

低品位黏土型锂矿焙烧-酸浸提锂试验研究^①

郭祥, 沈明伟, 李永勇, 李成秀, 刘星

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 针对 Li_2O 品位 0.13% 的低品位黏土型锂矿, 采用焙烧-酸浸法提取锂, 考察了焙烧温度、焙烧时间以及酸浸时硫酸质量分数、液固比、浸出温度、浸出时间等因素对锂浸出率的影响, 得到优化试验条件为: 焙烧温度 500 °C、焙烧时间 1 h, 酸浸时硫酸质量分数 15%、液固比 6 mL/g、浸出温度 95 °C、浸出时间 60 min, 此条件下锂浸出率可达 85.26%, 实现了低品位黏土型锂矿中锂的高效浸出。通过 XRD 与 SEM 对浸出前后样品进行分析, 发现硫酸溶液中的氢离子与矿物中的锂离子发生离子交换, 实现了锂的浸出。

关键词: 锂; 提锂; 黏土型锂矿; 焙烧; 酸浸; 浸出率; 离子交换

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.05.020

文章编号: 0253-6099(2025)05-0113-05

Experimental Study on Lithium Extraction from Low-Grade Clay-Type Lithium Ore by Roasting and Acid Leaching Process

GUO Xiang, SHEN Mingwei, LI Yongyong, LI Chengxiu, LIU Xing

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: A roasting and acid leaching process was adopted to extract lithium from a low-grade clay-type lithium ore with a Li_2O grade of 0.13%. After exploration of the effects of various factors on lithium leaching rate, including roasting temperature, roasting time, and mass fraction of sulfuric acid, liquid-solid ratio, leaching temperature and leaching time in acid leaching process, the optimal experimental conditions were determined as follows: roasting at 500 °C for 1 h, leaching at 95 °C for 60 min with sulfuric acid at a mass fraction of 15%, and liquid-solid ratio of 6 mL/g. Under these conditions, the lithium leaching rate can reach 85.26%, indicating that efficient leaching of lithium from such low-grade clay-type lithium ore can be actualized. XRD and SEM analyses of the samples before and after leaching show that lithium leaching is attributed to the exchange between hydrogen ions in the sulfuric acid solution and lithium ions in the mineral.

Key words: lithium; lithium extraction; clay-type lithium ore; roasting; acid leaching; leaching rate; ion exchange

锂作为全球重要战略金属之一, 在电池制造和储能系统等领域广泛应用, 是推动行业发展的关键材料^[1-3]。自然界中的锂资源主要以 3 种类型存在, 其中卤水型占比 58%~66%, 伟晶岩型占比 26%~29%, 黏土型占比 7%~10%^[4-6], 随着锂需求的急剧上升, 传统锂资源如卤水型和伟晶岩型的开发利用已难以满足市场需求, 而黏土型锂资源因其分布广、储量丰富等特点, 被认为是未来锂产品供应的重要来源^[7-8]。

目前, 黏土型锂矿的提取方法主要有焙烧法、浸出法、氯化硫化法和压煮法等。为探索黏土型锂资源的高

效分离提取方法, 研究者们进行了大量研究^[9-16]。本文以黏土型锂矿为原料, 采用焙烧-酸浸方法提取锂, 研究了焙烧温度、硫酸质量分数等参数对锂浸出率的影响, 以期为此类低品位锂资源的开发应用提供技术支撑。

1 试验

1.1 试验原料、试剂与设备

1.1.1 试验原料

试验所用黏土型锂矿来自湖北某地, 其化学成分分析结果如表 1 所示。矿样中 Li_2O 含量(质量分数,

① 收稿日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(U24A2097); 四川省科技计划项目(2023YFG0095)

作者简介: 郭祥(1995—), 男, 四川成都人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为有色金属提取。E-mail: 1248141252@qq.com

通信作者: 沈明伟(1978—), 男, 四川内江人, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属提取。E-mail: 1805750547@qq.com

下同)仅0.13%,含量较高的成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。

表1 黏土型锂矿化学成分分析结果(质量分数)

Table 1 Analysis of chemical composition of clay-type lithium ore %

Li_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	S	Fe	C	LOI
0.13	40.48	34.69	1.85	1.13	0.38	0.19	0.88	2.74	14.81

利用X射线衍射仪对矿物物相进行表征,结果如图1所示。该矿石主要组成矿物为高岭石、方解石、石英、白云母和锂绿泥石等,表明该矿石属于典型的黏土型锂矿。其中,锂主要存在于锂绿泥石中,难以通过物理方法将其有效提取。

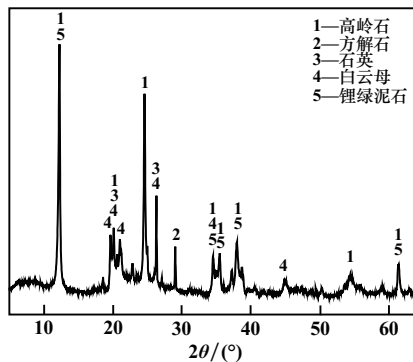


图1 黏土型锂矿XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of clay-type lithium ore

1.1.2 试验试剂与设备

试验试剂为硫酸(优级纯)。试验设备包括SP-100*100颚式破碎机、XZM-100型振动磨样机、DHG型电热恒温鼓风干燥箱、F6000优质工业马弗炉、DF-101S集热氏恒温加热磁力搅拌器、SHZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵。

1.2 试验原理与方法

1.2.1 试验原理

锂矿经高温焙烧后,通过硫酸浸出,硫酸中氢离子与锂绿泥石的锂离子发生反应,锂离子转化成可溶性硫酸锂,经过滤分离后,获得含锂溶液^[16]。

1.2.2 试验方法

将原矿置于鼓风干燥箱中干燥后破碎,在振动磨样机中磨细至150 μm以下。取充分混匀后的样品装入刚玉瓷舟中,放于马弗炉恒温区加热至一定温度并保温一段时间,焙烧结束后取出样品,自然冷却至室温。向焙烧后样品中加入一定量硫酸溶液,置于恒温磁力搅拌器中预热至浸出温度,在300 r/min下搅拌浸出。浸出结束后分离样品和滤液,并用去离子水洗

涤浸出后样品。试验流程如图2所示。

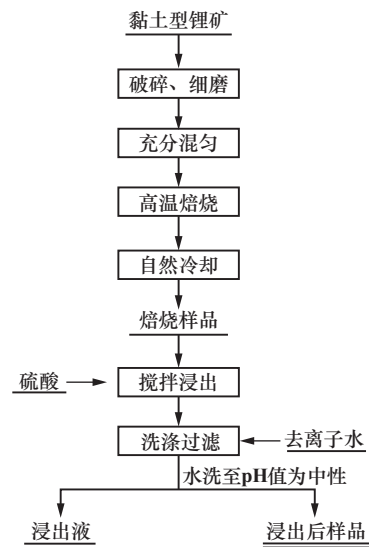


图2 黏土型锂矿焙烧-酸浸试验流程

Fig.2 Flowchart of roasting and acid leaching for clay-type lithium ore

1.3 分析方法

采用原子吸收分光光度计(iCE 3500)测定样品 Li_2O 含量,采用X射线衍射仪(Ultima IV)和扫描电子显微镜(Quanta 250)分别分析样品物相组成和微观形貌。

1.4 试验条件

通过前期大量探索试验,确定以下试验区间:焙烧温度400~1000℃,焙烧时间0~3h,硫酸质量分数0~25%,液固比2~10 mL/g,浸出温度30~95℃,浸出时间0.5~3.0h。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧温度对锂浸出率的影响

在焙烧时间2h、硫酸质量分数15%、液固比6 mL/g、浸出温度80℃和浸出时间60min条件下,研究焙烧温度与锂浸出率的关系,结果如图3所示。焙烧温度对锂浸出率具有明显影响,随着焙烧温度上升,锂浸出率呈现先升高后下降的特征。焙烧温度400℃时,锂浸出率仅8.18%;焙烧温度升至500℃时,锂浸出率达到77.26%,说明升高焙烧温度有利于活化样品,增大了黏土锂矿的总孔体积,使矿石结构更加疏松,硫酸中的氢离子更易与黏土锂矿中的锂离子发生交换反应;继续升高焙烧温度,锂浸出率逐步下降;焙烧温度1000℃时,锂浸出率下降至3.68%,这是由于温度过高,黏土矿物层状结构严重塌陷,矿层间的锂被固定,不利于矿物中锂的浸出^[17]。综合考虑设备要求、能耗等因素,确定焙烧温度为500℃。

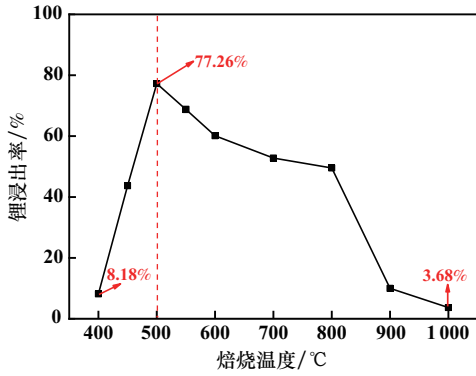


图3 焙烧温度与锂浸出率的关系

Fig.3 Effect of roasting temperature on lithium leaching rate

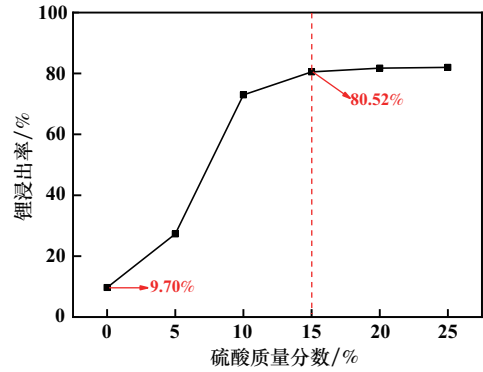


图5 硫酸质量分数与锂浸出率的关系

Fig.5 Effect of mass fraction of sulfuric acid on lithium leaching rate

2.2 焙烧时间对锂浸出率的影响

焙烧温度 500 °C,其他条件不变,焙烧时间与锂浸出率的关系如图 4 所示。随着焙烧时间增加,锂浸出率呈现先升后微降的趋势。样品未焙烧直接用硫酸浸出时,锂浸出率仅 23.34%;焙烧时间 1 h 时,锂浸出率上升至 80.52%;继续延长焙烧时间,锂浸出率略微下降。结合能源消耗等因素,确定焙烧时间为 1 h。

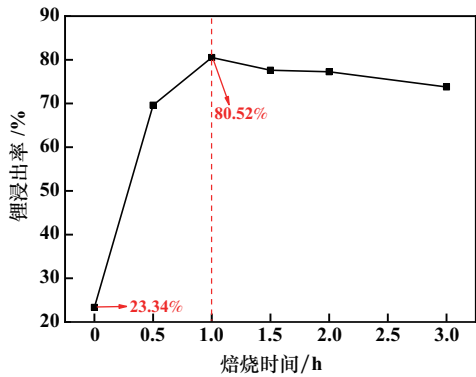


图4 焙烧时间与锂浸出率的关系

Fig.4 Effect of roasting time on lithium leaching rate

2.3 硫酸质量分数对锂浸出率的影响

焙烧时间 1 h,其他条件不变,硫酸质量分数与锂浸出率的关系如图 5 所示。伴随硫酸质量分数增加,锂浸出率呈现先升高后平缓变化的特征。直接用水浸时,锂浸出率仅 9.70%;硫酸质量分数 15%时,锂浸出率可达 80.52%;此后继续提高硫酸质量分数,锂浸出率变化不明显。在一定范围内提高硫酸质量分数可加剧锂矿的溶蚀程度,有利于硫酸中氢离子与锂离子的交换反应,提高锂的浸出率。考虑成本等因素,确定硫酸质量分数为 15%。

为查明黏土型锂矿中锂的浸出机理,对不同硫酸质量分数浸出后的样品进行了XRD分析,结果如图6

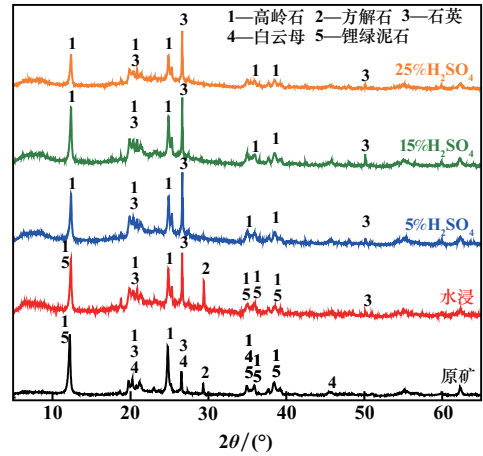


图6 不同硫酸质量分数浸出后样品 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of sample after sulfuric acid leaching with different mass fraction

所示。矿样焙烧后直接水浸时,样品仍以高岭石、方解石、石英和锂绿泥石为主;采用不同质量分数硫酸浸出时,样品中主要物相为高岭石和石英,而方解石和锂绿泥石的衍射峰逐渐消失,因此可推断,硫酸与方解石和锂绿泥石发生了反应。

2.4 液固比对锂浸出率的影响

硫酸质量分数 15%,其他条件不变,液固比与锂浸出率的关系如图 7 所示。随着液固比增加,锂浸出率呈现先升高后平缓变化的趋势。液固比 2 mL/g 时,锂浸出率为 58.56%;液固比升至 6 mL/g 时,锂浸出率增至 80.52%;继续提升液固比,锂浸出率变化不大。这是由于液固比较低时,液体量较少,固体量较多,反应浆料的黏度较大,硫酸无法与黏土锂矿充分接触和反应,影响锂浸出率。综合考虑成本等因素,确定液固比为 6 mL/g。

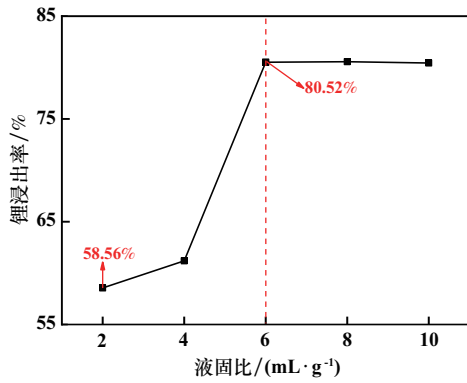


图7 液固比与锂浸出率的关系

Fig.7 Effect of liquid-solid ratio on lithium leaching rate

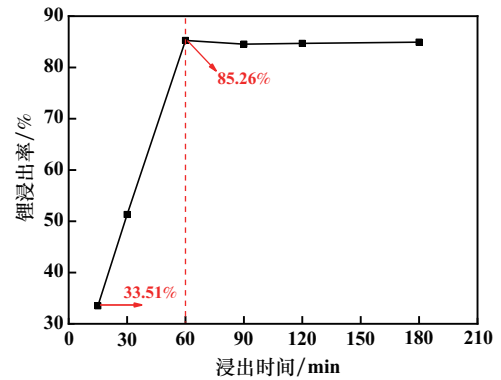


图9 浸出时间与锂浸出率的关系

Fig.9 Effect of leaching time on lithium leaching rate

2.5 浸出温度对锂浸出率的影响

液固比 6 mL/g,其他条件不变,浸出温度与锂浸出率的关系如图 8 所示。随着浸出温度升高,锂浸出率逐渐升高。浸出温度由 30 ℃ 升至 95 ℃ 时,锂浸出率由 10.48% 升至 85.26%,这是由于较高的温度有利于提高反应活性,提升锂的浸出率,但继续升高温度,溶液沸腾,导致溶液不稳定^[13]。综合考虑,确定浸出温度为 95 ℃。

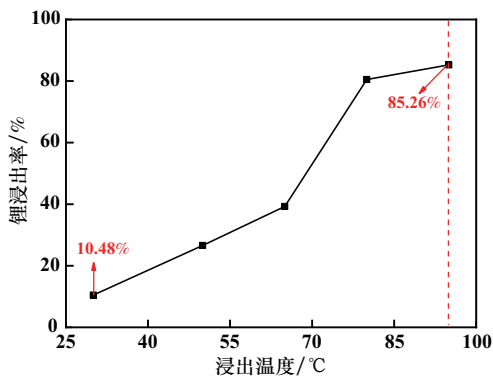


图8 浸出温度与锂浸出率的关系

Fig.8 Effect of leaching temperature on lithium leaching rate

2.6 浸出时间对锂浸出率的影响

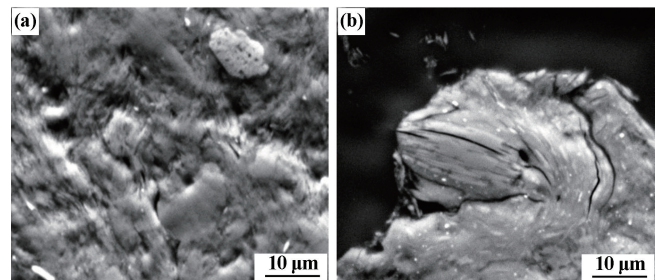
浸出温度 95 ℃,其他条件不变,浸出时间与锂浸出率的关系如图 9 所示。随着浸出时间延长,锂浸出率呈现先上升后平稳变化的特征。浸出时间由 15 min 延长至 60 min 时,锂浸出率由 33.51% 升至 85.26%;再延长浸出时间,锂浸出率变化不大。因此,确定浸出时间为 60 min。

2.7 优化条件浸出结果分析

通过以上单因素实验,确定优化试验条件为:焙烧温度 500 ℃、焙烧时间 1 h,酸浸时硫酸质量分数 15%、液固比 6 mL/g、浸出温度 95 ℃、浸出时间 60 min,在

该条件下锂浸出率达到 85.26%。

为研究焙烧-酸浸对样品微观结构的影响,利用扫描电镜观察样品浸出前后的形貌,结果如图 10 所示。浸出前后样品具有相似的微观形貌特征,主要矿物结构未被破坏,均由致密的片层状结构组成,进一步证明了锂的浸出是氢离子与锂离子发生了离子交换反应所致。



(a) 浸出前; (b) 浸出后

图10 浸出前后 SEM 分析结果

Fig.10 SEM images of sample before and after leaching

3 结论

1) 黏土型锂矿中 Li 主要赋存于锂绿泥石中, Al、Si 主要以高岭石形式存在。

2) 采用焙烧-酸浸方法提取锂,在焙烧温度 500 ℃、焙烧时间 1 h,酸浸时硫酸质量分数 15%、液固比 6 mL/g、浸出温度 95 ℃、浸出时间 60 min 条件下,锂浸出率可达 85.26%。

3) 结合 XRD 和 SEM 分析结果可知,焙烧、酸浸后黏土型锂矿的主要矿物结构未被破坏,锂的浸出是硫酸溶液中氢离子与矿物中锂离子发生了离子交换反应所致。

参考文献(References):

- [1] 唐珏,王俊,储瑶,等. 新能源发展战略下锂资源形势与对策[J]. 矿产综合利用, 2023(6):71-76.

- TANG Jue, WANG Jun, CHU Yao, et al. Lithium resource situation and countermeasures under new energy development strategy[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(6):71-76.
- [2] 王星. 新疆某锂钽铌钶多金属矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):198-202.
- WANG Xing. Beneficiation of lithium-tantalum-niobium-beryllium polymetallic ore from Xinjiang[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2024,44(4):198-202.
- [3] 张苏江,崔立伟,孔令湖,等. 国内外锂矿资源及其分布概述[J]. *有色金属工程*, 2020,10(10):95-104.
- ZHANG Sujiang, CUI Liwei, KONG Linghu, et al. Summarize on the lithium mineral resources and their distribution at home and abroad[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020,10(10):95-104.
- [4] 甄薇薇. 全球锂矿主要类型及资源概况[J]. *中国金属通报*, 2024(4):176-178.
- ZHEN Weiwei. General situation of main types and resources of lithium mines in the world[J]. *China Metal Bulletin*, 2024(4):176-178.
- [5] 赵越,马万平,杨洋,等. 黏土矿物对 Li⁺ 的吸附实验研究:对黏土型锂矿成矿启示[J]. *矿物学报*, 2022,42(2):141-153.
- ZHAO Yue, MA Wanping, YANG Yang, et al. Experimental study on the adsorption of Li⁺ by clay minerals: Implications for the mineralization of clay-type lithium deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022,42(2):141-153.
- [6] 王梳桐,赵云良,陈立才,等. 预浓缩强化江汉盆地卤水吸附提锂的研究[J]. *矿冶工程*, 2023,43(1):105-109.
- WANG Shutong, ZHAO Yunliang, CHEN Licai, et al. Pre-concentration to enhance lithium extraction by brine adsorption in Jianghan Basin[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023,43(1):105-109.
- [7] 赵海平,刘志伟,刘敬智,等. 国内外提锂技术研究进展及应用[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2024(8):39-50.
- ZHAO Haiping, LIU Zhiwei, LIU Jingzhi, et al. Research progress and application of lithium extraction technology at home and abroad[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2024(8):39-50.
- [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 Hanjie, LUO Chongguang, DU Shengjiang, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020,65(1):53-59.
- [9] 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.
- [10] 李直,赵静波,张中宝,等. 宜宾某黏土型锂矿浸出工艺条件研究[J]. *广东化工*, 2024,51(13):36-40.
- LI Zhi, ZHAO Jingbo, ZHANG Zhongbao, et al. Research on the leaching process conditions of a clay-type lithium ore in Yibin[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024,51(13):36-40.
- [11] 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(3):112-116.
- LIU Yang, TONG Xiong, XIE Ruiqi, et al. Study on roasting and non-acid leaching test of a low grade clay type lithium ores[J]. *Metal Mine*, 2024(3):112-116.
- [12] 张七道,李致伟,李德宗,等. 某富锂黏土岩工艺矿物学分析与锂浸出探索[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(3):57-68.
- ZHANG Qidao, LI Zhiwei, LI Dezong, et al. Process mineralogical analysis of a lithium-rich clay rock and exploration of lithium leaching[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(3):57-68.
- [13] 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(1):199-203.
- SHI Guiming, ZHOU Yichao, CHEN Haijiao, 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(1):199-203.
- [14] 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 Zhenyu, LI Zhengyao, KONG Ling'an, 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.
- [15] 徐璐,杨耀辉,颜世强,等. 我国黏土型锂矿提锂研究现状及前景展望[J]. *矿产综合利用*, 2023(4):12-18.
- XU Lu, YANG Yaohui, YAN Shiqiang, et al. Lithium extraction from clay-type ore in China: Status and prospects[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(4):12-18.
- [16] 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 Keqi, ZHOU Ruixian, QIAN Xin. Experimental study on the leaching of lithium in a clay type lithium ore[J]. *Gold*, 2023,44(12):47-50.
- [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.
- 引用本文:**郭祥,沈明伟,李永勇,等. 低品位黏土型锂矿焙烧-酸浸提锂试验研究[J]. *矿冶工程*, 2025,45(5):113-117.
- GUO Xiang, SHEN Mingwei, LI Yongyong, et al. Experimental study on lithium extraction from low-grade clay-type lithium ore by roasting and acid leaching process[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(5):113-117.