,可计算出完全反应的碳酸钠理论用量为1.48 mol/L,在浸出液pH=6.25、反应温度25℃、反应时间30 min条件下,考察了碳酸钠用量对钙、镁去除率的影响,结果如图2所示。

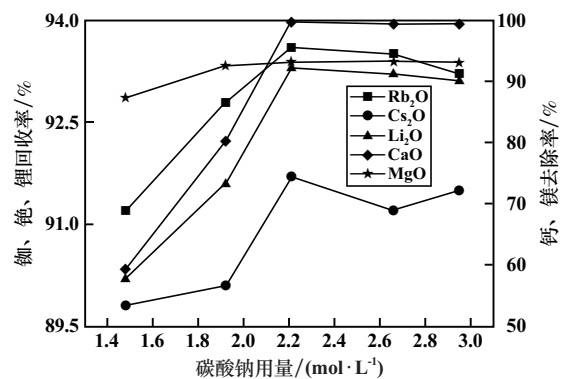


图2 碳酸钠用量对钙、镁去除率的影响

由图2看出,碳酸钠加入量对钙、镁去除率影响较大,对铷、铯、锂回收率影响较小。钙、镁去除率随碳酸钠加入量增加而不断增高,当碳酸钠加入量为2.21 mol/L时,钙去除率达99.9%,镁去除率达93.1%;继续增加碳酸钠用量,钙、镁去除率无明显变化,但锂损失较大。综合考虑,选择碳酸钠用量为2.21 mol/L。

#### 2.1.2 料液pH值对钙、镁去除率的影响

碳酸钠用量2.21 mol/L(此时溶液pH=8.0),其他条件不变,料液pH值对钙、镁去除率的影响如图3所示。

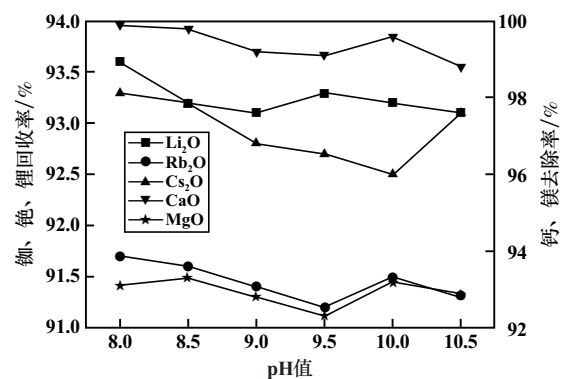


图3 料液pH值对钙、镁去除率的影响

由图3看出,随溶液pH值升高,钙、镁去除率变

化不明显,对铷、铯、锂回收率影响也不大。浸出液初始 pH=6.25,加入碳酸钠后,pH 值升高至 8.0,此时钙、镁几乎完全沉淀,钙去除率达 99.9%、镁去除率达 93.1%。所以,不需要加氢氧化钠调节溶液 pH 值。综合考虑,选择 pH=8.0。

2.1.3 反应时间对钙、镁去除率的影响

料液 pH=8.0,其他条件不变,反应时间对钙、镁去除率的影响如图 4 所示。

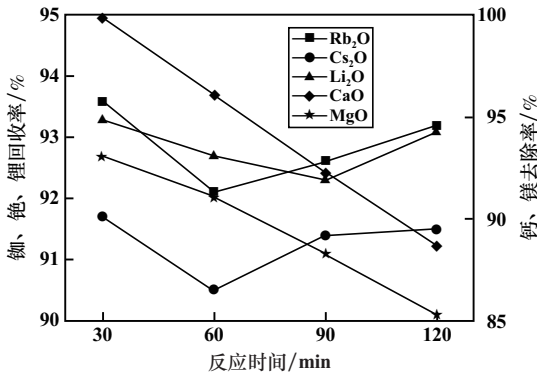


图 4 反应时间对钙、镁去除率的影响

由图 4 看出,随着反应时间延长,钙、镁去除率越来越低,但对铷、铯、锂回收率影响不大;反应时间 30 min 时,钙去除率达 99.9%、镁去除率达 93.1%。反应时间延长,钙、镁去除率降低,这是因为发生了返溶现象。综合考虑,确定反应时间为 30 min。

2.1.4 反应温度对钙、镁去除率的影响

反应时间 30 min,其他条件不变,反应温度对钙、镁去除率的影响如图 5 所示。

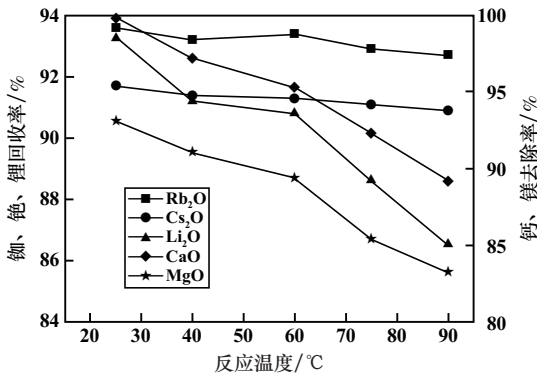


图 5 反应温度对钙、镁去除率的影响

由图 5 看出,随着反应温度升高,钙、镁去除率不断降低,铷、铯回收率变化不大,锂回收率不断下降。这是因为碳酸钙、碳酸镁在水中的溶解度随温度升高而升高,而碳酸锂在水中的溶解度随温度升高而降低,温度越高越不利于钙、镁沉淀,且锂损失越大。因此,除钙、镁宜在室温下进行,取反应温度为 25 °C。

2.2 钙镁渣洗涤实验

2.2.1 洗涤液固比对洗涤效果的影响

按照一定液固比在常温下搅拌 5 min,对钙镁渣进行 3 次洗涤,液固比对洗涤效果的影响如图 6 所示。

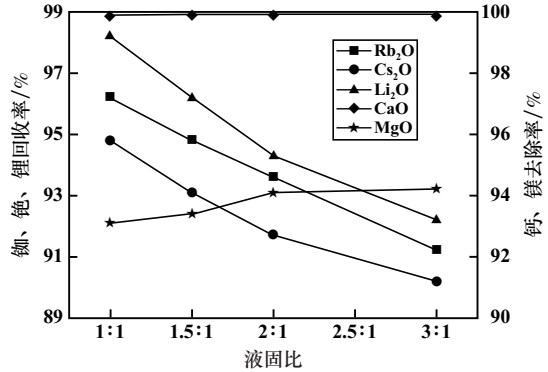


图 6 液固比对洗涤效果的影响

由图 6 可见,液固比 1:1 时,洗涤效果好,铷、铯、锂回收率较高,洗涤尾水中铷、铯、锂浓度分别约为 20、5、300 mg/L;同时钙镁去除率也较高。因此,选择洗涤液固比 1:1。

2.2.2 洗涤时间对洗涤效果的影响

洗涤液固比 1:1,其他条件不变,洗涤时间对洗涤效果的影响如图 7 所示。

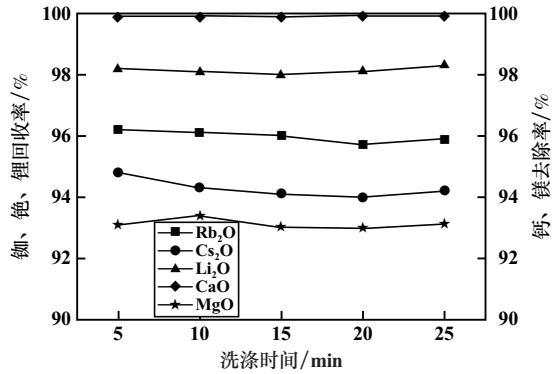


图 7 洗涤时间对洗涤效果的影响

由图 7 可见,在实验范围内,洗涤时间对铷、铯、锂回收率以及钙、镁去除率几乎没有影响。综合考虑,选择洗涤时间为 5 min。

2.3 深度净化实验

除钙、镁后液化学多元素分析结果如表 2 所示。

Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
4 586	875	12 964	36 110	128 779	15	0.8

电池级碳酸锂国标 YS/T 582—2013 要求碳酸锂中

钙含量不高于0.005%、镁含量不高于0.008%。由表2计算,除钙、镁后液中镁含量可达标,但钙含量未达标,需要进一步除钙。选用氟化钠(优级纯)深度除钙,向除钙、镁后液中加入理论用量3倍氟化钠,反应1 h,静置6 h(深度钙化),钙含量降至1.2 mg/L,经计算,可满足国标中钙含量要求。

## 2.4 综合实验

浸出液除钙、镁的适宜条件为:浸出液中加入2.21 mol/L 碳酸钠,料液 pH=8.0,常温下反应1 h。在该条件下进行综合除杂试验,得到碳酸钙、碳酸镁;铷、铯、锂均进入中和液,可首先采用化学沉淀法制备碳酸锂,铷、铯进入沉锂尾液,经萃取分离、结晶后可制备铷盐、铯盐。

对所得碳酸钙常温洗涤3次,每次洗涤5 min,烘干得到碳酸钙,其化学组成及性能指标见表3。

表3 碳酸钙产品指标及工业碳酸钙行业标准

指标项目	碳酸钙产品	HG 2226—91 标准		
		优等品	一等品	合格品
$w(\text{CaCO}_3)/\%$	99.0	98.0~100.0	98.0~100.0	97.0~100.0
pH 值	8.0	8.0~10.0	8.0~10.5	8.0~11.0
105℃挥发物/%	0.35	≤0.40	≤0.70	≤1.00
盐酸不溶物/%	0.093	≤0.10	≤0.20	≤0.30
Fe/%	0.075	≤0.08	≤0.10	≤0.10
Mn/%	0.005 9	≤0.006	≤0.008	≤0.010
白度	92.0	≥90.0	≥90.0	—

与HG 2226—91标准要求对照可知,碳酸钙产品达到工业碳酸钙优等品,可作为锂云母矿所得副产品进行销售。

## 3 结 论

1) 采用化学沉淀法除钙、镁效果较好,浸出液加入沉淀剂碳酸钠2.21 mol/L,在pH=8.0、常温下反应30 min时,钙去除率可达99.9%、镁去除率达93.1%。

2) 钙镁渣在液固比1:1条件下常温洗涤3次,可得工业碳酸钙优等品,该方法简单易操作,使钙镁渣得到综合利用。

3) 浸出液经化学沉淀法除钙、镁后,所得中和液加入理论用量3倍的氟化钠深度除钙后,所得碳酸锂产品钙杂质含量可达到电池级碳酸锂国标要求。

## 参考文献:

- [1] 王冬斌,梁精龙,邓孝纯,等. 锂资源提取与回收及锂制备工艺研究现状[J]. 无机盐工业, 2020,52(6):8-12.
- [2] 南东东,曾小毛,刘剑叶,等. 基于一法对以锂云母为原料制备电池级碳酸锂的方法研究[J]. 冶金与材料, 2020,40(5):41-42.
- [3] Contreras Soto C A, Ramos-Ramírez E, Reyes Zamudio V, et al. Preparation of Lithium Aluminum Layered Double Hydroxide from Ammonium Dawsonite and Lithium Carbonate[J]. MRS Online Proceedings Library, 2012,1481:33-40.
- [4] 徐正震,梁精龙,李慧,等. 含锂资源中锂的提取研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(5):32-37.
- [5] 刘正锋,李亚卓. 硫酸法提纯盐湖锂矿制备碳酸锂的研究[J]. 河南化工, 2020,37(12):32-34.
- [6] 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.
- [7] 伍习飞,尹周澜,李新海,等. 氯化焙烧法处理宜春锂云母矿提取锂钾的研究[J]. 矿冶工程, 2012,32(3):95-98.
- [8] YAN Q X, LI X H, 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.
- [9] 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.
- [10] 祝宏帅,贾贵斌. 综合利用锂云母分解副产物硫酸钠制备碳酸氢钠的工艺探究[J]. 矿冶工程, 2018,38(1):102-103.
- [11] 武涵,俞秀丽,吴晓娅,等. 溶液中钙镁含量准确测定的方法研究[J]. 盐湖研究, 2013,21(4):29-33.

引用本文: 康敏,吴天骄,赵笑益,等. 锂云母矿浸出液除钙、镁工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):135-138.