



Hydrometalurgiczna ekstrakcja litu z glin montmorylonitowych

Hydrometalurgical extraction of lithium from montmorillonite-type clays

A. M. AMER ¹⁾, M. A. RASHED ²⁾

¹⁾ Dr; Environmental Science Department, Faculty of Science, Alexandria University; Moharrem Bey, Alexandria, Egypt; e-mail: ashraf-amer@37.com

²⁾ Dr; Geology Department, Faculty of Science, Alexandria University; Moharrem Bey, Alexandria, Egypt

RECENZENCI: prof. dr hab. inż. Jan DRZYMAŁA; dr inż. Zofia BLASCHKE

Streszczenie

Przeprowadzono badania wzbogacania gliny montmorylonitowej z El-Fayoum w Egipcie za pomocą ługowania przemysłowym kwasem siarkowym w autoklawowym młynie kulowym. Wydzielono siarczan litu, który może być użyty do produkcji węglanu litu lub litu metalicznego. Zbadano wpływ temperatury, rozmiaru ziaren oraz stężenia kwasu siarkowego na uzysk litu jak również na kinetykę procesu. Najlepsze warunki ługowania uzyskano dla próbki o uziarnieniu $-40 \mu\text{m}$ po 90 minutach ługowania w temperaturze 250°C kwasem siarkowym o stężeniu 8 kmol/m^3 .

Summary

A processing of El-Fayoum montmorillonite-type clay was carried out by leaching with commercial sulphuric acid using a ball mill type autoclave. This process yields lithium sulfate which can be used either for production of lithium carbonate or lithium metal. The effect of temperature, grain size, and sulfuric acid concentration and leaching on lithium recovery as well as the on kinetics of leaching process has been studied. The most favorable environment for the leaching of lithium from El-Fayoum bentonites with H_2SO_4 is at 250°C for 90 min using H_2SO_4 concentration equal to 8 kmol/m^3 and grain size of $-40 \mu\text{m}$.

1. Wprowadzenie

Dotychczasowe próby wykorzystania egipskich glin montmorylonitowych sprowadzały się głównie do ulepszenia ich właściwości reologicznych i powierzchniowych stosując kwaśną i alkaliczną aktywację, aby mogły być użyte jako media wiertnicze dla ujęć wodnych i budownictwa, tj. przy budowie wysokich budynków, tuneli i mostów [1–3]. Tylko w kilku opracowaniach podjęto szersze badania w zakresie występowania i chemii litu zawartego w niektórych egipskich glinach [4–5]. Próby przeprowadzone przez U.S. Bureau of Mines polegały na ekstrakcji litu z glin montmorylonitowych za pomocą selektywnego chlorowania [6] i procesu prażenia-ługowania [7–9]. Badania polegały na pogłębionych studiach laboratoryjnego procesu prażenia typu wapno-gips, który przekształca lit zawarty w glinie w produkt rozpuszczalny w wodzie. Opracowanie procesu odzysku litu ze złóż gliniastych jest bardzo ważne dla Egiptu z powodu jego przyszłych ekonomicznych i strategicznych potrzeb wobec braku złóż spodumenu, podstawowego minerału litonośnego.

Lit jest ważnym pierwiastkiem stosowanym w wielu aplikacjach w tym w ceramice, elektronice, klimatyzacji, wyrobach gumowych i przemyśle farmaceutycznym. Ostatnio wzrosło znaczenie litu

1. Introduction

Attempts to utilize Egyptian montmorillonite clays are mainly restricted to the improvement of its rheological and surface properties through acidic and alkaline activation to be used as drilling fluids for water wells and civil engineering, e.g. high building, tunnels, bridges [1–3]. Only few studies have been attempted for studying the occurrence and chemistry of lithium in selected Egyptian clays [4–5]. Attempts carried out by the U.S. Bureau of Mines relied on extraction of lithium from montmorillonite-type clay by selective chlorination [6] and roast-leach process [7–9]. The research included extensive laboratory studies on a lime-gypsum roasting process that converts lithium in the clay to a water-soluble product. Development of the process to recover lithium from such clay deposits is very important in Egypt for future economic and strategic needs and due to the absence of natural deposits of spodumene, which is the principal lithium bearing mineral.

Lithium is an essential element used in many applications including ceramics, electronics, air conditioning, synthetic rubber and pharmaceutical products. Recently, lithium has gained importance in areas such as low-density aluminum-lithium aircraft alloys [10–11]. Due to high energy consumption required in roasting processes, high reagent consump-

w takich zastosowaniach jak stopy aluminiowo-litowe o niskiej gęstości do detali lotniczych [10–11]. Z powodu wysokiego zużycia energii niezbędnej do prażenia, dużego zużycia reagentów, znacznych opłat za wodę, prąd i gaz oraz amortyzację, wysiłek badawczy jest kierowany na znalezienie alternatywnej drogi hydrometalurgicznej ekstrakcji litu.

Obecne badania dotyczą bezpośredniego ługowania kwasem siarkowym glin montmorylonitowych dla opracowania nowych technik produkcji siarczanu litu tylko w jednym procesie. W procesie tym przed ługowaniem nie jest wymagana kalcynacja ani prażenie. Rozdrabnianie i ługowanie zachodzą jednocześnie w autoklawowym młynie kulowym. Badano także kinetykę ługowania jak również wpływ temperatury, oraz stężenia kwasu na rozpuszczanie się związków żelaza.

2. Materiały i aparatura

Gliny bentonitowe występują w obiecujących ilościach w Egipcie na obszarze El-Fayoum i Drogi Pustynnej Kair-Aleksandria [12]. Złoża te są średniej jakości. Zawierają 40–60% montmorylonitu i 20–30% kaolinitu. Reprezentatywną próbkę rudy z El-Fayoum o składzie chemicznym przedstawionym w Tabeli 1 użyto do odzysku litu. W badanej próbce lit występował w postaci hecторыtu o wzorze $\text{Na}_{0,33}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$.

Tablica 1.
Skład chemiczny rudy montmorylonitowej z El-Fayoum

Tlenek Oxide	Procent wagowy Percentage by weight
Total SiO ₂	54,7
Al ₂ O ₃	5,2
CaO	4,1
Fe ₂ O ₃	4,3
K ₂ O	5,2
Na ₂ O	1,1
MgO	12,4
F ₂ O	4,2
Li ₂ O	1,2

Dyfrakcyjna analiza rentgenowska i skład chemiczny wskazują, że dominującym minerałem jest montmorylonit. Badania mineralogiczne wykazały, że lit jest rozproszony w całej masie gliny, a zatem przeróbka mechaniczna nie może być zastosowana dla podniesienia zawartości litu.

Aparatura i techniki eksperymentalne użyte w prezentowanych badaniach opisano w innej pracy [12]. Przed ługowaniem glina była mielona w młynie kulowym i przesiewana dla wydzielenia klas ziarno-

tion, utility and depreciation costs, efforts have been focused on establishing an alternative hydrometallurgical route for lithium extraction.

The presented investigation deals with a direct sulfuric acid leaching of montmorillonitic-clay type to provide new technique for producing lithium sulfate in only one step. Neither calcination nor roasting process is required before the leaching stage. The grinding and leaching processes take place simultaneously in a ball mill type autoclave. The kinetics of the leaching process was also studied as well as the effects of temperature, acid concentration on the dissolution of iron.

2. Materials and apparatus

Bentonite clays are present in Egypt in promising reserves at “El-Fayoum” and “Cairo-Alexandria Desert Road” [12]. These deposits are of medium grade containing 40–60% montmorillonite and 20–30% kaolinite. A representative sample of El-Fayoum bentonite having a chemical composition described in Table 1 was applied for recovering of lithium. Lithium occurs in the examined samples as hectorite [$\text{Na}_{0,33}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$].

Table 1.
Chemical composition of El-Fayoum montmorillonitic ore

X-ray diffraction analysis, together with the clay’s chemical composition, indicated that the predominant mineral in the clay is montmorillonite. The mineralogical studies showed that lithium is disseminated throughout the clay. Thus, the physical beneficiation techniques cannot be used for increasing the lithium content.

The apparatus and experimental techniques used in the presented investigation have been described elsewhere [12]. Before leaching, the clay sample was

wych –40 mm, –80 mm, –300 mm. W każdym ługowaniu do autoklawowego młyna kulowego ładowano próbkę dziesięciogramową. Badano wpływ następujących parametrów: temperatura (180–250°C), stężenie kwasu siarkowego (4–8 M), rozmiar ziaren (od –40 do –300 mm), stosunek faz ciało stałe – ciecz (od 5 do 15).

3. Wyniki oraz ich dyskusja

a) Ługowanie

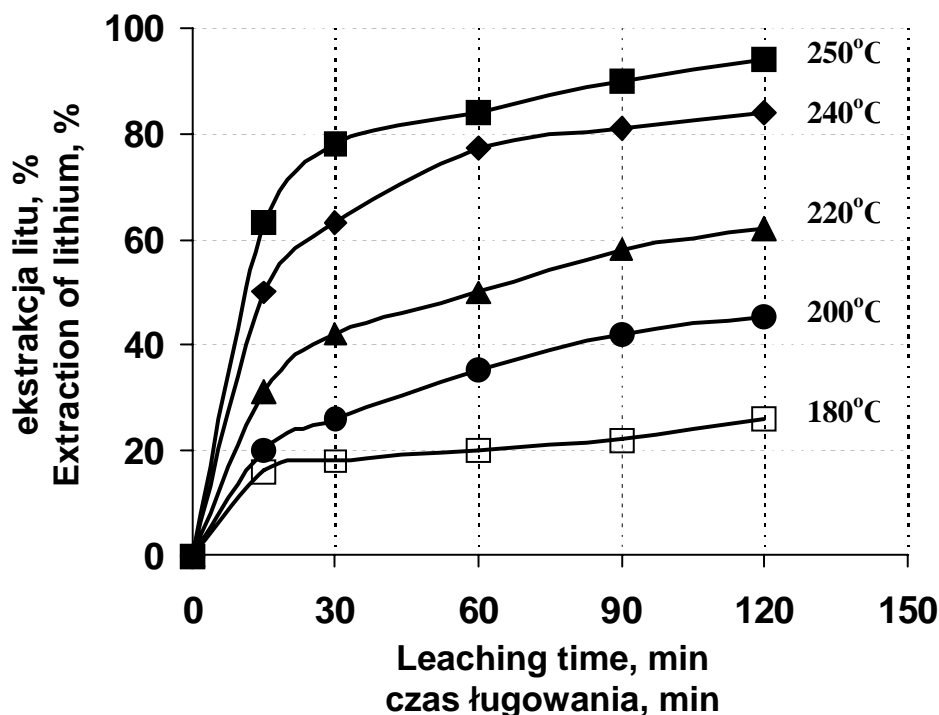
Na rysunku 1 przedstawiono wpływ temperatury, w zakresie od 180 do 250°C, na prędkość ługowania badanych glin montmorylonitowych z El-Fayoum o rozmiarze ziarn –40 mm za pomocą 7 M kwasu siarkowego przy stosunku faz ciało stałe – ciecz wynoszącym jak 1:10. Z rysunku tego widać, że ekstrakcja osiąga 90% przy 250°C po 90 min. ługowania.

ground in a ball mill and sieved for separation of different size fractions from –40 to –300 mm. In each leaching experiment a 10g sample of the montmorillonitic clays was charged to a ball mill type autoclave. The effect of the following factors upon lithium extraction was studied: temperature (from 180 to 250°C), sulfuric acid concentration (4–8 M), grain size (from –40 to –300 mm), and solid-liquid weight ratio (from 5 to 15).

3. Results and discussion

a) Leaching

Figure 1 shows the effect of temperature in the range 180–250°C on the leaching rate of the examined El-Fayoum montmorillonite clays of grain size –44 mm with 7 M H₂SO₄ at a solid/liquid weight ratio equal to 10. It is well seen that the lithium extraction increases with increasing temperature and recovery reaches 90% at 250°C after 90 min of leaching.



Rys. 1

Wpływ temperatury na szybkość ekstrakcji litu. Rozmiar ziarn –40 μm, stężenie kwasu 7 M, stosunek fazy stałej do cieklej jak 1:5

Fig. 1

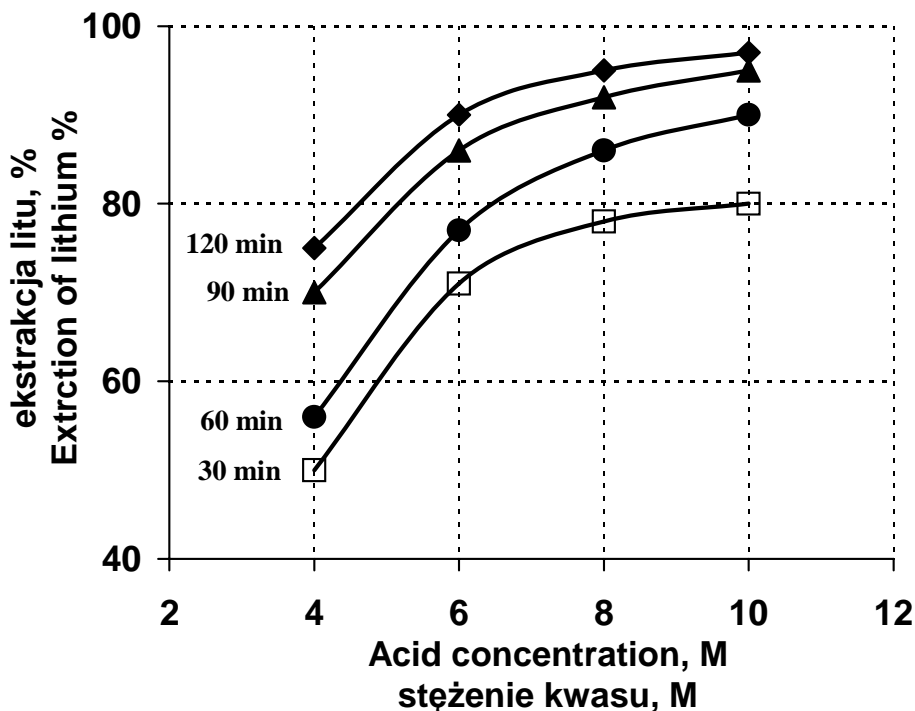
The effect of temperature on extraction rate of lithium. Grain size –40 μm, acid concentration 7 M, solid/liquid ratio 5

Wpływ stężenia kwasu, przy temperaturze ługowania 250°C, na ekstrakcję litu pokazano na rys.2. Prędkość rozpuszczania gliny montmorylonitowej o różnej wielkości ziaren jest pokazana na rys. 3. Rysunek 4 przedstawia wpływ zmiany stosunku faz w zakresie od 5 do 15 na proces ługowania. Jest

The effect of acid concentration at 250°C on lithium extraction is shown in Fig. 2. The rate of montmorillonite clay dissolution of different grain sizes is shown in Fig. 3. Figure 4 shows the effect of a change in the solid/liquid weight ratio covering the range 5–15 on the leaching process. It is clear that the rate

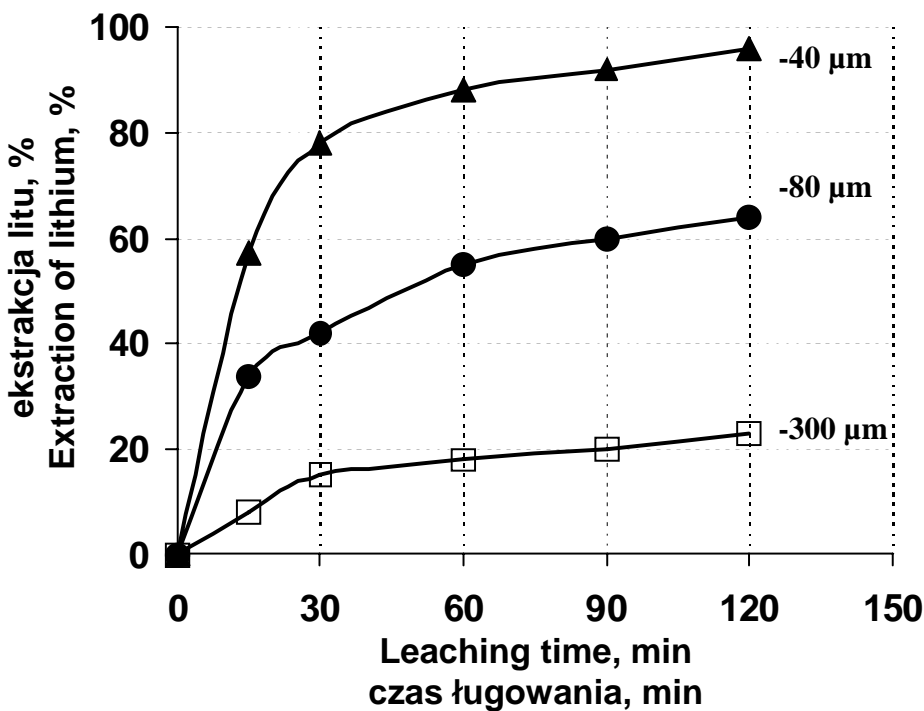
jasne, że prędkość ekstrakcji litu zależy znacznie od stosunku faz. Prawie 90% ekstrakcję osiąga się po 90 minutach ługowania przy stosunku faz 1:5.

of lithium extraction greatly depends on the solid/ liquid weight ratio. Almost 90% extraction is achieved after 90 min at a solid/liquid weight ratio of 5.



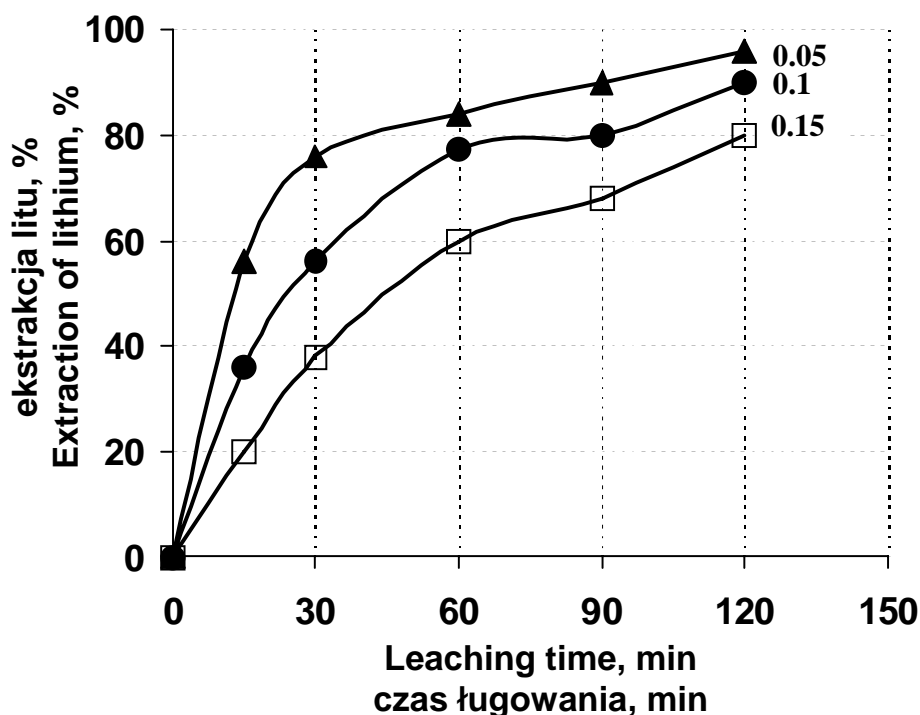
Rys.2
Wpływ stężenia H_2SO_4 na uzysk ługowania litu po różnych czasach ługowania. Temperatura $250^\circ C$, rozmiar ziarn $-40 \mu m$, stosunek fazy stałej do ciekłej jak 1:5

Fig.2
The effect of H_2SO_4 concentration on leaching recovery of lithium after different leaching times. Temperature $250^\circ C$, grain size $-40 \mu m$, solid/liquid ratio 5.0



Rys. 3
Wpływ wielkości ziarn na uzysk litu. Temperatura $250^\circ C$, stężenie kwasu 7 M, stosunek fazy stałej do ciekłej jak 1:5

Fig. 3
The effect of particle size on leaching recovery of lithium. Temperature $250^\circ C$, acid concentration 7 M, solid/liquid ratio 5.0

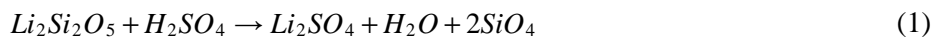


Rys. 4
Wpływ stosunku fazy stałej do ciekłej na szybkość ługowania litu. Rozmiar ziarn –40 mm, stężenie kwasu 7 M, temperatura 250°C

Fig. 4
The effect of solid/liquid ratio on leaching rate of lithium. Grain size –40mm, acid concentration 7 M, and temperature 250°C

b) Kinetyka

Reakcję ługowania kwasem siarkowym minerałów litowo-krzemianowych takich jak hectoryt można opisać za pomocą następującego równania:



Do określenia szybkości reakcji użyto następującego równania podanego przez Moora [13]:

$$\ln(1 - a) = -kt \quad (2)$$

gdzie:

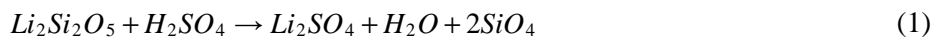
- k — stała szybkości reakcji (s^{-1}),
- t — czas ługowania (s),
- a — stopień przereagowania litu z gliny montmorillonitowej ($a = C_{Li}/C_{Li_{max}}$),
- C_{Li} — stężenie litu w roztworze,
- $C_{Li_{max}}$ — teoretyczne stężenie litu w roztworze, przyjmując 100% wylugowania.

Na rysunku 5 przedstawiono graficzną ilustrację wyników opartych o równanie 2. Linie proste wskazują reakcję pierwszego rzędu.

Wykres Arrheniusa dla danych eksperymentalnych z rys. 5 jest podany na rys.6. Wskazuje on, że

b) Kinetics

The reaction of leaching of lithium-silicate minerals as hectorite with sulfuric acid can be given by following equation:



For determination of the reaction rate, the following formula given by Moore [13], is used:

$$\ln(1 - a) = -kt \quad (2)$$

where:

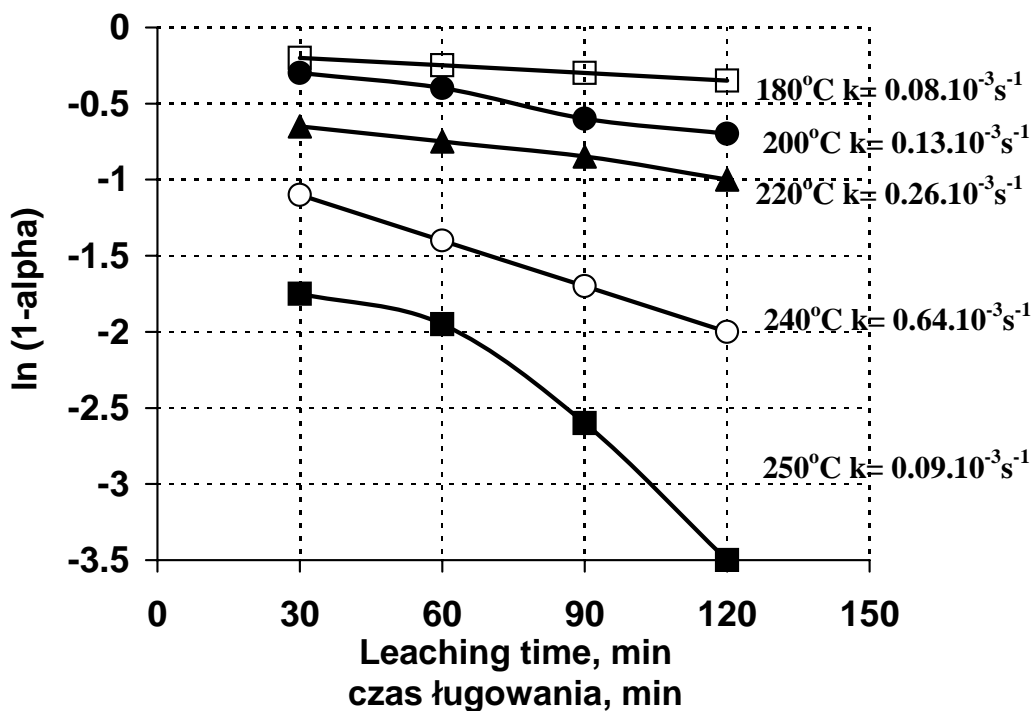
- k — the rate constant of the reaction (s^{-1}),
- t — time of leaching (s),
- a — fraction of reacted lithium from the montmorillonite clay ($a = C_{Li}/C_{Li_{max}}$),
- C_{Li} — concentration of lithium in leach liquor
- $C_{Li_{max}}$ — theoretical concentration of lithium in leach liquor assuming a 100% leaching efficiency.

Figure 5 shows the graphical representation of results according to Eq. 2. The straight lines indicate a first order reaction.

The Arrhenius plot for the experimental data in Fig. 5. is given in Fig. 6. It indicates that the reaction

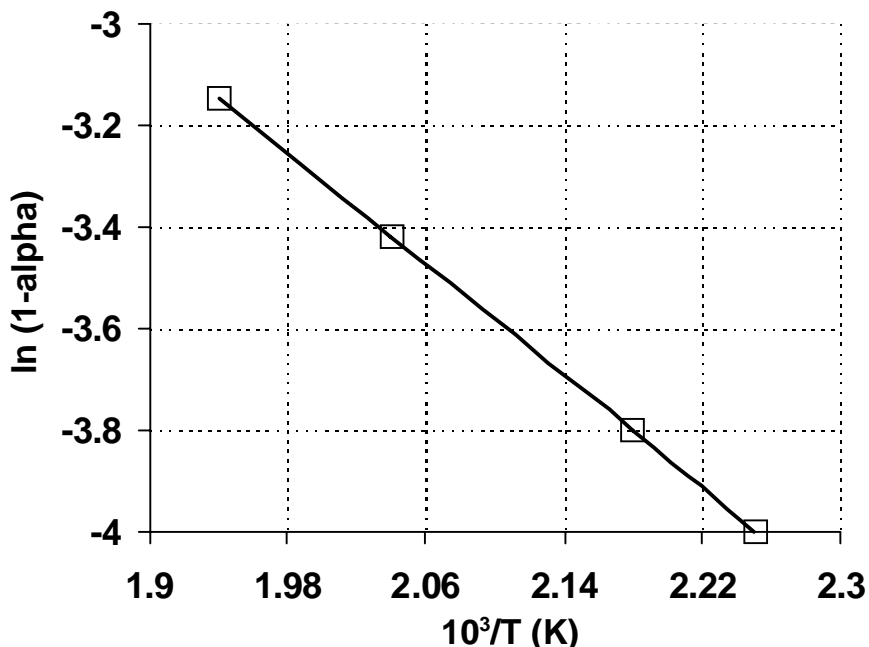
prędkość procesu jest kontrolowana przez reakcję chemiczną (równanie 1). Wartość energii aktywacji E_A [14] wynosi 58 kJ/mol.

is controlled by a chemical step. The value of the activation energy [14] (EA) is equal to 58 kJ/mol.



Rys. 5
Analiza kinetyki ługowania w różnych temperaturach, w oparciu o równanie 2

Fig. 5
Analysis of the kinetics of leaching at various temperatures using Eq. 2



Rys. 6
Wykres Arrheniusa dla ługowania gliny montmorylonitowej kwasem siarkowym.

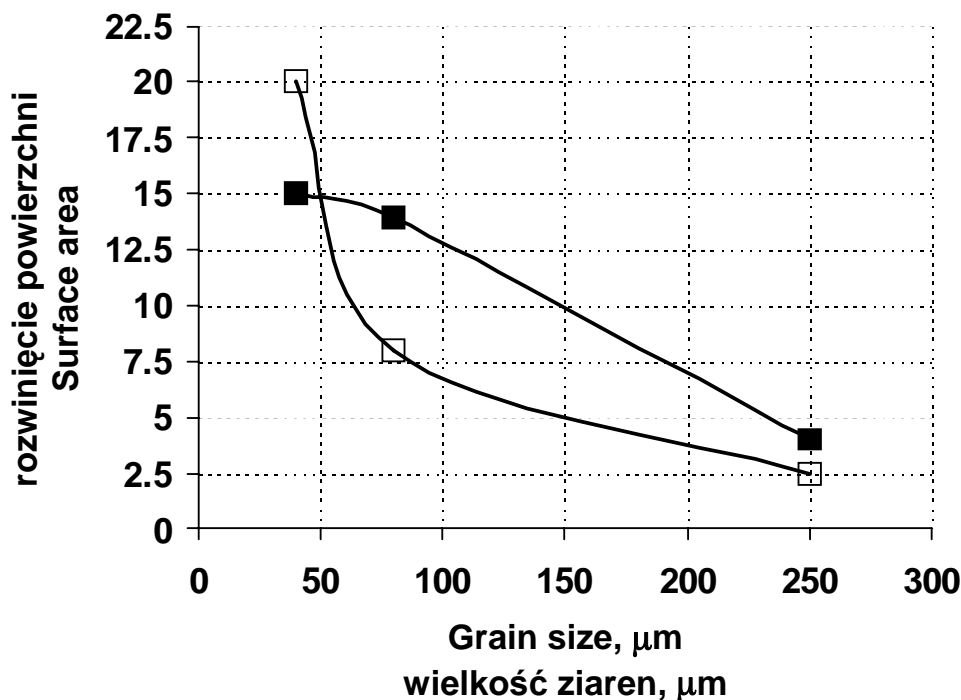
Fig. 6
Arrhenius plot for leaching of montmorillonite clays with H_2SO_4

Stała szybkości reakcji k wzrasta z $0,5 \cdot 10^{-4}$ do $0,9 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ wraz ze zmniejszeniem się rozmiaru, ziaren od -300 do $-40 \mu m$.

The reaction rate constant k increases from $0.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ to $0.9 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ as the grain size decreases from $-300 \mu m$ to $-40 \mu m$.

Powierzchnię właściwą (w m^2/kg) każdej frakcji mierzono metodą BET a teoretyczne wartości rozwinięcia powierzchni wyliczono w oparciu o zależności geometryczne zakładając sferyczny kształt ziaren przy ich gęstości wynoszącej $2 \text{ Mg}/\text{m}^3$, co określono metodą piknometryczną. Różnice pomiędzy obliczonym i mierzonym rozwinięciem powierzchni przedstawiono na rys. 7. Różnice pomiędzy tymi wartościami wynikają z nieregularności ziaren. Ziarna gliny są porowate, co widoczne jest pod mikroskopem.

The specific surface area (in m^2/kg) each clay fraction was measured by BET method whereas theoretical values of surface area, assuming spherical shape of particles for density of clay particles equal to $2 \text{ Mg}/\text{m}^3$ determined by the pycnometer method. The difference between the calculated and measured values of surface area is illustrated in Fig. 7. The difference between the calculated and measured values may be due to the irregularity of grain, since the clay grains are porous as indicated by microscopic study.



Rys. 7
Obliczone (zakładając sferyczność ziarn, S_{cal}) oraz pomiarowe BET (S_{exp}) rozwinięcie powierzchni jako funkcja wielkości ziaren

Fig. 7
Calculated (assuming spherical particles, S_{cal}) and BET (S_{exp}) specific surface areas versus particle diameter for examined clay samples

c) Przeróbka roztworu po ługowaniu

Przeróbka składała się z następujących etapów: neutralizacja H_2SO_4 , precypitacja Li_2CO_3 , filtracja Li_2CO_3 , krystalizacja i separacja filtratu.

Roztwór siarczanowy, który zawiera lit, neutralizuje się Na_2CO_3 i zagęszcza przez odparowanie. Podczas operacji zateżania następuje wytrącanie CaCO_3 , który jest usuwany przez filtrację. Filtrat jest ogrzewany, z dodatkiem Na_2CO_3 , do wrzenia w celu wytrącenia węglanu litu. Po odfiltrowaniu węglanu litu w roztworze pozostaje $2 \text{ g}/\text{dm}^3$ litu i dlatego podaje się go dalszej obróbce. Aby odzyskać lit roztwór jest oziębiany w celu krystalizacji $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Po odfiltrowaniu wykryszalowanych soli w roztworze pozostaje jeszcze żelazo. Żelazo jest wydzielane z roztworu w postaci getytu (FeOOH). Roztwór zawierający lit jest zwracany do procesu.

c) Processing of leach liquor

It consisted of the following steps: H_2SO_4 neutralization, precipitation of Li_2CO_3 , filtration of Li_2CO_3 , crystallization and separation of the effluents.

The sulfate solutions containing lithium can be concentrated by evaporation. During this operation carbonate is added to precipitate CaCO_3 which is removed by filtration. The concentrated solution is then heated to boiling point and Na_2CO_3 is added to precipitate Li_2CO_3 product. The product after filtration contains about $2 \text{ g}/\text{dm}^3$ of lithium. To recover lithium, the solution is then cooled down to crystallize $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, and FeSO_4 , where iron is separated from the solution by its oxidation, hydrolysis and precipitation as goethite (FeOOH).

4. Wnioski

Przeprowadzono badania kinetyki ciśnieniowego ługowania gliny montmorylonitowej w celu ekstrakcji litu za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego, w autoklawowym młynie kulowym. Dane eksperymentalne wykazały, że sumaryczna reakcja jest kontrolowana chemicznie. Najlepsze warunki ługowania litu z glin montmorylonitowych, z El-Fayoum (ekstrakcja >90%) uzyskano dla próbki o uziarnieniu $-40\ \mu\text{m}$ stosując kwas siarkowy o stężeniu $8\ \text{kmol/m}^3$, w temperaturze 250°C po czasie ługowania równym 90 minut.

*Tłumaczenie na j. polski
prof. dr hab. inż. Jan Drzymala*

4. Conclusions

The kinetics of pressure leaching of montmorillonitic type clay for lithium extraction with aqueous sulfuric acid in a ball mill autoclave was studied. The experimental data show that the overall leaching rate of the reaction is chemically controlled. The most favorable conditions for leaching of lithium from El-Fayoum bentonites with H_2SO_4 is at 250°C for 90 min using H_2SO_4 concentration equal to $8\ \text{kmol/m}^3$ and grain size of $-40\ \mu\text{m}$ of the studied bentonites.

5. Literatura — References

1. Ismail, A.K.; Felix, N.S.; Abdul Azim, I.A.; Ibrahim, I.A. and Murray, (1989). *Improvement of rheological properties of Egyptian bentonitic clay through alkali activation. IXth Int. Clay Conf. Strasbourg, France August 28- Sept. 2, 149-252.*
2. Felix, N.S. (1977). *Physico-chemical studies on bentonites with special references to Fayoum deposits. Ph.D. Thesis, Faculty of Science. Cairo Univ.*
3. Ibrahim, A.I. (1988). *Processing of Egyptian bentonites for industrial applications, Ph.D. Thesis, Faculty of Science Cairo Univ.*
4. Ashry, M.M. (1973). *Occurrence of lithium, boron, copper and zinc in some Egyptian Nile Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 37, pp. 2449-58.*
5. Ohrodorf, R. (1968). *Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen. Geochim Cosmochim. Acta 32, 191-208.*
6. Davidson, C.F. (1981). *Recovery of lithium from clay by selective chlorination. Bureau of Mines RI 8523, pp19.*
7. Edlund, V.E. (1983). *Lime-gypsum processing of McDermitt Clay for lithium recovery. BuMines RJ 8832, 15pp.*
8. May, J.T.; Witkowsky, D.S. and Seidel, D.C. (1980). *Extracting lithium from clays by roast leach treatment. Bu Mines RJ 8432, 16 pp.*
9. Lien, R.H. (1985). *Recovery of lithium from a montmorillonite type clay. Bu Mines RI. 8921.*
10. Vine, J.D. (1976). *Lithium resources and requirements by the year 2000. U.S. Geol. Surv. Paper 1005, pp. 9-12.*
11. Searls, J.P. (1980). *Minerals facts and problems Bu Mines Bull. 671, pp. 521-34.*
12. Amer, A.M. (1992). *Processing of Ras-Shait chromite deposits Hydrometallurgy, 28, 29-43.*
13. Moore, W.J. (1972). *Physical chemistry. Leysman, London. 5th Ed. P. 333.*
14. Burkin, A.R. (1966). *The chemistry of hydrometallurgical processes. Spon. London.*
15. Dembeck, H. and Menthen, B. (1964). *Loslichkeit von Eisen in Schwefelsauren und Salzsaurer Beizbadern. Bänder, Bleche, Rohre 6, 320.*
16. Gerlach, J.; Bruhn, G. and Pawlek, F. (1965). *Loslichkeit Von Salzen und Gasen in Wasser, Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 68.*