

用 HF/H₂SO₄ 混合酸从废弃微晶玻璃中提取锂

陈 成^{1,2}, 严 群^{1,2,3}, 唐学昆^{1,2}, 刘子帅^{1,2}, 周贺鹏^{1,2}, 李恩昊^{1,2}

(1. 江西理工大学 宜春江理锂电新能源产业研究院, 江西 宜春 336000;

2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;

3. 江西理工大学 土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:针对火法回收固废中锂存在的能耗高、效率低、回收困难且易造成二次污染等问题,研究了以 HF/H₂SO₄ 混合酸为浸出剂,对废弃锂铝硅系(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, LAS)微晶玻璃样品中的锂进行强化浸出。考察了液固体积质量比、硫酸质量浓度、浸出温度、浸出时间、搅拌速度、原料粒径等因素对锂浸出率的影响,以及液固体积质量比、浸出温度对铝、硅浸出率的影响,并探讨了锂浸出动力学。结果表明:在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、粒径为 -0.074 mm 、硫酸质量浓度 900 g/L 、浸出温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 120 min 、搅拌速度 200 r/min 最佳条件下,锂浸出率接近 99% ,与其他影响因素相比, HF 与样品的液固体积质量比和浸出温度对锂浸出率影响较大;相较而言, HF 与样品的液固体积质量比和浸出温度对铝浸出的影响比硅大;锂浸出符合未反应核收缩模型,反应表观活化能 $E_a = 39.53 \text{ kJ/mol}$,锂浸出率受化学反应-内扩散混合控制。研究结果可为废弃 LAS 微晶玻璃中有价元素回收再利用提供理论指导。

关键词:废弃微晶玻璃; HF; H₂SO₄; 锂; 提取; 动力学

中图分类号: TF803.21; TF826.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-2617(2025)03-0316-11

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.005

锂具有电化学活性强、能量密度高及循环性能好等特点,广泛应用于电池、玻璃与陶瓷、核工业及光电等行业。2023 年,锂在全球电池行业的消耗量占总消耗量的 80% 左右,在玻璃与陶瓷行业的消耗量占比达 11% ,在其他行业的消耗量占比接近 9% ^[1-4]。随着这些行业的快速发展,含锂固废不断增加,成为了重要的锂二次资源,但据统计,目前全球锂循环利用率不足 10% ^[5-6]。

玻璃和陶瓷是仅次于锂离子电池的第二大锂基产业,相关制品凭借其独特物理和化学性能表现出良好的适用性^[7-9]。锂铝硅系(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, LAS)微晶玻璃兼具玻璃和陶瓷的性能,且广泛应用于厨具面板、医用仪器及盖板玻璃等领域^[10-12]。据统计,2031 年全球 LAS 微晶玻璃市场规模将超 100 亿元 ^[13]。LAS 微晶玻璃市场规模越大,产生的废弃物越多,因此从废弃 LAS 微

晶玻璃中回收锂不容忽视。

LAS 微晶玻璃的主要组成(Li₂O: $3.1\% \sim 6.2\%$)与锂辉石(Li₂O: $4.0\% \sim 7.5\%$)和锂云母(Li₂O: $1.3\% \sim 5.6\%$)等矿物相当。目前,从废弃 LAS 微晶玻璃中回收锂的方法主要包括碱浸出法和焙烧-水浸出法。其中,碱浸出法是先对破碎后样品热处理,而后采用 NaOH 溶液回收废弃 LAS 微晶玻璃中有价元素,该法对促进锂等稀有轻金属循环利用具有重要意义^[14-15],但该方法存在锂浸出率不高等问题。

锂辉石是制备 LAS 微晶玻璃的重要原料,通过研究锂辉石提锂方法的优缺点可为探讨从废弃 LAS 微晶玻璃中高效提锂的方法提供参考。锂辉石提锂方法主要包括硫酸法和氟化学法等^[16-17]。其中,硫酸法通常需与高温焙烧法联合使用,因此存在能耗高、固体废渣处理困难等问

收稿日期: 2024-12-04

基金项目: 江西理工大学博士创业基金项目(No. 205200100645)。

第一作者简介: 陈成(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为二次资源综合回收利用。

通信作者简介: 唐学昆(1987—),男,博士,副教授,主要研究方向为二次资源综合回收利用。E-mail: txk0797@126.com。

题;而采用氟化学法是依靠 HF 极易破坏锂辉石的晶体结构,使锂暴露出来的特性,达到提高锂浸出率的目的,同时 HF 还能以复盐及络盐形式回收,可实现废弃 LAS 微晶玻璃的绿色综合回收利用^[18-19]。试验在分析了废弃 LAS 微晶玻璃元素及矿物组成基础上,利用锂辉石提锂的硫酸法与氟化学法的优点,研究了用 HF/H₂SO₄ 混合酸体系浸出从废弃 LAS 微晶玻璃中提锂,考察了液固体积质量比、硫酸质量浓度、浸出温度、浸出时间、搅拌速度、原料粒径等因素对锂浸出率的影响,以及液固体积质量比、浸出温度对铝及硅浸出率的影响,并利用未反应核收缩模型(缩核模型)探讨了锂浸出动力学,旨在探索一种效率高、能耗低且对环境危害小的方法,为推进废弃 LAS 微晶玻璃提锂工业化应用提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂

废弃 LAS 微晶玻璃样品:取自废弃电磁炉炉面板,破碎后放入 GJ-I 型密封式制样粉碎机粉碎,筛分。废弃 LAS 微晶玻璃样品的 X 射线衍射(XRD)分析结果如图 1 所示,颗粒粒径分布如图 2 所示,XRF 分析结果见表 1。

主要试剂:硫酸(98%,分析纯,西陇科学股份有限公司),氢氟酸(40%,分析纯,西陇科学股份有限公司),纯水(实验室制备)。

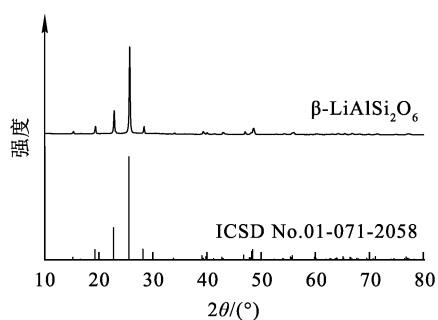


图 1 废弃 LAS 微晶玻璃的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of discarded LAS glass-ceramics

由图 1 可知,废弃 LAS 微晶玻璃的 XRD 图谱与 ICSD 卡片中锂辉石(01-071-2058)吻合,主要物相为四方晶系 β -LiAlSi₂O₆。由图 2 可知,破碎后废弃 LAS 微晶玻璃颗粒平均粒径为 13.56 μ m,粒径为 0.074 mm 颗粒占比达 96.49%。由表 1 可知,

废弃 LAS 微晶玻璃中主要元素为硅、铝、钛、锂和锌,其中,硅质量分数为 30.49%,铝质量分数为 11.81%,锂质量分数为 1.7%。废弃 LAS 微晶玻璃中 Li₂O 含量较高,便于下一步对该材料中的锂进行回收再利用。

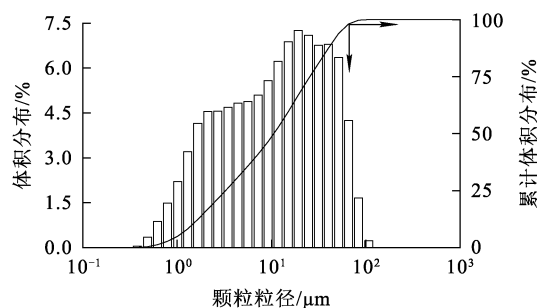


图 2 废弃 LAS 微晶玻璃颗粒的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of discarded LAS glass-ceramics

表 1 废弃 LAS 微晶玻璃的 XRF 分析结果

Table 1 XRF analysis results of discarded LAS glass-ceramics

LAS glass-ceramics					%
Si	Al	Ti	Li	Zn	
30.49	11.81	1.89	1.7	1.087	
Ba	Ca	Na	Fe	Mg	
0.742	0.564	0.525	0.514	0.465	

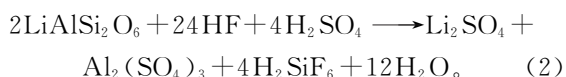
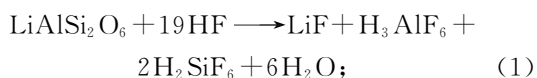
1.2 试验设备

GJ-I 型密封式制样粉碎机(南昌兴民工贸有限公司),DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司),SHZ-D(III)型循环水式多用真空泵(上海仪昕科学仪器有限公司),Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),PinAAcle 900F 型原子吸收分光光度计(珀金埃尔默仪器有限公司),Optima 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司)。

1.3 试验原理

氢氟酸(HF)对含硅矿物具有强腐蚀性,可以有效破坏矿物的晶体结构,使包裹在矿物内部的锂元素暴露出来,之后配合硫酸(H₂SO₄)的酸性和其反应活性,可进一步促进锂的浸出,并加速其他杂质矿物的溶解。通过调节 HF 与 H₂SO₄ 比例和反应条件,充分发挥二者的协同作用,促进废弃 LAS 微晶玻璃中的锂浸出。HF/H₂SO₄ 混合酸与

废弃 LAS 微晶玻璃中的主要物相 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的反应方程式如下:



1.4 试验方法

单因素试验:取一定粒径的微晶玻璃样品 10 g 置于聚四氟乙烯烧杯中,按一定液固体积质量比加入一定浓度的硫酸溶液,将二者混合;将烧杯密封放入水浴锅中加热,在一定搅拌速度下搅拌,升温至设定温度;之后加入一定量氢氟酸溶液,继续搅拌反应一定时间。反应结束后停止加热,固液分离,浸出液与浸出渣送分析,用原子吸收分光光度计(PinAAcle 900F, USA)测定浸出液中锂离子浓度,用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000, USA)测定浸出液中铝、硅离子浓度,分别计算锂、铝、硅离子浸出率。计算公式如下:

$$x = \frac{\rho_1 V_1}{m_0 w_0} \times 100\%. \quad (3)$$

式中: ρ_1 —浸出液中有价元素质量浓度,mg/L;

V_1 —浸出液体积,L; m_0 —废弃 LAS 微晶玻璃样品质量,g; w_0 —废弃 LAS 微晶玻璃样品中有价元素质量分数,%。

1.5 锂的浸出动力学研究

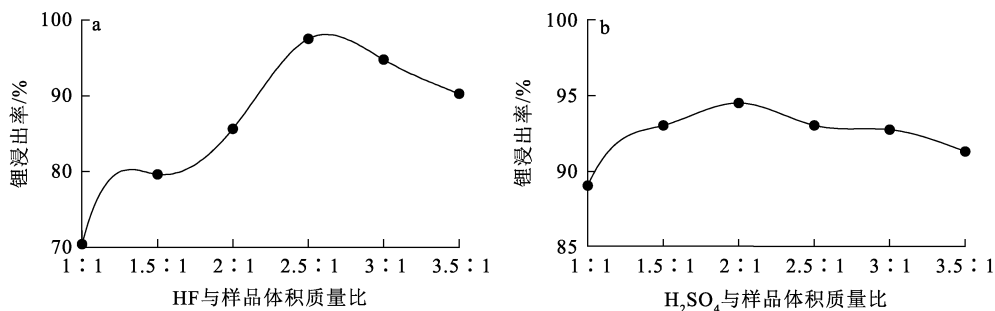
在前期单因素试验所得最佳条件基础上,将一定量废弃 LAS 微晶玻璃与适量硫酸溶液加入聚四氟乙烯烧杯中混合后搅拌,再将烧杯密封后放入水浴锅中加热并开启搅拌,升温至设定温度后,加入氢氟酸溶液继续搅拌。根据前期确定的间隔时间从烧杯中取 2~3 mL 浸出液,用原子吸收分光光度计(PinAAcle 900F, USA)测定浸出液中 Li^+ 浓度,对试验数据进行拟合分析后得到动力学参数与方程。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对锂浸出率的影响

2.1.1 液固体积质量比的影响

称取粒径—0.074 mm 的废弃 LAS 微晶玻璃样品 10 g,在硫酸质量浓度 900 g/L、浸出温度 60 °C、浸出时间 120 min、搅拌速度 200 r/min 条件下,分别考察 HF 与样品体积质量比、 H_2SO_4 与样品体积质量比对锂浸出率的影响,结果如图 3 所示。



a—HF 与样品体积质量比;b— H_2SO_4 与样品体积质量比。

图 3 液固体积质量比对锂浸出率的影响

Fig. 3 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of lithium

由图 3(a)可知:在 H_2SO_4 与样品体积质量比为 2 : 1 条件下,锂浸出率随 HF 与样品体积质量比增大迅速升高;HF 与样品体积质量比增至 2.5 : 1 时,锂浸出率达最高;之后小幅降低。这是因为 HF 具有较强的还原性,HF 用量越大越易与四方晶系 $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ 发生化学反应,导致溶液中 Li^+ 浓度增加^[20]。随 HF 与样品体积质量比增大,HF 不仅与

固体颗粒反应,还会在颗粒表面生成难溶性氟硅酸盐,该层覆盖物会阻碍 HF 与固体内部锂的进一步反应,导致锂浸出率降低。综合考虑,选用 HF 与样品体积质量比为 2.5 : 1。

由图 3(b)可知:在 HF 与样品体积质量比为 2.5 : 1 时,锂浸出率随 H_2SO_4 与样品体积质量比增大而先升高后小幅下降; H_2SO_4 与样品液固

积质量比增至 2 : 1 时, 锂浸出率达最高, 之后逐渐减小。这是因为随 H₂SO₄ 用量增大, 部分溶解度较低的氟化物会与 H₂SO₄ 发生反应, 导致溶液中 Li⁺ 浓度上升^[21]; 但当 H₂SO₄ 用量进一步增大时, HF 会生成难溶性氟硅酸盐, 附着在颗粒表面, 阻碍锂的浸出。H₂SO₄ 用量增加虽会促进锂浸出, 但相对 HF 而言, H₂SO₄ 对锂的浸出作用较小, 所以导致 HF/H₂SO₄ 混合酸浸出体系整体的锂浸出率逐渐下降。

与 HF 相比, 锂浸出率受 H₂SO₄ 与样品体积质量比的影响较小, 表明 H₂SO₄ 在浸出体系中对锂浸出作用较弱。综合考虑, 选用 H₂SO₄ 与样品体积质量比为 2 : 1。

2.1.2 硫酸质量浓度的影响

取粒径 -0.074 mm 的废弃 LAS 微晶玻璃样品 10 g, 在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、浸出温度 60 °C、浸出时间 120 min、搅拌速度 200 r/min 条件下, 考察硫酸质量浓度对锂浸出率的影响, 结果如图 4 所示。

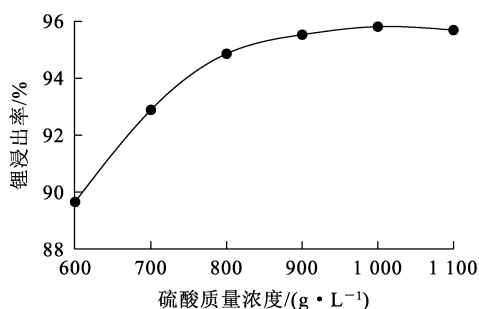


图 4 硫酸质量浓度对锂浸出率影响

Fig. 4 Effect of H₂SO₄ mass concentration on leaching rate of lithium

由图 4 可知: 在硫酸质量浓度小于 900 g/L 时, 锂浸出率随硫酸浓度增大而升高; 硫酸质量浓度增至 900 g/L 时, 锂浸出率达 96.03%; 继续增大硫酸质量浓度, 锂浸出率变化较小。这是因为随硫酸质量浓度增大, 浸出体系中 H⁺ 数量增加, 使得更多的 H⁺ 能够与固体颗粒接触并发生反应, 从而促进锂的浸出; 而当锂浸出率达到一定值后, 部分性质较稳定的物质难以再与更多的 H⁺ 发生反应, 导致硫酸质量浓度大于 900 g/L 时, 锂浸出率变化较小。为防止酸耗过大, 综合考虑, 选用最佳硫酸质量浓度为 900 g/L。

2.1.3 浸出温度的影响

取粒径 -0.074 mm 的废弃 LAS 微晶玻璃样品 10 g, 在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、硫酸质量浓度 900 g/L、浸出时间 120 min、搅拌速度 200 r/min 条件下, 考察浸出温度对锂浸出率的影响, 结果如图 5 所示。

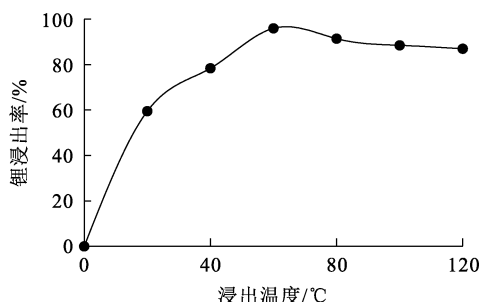


图 5 浸出温度对锂浸出率影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching rate of lithium

由图 5 可知: 浸出温度低于 60 °C 时, 锂浸出率随温度升高快速升高; 浸出温度高于 60 °C 时, 锂浸出率随温度升高变化较小。研究发现, 随浸出温度升高, 浸出体系中固体颗粒布朗运动越剧烈, 使得浸出剂 HF 与固体颗粒接触更加充分, 有利于锂的浸出; 但由于 HF 极易挥发, 温度越高, 挥发量越大, 浓度越低, 直接导致锂浸出率下降^[22-23]。综合考虑, 选用最佳浸出温度为 60 °C。

2.1.4 浸出时间的影响

取粒径 -0.074 mm 的废弃 LAS 微晶玻璃样品 10 g, 在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、硫酸质量浓度 900 g/L、浸出温度 60 °C、搅拌速度 200 r/min 条件下, 考察浸出时间对锂浸出率的影响, 结果如图 6 所示。

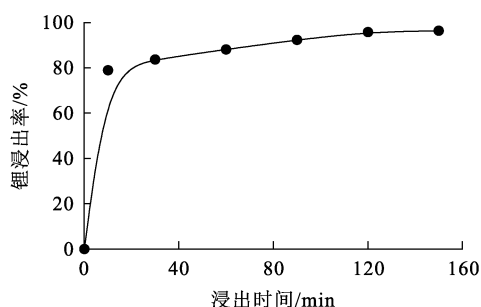


图 6 浸出时间对锂浸出率影响

Fig. 6 Effect of leaching time on leaching rate of lithium

由图6可知:浸出时间对锂浸出率有一定影响,锂浸出率先随浸出时间延长快速升高,而后缓慢升高;当浸出时间超过120 min时,锂浸出率趋于平稳,表明此时固体颗粒内的大部分锂被浸出。综合考虑,选用最佳浸出时间为120 min。

2.1.5 原料粒径的影响

取不同粒径的废弃LAS微晶玻璃样品10 g,在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、硫酸质量浓度900 g/L、浸出温度60 °C、浸出时间120 min、搅拌速度200 r/min条件下,考察LAS微晶玻璃原料粒径对锂浸出率的影响,结果如图7所示。

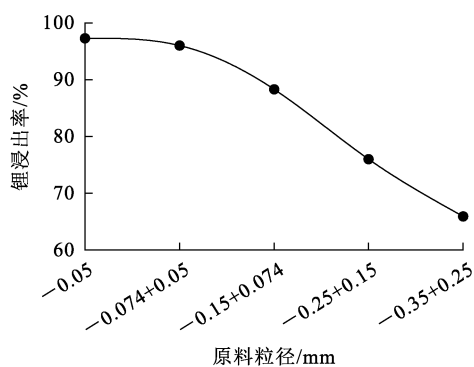


图7 原料粒径对锂浸出率影响

Fig. 7 Effect of raw material particle size on leaching rate of lithium

由图7可知:锂浸出率随废弃LAS微晶玻璃原料粒径增大而逐渐降低,当粒径小于0.074 mm时,锂浸出率变化幅度较小。这主要是因为粒径越小,比表面积越大,与浸出剂接触越充分,越有利于浸出进行。综合考虑锂浸出率和酸耗等因素,选用废弃LAS微晶玻璃样品最佳粒径为-0.074 mm。

2.1.6 搅拌速度的影响

取粒径-0.074 mm的废弃LAS微晶玻璃样品10 g,在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、硫酸质量浓度900 g/L、浸出时间120 min、浸出温度60 °C条件下,考察搅拌速度对锂浸出率的影响,结果如图8所示。可知:搅拌速度由100 r/min增至300 r/min时,锂浸出率仅升高2%左右,说明搅拌速度对锂浸出率影响较小;搅拌速度增至200 r/min时,锂浸出率稳定在95%左右。综合考虑,选用最佳搅拌速度为200 r/min。

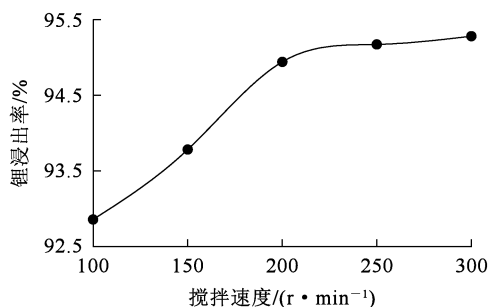


图8 搅拌速度对锂浸出率影响

Fig. 8 Effect of stirring speed on leaching rate of lithium

2.2 各因素对铝、硅浸出率的影响

通过前期单因素试验可知,锂浸出的最佳条件为:粒径为-0.074 mm废弃LAS微晶玻璃样品10 g, $m(\text{原料}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$,硫酸质量浓度900 g/L,浸出温度60 °C,浸出时间120 min,搅拌速度200 r/min。在该条件下,锂浸出率接近99%。进一步研究发现,这些影响因素中,HF与样品的体积质量比和浸出温度2个因素对锂浸出率影响较大,同时也对浸出渣中氟硅酸盐的形成有一定影响。为探究这2个因素是否为影响锂浸出率的主要原因,进一步考察了二者对废弃LAS微晶玻璃中Al及Si浸出率的影响。

2.2.1 液固体积质量比对铝、硅浸出率的影响

取粒径-0.074 mm的废弃LAS微晶玻璃样品10 g,在 $m(\text{样品}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2$ 、硫酸质量浓度900 g/L、浸出温度60 °C、浸出时间120 min,搅拌速度200 r/min条件下,考察HF与样品体积质量比对Al、Si浸出率的影响,结果如图9所示。

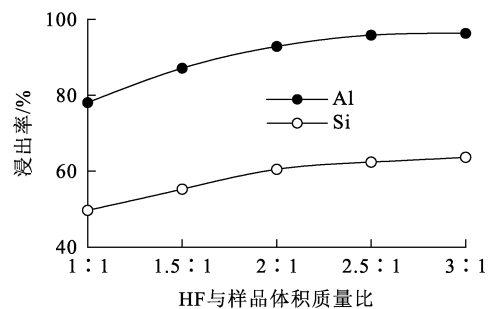


图9 HF与样品体积质量比对Al及Si浸出率的影响

Fig. 9 Effect of liquid volume to solid mass ratio of HF to sample on leaching rates of Al and Si

由图 9 可知:随 HF 与样品体积质量比增大,废弃 LAS 微晶玻璃中 Al 及 Si 浸出率都呈先升高后趋于稳定趋势;但相同液固体积质量比条件下,Al 浸出率均高于 Si,这是因为四方晶系 β -LiAlSi₂O₆ 具备 SiO₄ 四面体, SiO₄ 四面体的化学键强度很高,可以形成稳定的聚合结构,而其他离子配位多面体的化学键强度相对较低,其聚合结构稳定性较差,多分布于硅氧四面体和铝氧四面体的外结构中^[24-25],会直接导致浸出体系中 Si 浸出率较低。

2.2.2 浸出温度对铝、硅浸出率的影响

取粒径 -0.074 mm 的废弃 LAS 微晶玻璃样品 10 g,在 $m(\text{样品}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$ 、硫酸质量浓度 900 g/L、浸出时间 120 min,搅拌速度 200 r/min 条件下,考察浸出温度对 Al、Si 浸出率的影响,结果如图 10 所示。

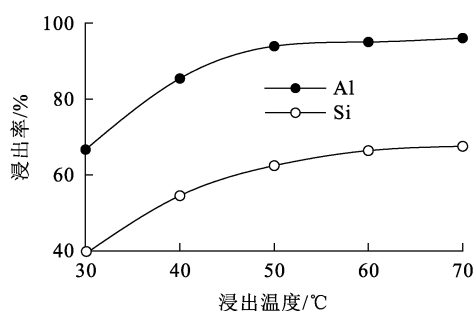


图 10 浸出温度对 Al 及 Si 浸出率影响

Fig. 10 Effect of leaching temperature on leaching rates of Al and Si

由图 10 可知:随浸出温度升高,Al、Si 浸出率先升高后趋于稳定;但相同温度下,Al 浸出率均高于 Si 浸出率,这是因为随浸出温度升高,溶液中 HF 活性也随之增强,部分 HF 易反应生成难溶性氟硅酸盐与氟化物,会一定程度上导致浸出体系中 Si 浸出率小于 Al 浸出率。

综上所述,HF 与样品体积质量比及浸出温度对浸出体系中 Li、Al 及 Si 浸出率都有影响,这主要是由于 Li—O、Al—O 及 Si—O 的化学键能与组合结构具有差异性,使得 HF 对 Li—O、Al—O 及 Si—O 破坏程度不同,这对后期研究 Li 的选择性浸出与提纯具有一定借鉴意义。

2.3 浸出渣的性质变化特征

2.3.1 XRD 分析

为探究废弃 LAS 微晶玻璃在浸出过程中的

物相变化,揭示废弃 LAS 微晶玻璃中的锂在浸出过程中的演化规律,对在上述最佳试验条件下浸出不同时间所得浸出渣进行 XRD 分析,结果如图 11 所示。

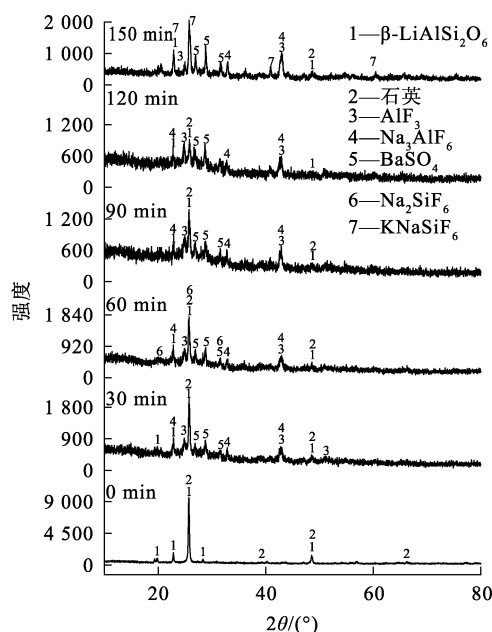


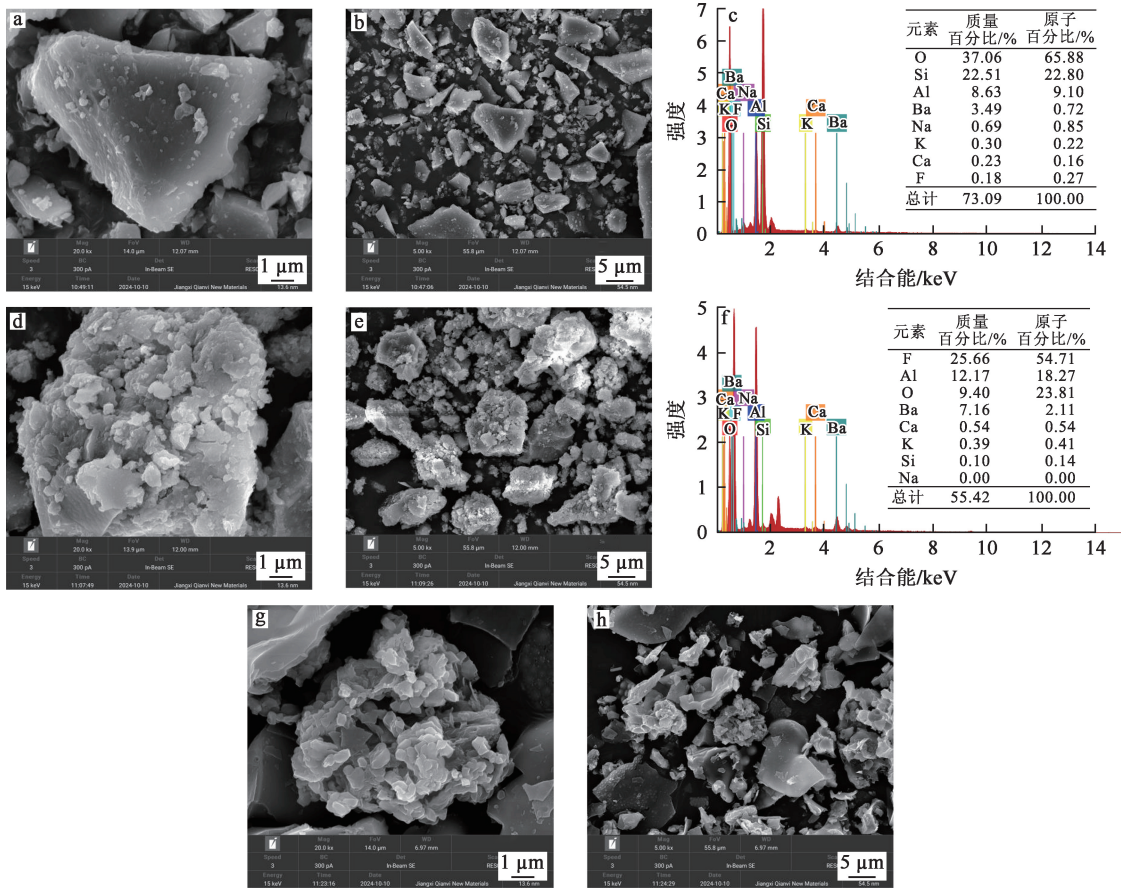
图 11 不同浸出时间下浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of leaching residue at different leaching times

由图 11 可知:随浸出时间延长,XRD 图谱中主要特征峰 β -LiAlSi₂O₆ 强度逐渐减弱,表明 β -LiAlSi₂O₆ 逐渐溶解;浸出时间为 120 min 时,结合图 6 可知, β -LiAlSi₂O₆ 特征峰几乎消失,说明此时已完全反应,导致浸出过程中 Li 浸出率大于 Si 浸出率,后期 Li 浸出率提升幅度较小是由于浸出过程中出现不溶性氟化物(AlF₃ 与 Na₃AlF₆) 与氟硅酸盐(Na₂SiF₆),当不溶性氟化物在颗粒表面生成,内部无法进一步溶解。结合图 6 还可知,浸出 10 min 时,锂浸出率接近 80%,为确保锂浸出率达到最高,同时节约 HF 用量,确定浸出时间应控制在 120 min 为宜。

2.3.2 SEM-EDS 分析

为探究废弃 LAS 微晶玻璃在浸出过程中微观形貌与生成物变化,对在上述最佳试验条件下浸出不同时间所得浸出渣进行 SEM-EDS 分析,结果如图 12 所示。



a~c—0 min; d~f—10 min; g, h—120 min。

图 12 不同浸出时间下浸出渣的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 12 SEM-EDS analysis results of leaching residue at different leaching times

由图 12 可知,随浸出时间延长,废弃 LAS 微晶玻璃样品颗粒在浸出过程中发生明显形貌变化,颗粒表面逐渐变得粗糙,表面凹陷处逐渐扩大且向颗粒内部发展形成不规则孔洞。这是因为 HF 具有强腐蚀性,加入 HF 可使原样品中的 β -LiAlSi₂O₆相与石英相逐渐溶解,颗粒表面逐渐变得粗糙,而颗粒未完全溶解是由于表面生成部分难溶性氟化物。结合图 11 分析可知,难溶性氟化物主要为氟硅酸钠钾(KNaSiF₆)、冰晶石(Na₃AlF₆)、氟化铝(AlF₃)及氟化钙(CaF₂)。上述形貌变化分析对研究废弃 LAS 微晶玻璃浸出过程和确定动力学中速控步骤具有重要意义。

2.3.3 FT-IR 分析

为探究废弃 LAS 微晶玻璃在浸出过程中官能团变化,对上述最佳试验条件下浸出不同

时间所得浸出渣进行 FT-IR 分析,结果如图 13 所示。

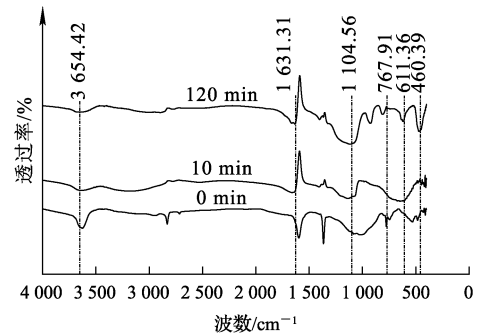


图 13 不同浸出时间下浸出渣的 FT-IR 分析结果

Fig. 13 FT-IR analysis results of leaching residue at different leaching times

由图 13 可知:随浸出时间延长,1 026.12 cm⁻¹ (Si—O 和 Si—O—Si 的对称和反对称振动)处的高强度峰降低,这可能是 β-LiAlSi₂O₆ 相在 HF 作用下反应所致;460.39 cm⁻¹ (SO₄²⁻ 的弯曲振动)与 1 104.56 cm⁻¹ (SO₄²⁻ 的伸缩振动)处峰增强^[26],结合图 11 分析可知,浸出渣中可能存在硫酸盐及其相关产物;767.91 cm⁻¹ 与 611.36 cm⁻¹ 处的吸收峰较宽,这是因为 Al—F 和 AlF₆ 的产生所致^[27],结合图 11 分析可知,浸出渣中可能存在 AlF 与 Na₃AlF₆ 等不溶性氟化物;1 631.31 cm⁻¹ 和 3 654.42 cm⁻¹ 处的吸收峰分别代表 OH⁻ 弯曲振动和伸缩振动,结合图 11 分析可知,该吸收峰出现的原因可能是样品未充分干燥或受氟化物吸湿性影响所致^[28]。

对最佳浸出条件下所得浸出液进行固液分离后送分析,主要成分见表 2。

表 2 废弃 LAS 微晶玻璃浸出液的主要成分

glass-ceramics leaching solution				g/L	
Al ³⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	
7.459	1.312	0.157	0.154	0.087	

由表 2 可知:浸出液中铝离子浓度较高,钙、镁及铁离子相对较低。因此后期除杂过程中应优先考虑去除铝离子而后再去除钙、镁及铁等离子;另外,除杂过程中应控制锂离子损失,后期可采用化学沉淀法对溶液中锂离子进行沉淀,最后根据锂产品纯度要求进一步进行研究。

3 浸出动力学分析及结果

3.1 浸出动力学分析

最佳样品粒径为 -0.074 mm,因此可假设其

为微小球形颗粒,废弃 LAS 微晶玻璃浸出过程属于非均相固液反应;另外,浸出反应结束后仍存在浸出渣,因此该浸出过程符合缩核模型^[29-30]。该模型认为,液-固两相反应发生时,颗粒内部存在一个原始固体浓度不变的核心,核心直径随反应时间延长向内收缩。浸出过程仅发生在收缩核心的界面上,浸出均通过产物层向内或向外扩散。

由试验结果可知,锂浸出行为复杂,原料微观形貌发生了显著变化;且温度、液固体积质量比及硫酸质量浓度对锂浸出率都有影响,而锂浸出率受温度影响较大,其次是液固体积质量比。研究发现,温度影响较大,则浸出反应速率受化学反应控制,而试验过程中固体表面生成了难溶性氟化物,说明浸出过程可能受内扩散控制,也可能为混合控制。为确定锂浸出过程的控制性步骤,采用不同机制的缩核模型经验方程对锂浸出动力学数据进行拟合,通过式(4)~(6)分别描述了浸出反应速率受化学反应控制、内扩散控制及化学反应-内扩散混合控制下的动力学浸出规律,具体经验方程如下:

$$k_1 t = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}; \quad (4)$$

$$k_2 t = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}}; \quad (5)$$

$$k_3 t = \frac{1}{3} \ln(1 - x) - 1 + (1 - x)^{-\frac{1}{3}}。 \quad (6)$$

式中: k_1 、 k_2 、 k_3 —浸出反应中控制模型动力学常数, min⁻¹; t —浸出时间, h; x —Li 浸出率, %。

3.2 锂浸出过程控制步骤的确定

采用缩核模型对不同温度下的锂浸出试验结果进行拟合,将不同温度下锂浸出率分别带入化学反应控制方程(4)、内扩散控制方程(5)及化学反应-内扩散混合控制方程(6)中进行计算。之后确定动力学常数 k , 再通过 Arrhenius 方程计算表观活化能的方式判断浸出过程所属控制模型。拟合参数见表 3。

表 3 锂浸出过程的的动力学拟合参数

温度/℃	化学反应控制		内扩散控制		化学反应-内扩散混合控制	
	k_1 /min	R^2	k_2 /min	R^2	k_3 /min	R^2
40	0.003 76	0.965 99	0.001 73	0.974 64	0.003 57	0.991 98
50	0.003 78	0.935 52	0.001 86	0.939 84	0.006 45	0.990 73
60	0.003 82	0.907 31	0.001 89	0.906 01	0.008 86	0.979 83

由表 3 可知:化学反应-内扩散混合控制模型的相关系数 R^2 最高,内扩散控制模型次之,化学

反应控制模型最低。因此,初步判断废弃 LAS 微晶玻璃在 HF/H₂SO₄ 混酸浸出过程中,锂浸出主

要受化学反应-内扩散混合控制。不同温度下化学反应-内扩散混合控制拟合曲线如图 14 所示。可知:随温度升高,反应速率常数 k (图 14 中拟合直线斜率)逐渐增大,这主要是由于金属离子扩散与温度有关,升高温度能促进其浸出反应进行;化学反应-内扩散混合控制模型拟合结果较好,锂浸出过程受化学反应-内扩散混合控制影响较大。

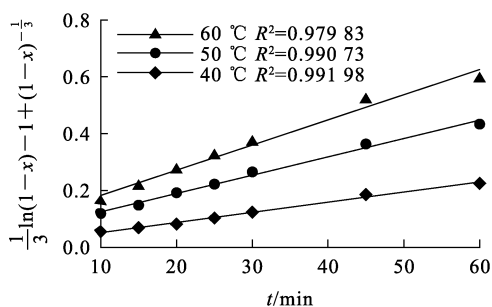


图 14 化学反应-内扩散混合控制拟合曲线
Fig. 14 Fitting curves for mixed control of chemical reactions and internal diffusion

在化学反应中,反应速率常数 k 是温度 T 的常数,根据 Arrhenius 方程,反应速率常数随温度变化关系如下:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

式中, k —表观速率常数, min^{-1} ; A —频率因子; E_a —表观活化能, kJ/mol ; R —理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T —热力学温度, K 。

将表 3 所示的化学反应-内扩散混合控制拟合的常数 k 值带入式(7),得到不同温度下自然对数 $\ln k$,绘制 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系图,结果如图 15 所示。

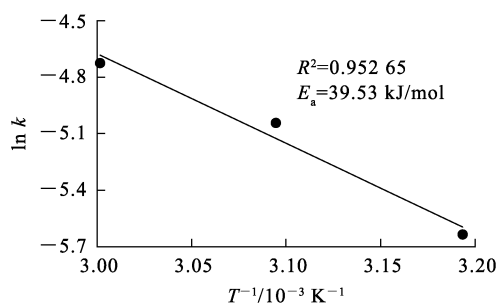


图 15 Arrhenius 拟合计算结果
Fig. 15 Fitting calculation results of Arrhenius

由图 15 可知,废弃 LAS 微晶玻璃在混酸浸出过程中, $\ln k$ 与 $1/T$ 之间呈一定线性关系,相关系数 $R^2 \geq 0.95$ 。经计算得到表观活化能 E_a 为 39.53 kJ/mol ,该值处于 $12 \sim 41.8 \text{ kJ/mol}$ 之间,符合化学反应-内扩散混合控制特征,由此可见,废弃 LAS 微晶玻璃浸出过程受化学反应-内扩散混合控制。

4 结论

用 $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸从废弃 LAS 微晶玻璃中浸出锂是可行的。最佳浸出条件为:粒径为 -0.074 mm 废弃 LAS 微晶玻璃样品 10 g , $m(\text{原料}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$,硫酸质量浓度 900 g/L ,浸出温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,浸出时间 120 min ,搅拌速度 200 r/min ,在该条件下,锂浸出率接近 99% ,浸出效果较好。通过改变 HF 与样品体积质量比和浸出温度能浸出废弃 LAS 微晶玻璃中 Li、Al 及 Si, Li 与 Al 浸出率易受 HF 与样品体积质量比及浸出温度影响,而 Si 浸出率受影响较小,与 Si—O 相比, Li—O 与 Al—O 更易被 HF 破坏。废弃 LAS 微晶玻璃浸出过程符合缩核模型,浸出过程速控步骤为化学反应-内扩散混合控制,浸出反应表观活化能为 $E_a = 39.53 \text{ kJ/mol}$ 。

后续还有必要对浸出液中杂质离子的去除及锂提纯,以及废弃 LAS 微晶玻璃浸出液与浸出渣的回收利用开展进一步研究。

参考文献:

[1] 郭娟,崔荣国,邢佳韵,等.全球锂供需分析及展望[J].中国矿业,2017,26(11):27-31.
GUO Juan, CUI Rongguo, XING Jiayun, et al. Analysis and outlook of the global lithium resources supply and demand [J]. China Mining Magazine, 2017, 26(11): 27-31.

[2] TABELIN C B, DALLAS J, CASANOVA S, et al. Towards a low-carbon society: a review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives [J]. Minerals Engineering, 2021, 163 (1/2/3/4). DOI: 10. 1016/j. mineng. 2020. 106743.

[3] 王平. 量化分析锂供需与锂价格的联动关系 [J]. 无机盐工业, 2022, 54(9): 1-13.
WANG Ping. Quantitative analysis of linkage between lithium supply and demand and lithium price [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(9): 1-13.

- [4] MOHR S H, MUDD G, GIURCO D. Lithium resources and production: critical assessment and global projections [J]. *Minerals*, 2012, 2(4). DOI: 10.3390/min2010065.
- [5] LEE D, JOO S H, SHIN D J, et al. Recovery of Li from lithium aluminum silicate (LAS) glass-ceramics after heat treatment at 1 000 °C and Ca salt-assisted water leaching in two stages before and after calcination at 600 °C [J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 211. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105876.
- [6] WU Y F, YUAN Q B, YANG M, et al. Impact of circular economy on the long-term allocation structure of primary and secondary lithium [J]. *Communications Earth & Environment*, 2024, 5(1): 503. DOI: 10.1038/s43247-024-01667-2.
- [7] TADESSE B, MAKUEI F, ALBIJANIC B, et al. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: a review [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 131: 170-184.
- [8] VENKATESWARAN C, SREEMOOLANADHAN H, VAISH R. Lithium aluminosilicate (LAS) glass-ceramics: a review of recent progress [J]. *International Materials Reviews*, 2022, 67(6): 620-657.
- [9] ZHANG J H, HUANG J H, YU Y J, et al. Effect of substitution of ZrO₂ by SnO₂ on crystallization and properties of environment-friendly Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system (LAS) glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (15): 21355-21361.
- [10] 王衍行, 祖成奎, 何坤, 等. 锂离子导电微晶玻璃的研究 [J]. *材料导报*, 2010, 24(9): 121-125.
WANG Yanhang, ZU Chengkui, HE Kun, et al. Study on lithium-ion conducting glass-ceramics [J]. *Materials Reports*, 2010, 24(9): 121-125.
- [11] XIA L, YANG Y N, ZHANG X Y, et al. Crystal structure and wave-transparent properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (12): 14896-14900.
- [12] HE F, ZHI J Y, HE Z J, et al. Preparation of low thermal expansion, transparent LAS glass-ceramics via simplified heat-treatment method [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(21): 41654-41663.
- [13] MAHAMUNI K, BHANDARI A, UKENDE T, et al. Glass ceramics market size, share & trends analysis report by composition, by application and by region forecasts, 2025—2033 [EB/OL]. (2024-11-21) [2024-12-16]. <https://straitresearch.com/report/ceramics-market>.
- [14] LEE D, JOO S H, SHIN D J, et al. Enhancement of leaching efficiency for Li by phase transformation from lithium aluminum silicate (LAS) glass-ceramics [J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 208. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105781.
- [15] LEE D, JOO S H, SHIN D J, et al. Evaluation of leaching characteristic and kinetic study of lithium from lithium aluminum silicate glass-ceramics by NaOH [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 107: 98-110.
- [16] ZHANG Y Q, MA B Z, LYU Y W, et al. An effective method for directly extracting lithium from α -spodumene by activated roasting and sulfuric acid leaching [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 122: 540-550.
- [17] GUO H, LV M H, KUANG G, et al. Enhanced lithium extraction from α -spodumene with fluorine-based chemical method: a stepwise heat treatment for fluorine removal [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 174. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107246.
- [18] GUO H, KUANG G, WANG H D, et al. Investigation of enhanced leaching of lithium from α -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid [J]. *Minerals*, 2017, 7(11). DOI: 10.3390/min7110205.
- [19] 刘艳. 一种用氢氟酸从 β -锂辉石中浸出锂的新工艺 [J]. *湿法冶金*, 2014, 33(4): 300.
LIU Yan. A new process for leaching lithium from β -spodumene by hydrofluoric acid [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 33(4): 300.
- [20] JI Y X, YANG S, LI Z L, et al. Mechanistic insight into etching chemistry and HF-assisted etching of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic [J]. *Materials*, 2018, 11(9). DOI: 10.3390/ma11091631.
- [21] RESENTERA A C, ROSALES G D, ESQUIVEL M R, et al. Lithium fluoride dissolution in sulfuric acid solution: optimization and application in the extraction of lithium from fluorinated α -spodumene [J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 217. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106027.
- [22] ARSLAN Z, LOWERS H. Trace silicon determination in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): insight into the volatility of silicon species in hydrofluoric acid digests for optimal sample preparation and introduction to ICP-MS [J]. *Minerals*, 2024, 14(3). DOI: 10.3390/min14030299.
- [23] DONG L M, JIAO F, LIU W, et al. A novel approach for extracting lithium from overhaul slag by low temperature roasting-water leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481. DOI: 10.1016/j.cej.2024.148571.
- [24] 陈立军, 窦立岩. 概论硅酸盐胶凝材料的产物结构稳定性 [J]. *新型建筑材料*, 2013, 40(10): 22-24.
CHEN Lijun, DOU Liyan. Introduction of product structure stability of silicate binder [J]. *New Building Materials*, 2013, 40(10): 22-24.
- [25] HOU D S, SUN M Q, WANG M H, et al. Molecular insight into the formation and fracture process of sodium aluminosilicate hydrate gels [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2023, 127(31): 15542-15555.
- [26] GUO H, YU H Z, ZHOU A A, et al. Kinetics of leaching lithium from α -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(2): 407-415.
- [27] NAKASHIMA S, OHKI S, OCHIAI S. Infrared microspectroscopy analysis of the chemical state and spa-

- tial distribution of hydrous species in minerals[J]. *Geochemical Journal*, 1989, 23(2):57-64.
- [28] GUAN J F, DI J R, YU J S, et al. Infrared spectra of Zr/Al-pillared montmorillonite mineral material[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(2):220-224.
- [29] LIU Z X, YIN Z L, HU H P, et al. Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(11):2822-2830.
- [30] LUO K, YE J Y, ZHANG W S, et al. Leaching kinetics and reactivity regulation of red mud in an NaOH solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 421. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135750.

Extraction of Lithium from Discarded Glass-Ceramics with HF/H₂SO₄ Mixed Acid

CHEN Cheng^{1,2}, YAN Qun^{1,2,3}, TANG Xuekun^{1,2}, LIU Zishuai^{1,2}, ZHOU Hepeng^{1,2}, LI Enhao^{1,2}

(1. *Yichun Lithium New Energy Industry Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Yichun 336000, China;*

2. *College of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;*

3. *School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)*

Abstract: To address the issues of high energy consumption, low efficiency, difficult recovery and easy secondary pollution in the pyrometallurgical recovery of lithium from solid waste, the enhanced leaching of lithium from discarded lithium aluminum silicate (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, LAS) glass-ceramics samples using a mixed acid of HF/H₂SO₄ as the leaching agent was studied. The effects of liquid volume to solid mass ratio, sulfuric acid mass concentration, leaching temperature, leaching time, stirring speed and raw material particle size on the leaching rate of lithium were investigated, as well as the effects of liquid volume to solid mass ratio and leaching temperature on the leaching rates of aluminum and silicon. The kinetics of lithium leaching was also explored. The results show that under the optimal conditions of $m(\text{sample}) : V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2.5 : 2$, particle size of -0.074 mm, sulfuric acid mass concentration of 900 g/L, leaching temperature of 60 °C, leaching time of 120 min, and stirring speed of 200 r/min, the leaching rate of lithium can approach 99%. Compared with other influencing factors HF volume to sample mass ratio and leaching temperature have a greater impact on the leaching rate of lithium. In contrast, the HF volume to sample mass ratio and leaching temperature have a greater effect on the leaching of aluminum than that of silicon. The leaching of lithium conforms to the unreacted core shrinkage model, with an apparent activation energy E_a of 39.53 kJ/mol, and the leaching rate of lithium is controlled by the chemical reaction-internal diffusion mixed control. The research results can provide theoretical guidance for the recovery and reuse of valuable elements from discarded LAS glass-ceramics.

Key words: discarded glass-ceramics; HF; H₂SO₄; lithium; extraction; kinetics