

引用格式:简鹏,周义朋,柯平超,等. 氯化焙烧-水浸法从富铷锂云母矿中提取Li、Rb[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 69-78.
JIAN Peng, ZHOU Yipeng, KE Pingchao, et al. Extraction of lithium and rubidium from rubidium-rich lithium mica ore by chlorination roasting-water leaching process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 69-78.

氯化焙烧-水浸法从富铷锂云母矿中提取Li、Rb

简 鹏¹, 周义朋², 柯平超¹, 龚慧纯¹, 贺 广¹

(1. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013;
2. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

[摘 要] 由于低铷锂云母中的Rb赋存形态差异较大,且含量低,提Rb工艺参数稳定性差,难以实现工业化生产。本文以澳大利亚富铷锂云母矿为原料,采用NaCl-CaCl₂焙烧-水浸法进行了提取Li、Rb的试验研究,考察焙烧温度、配料比、时间和浸出液固质量比、时间、温度对Li、Rb提取的影响。结果表明,在富铷锂云母矿:NaCl:CaCl₂的质量比为1:0.6:0.4、焙烧温度为800℃、焙烧时间为1.5 h、水浸温度为25℃、液固比4:1、浸出时间15 min的条件下,Li、Rb浸出效果最佳,Li、Rb浸出率分别达87.8%和94.9%。焙砂及浸出渣的X射线衍射(XRD)分析表明,氯化焙烧后,锂云母中的Li和Rb矿相转化为可溶性的LiCl和RbCl相,同时生成KCl和难溶物CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂。 $\Delta G_T^\theta - T$ 和 $\Delta H_T^\theta - T$ 关系图表明,NaCl-CaCl₂与碱金属氧化物的反应顺序为Rb>K>Li;矿石中的SiO₂与Al₂O₃参与对碱金属的氯化反应有促进作用。

[关键词] 低铷锂云母; 富铷锂云母; 氯化焙烧; 水浸; 锂; 铷

[中图分类号] TF803.2; TF826⁺.3; TF843 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0069-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.009

锂(Li)是重要的稀有金属资源,因其优良的电化学性质,主要用于锂离子电池的原料、电子元器件、催化剂、特种玻璃、医用材料的生产^[1-3]。目前,锂资源供给主要有三个来源:锂矿石提锂、盐湖提锂、废旧锂离子电池回收锂。我国生产的碳酸锂80%以上是从锂矿石中提取^[4]。世界上已知的含锂矿物有150多种,其中常见的锂矿物有锂云母、锂辉石、透锂长石、盐湖卤水^[5-7],随着Li的需求不断增大,锂辉石提锂已无法满足市场需求,锂云母及其他锂矿石获得更大的开发空间。锂云母不仅有可观的Li含量,还常伴生Rb、Cs、Nb、Ta等稀有金属,具有显著的经济价值^[8]。其中,Rb广泛应用于航空航天、新型能源开发等高新领域,是发展芯片、高新材料、医疗器械等的重要原料^[9-11]。

迄今为止,锂云母提锂工艺主要有石灰石烧结

法、压煮法、硫酸盐焙烧法、浓硫酸焙烧法、复合盐焙烧法、氯化焙烧法。其中,石灰石烧结法存在Li回收率低、渣量大的缺点,随着其他工艺的不断应用与完善,已逐渐被淘汰^[12-13];压煮法需在高温高压下进行,对设备和操作工艺要求较高^[14-16];硫酸盐焙烧法是目前主流的提锂工艺,但该方法对Rb等伴生金属缺乏选择性,不能实现资源的充分利用^[17-19];浓硫酸焙烧法导致脉石离子大量浸出,除杂工艺冗长,Li回收率低,工艺成本高^[20-23];复合盐焙烧法虽对Li、Rb均有高效的提取效果,但因其浸出液中同时存在SO₄²⁻和Cl⁻,使后续除杂更为繁杂^[18,24];氯化焙烧法工艺流程短,Li和Rb的浸出率均较高,脉石离子浸出少,是一种有潜力的Li、Rb共提工艺^[25-26]。

低铷锂云母是一种含Rb量较低的锂云母矿物。低铷锂云母的定义没有统一的标准,但一般认为含Rb₂O低于0.1%的锂云母可以称为低铷锂云母。锂云母矿中Rb₂O含量一般取决于矿物的成分

[收稿日期] 2023-12-11 [修订日期] 2024-01-29

[录用日期] 2024-01-30 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 简鹏(1998—),男,江西新余人,硕士研究生。

[通信作者] 周义朋(1974—),男,博士,教授,博士生导师。

和结构,不同矿床和矿区可能有较大差异。从现有关于锂云母提 Li、Rb 的研究来看,锂云母矿中 Li_2O 含量通常为 2.0% ~ 3.5%, Rb_2O 含量基本都低于 1%, Rb 含量均低于 Li 含量^[18,24,26-28]。目前,对于 Rb_2O 含量高于 1%,尤其是 Rb_2O 含量高于 Li_2O 含量这一类富铷锂云母矿鲜有研究。澳洲富铷锂云母矿中 Rb_2O 的含量高于 2.0%,而 Li_2O 约为 1.0%,所以,本质上讲这是一种铷矿,而 Li 是伴生金属。随着新能源的发展,我国每年进口大量该种富铷锂云母矿,按照常规硫酸盐焙烧-水浸提锂工艺,Rb 的回收率不到 20%,造成大量 Rb 资源浪费。从技术研究上看,虽然目前已有报道表明氯化焙烧-浸出法对低铷伴生锂矿及锂云母冶炼渣中 Rb 提取具有工业可行性,但低铷伴生锂矿及锂云母冶炼渣中 Rb 的赋存形态差异较大,且 Rb 含量较低,导致整个工艺参数的稳定性较差,不同研究单位给出的参数千差万别,且不能套用于富铷锂云母矿中。

基于上述事实,本研究针对产自澳大利亚富铷锂云母矿石,采用 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 作为添加剂,考察焙烧-水浸条件对 Li、Rb 浸出率的影响,揭示焙烧及浸出过程中富铷锂云母矿(Rubidium-rich lepidolite ore, RLO)的相变规律,研究结果将为富铷锂云母 Li、Rb 共提工艺提供技术方案。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及设备

原料:澳大利亚某矿业公司提供的富铷锂云母矿。

试剂: NaCl 、 CaCl_2 均为分析纯,试验用水为去离子水。

设备:YAMATO-FO211C 高温马弗炉,DF-

101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,DHG-9053A 电热恒温鼓风干燥箱,GM-0.5B 隔膜真空泵,YXQM-4L 行星球磨机,AR224CN 电子天平。

1.2 试验方法

1)焙烧工艺。称取磨细至 $-74\ \mu\text{m}$ 后的富铷锂云母矿粉末 5.000 g(精确到 0.001),按一定质量比称量氯化钠和无水氯化钙并与矿粉混合均匀,然后将混合后的样品放入坩埚中,在马弗炉的空气气氛下加热到所需的温度。焙烧相应的时间后,待坩埚冷却至室温后取出,并对焙烧后焙砂研磨并称重。

2)水浸工艺。将焙砂倒入烧杯中,按照相应液固比加入去离子水,再将烧杯放置水浴锅中,在一定温度下浸出相应时间,浸出结束后用真空过滤装置进行过滤得到浸出液。得到的滤饼用去离子水冲洗,在 $110\ ^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥至恒定质量。收集浸出液和浸出渣进行分析,确定 Li、Rb 的浸出率。

3)分析表征。浸出液中 Li、Rb 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5100)分析,原矿、焙砂与浸出渣用 X 射线衍射仪(D8 advance)(XRD)测定物相组成。

2 结果与讨论

2.1 原料表征

富铷锂云母矿的主要化学成分定量分析结果如表 1 所示。矿石中 Li_2O 含量为 2.05%, Rb_2O 为 2.61%,主量元素 Si、Al、K 来源于云母、长石以及石英矿相。

图 1 所示为 RLO 的 XRD 结果。由图可以看出原矿中主要矿相由锂云母 $[\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2]$ 、白云母 $[(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 和石英(SiO_2)组成。

表 1 富铷锂云母矿的主要化学组成(质量百分比)

Table 1 Dominating chemical composition of RLO(mass fraction)

成分	Li_2O	Rb_2O	Cs_2O	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	ZnO	F
含量	2.05	2.61	0.18	8.56	0.9	29.64	48.92	0.73	1.91	0.02	0.16	2.9

2.2 焙烧工艺研究

在研究焙烧工艺对 Li、Rb 提取的影响时,以 Li、Rb 的浸出率为指标。根据已有研究^[27-28],水浸均选择在温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 、时间 1 h、液固质量比 4:1 的条件下进行。

2.2.1 焙烧温度的影响

控制 RLO: $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ 质量比为 1:0.6:0.4、焙

烧时间为 1 h,研究焙烧温度对 Li、Rb 浸出的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,焙烧温度对 Li、Rb 浸出率影响较大。焙烧温度从 $650\ ^\circ\text{C}$ 上升至 $800\ ^\circ\text{C}$ 时,随着温度的升高,浸出率增幅较大, Li、Rb 浸出率分别从 25.0%、20.7% 升高至 71.7%、80.5%,原因是温度升高,反应动力学强度增大,从而提高反应速率。当温度升至 $800\ ^\circ\text{C}$ 后,反应趋于平衡,体现为

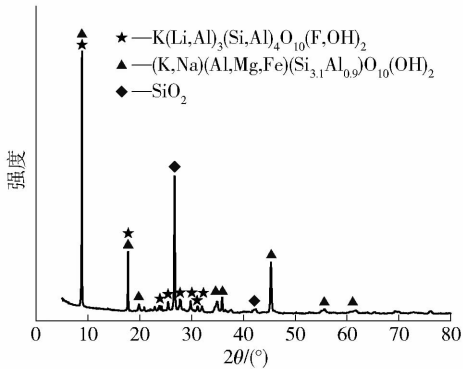


图 1 富铷锂云母矿的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of RLO sample

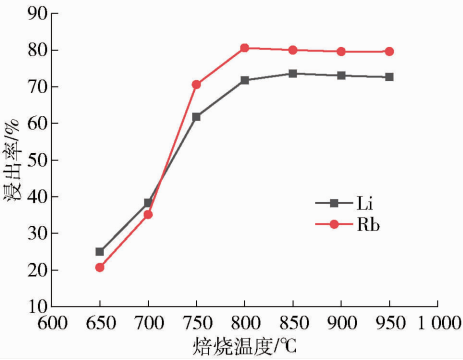


图 2 焙烧温度对 Li、Rb 浸出率的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on the leaching rate of Li and Rb

Li、Rb 浸出率达到稳定。

图 3 为不同温度焙烧后的焙砂,图 4 为不同焙烧温度下焙砂 XRD 图谱。从图 3 可以看出,随着温度的升高,焙砂颜色由浅红向灰白逐渐转变,说明温度对于锂云母氯化焙烧反应影响较大。对比图 4 与图 1 可知,温度为 650 °C 时,焙砂中出现新物相 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、 CaF_2 ,说明该温度下锂云母

氯化反应可以发生。当温度从 650 °C 上升到 750 °C 时,图 4 显示 $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ 、 $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 的衍射峰逐渐减弱,并伴随有 KCl 、 CaF_2 的出现,但仍存在锂云母、白云母的物相;而当温度上升至 800 °C 时,锂云母、白云母的物相均消失,说明在温度达到 800 °C 时,锂云母中的 Li 和 Rb 完全转化为 LiCl 和 RbCl ,表明 800 °C 为反应合适温度,故后续试验焙烧温度均采用 800 °C。

2. 2. 2 配料比的影响

固定焙烧温度为 800 °C、焙烧时间为 1 h,考察焙烧配料比对 Li、Rb 浸出率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,当 $\text{RLO}:\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ 的质量比从 1:0.7:0.3 调整为 1:0.6:0.4 时,Li、Rb 的浸出率均提高,Li 浸出率从 91.1% 升高到 95.6%,Rb 的浸出率从 95.00% 升高到 98.8%;配料比从 1:0.6:0.4 到 1:0.3:0.7 过程中,Li、Rb 的浸出率呈现下降后上升再下降趋势,但在所有配料比的影响试验中,配料比为 1:0.6:0.4 时 Li、Rb 浸出率最高。该试验结果与 Yan 等^[29]得到的锂云母与氯化剂的最佳配料比一致,所以后续试验选择焙烧配料比为 1:0.6:0.4。

2. 2. 3 焙烧时间的影响

控制 $\text{RLO}:\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ 质量比为 1:0.6:0.4、焙烧温度为 800 °C,考察焙烧时间对 Li、Rb 浸出率的影响,结果如图 6 所示。图 6 表明,焙烧主要在前 1.5 h 对浸出率产生影响。焙烧时间为 0.5 h 时,Li、Rb 浸出率分别为 77.9%、86.7%;焙烧时间延长至 1.5 h 时,相应的浸出率分别达到 85.4%、92.2%;进一步延长焙烧时间,Li、Rb 的浸出率基本保持不变,说明焙烧 1.5 h 满足反应的时长。因此,为减少生产能耗,加快生产效率,选择焙烧时间为 1.5 h 较

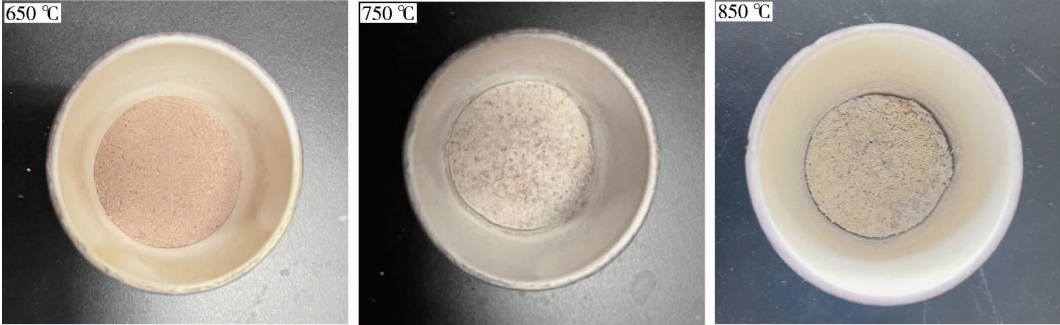


图 3 650 °C、750 °C、850 °C 条件下获得的焙砂照片

Fig.3 Pictures of roasting materials in the case of 650 °C, 750 °C and 850 °C

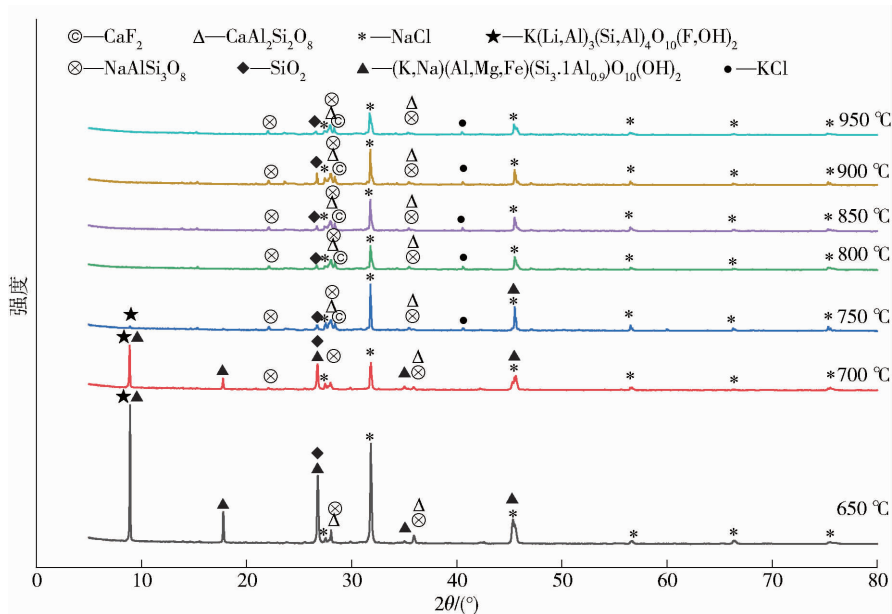


图4 不同温度下焙砂的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of different roasting temperatures

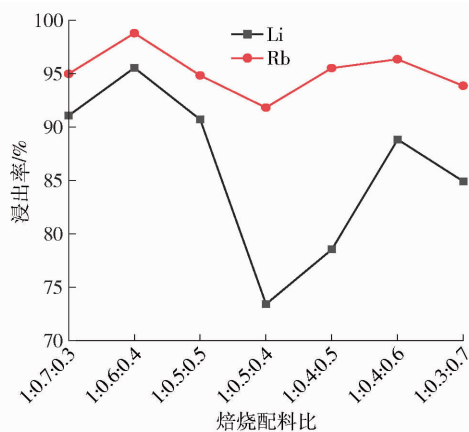


图5 焙烧配料比对 Li、Rb 浸出率的影响

Fig. 5 The effect of roasting ingredient ratio on the leaching rate of Li and Rb

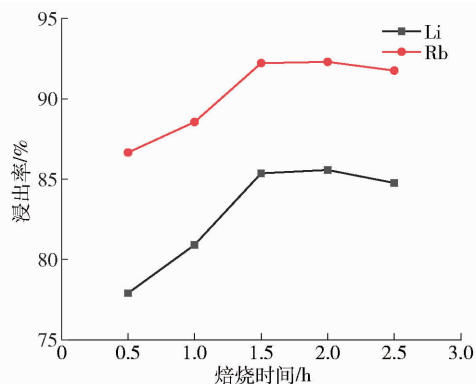


图6 焙烧时间对 Li、Rb 浸出率的影响

Fig. 6 Effect of roasting time on the leaching rate of Li and Rb

适宜。

2.3 浸出工艺研究

在研究浸出工艺对 Li、Rb 提取的影响时,固定焙烧条件,选择焙烧工艺研究所得到的最优焙烧条件:RLO: NaCl: CaCl₂ 质量比为 1:0.6:0.4、焙烧温度为 800 °C、焙烧时间 1.5 h。

2.3.1 水浸液固质量比的影响

控制水浸时间为 1 h、水浸温度为 25 °C,研究液固质量比(L/S)对 Li、Rb 浸出率的影响,结果如图 7 所示。当 L/S 从 2 上升到 4 时, Li、Rb 的浸出率都

有明显的升高, Li、Rb 的浸出率分别从 75.4%、80.6% 升高到 88.9%、97.8%,表明增加液相占比能在一定程度上提高浸出率,这是由于当 L/S 较低时,水浸过程中固相占比较大,溶液体系中的黏度过大导致物质难以扩散,并且当液相含量低时很容易导致浸出的金属盐类在溶液中达到饱和状态,不利于浸出。当 L/S 大于 4 后,再提高 L/S 对 Li、Rb 的浸出率影响不大,并且在工业化生产过程中, L/S 过高会导致浸出液中 Li、Rb 的浓度低,使得后期的沉 Li 提纯所需要的蒸发成本偏高,不利于工业化生产,所以 L/S 为 4 更适用于生产。

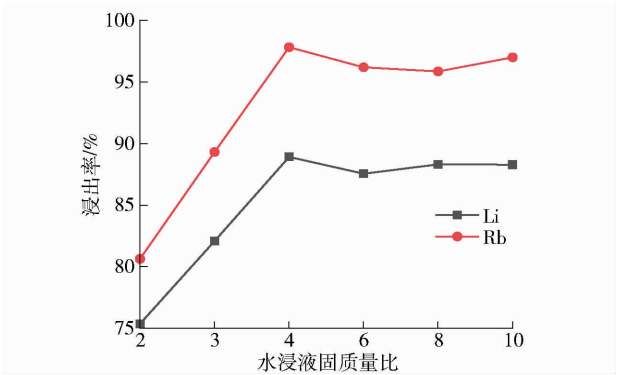


图 7 水浸液固质量比对 Li、Rb 浸出率的影响
Fig. 7 Effect of liquid-solid mass ratio of water leaching on leaching rate of Li and Rb

2. 3. 2 水浸温度的影响

控制 L/S 为 4、水浸时间为 1 h，考察水浸温度对 Li、Rb 浸出率的影响，结果如图 8 所示。温度从 25 ℃ 上升到 75 ℃ 过程中，Li、Rb 浸出率无明显变化，表明该提 Li、Rb 方法对温度适应性较强，有利于工业化应用。因此，后续试验水浸温度选择 25 ℃。

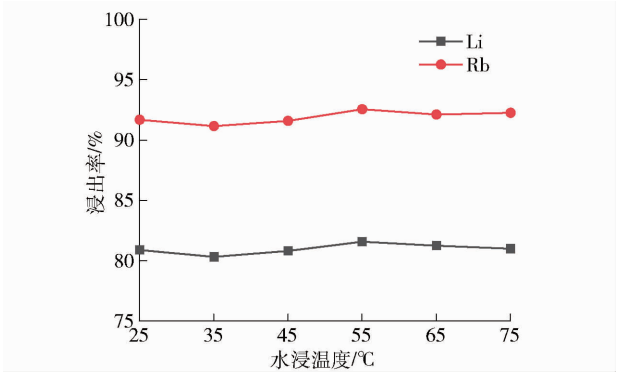


图 8 水浸温度对 Li、Rb 浸出率的影响
Fig. 8 Effect of water immersion temperature on the leaching rate of Li and Rb

2. 3. 3 水浸时间的影响

控制 L/S 为 4、水浸温度为 25 ℃，考察水浸时间对 Li、Rb 浸出率的影响，结果如图 9 所示。由图 9 可知，富铷锂云母氯化焙烧后的焙砂浸出迅速，水浸时间为 15 min 时，Li、Rb 的浸出率可达到 84.3%、93.1%，随着浸出时间的加长，Li、Rb 浸出率提升并不明显。这是由于在焙烧过程中添加的 NaCl、CaCl₂ 与锂云母发生反应，Li⁺、Rb⁺ 转化为易溶于水的 LiCl、RbCl^[30]。因此，选择水浸时间为 15 min 较适宜。

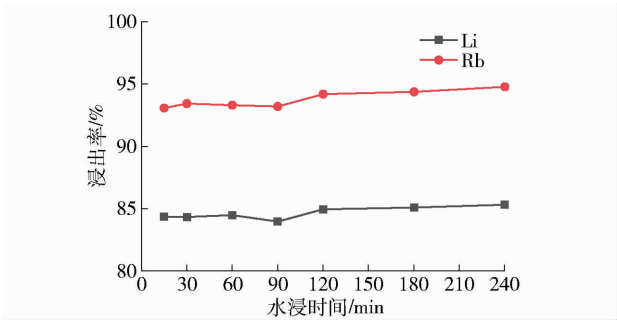


图 9 水浸时间对 Li、Rb 浸出率的影响
Fig. 9 Effect of water immersion time on the leaching rate of Li and Rb

2. 4 焙烧-浸出机理分析

焙烧条件和浸出条件影响试验获得的最优富铷锂云母提 Li、Rb 的氯化焙烧-水浸工艺条件为 RLO: NaCl: CaCl₂ 质量比 1: 0. 6: 0. 4、焙烧温度 800 ℃、焙烧时间 1. 5 h、水浸液固质量比 4: 1、水浸时间 15 min、水浸温度 25 ℃，在该较优条件下，Li、Rb 的浸出率分别为 87. 79%、94. 92%，浸出液中浓度分别为 1 g/L、2. 5 g/L。

对最优焙烧条件下的焙砂以及最优水浸条件下浸出渣进行 XRD 表征，结果如图 10 和图 11 所示。由图 10 可看出，焙砂由 NaCl、KCl、SiO₂、CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂ 组成。对比图 1 和图 10，焙烧后锂云母、白云母相消失，并伴随着 KCl 以及难溶物 CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂ 这些新相生成。

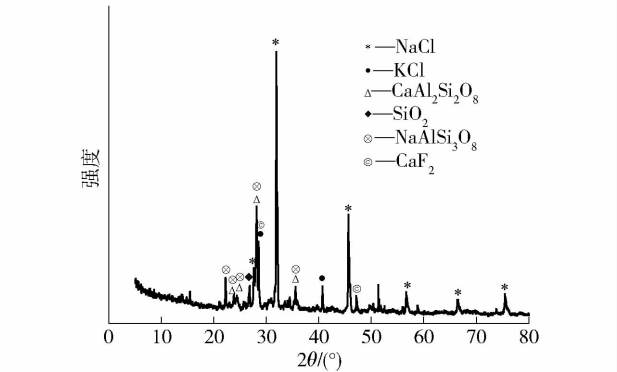


图 10 最优焙烧条件下焙砂的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD pattern of calcined sand under optimal roasting conditions

由图 11 可知，浸出渣由 NaCl、SiO₂、CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂ 组成，对比图 10 可以看出，水浸后 KCl 相消失，SiO₂、CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂ 依然存

在于浸出渣中,还存在少量 NaCl 是由于对浸出渣水洗不充分导致。因此,可以推断,采用 NaCl、CaCl₂为

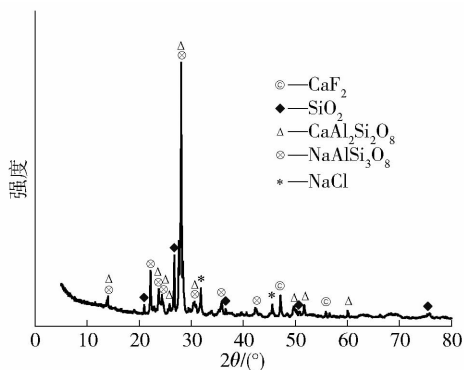


图 11 最优水浸条件下浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD pattern of leaching residue under optimal water immersion conditions

氯化剂焙烧后,生成可溶盐 LiCl、RbCl、KCl 及难溶物 CaAl₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂^[26]。

基于锂云母中各矿相的赋存情况,锂云母矿氯化焙烧过程中可能发生的化学反应见表 2。利用 HSC-Chemistry 热力学软件绘制反应的 $\Delta G_T^\theta - T$ 关系图见图 12。

由图 12 可知,NaCl 在 298 ~ 1 400 K 温度下不能与 Li₂O 自发反应,可与 Rb₂O、K₂O 自发反应,而 CaCl₂与 Li₂O、Rb₂O、K₂O 均能发生自发反应并生成碱金属氯化物,且 NaCl-CaCl₂与碱金属氧化物的反应顺序均倾向为 Rb > K > Li。通过反应(4)~(9)、(13)~(18)与反应(1)~(3)、(10)~(12)的 $\Delta G_T^\theta - T$ 关系图对比可知,矿石中 SiO₂与 Al-O 化合物对碱金属的氯化反应有促进作用。

表 2 富铷锂云母矿氯化焙烧过程中可能发生的反应

Table 2 Possible reactions in the chlorination roasting of RLO

序号	化学反应式	序号	化学反应式
(1)	$2\text{NaCl} + \text{Li}_2\text{O} = 2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{O}$	(10)	$\text{CaCl}_2 + \text{Li}_2\text{O} = 2\text{LiCl} + \text{CaO}$
(2)	$2\text{NaCl} + \text{Rb}_2\text{O} = 2\text{RbCl} + \text{Na}_2\text{O}$	(11)	$\text{CaCl}_2 + \text{Rb}_2\text{O} = 2\text{RbCl} + \text{CaO}$
(3)	$2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{O}$	(12)	$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KCl} + \text{CaO}$
(4)	$2\text{NaCl} + \text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	(13)	$\text{CaCl}_2 + \text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2\text{LiCl} + \text{CaSiO}_3$
(5)	$2\text{NaCl} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2\text{RbCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	(14)	$\text{CaCl}_2 + \text{Rb}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2\text{RbCl} + \text{CaSiO}_3$
(6)	$2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	(15)	$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2\text{KCl} + \text{CaSiO}_3$
(7)	$2\text{NaCl} + \text{Li}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{LiCl} + 2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	(16)	$\text{CaCl}_2 + \text{Li}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{LiCl} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
(8)	$2\text{NaCl} + \text{Rb}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{RbCl} + 2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	(17)	$\text{CaCl}_2 + \text{Rb}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{RbCl} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
(9)	$2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{KCl} + 2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	(18)	$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{KCl} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

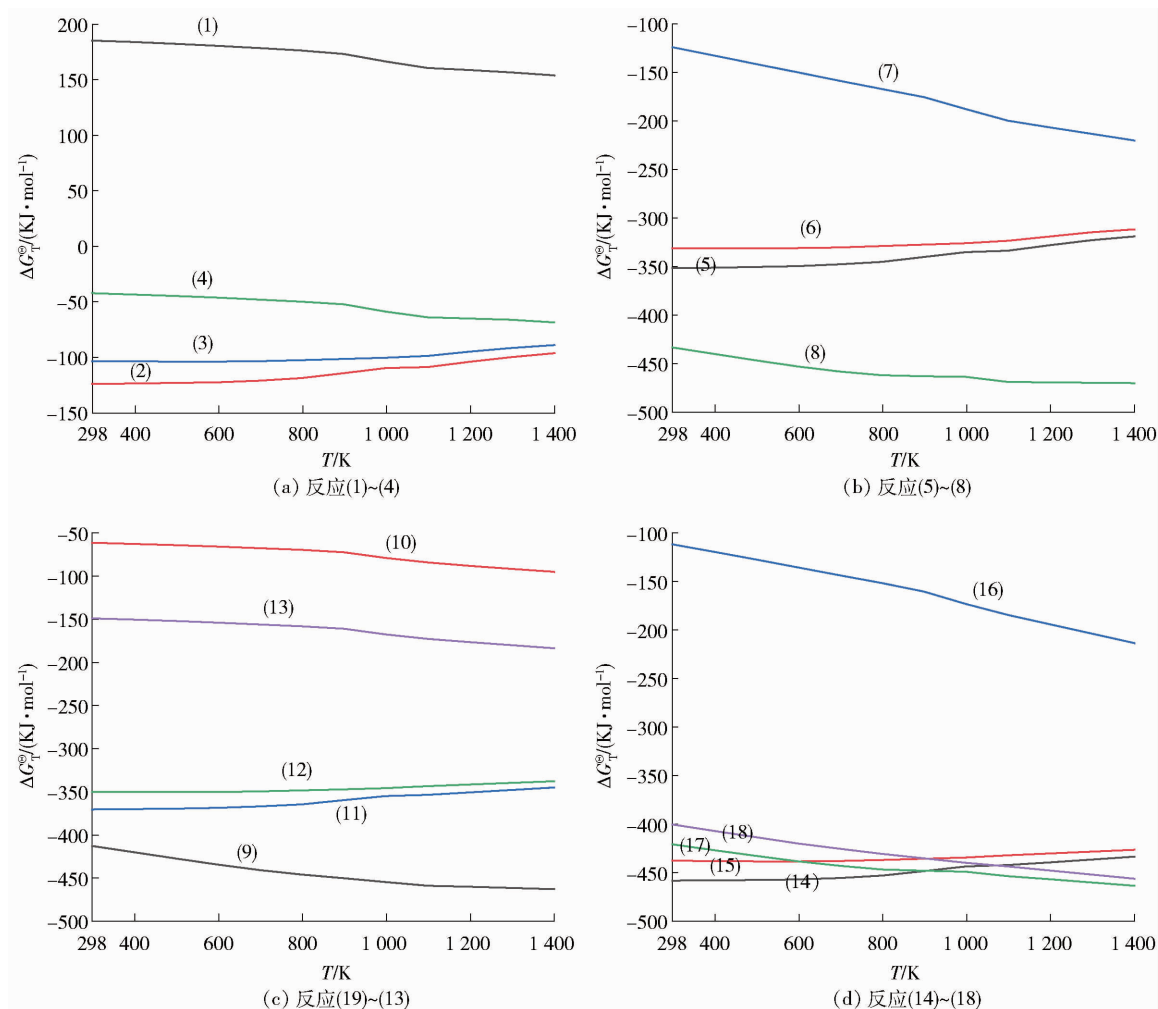
查阅《实用无机物热力学数据手册》^[31]和《矿物及有关化合物热力学数据手册》^[32],计算获得各反应的焓变值 ΔH_T^θ 和温度 T 的关系,如式(19)和(20)所示。

$$\Delta C_p = \Delta A_1 + \Delta A_2 \times 10^{-3} T + \Delta A_3 \times 10^5 T^{-2} + \Delta A_4 \times 10^{-6} T^2 + \Delta A_5 \times 10^8 T^{-3} \quad (19)$$

$$\Delta H_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta + \Delta C_p T - 298 \Delta C_p \quad (20)$$

根据各反应的 ΔH_T^θ 与 T 关系绘制图 13。由图 13 可知,反应(1)为吸热反应,其余反应均为放热反应。各反应的焓变值在某些温度条件下出现突变,这是由于反应过程中反应物或生成物在对应温度下发生相变。其中,反应(7)~(9)、

(16)~(18)在温度 800 K 时 Al₂O₃ 热容常数发生改变;反应(4)~(9)、(13)~(18)在温度 847 K 时 SiO₂从 α 态转化为 β 态;反应(1)、(4)、(7)、(10)、(13)、(16)在温度 883 K 时 LiCl 从固相转化为熔融态;反应(2)、(5)、(8)、(11)、(14)、(17)在温度 988 K 时 RbCl 从固相转化为熔融态;反应(3)、(6)、(9)、(12)、(15)、(18)在温度 1 044 K 时 KCl 从固相转化为熔融态;反应(10)~(18)在温度 1 045 K 时 CaCl₂从固相转化为熔融态;反应(1)~(9)在温度 1 074 K 时 NaCl 从固相转化为熔融态;反应(4)~(6)在温度 1 362 K 时 Na₂SiO₃从固相转化为熔融态。

图 12 $\Delta G_T^\theta - T$ 关系图Fig. 12 $\Delta G_T^\theta - T$ relationship diagrams

3 结论

本文以澳大利亚富铷锂云母矿石为原料,采用 NaCl-CaCl₂ 作为添加剂,考察焙烧-水浸条件对 Li、Rb 浸出率的影响,得到以下主要结论。

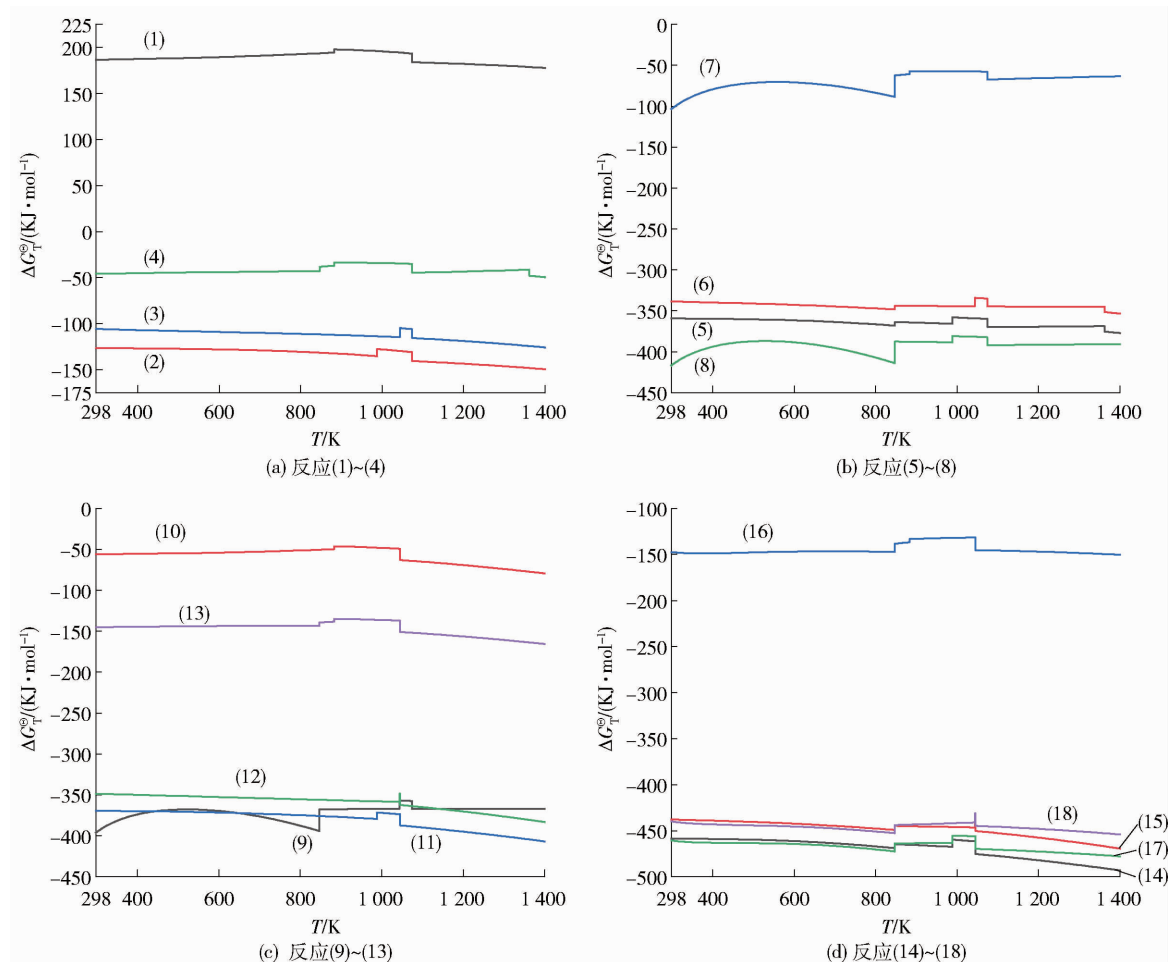
1) 富铷锂云母矿石化学成分定量分析以及 XRD 分析结果表明,矿石中 Li₂O 含量为 2.05%, Rb₂O 为 2.61%, 主量元素为 Si、Al、K, 矿石中主要矿相为锂云母 [K(Li, Al)₃(Si, Al)₄O₁₀(F, OH)₂]、白云母 [(K, Na)(Al, Mg, Fe)(Si_{3.1}Al_{0.9})O₁₀(OH)₂] 和石英 (SiO₂)。

2) 氯化焙烧-水浸工艺条件影响试验表明,焙烧温度、配料比、时间以及水浸液固质量比对 Li、Rb 提取影响较大,水浸时间和温度无影响。获得最佳的工艺条件为 RLO: NaCl: CaCl₂ 质量比 1:0.6:0.4, 焙烧

温度 800 °C、焙烧时间 1.5 h、水浸液固比 4:1、水浸时间 15 min、水浸温度 25 °C, 该条件下 Li、Rb 浸出率分别可达 87.8%、94.9%。

3) 焙砂、水浸渣的 XRD 与原矿 XRD 的对比结果表明,利用 NaCl 和 CaCl₂ 作为氯化剂进行氯化焙烧时,锂云母中的 Li、Rb 矿相转化为可溶性的 LiCl 和 RbCl 相,且生成 KCl 和难溶物 (Al₂Si₂O₈、NaAlSi₃O₈、CaF₂), 水浸后可溶盐迅速溶解。

4) 利用 HSC-Chemistry 绘制的 $\Delta G_T^\theta - T$ 关系图表明,NaCl-CaCl₂ 与碱金属氧化物的反应顺序均倾向为 Rb > K > Li, 矿石中 SiO₂ 与 Al-O 化合物对碱金属的氯化反应有促进作用。计算获得的 $\Delta H_T^\theta - T$ 关系图显示,各反应因在相应温度下 Al₂O₃ 热容常数发生改变、SiO₂ 从 α 态转化为 β 态,以及 LiCl、RbCl、KCl、CaCl₂、NaCl、Na₂SiO₃ 从固相转化为熔融

图 13 $\Delta H_f^\theta - T$ 关系图Fig. 13 $\Delta H_f^\theta - T$ relationship diagrams

态,导致反应焓变值相应发生变化。

[参考文献]

- [1] 李金龙, 何亚群, 付元鹏, 等. 废弃锂离子电池正极材料酸浸出试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 128 - 134.
LI Jinlong, HE Yaqun, FU Yuanpeng, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 128 - 134.
- [2] WOUTERS J, GREPIONI F, BRAGA D, et al. Novel pharmaceutical compositions through co-crystallization of racetams and Li^+ salts[J]. CrystEngComm, 2013, 15(44): 8898 - 8902.
- [3] 王蓁. 稀碱金属锂、铷、铯新材料的应用进展[J]. 新疆有色金属, 2014, 37(1): 69 - 72, 76.
WANG Zhen. Progress of application of new materials of rare alkali metals lithium, rubidium and cesium [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2014, 37(1): 69 - 72, 76.
- [4] 张利先. 中国锂矿开发利用现状、锂矿床特征及找矿模式[J]. 世界有色金属, 2017(11): 93 - 94.

ZHANG Lixian. Development and utilization status of lithium deposits in China, characteristics of lithium deposit and prospecting pattern[J]. Non-ferrous Metals of the World, 2017(11): 93 - 94.

- [5] 邢佳韵, 彭浩, 张艳飞, 等. 世界锂资源供需形势展望[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 988 - 997.
XING Jiayun, PENG Hao, ZHANG Yanfei, et al. Global lithium demand and supply [J]. Resources Science, 2015, 37(5): 988 - 997.
- [6] 刘强, 李鹏, 严清高, 等. 花岗伟晶岩中锂辉石和透锂长石产出特征及其形成条件[J]. 岩石学报, 2023, 39(7): 2138 - 2152.
LIU Qiang, LI Peng, YAN Qinggao, et al. The occurrence characteristics and formation conditions of spodumene and spodumene and petalite in granitic pegmatite[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(7): 2138 - 2152.
- [7] ZHU C, DONG Y, YUN Z, et al. Study of lithium exploitation from carbonate subtype and sulfate type salt-lakes of Tibet[J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 143 - 147.

- [8] EBENSPERGER A, MAXWELL P, MOSCOSO C. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects[J]. Resources Policy, 2006, 30(3): 218–231.
- [9] WANG S, MA R, WANG C, et al. Incorporation of Rb cations into $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films improves structure and morphology[J]. Materials Letters, 2017, 202.
- [10] HARIKESH C P, MULMUDI H K, GHOSH B, et al. Rb as an alternative cation for templating inorganic lead-free perovskites for solution processed photovoltaics[J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society, 2016, 28(20).
- [11] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. Science, 2016, 354(6309).
- [12] 林高逵. 江西锂云母-石灰石烧结工艺的改进研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1999(2): 49–51, 17.
LIN Gaokui. Improvement on sintering of Jiangxi Li-mica and limestone[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1999, (2): 49–51, 17.
- [13] 石颖. 石灰石法锂云母综合冶炼工艺流程[J]. 稀有金属, 1982(3): 7–11.
SHI Ying. Comprehensive smelting process of Lipolite by limestone process [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1982 (3): 7–11.
- [14] LI J, KONG J, ZHU Q, et al. In-situ capturing of fluorine with CaO for accelerated defluorination roasting of lepidolite in a fluidized bed reactor[J]. Powder Technology, 2019, 353.
- [15] 林高逵. 焙烧锂云母含氟量对锂溶出率的影响研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(3): 63–64, 50.
LIN Gaokui. Study of impact of F content in calcined Li mica on Li digestion rate [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2006, 34(3): 63–64, 50.
- [16] YAN Q X, LI X H, YIN Z L, et al. A novel process for extracting lithium from lepidolite[J]. Hydrometallurgy, 2012, 121–124: 54–59.
- [17] 郭春平, 周健, 文小强, 等. 锂云母硫酸盐法提锂研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(3): 41–44.
GUO Chunping, ZHOU Jian, WEN Xiaoqiang, et al. Study on extraction of lithium from lepidolite by sulfate process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(3): 41–44.
- [18] 雷祖伟, 钟宏, 王帅, 等. 含铷、铯锂云母矿的复合盐焙烧-浸出性能及机理[J]. 矿产综合利用, 2019(3): 152–156.
LEI Zuwei, ZHONG Hong, WANG Shuai, et al. Composite salt roasting-leaching performance and mechanism of lepidolite containing rubidium and cesium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3): 152–156.
- [19] YAN Q, LI X, WANG Z, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching [J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 110–111.
- [20] 乔玲, 周本华, 姚成. 锂云母中提取锂的方法初步研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2004, 26(5): 47–49.
- QIAO Ling, ZHOU Benhua, YAO Cheng. Preliminary study on extraction lithium from lepidolite [J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2004, 26(5): 47–49.
- [21] 成岳, 李燕孙, 陈策和. 锂云母精矿制备碳酸锂的研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(4): 16–18.
CHENG Yue, LI Yansun, CHEN Cehe. Study on preparation of lithium carbonate from lepidolite concentrate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(4): 16–18.
- [22] 冯文平, 谢磊, 汤建良, 等. 硫酸浸取锂云母提锂方法的研究[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(3): 66–69.
FENG Wenping, XIE Jinglei, TANG Jianliang, et al. Study on the Extraction of Lithium from Lepidolite [J]. Fine Chemical Intermediates, 2016, 46(3): 66–69.
- [23] 秦伍, 王念峰, 黄珍媛, 等. 锂云母提锂工艺的研究进展[J]. 佛山陶瓷, 2018, 28(9): 7–10.
QIN Wu, WANG Nianfeng, HUANG Zhenyuan, et al. Research progress of lithium extraction process from lepidolite[J]. Foshan Ceramics, 2018, 28(9): 7–10.
- [24] 朱军, 徐翌童, 郭梅, 等. 锂云母复合盐焙烧-水浸提取锂铷铯[J]. 矿冶工程, 2022, 42(2): 80–84.
ZHU Jun, XU Yitong, GUO Mei, et al. Extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite using composite salt roasting and aqueous leach process [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(2): 80–84.
- [25] 张秀峰, 伊跃军, 张利珍, 等. 锂云母精矿的硫酸熟化研究[J]. 矿产保护与利用, 2018, (4): 59–62.
ZHANG Xiufeng, YI Yuejun, ZHANG Lizhen, et al. Study on sulfuric acid curing of lepidolite concentrate [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, (4): 59–62.
- [26] ZHANG X F, ALDAHRI T, TAN X M, et al. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 147.
- [27] 张利珍, 张永兴, 张秀峰, 等. 采用氯化焙烧-水浸工艺综合提取锂铷铯[J]. 无机盐工业, 2019, 51(10): 48–50, 80.
ZHANG Lizhen, ZHANG Yongxing, ZHANG Xiufeng, et al. Extraction of lithium, potassium, rubidium and cesium by chlorination roasting-water leaching process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(10): 48–50, 80.
- [28] 赵笑益, 曹欢, 康敏, 等. 氯化焙烧-水浸工艺提取锂云母矿中铷、铯、锂[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(5): 26–32.
ZHAO Xiaoyi, CAO Huan, KANG Min, et al. Extraction of rubidium, cesium and lithium from lithium mica ore by chlorination roasting-water leaching process[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(5): 26–32.
- [29] 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 (7): 1753 – 1759.
- [30] 伍习飞. 宜春锂云母提锂工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- WU Xifei. Study on the technology and mechanism of lithium extraction from Yichun lepidolite[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [31] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 1 – 1222.
- YE Dalun, HU Jianhua. Handbook of thermodynamic data for practical inorganics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 1 – 1222.
- [32] 林传仙. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科技出版社, 1985: 1 – 120.
- LIN Chuanxian. Handbook of thermodynamic data for minerals and related compounds [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1985: 1 – 120.

Extraction of lithium and rubidium from rubidium-rich lithium mica ore by chlorination roasting-water leaching process

JIAN Peng¹, ZHOU Yipeng², KE Pingchao¹, GONG Huichun¹, HE Guang¹

(1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: It is difficult to achieve industrial production of low rubidium lepidolite because of the large differences in the occurrence forms of Rb. In this paper, the extraction of Li and Rb from rubidium-rich lepidolite ore in Australia was studied by using NaCl – CaCl₂ roasting-water leaching method. The effects of roasting temperature, ingredient ratio, time and leaching liquid-solid mass ratio, leaching time and temperature on the extraction of Li and Rb were investigated. The results show that under the conditions of rubidium-rich lepidolite ore: NaCl: CaCl₂ mass ratio of 1:0.6:0.4, roasting temperature of 800 °C, roasting time of 1.5 h, water leaching temperature of 25 °C, liquid-to-solid ratio of 4:1 and leaching time of 15 min, the leaching effect of Li and Rb is the best. The leaching rates of Li and Rb were 87.8% and 94.9%, respectively. X-ray diffraction (XRD) analysis of calcinate and leaching residue showed that Li and Rb mineral phases in lepidolite transformed into soluble LiCl and RbCl phases after chlorination roasting, meanwhile KCl and insoluble substances CaAl₂Si₂O₈, NaAlSi₃O₈, CaF₂ were generated. The $\Delta G_T^\theta - T$ and $\Delta H_T^\theta - T$ diagrams showed that the reaction order of NaCl – CaCl₂ with alkali metal oxides was Rb > K > Li. The participation of SiO₂ and Al-O phase in ores promoted the chlorination reaction for alkali metals.

Key words: low rubidium lepidolite; rubidium-rich lepidolite; chlorination roasting; water leaching; lithium; rubidium