

盐湖卤水提锂技术及产业化发展

丁涛¹, 郑绵平^{2*}, 张雪飞², 伍倩², 张翔禹¹

1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

2. 中国地质科学院地质矿产资源研究所, 自然资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

摘要 据美国地质调查局2020年最新统计,已查明的世界锂资源量为8000万t,其中59%锂资源分布在盐湖中,寻找不同类型盐湖的提锂技术亟待解决。根据盐湖卤水中锂和其他伴生离子赋存特征,综述了沉淀法、膜法、萃取法、盐梯度太阳池法、吸附法等盐湖提锂技术发展现状,总结了锂资源生产流程,探讨了各种方法对不同镁锂比盐湖的适应性及优势。研究发现,盐湖提锂不能按照单一方法进行,要根据不同盐湖赋存类型进行提锂工艺的选择。沉淀法已经在低镁锂比盐湖中经过工业化生产验证;吸附法是目前在高镁锂比盐湖中综合效果最为理想的提锂技术,其吸附容量高、一步直接提锂、循环性能高、稳定性强;天然矿物改性吸附法是未来盐湖提锂产业化应重点关注的方向。

关键词 盐湖锂资源;高镁锂比;提锂技术

新能源是能源革命的重要突破口,大力发展以锂资源为基础的锂电新能源,有利于突破资源瓶颈,转变发展方式,促进能源持续发展^[1]。锂是稀有元素,它具有最轻的质量,因此具有独特的物理、化学性质,被广泛应用于军事、机械、化工、医药和新能源等行业。

随着全球锂消耗量的增加和锂产品价格的持续上涨促进了锂产业的迅猛发展。至今全球的锂生产主要集中在SQM、FMC、Albemarle和天齐锂业4家企业,其中除了天齐锂业以固态矿石提锂外,

其他3家都是在盐湖卤水中进行提锂^[2]。盐湖是一种综合性的宝贵的自然资源,人类已从盐湖中大量开采盐类资源,综合利用取得长足进步。表1^[3-12]是世界上主要富锂盐湖的化学组成。盐湖卤水中主要含有Li⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子和SO₄²⁻、Cl⁻、CO₃²⁻等阴离子,按化学成分盐湖卤水分为碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型。盐湖提锂工艺和成本主要由盐湖类型控制,卤水中Mg²⁺、B³⁺等伴生离子通常会给Li⁺分离带来麻烦。

目前,世界上已经被工业化开发的盐湖大多数

收稿日期:2020-05-20;修回日期:2020-07-21

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划项目(91962219);中国地质局地质调查项目(DD20160054);北京地之光新能源技术研究院有限公司科研经费资助项目

作者简介:丁涛,博士研究生,研究方向为盐类学、锂资源分离及回收,电子信箱:dteumtb@163.com;郑绵平(通信作者),中国工程院院士,研究员,研究方向为盐类学与盐类矿床地质学,电子信箱:zhengmp2010@126.com

引用格式:丁涛,郑绵平,张雪飞,等.盐湖卤水提锂技术及产业化发展[J].科技导报,2020,38(15):16-23;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2020.15.002

表1 世界主要富锂盐湖卤水组成^[3-12]

盐湖卤水来源	Mg ²⁺ /Li ⁺	质量分数/%								
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	B ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
玻利维亚乌尤尼(Uyuni, Bolivia)	20.249	0.0321	7.06	1.17	0.071	0.65	0.0306	5	—	
智利阿塔卡玛(Atacama, Chile)	6.146	0.157	9.1	2.36	0.04	0.965	0.045	18.95	1.59	
阿根廷翁布雷穆埃尔托(Hombre Muerto, Argentina)	1.371	0.062	9.789	0.617	0.035	0.085	0.053	15.80	0.853	
美国瑟尔斯湖(Searles Lake, USA)	—	0.0054	11.08	2.53	—	—	0.0016	12.3	4.61	
美国银峰(Silver Peak, USA)	6.667	0.006	6.2	0.8	—	0.04	0.05	10.06	0.71	
以色列死海(Dead Sea, Israel)	2575.0	0.0012	3.01	0.56	0.03	3.09	1.29	16.1	0.061	
中国扎布耶(Zabuye, China)	0.053	0.0489	7.29	1.66	—	0.0026	0.0106	9.53	—	
中国西台吉乃尔(Taiji'naier, China)	65.161	0.031	5.63	0.44	—	2.02	0.02	13.42	3.41	
中国一里坪(Yiliping, China)	60.95	0.021	2.58	0.91	0.031	1.28	0.016	14.97	2.88	
中国察尔汗(Qarhan, China)	1577.4	0.0031	2.37	1.25	0.0087	4.89	0.051	18.8	0.44	
中国大柴旦(Da Qaidam, China)	133.75	0.016	6.92	0.71	0.062	2.14	—	14.64	4.05	

都是低镁锂比盐湖(镁锂比低于8),如智利 Atacama 湖、美国银峰(Silver Peak, USA)等。按照盐湖类型不同,目前比较成功的提锂方法有沉淀法、膜法、萃取法、吸附法和盐梯度太阳池法等^[13-15]。针对盐湖卤水锂资源的赋存状态和特征,将盐湖提锂技术分为高镁锂比盐湖提锂技术和低镁锂比盐湖提锂技术,总结已经工业化生产提锂技术,在工业提锂的生产实践中,往往以单一方法为主,要根据自然资源的特点辅以其他方法综合应用。本文对吸附法中天然矿物改性做吸附剂进行机理预测和分析,提出各种提锂工艺在工业生产中面临的挑战,展望天然矿物改性作吸附剂的前景。

1 低镁锂比盐湖提锂技术

1.1 沉淀法

沉淀法通过蒸发卤水将锂浓缩到一定浓度,然后利用化学沉淀反应,将 Li⁺以沉淀形式从溶液中分离出来。因此,沉淀法主要包括2个方向,一是仅沉淀 Li⁺的目标离子沉淀法,如铝酸盐沉淀法;二是 Li⁺与伴生离子一起沉淀的共沉淀法,如碳酸盐沉淀法、硼镁共沉淀法。

1.1.1 铝酸盐沉淀法

铝酸盐沉淀法目前通用的两种盐类包括铝酸钠和铝酸钙,该方法先加入铝酸盐同时通入 CO₂,

生成 Al(OH)₃,控制铝锂比在相应条件下得到铝锂沉淀物,经进一步处理得到 Li₂CO₃产品,其工艺流程见图1。

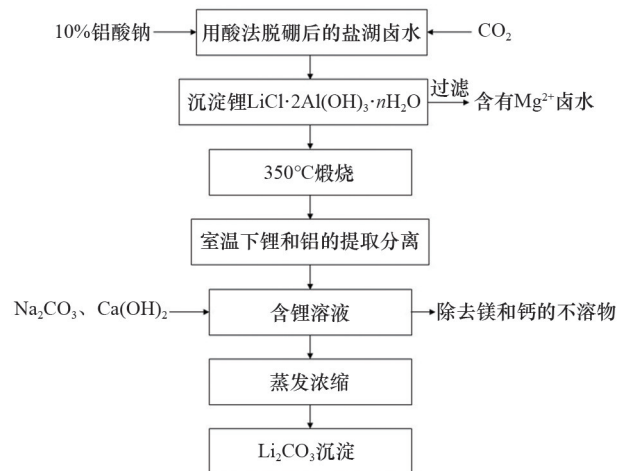
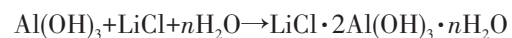
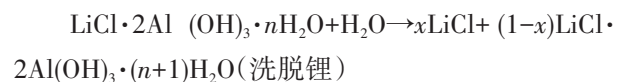


图1 铝酸盐沉淀法提锂工艺流程图

该方法的基本原理:



(不溶物、沉淀锂)



(洗脱锂)

铝酸盐沉淀法将锂直接沉淀,其优点为锂和镁分离率高, Li₂CO₃产品相对纯度高;其缺点是淡水消耗量大,蒸发能耗高,工序较多,生产成本低、周

期长,并对Li⁺浓度有一定要求。如何利用当地自然气候条件,并增加太阳能对工艺能量的供应解决高能耗问题,是铝酸盐沉淀法工业化生产应解决的问题。

1.1.2 碳酸盐沉淀法

碳酸盐沉淀法是目前工业应用最广泛的提锂技术,该方法流程是卤水先日晒蒸发析出NaCl、KCl,再用酸或煤油将卤水脱硼,然后加入纯碱和石灰乳除去钙、镁,最后向LiCl溶液中加入纯碱得到Li₂CO₃产品,其工艺流程见图2。Boryta等^[16]在专利中使用两阶段沉淀,第一阶段加入纯碱,第二阶段加入纯碱和CaO,第一阶段滤出MgCO₃,第二阶段Mg(OH)₂、CaCO₃沉淀除去Mg、Ca,固液分离后向溶液中加入纯碱得到Li₂CO₃产品。Hamzaoui等^[17]分别用草酸盐和碳酸盐沉淀镁,并得出除镁效果与沉淀剂浓度、反应温度和持续时间3个条件有关。An等^[18]对玻利维亚乌尤尼盐湖卤水采用两步沉淀法提锂,加入石灰乳、草酸钠将Ca、Mg以CaSO₄·2H₂O与Mg(OH)₂的形式除去,最后加入纯碱,控制沉淀温度在80~90℃时产生高纯度(99.55%)且结晶良好的Li₂CO₃。因为碳酸盐沉淀法提锂过程中除镁需要大量碱,多用来处理低镁含量卤水,目前世界上低镁锂比硫酸盐型盐湖均采用此方法进行锂资源工业开发,包括智利的阿塔卡玛盐湖、美国的西尔斯盐湖和银峰地下卤水等。

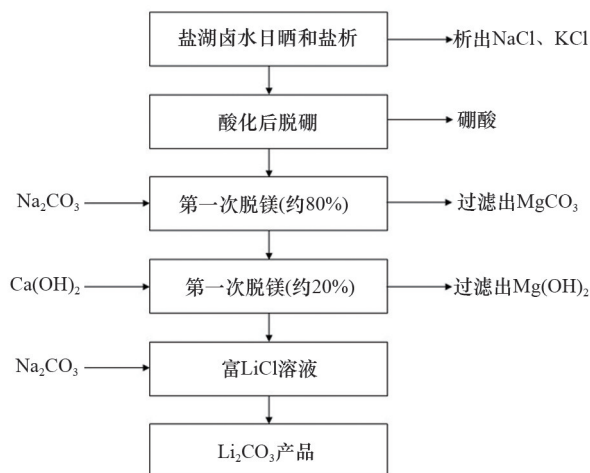


图2 碳酸盐沉淀法提锂流程

近年来,已有一些学者将该方法改进,用于高镁锂比卤水提锂。陆增等^[19]将盐湖晶间卤水进行三步蒸发,分别析出NaCl、钾镁混盐和镁盐,得到的卤水加入适量纯碱并搅拌进一步除镁,控制纯碱溶液含量14%~16%时,再加入Mg(OH)₂溶液调整料液pH值为9~10,固液分离后将LiCl溶液蒸发浓缩,富锂溶液中加入热纯碱并控制温度在80~85℃得到Li₂CO₃。

碳酸盐沉淀法利用太阳能日晒蒸发,整个提锂工艺可以生产多种盐类产品,但该方法生产周期长,锂回收率相对较低。目前主要在南美硫酸盐型低镁锂比盐湖中应用,未来在硫酸盐型低镁锂比盐湖应用中,应合理利用太阳能和其他能量,提高生产效率,缩短生产周期。

1.1.3 硼锂、硼镁共沉淀法

对于高镁锂比盐湖,魏新俊等^[20]提出硼锂共沉淀的方法提取锂,工艺流程为一次冷冻、兑卤蒸发、一次蒸发、二次冷冻、二次蒸发、用过量硫酸沉淀硼锂;冷冻时温度控制在0~25℃,最后用纯碱做沉淀剂制取Li₂CO₃。钟辉等^[21]提出另一种硼锂沉淀,先将卤水在盐田中析出钠钾混盐,再除SO₄²⁻,自然蒸发除镁,最后加纯碱制取Li₂CO₃,该工艺流程见图3,此方法锂的回收率可达75%~85%,镁锂分离效果好,但工艺流程要控制酸性环境。

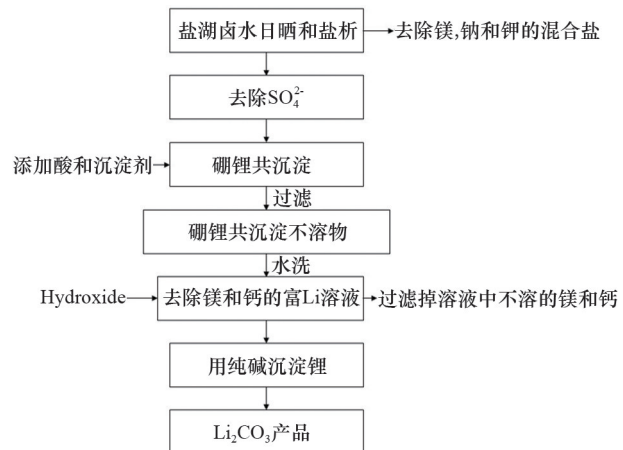


图3 硼锂共沉淀工艺流程

钟辉等^[22]针对硫酸镁亚型盐湖卤水开发了B、Mg共沉淀工艺,通过自然蒸发析出钾、镁混盐,再向卤水中加入碱性沉淀剂(控制pH值在8~10),硼

镁形成复盐或碳酸盐,实现镁锂初步分离,然后加入NaOH深度除镁,最后加NaCO₃得到Li₂CO₃,该方法锂的回收率大于80%,但沉淀过程中产生大量胶体,过滤过程锂流失率在15%~20%。黄浩^[23]用石灰乳做沉淀剂对硼镁共沉淀法进行改进,改进后锂损失率降到7%,硼在此法中得到有效利用。未来共沉淀法应加以控制沉淀中锂的流失,或直接改变沉淀过程中沉淀剂形态,锂的流失问题减弱后工业共沉淀法应用有较好前景。

1.2 盐梯度太阳池法

扎布耶盐湖具有独特的水化学特性,除有在中度碳酸盐型的普通盐湖中常见的天然碱、石盐、芒硝、氯碳酸钠镁石和单斜钠钙石矿物外,还有大量硼砂、钾芒硝,其中锂镁比达188.68,锂含量1724

mg/L,是中国少有的低镁锂比盐湖,表2为扎布耶盐湖与世界产锂盐湖卤水特征对比。盐梯度太阳池法是针对低镁锂比盐湖,利用当地低温气候,先使Li接近饱和点并析出Na₂SO₄·10H₂O,得到的高锂混盐卤水(锂接近饱和点)利用太阳池技术不蒸发、升温条件得到富锂混盐和芒硝等沉淀,太阳池工作原理见图4^[24-25]。目前该方法已被西藏扎布耶锂业高科技有限公司在扎布耶盐湖进行量产,年产量达3000~5000 t/a,是中国最大的锂工业生产基地^[27]。虽然该方法已经工业化生产,但扎布耶盐湖的资源赋存情况世界少有,镁含量极低,且低温气候和当地自然条件都难以复制,盐梯度太阳池方法有其适用的局限性^[26-28],目前在中国藏北阿里地区 and 阿根廷部分地区已经采用此方法。

表2 扎布耶盐湖与国内外产锂盐湖卤水特征对比

盐湖	$\frac{C_{Li^+}}{\Sigma盐}/10^3$	Li ⁺ /Mg ²⁺	$C_{Li^+}/(mg \cdot L^{-1})$	$C_{CO_3^{2-}}/(mg \cdot L^{-1})$	$C_{HCO_3^-}/(mg \cdot L^{-1})$
扎布耶盐湖南湖水	3.93	188.68	1724	39829	399
大柴旦湖地表水	0.68	0.01	237		35.04
美国西尔斯湖晶间水	0.24	—	81	27100	—
美国犹他州银丰地下水	2.23	1.0	400	—	—
美国大盐湖南湖水	0.25	0.01	58	—	473
智利阿塔卡马水	4.24	0.16	1570	—	230

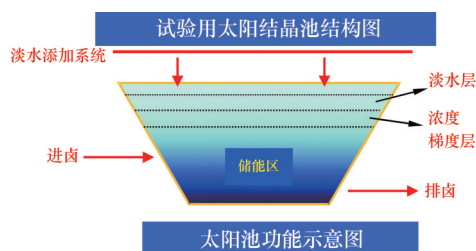


图4 扎布耶盐湖盐梯度太阳池工作原理

2 高镁锂比盐湖提锂技术

2.1 纳滤与电渗析技术

膜分离技术主要包括膜吸附法、液膜萃取法、纳滤、反渗透和电渗析。膜吸附法解决了离子筛吸附法的造粒问题,但吸附容量低;液膜萃取法和反

渗透需要压力驱动膜分离,所以主要介绍目前比较成熟的两种方法,纳滤法和电渗析法。

2.1.1 纳滤法

纳滤法提锂是根据纳滤膜的截留分子量和膜孔径对单价无机盐截留效果特异性对盐湖中镁、锂分离。纳滤法分离镁、锂效果可用表观截留率 R_{obs} 和分离因子 SF 表示

$$R_{obs} = (C_F - C_P) / C_F \times 100\%$$

$$SF = \frac{\left(\frac{C_{Mg^{2+}}}{C_{Li^+}} \right)_P}{\left(\frac{C_{Mg^{2+}}}{C_{Li^+}} \right)_F}$$

式中, C_P 和 C_F 分别为卤水原浓度和纳滤液浓度, mol/L; $C_{Mg^{2+}}$ 和 C_{Li^+} 分别为渗透液和原料液中 Mg^{2+} 和

Li^+ 的浓度, mol/L。SF接近1时说明分离效果差, SF越小说明分离效果越好^[14]。

Sun等^[29]用DL-2540膜在东台吉乃尔和西台吉乃尔模拟卤水进行了镁锂的纳滤分离研究, 研究表明Mg、Li分离与压力和温度有关, 当温度升高Mg、Li分离率降低, 当卤水流量增加, pH值降低时 Mg^{2+} 的截留率提高, Li^+ 的截留率降低有利于镁锂分离。DL-2540膜对 Mg^{2+} 的截留率约为60%, 镁锂的分离因子SF在0.35左右。Wen等^[30]以东台吉乃尔盐湖卤水为原料, 用GE Osmonics提供的DL 2540C膜进行纳滤分离研究, 在1.1 MPa的实验条件下, 结果表明DL 2540C膜对硫酸盐的截留率高, SO_4^{2-} 分离效果好, 当卤水中盐浓度增高, 分离效果更差, DL 2540C膜不适合此类型卤水提取锂。康为清等^[31]采用DK纳滤膜验证纳滤法对盐湖提锂的可行性, 用3种不同卤水为原料分别进行单级操作, 实验结果原溶液中镁锂比分别从48.5、42.31、28.3降至4.04、3.21、1.86, 同时原卤水中全部 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 被拦截, 硼的截留率大于73.81%, 证明纳滤法可用于盐湖提锂。计超等^[32]用DK纳滤膜分析其对镁锂分离效果, 实验结果表明温度升高镁的截留率明显降低, 而pH值降低增大 Mg^{2+} 的截留率, 当加入一价 Na^+ 、 K^+ 会降低镁锂分离, 并得出镁锂截留率关系

$$R_{\text{Mg}^{2+}} = R_{\text{Li}^+} \left(-1.06 + \frac{-7.26}{x - 0.77} \right)$$

成琪等^[33]用NT201(德国Microdyn-Nadir公司)纳滤膜, 膜片有效直径为0.07 m, 研究高镁锂比盐湖镁锂分离, 实验结果显示低压, 高镁锂比有利于镁锂分离, 溶液中 Na^+ 、 K^+ 会提高镁锂分离性能, 而 SO_4^{2-} 明显影响镁锂分离。青海恒信融锂业使用纳滤法生产 Li_2CO_3 , 目前该公司中试已经能生产出电池级 Li_2CO_3 , 其生产流程见图5。

据世界上已有的纳滤法对盐湖镁锂分离的研究, 该方法对卤水总盐度要求高, 卤水进行分离都要进行稀释, 目前已有实验研究都是在低浓度的模拟卤水中进行, 实验中镁铝比一般小于30, 因此纳滤技术目前难成为独立的提锂关键技术, 但可以将纳滤技术与吸附法或电渗析技术结合, 对镁锂分离技术进行优化。

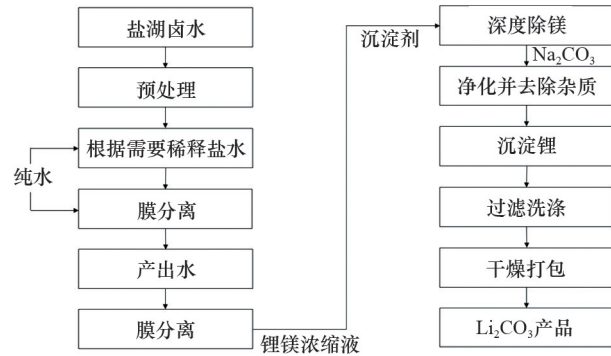


图5 青海恒信融锂业使用纳滤法生产 Li_2CO_3 工艺流程^[34]

2.1.2 电渗析法卤水提锂技术

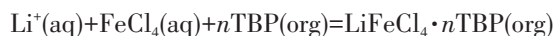
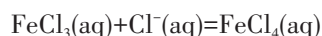
电渗析技术是在电场作用下溶液中带电粒子可以通过膜而迁移, 如果用一价选择性离子交换膜, 则可以将卤水中Mg、Li分离。该技术最早应用于海水淡化, 21世纪初开始应用在盐湖卤水Mg、Li分离。Bruggen等^[35]应用电渗析技术对ED(AMV/CMV Selemion膜和ACS/CMS Tokuyama膜)和NF(NTR 7450和UTC-60)进行一价和二价阳离子分离评估, 得出UTC-60膜最适合用于电渗析分离一价和二价阳离子。Jiang等^[36]用双极膜电渗析(EEDBM)技术尝试从盐湖卤水中提取LiOH, 用电流密度, 进料浓度等参数评估提锂进程, 评估EEDBM的过程成本约为2.59美元/kg, 密度为30 mA/cm²。马培华等^[37]利用电渗析技术对镁锂化小于300的卤水进行分离, 达到 Li^+ 回收率 $\geq 80\%$, Mg^{2+} 脱除率 $\geq 95\%$, 硼和 SO_4^{2-} 的脱除率 $\geq 99\%$ 的效果。Hoshino等^[38]将电渗析技术应用在海水提锂中, 其离子液体膜可用于锂、钠分离。

青海锂业公司通过电渗析方法在东台吉乃尔盐湖用老卤生产 Li_2CO_3 产品, 实际生产中发现电场作用会产生 H_2 和 OH^- , 使用一段时间后产生的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀会覆盖离子交换膜影响膜的效率, 因此用该方法生产需要经常拆洗膜, 膜的维护成本高, 生产维护工艺繁多。

2.2 萃取法

萃取法提锂本质就是用某些对锂有特殊萃取性的有机溶剂萃取锂, 在1970年前后该提锂方法就被提出^[39]。美国锂公司Nelli等^[40]最早提出用20%磷酸三丁酯(TBP)、80%二异丁基酮(DIBK)和

加入 FeCl_3 进行高镁锂比盐湖提锂。Zhou 等^[41-43]对此法进一步研究,并研发出成熟的盐湖卤水萃取锂工艺,在该萃取体系中 B 成为萃取 Li^+ 的有利条件。其萃取体系为 $\text{TBP}/\text{FeCl}_3/\text{MIBK}$, 萃取机理为



中性有机磷类萃取剂中, $\text{TBP}/\text{FeCl}_3/\text{煤油}$ 萃取体系是最有可能实现工业化的提锂技术,但实验 TBP 溶损问题严重,限制该方法进一步工业化,目前还未见工业化报道。除中性 $\text{TBP}/\text{FeCl}_3/\text{MIBK}$ 萃取体系外,可用于 Li^+ 分离的萃取体系还有冠醚类化合物、 β -双酮类、离子液体等。 β -双酮类萃取体系萃取率高,萃取效果较好,但该体系中协萃剂价格昂贵,且碱性条件下溶损严重,目前工业化难度加大。冠醚类对锂的选择性较高,易萃取,但冠醚类化合物合成工艺繁杂,价格昂贵,未来还需进一步研究。离子液体萃取剂是一种新型绿色萃取剂,通过向离子液体结构中加入具有 Li^+ 亲和能力的官能团,可以使离子液体萃取锂,拥有一定应用前景,目前由于该方法需要加入大量官能团,溶液分子量大,造成粘度大对镁锂分离产生困难,未来设计合理功能化离子液体是主要研究问题。

2.3 吸附法

吸附法提锂是用天然或合成的化合物,制成可对卤水中锂离子进行选择性吸附,再用水或洗脱液将吸附剂中锂离子洗脱,使锂离子与杂质和伴生离子分离的方法。吸附法适用于高镁锂比盐湖,且提锂工艺简单,提锂过程中污染小,按照制备吸附剂材料不同分为有机吸附树脂吸附剂和无机吸附剂,无机吸附剂目前有层状吸附剂、无定型氢氧化物吸附剂、铝盐吸附剂、天然矿物吸附剂、离子筛吸附剂等。吸附剂提锂工艺在高镁锂比盐湖中应用目前存在如下问题:(1)吸附剂通用性差;(2)实际吸附容量远小于理论吸附容量;(3)吸附剂制备与成型工艺对吸附容量影响大;(4)吸附剂的复用频率低。

随着新能源技术快速发展,锂资源需求量将继续增加,而盐湖中锂资源的提取将成为锂资源发展的重心,高效地提取占比更大的高镁锂比盐湖中的锂更是一项重要的能源保障技术。在未来高镁锂

比盐湖中应用锂的吸附剂进行工业化提取锂应重点关注以下研究方向。

1) 铝盐吸附剂吸附速率快,且脱附过程不需要消耗酸,循环稳定性较好,已成功应用于工业化生产,在今后对铝盐吸附剂的研究要重点关注如何提高吸附容量,增强离子选择性,降低卤水总盐度对铝盐吸附剂吸附容量的影响。

2) 锰系离子筛在吸附量和选择性方面均具有较大的优势,但目前脱附过程的锰溶损问题制约其工业化应用,掺杂改性解决溶损问题、在制备过程中用镁代替锂制备离子筛前驱体是未来重点研究问题。

3 盐湖提锂产业化发展及存在问题

低镁锂比盐湖提锂技术相对成熟,沉淀法和盐梯度太阳池法等方法都已工业化应用多年, SQM 公司和 Albemarle 公司已经将沉淀法成熟的应用在低镁锂比盐湖提锂工业中。但沉淀法提锂工业生产成本高,提锂过程产生工业废料,环评压力大。今后在应用沉淀法进行工业化生产过程中,要将盐湖中的副产物变废为宝,如提锂同时将硼和钙合成为硼酸钙晶须材料。硼酸钙晶须材料为耐高温、高强度的军工材料,利用提锂的副产物既可以降低成本,又可以使提锂工艺更环保。

中国低镁锂比盐湖所占比例少,大部分盐湖为高镁锂比盐湖,所以高镁锂比盐湖提锂技术工业化应用面临的问题更复杂。今后高镁锂比盐湖提锂技术工业化应用的实现要重点关注以下 3 方面研究方向。

1) 纳滤法对卤水总盐度要求高,卤水进行分离要进行稀释,目前已有实验研究都是在低浓度的模拟卤水中进行,实验中镁锂比一般小于 30,因此纳滤技术目前难成为独立的提锂关键技术,但可以将纳滤技术与吸附法或电渗析技术结合,对镁锂分离技术进行优化。

2) 吸附法中铝盐吸附剂吸附速率快,且脱附过程不需要消耗酸,循环稳定性较好,已成功应用于工业化生产,在今后研究中要提高吸附容量,增

强离子选择性,降低卤水总盐度对铝盐吸附剂也有影响。锰系离子筛在吸附量和选择性方面均具有较大的优势,但目前脱附过程的锰溶损问题制约着其工业化应用,掺杂改性解决溶损问题,以及在制备过程中用镁代替锂制备离子筛前驱体是未来重点研究的问题。

3) 天然矿物经过改性后,矿物孔径范围可控,对锂离子可以选择性吸附和洗脱,吸附过程中能源消耗更少,吸附锂工艺简单,产生废料少利于环保,因此针对盐湖气候条件和锂资源赋存的特点,研发出切实可行的利用天然矿物对液态锂提取新工艺,对加强盐湖、海水、地热水资源的综合利用和提高资源的利用效率有重大意义,但天然矿物选取要依据盐湖附近资源量进行成本计算,天然矿物的选取和机理的探索,矿物改性后成型造粒问题都是未来天然矿物改性做吸附剂的研究重点。

4 结论

目前工业化提锂技术中并没有一种技术能够适应所有的盐湖卤水类型,提锂技术适用性单一,所以工业化提锂发展可以将综合法作为日后关注的研究热点,将不同提锂技术进行综合应用,才能更高效地回收盐湖中锂资源。

参考文献(References)

- [1] 王登红, 郑绵平, 王成辉, 等. 大宗急缺矿产和战略性新兴产业矿产调查工程进展与主要成果[J]. 中国地质调查, 2019, 6(6): 1-11.
- [2] Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 172: 388-403.
- [3] Zheng M, Deng T, Oren A. Introduction to salt lake sciences[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [4] Zheng M, Liu X. Hydrochemistry of Salt Lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. Aquatic Geochemistry, 2009, 15(1-2): 293-320.
- [5] 郑绵平, 邓天龙, 阿哈龙·奥伦. 盐湖科学概论[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [6] 郑绵平, 刘喜方. 青藏高原盐湖化学及其矿物组合特征[J]. 地质学报, 2010, 84(11): 1585-1600.
- [7] 郑绵平, 向军, 魏新俊, 等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989.
- [8] 郑绵平, 张永生, 刘喜方, 等. 中国盐湖科学技术研究的若干进展与展望[J]. 地质学报, 2016, 90(9): 2123-2165.
- [9] 郑绵平. 论中国盐湖[J]. 矿床地质, 2001, 20(2): 181-189.
- [10] 郑绵平. 青藏高原盐湖资源研究的新进展[J]. 地球学报, 2001, 22(2): 97-102.
- [11] 张雪飞, 郑绵平. 青藏高原盐类矿物研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(12): 72-76.
- [12] Jewell S, Kimball S M. Mineral commodity summaries 2019[R]. Reston: U.S. Geological Survey, 2019.
- [13] 赵旭, 张琦, 武海虹, 等. 盐湖卤水提锂[J]. 化学进展, 2017, 29(7): 796-808.
- [14] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与发展[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 141-155.
- [15] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 从盐湖卤水中提取与回收锂的技术进展及展望[J]. 材料导报, 2019, 33(13): 2119-2126.
- [16] Boryta D A, Kullberg T F, Thurston A M. Production of lithium compounds directly from lithium containing brines: US7390466[P]. 2008-06-24.
- [17] Hamzaoui A H, M' nif A, Hammi H, et al. Contribution to the lithium recovery from brine[J]. Desalination, 2003, 158: 221-224.
- [18] An J W, Kang D J, Tran K T, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118(4): 64-70.
- [19] 陆增, 胡适文, 袁建军. 从高镁锂比盐湖水中提取碳酸锂的方法: CN1398785[P]. 2003-02-26.
- [20] 魏新俊, 王永浩, 保守君. 自卤水中同时沉淀硼锂的方法: CN1249272[P]. 2000-04-05.
- [21] 钟辉, 杨建元, 张芑凡. 高镁锂比盐湖卤水中制取碳酸锂的方法: CN1335262[P]. 2002-02-13.
- [22] 钟辉, 许惠. 一种硫酸镁亚型盐湖卤水镁锂分离方法: CN1454843[P]. 2003-11-12.
- [23] 黄浩. 青海西台吉乃尔盐湖酸化老卤镁锂分离的技术研究[D]. 成都理工大学, 2009.
- [24] 郑绵平, 郭珍旭, 张永生, 等. 从碳酸盐型卤水中提取锂盐方法: 中国CN1270927[P]. 2000-10-25.
- [25] 郑绵平. 利用太阳池从碳酸盐型卤水中结晶析出碳酸锂的方法: CN02129355[P]. 2003-02-26.
- [26] 余疆江, 郑绵平, 唐力君, 等. 碳酸盐型卤水实验室模拟提锂和太阳池提锂的对比[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1248-1252, 1260.
- [27] 郑绵平, 刘喜方. 青藏高原盐湖化学及其矿物组合特征[J]. 地质学报, 2010, 84(11): 1585-1600.
- [28] 乜贞, 卜令忠, 郑绵平. 中国盐湖锂资源的产业化现状——以西台吉乃尔盐湖和扎布耶盐湖为例[J]. 地球学报, 2010, 31(1): 95-101.
- [29] Shu Y S, Li J C, Xiao Y N. Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane. [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 7: 210-217.

- [30] Wen X, Ma P, Zhu C, et al. Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 49(3): 230–236.
- [31] 康为清, 时历杰, 赵有璟, 等. 纳滤法用于盐湖卤水镁锂分离的初步实验[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(12): 22–24.
- [32] 计超, 张杰, 张志君, 等. DK纳滤膜对高镁锂比卤水的分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(3): 79–85.
- [33] 成琪, 关云山. 高镁锂比卤水的纳滤膜分离性能研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(2): 35–39.
- [34] 肖小玲, 戴志锋, 祝增虎, 等. 吸附法盐湖卤水提锂的研究进展[J]. *盐湖研究*, 2005, 13(2): 66–69.
- [35] Bruggen B V D, Koninckx A, Vandecasteele C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration[J]. *Water Research*, 2004, 38(5): 1347–1353.
- [36] Jiang C, Wang Y, Wang Q, et al. Production of lithium hydroxide from lake brines through electro-electrodialysis with bipolar membranes (EEDBM)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(14): 6103–6112.
- [37] 马培华, 邓小川, 温现民. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法: CN1626443A[P]. 2005–06–15.
- [38] Hoshino T. Development of technology for recovering lithium from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2013, 88(11): 2956–2959.
- [39] Seeley F G, Baldwin W H. Extraction of lithium from neutral salt solutions with fluorinated β -diketones[J]. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1976, 38(5): 1049–1052.
- [40] Nelli J R, Arthur T E. Recovery of lithium from bitterns: US 3537813[P]. 1970–06–26.
- [41] Zhou Z, Qin W, Chu Y, et al. Elucidation of the structures of tributyl phosphate/Li complexes in the presence of FeCl_3 via UV-visible, Raman and IR spectroscopy and the method of continuous variation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 101(20): 577–585.
- [42] Xiang W, Liang S, Zhou Z. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ FeCl_3 in methyl isobutyl ketone[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 27–32.
- [43] Zhou Z, Liang S, Qin W, et al. Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate, diisobutyl ketone, acetophenone, methyl isobutyl ketone, and 2-heptanone in kerosene and FeCl_3 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(23): 7912–7917.

Development of lithium extraction technology and industrialization in brines of salt lake

DING Tao¹, ZHENG Mianping^{2*}, ZHANG Xuefei², WU Qian², ZHANG Xiangyu¹

1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China
2. MNR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract According to the latest statistics from the United States Geological Survey in 2020, the world has identified 80 million tons of lithium resources, of which 59% are distributed in salt lakes. This article reviews the development status of lithium extraction technology in salt lakes, and summarizes production processes of lithium resources. The adaptability and advantages of various extraction methods are explored with respect to different of magnesium to lithium ratios in salt lakes. It is found that lithium extraction in salt lakes cannot be carried out using a single method and selection of lithium extraction process should be based on different types of salt lakes. The precipitation method in low magnesium to lithium ratio salt lakes has been proven by industrial production while in high magnesium to lithium ratio salt lakes adsorption method is currently the most ideal extraction technology in terms of comprehensive effects, including high adsorption capacity, one-step direct extraction of lithium, high cycle performance and strong stability. Of all these methods, the natural mineral modified adsorption method should be the focus of future industrialization of lithium lake salt extraction.

Keywords salt lake lithium resource; high magnesium–lithium ratio; lithium extraction technology ●



(责任编辑 刘志远)