

锂资源及其开发技术进展

潘立玲¹, 朱建华¹, 李渝渝²

(1. 石油大学化工学院, 北京 102200)

(2. 四川石油管理局川西北矿区, 四川 江油 621709)

摘要:介绍了锂资源概况及其开发工艺,对锂的应用和需求作了简要的描述,重点介绍了卤水提锂的方法。评述了锂资源开发进展,分析了当今提锂技术中存在的一些问题,并指出今后锂资源开发的方向。

关键词: 锂; 卤水; 资源; 分离

中图分类号: TD865 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)02-0028-06

1 前言

近年来锂资源的开发利用已经成为国际上科研与工业界所共同关注的热门话题。锂,作为原子半径最小的碱金属,为目前已知的最轻的金属,具有与许多其他金属元素不同的化学和物理性质,且用途很广泛。在新能源领域,锂被誉为“能源元素”,也是推动现代化与科技产业发展的重要元素。锂属于高新技术产品,锂及其化合物的应用涉及冶炼、空调、新能源、氢弹、医药、玻璃、陶瓷、焊接等多

个领域。

正因为如此,锂在各方面的需求量正在迅速扩大,世界锂盐市场发展迅猛。锂及其盐类的早期应用,仅局限于医药、玻璃、陶瓷和搪瓷工业,50 年代中期,美国原子能委员会因核武器工业的发展急需大量氢氧化锂,锂工业获得了高速发展。在二次能源领域,2000 年以后,用于锂电池的碳酸锂将超过 2 万 t。在原子能领域上,如果可控核聚变反应堆实现工业化,锂的消耗量将成倍增大,将使世界锂工业的发展进入一个全新的时代。同时锂

Present Situation of Research on Surface Modification of Vermiculite : A Review

LIU Fu-sheng¹, PENG Tong-jiang¹, ZHANG Jian-hong²

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

(2. China University of Geosciences, Beijing, China)

Abstract: The research on methods of surface modification of vermiculite have been paid more attention in order to get numerous quality catalysts, adsorbents and other deeply processing products. The present situation of research on acid treatment, heat treatment and hydrothermal treatment of vermiculite was described in this paper.

Key words: Vermiculite; Acid treatment; Heat treatment; Hydrothermal treatment

在新材料、有色冶金、环保型制冷等领域的需求也将日益猛增。

综上所述,可见目前锂的需求量相当大,而世界上锂矿石锂的储藏量远不能满足市场需求,而且固体矿源不断枯竭,锂矿资源的开发利用方向也面临转折。近年来国内外都在探讨从海水、地下水、盐湖卤水中提取锂的可能性,且在这方面已取得了可喜进展。

2 锂矿资源概况

2.1 伟晶岩型锂矿产

伟晶岩中产出的锂矿物主要有锂辉石、透锂长石、锂云母、铝磷锂石及锂霞石,在金属锂及锂化合物生产中应用最多的是锂辉石,其次是透锂长石及锂云母,其他锂矿开采及产量均不多。20 年前已知矿床经济上可开采的锂矿资源中,伟晶岩约占 85%,卤水占 15%;但是已知的和近 20 年发现的矿床中,经济上可开采的及次经济资源的锂总量中,

伟晶岩只占 9%,而卤水占 91%^[1](表 1)

2.2 卤水锂资源

它属于内陆盐湖蒸发残留矿床中未蒸发干的含锂液体矿产,其重要性大于已蒸发干的固体矿床。目前卤水锂资源已取代伟晶岩型锂资源成为锂化合物生产的主要来源。到目前为止,已确定的典型卤水型锂矿床有 6 个,其中两个为中型(含锂约 1~10 万 t),四个为特大型(含锂约 10~100 万 t,多在 100 万 t 以上)。四个特大型卤水锂矿床是玻利维亚的 Uyuni 盐沼、智利的 Atacama 盐沼、阿根廷 Hombre Muerto 盐沼、中国的扎布耶盐湖。其中 Uyuni 盐沼卤水中锂储量达 980 万 t,居第一位,中国扎布耶盐湖锂储量有 100 万 t 以上碳酸锂,折合金属锂也有 100 万 t。两个中型卤水型锂矿有美国的 Silver Peak 和西尔斯湖。此外中国柴旦、察尔汗盐湖卤水中也含有锂资源。

2.3 其他锂资源

表 1 锂资源比较

类型	矿床数	已知矿床经济上可开采的资源(万 t)	所占比例 /%	已知矿床经济上可开采的及新发现的次经济资源(万 t)	所占比例 /%
伟晶岩	34	132	85.0	108	8.8
卤 水	6	23.2	15.0	1143.6	91.2
总 计	40	155.2	100.0	1251.6	100.0

其他锂资源包括富锂粘土岩。由于锂的化合物可溶性大,因此在化学风化过程中,被淋滤于封闭盆地,通过离子交换进入某些粘土中成为富锂粘土,锂蒙脱石即为富锂粘土的代表。锂蒙脱石最著名的产地是美国内华达—俄勒冈两州交界处麦可德米特火山的迪萨斯特皮克及海克特两地。含锂粘土的物理化学性质独特,而储量有限,如迪萨斯特皮克仅有 4.5 万 t,所以应用于增值更高的领域,如用于亲有机粘土或化妆品,比用于提取锂的价值要大得多。

据有关统计^[2],世界已发现和新发现并做过可靠估算及初步估算的锂资源中,卤水

锂资源占有绝对优势,约占地球锂资源的 91%。因此在 21 世纪,世界锂产品中来源于卤水中的锂的比重将大幅度提高,将对以锂辉石等固体锂矿产为原料生产锂产品提出挑战,并以成本低廉、工艺简单占据优势。用锂矿物生产的碳酸锂及后续产品明显减少,锂矿产的开发及应用将面临一个新的转折。

3 锂矿资源的开发技术

3.1 固体矿床的开发技术

固体矿床主要是伟晶岩,实际上锂在矿床中的含量极低,一般来讲,锂矿石不能直接利用,必须通过一系列工艺制取锂化合物并

冶炼成金属锂。首先是将锂矿石进行破碎、细磨,利用浮选工艺选出含锂精矿,然后采用硫酸法、硫酸钾法、石灰法或纯碱压煮法等方法制取锂化合物。

3.2 卤水提锂的开发技术

锂的提纯与生产,根据不同的矿源、不同的产品方案,有着各种不同的工艺流程。从盐湖卤水中提锂相应地也有许多不同的方法,本文从以下几个方面,对从卤水中提锂的技术进行简要介绍。

3.2.1 蒸发结晶分离法

可综合利用卤水资源,采用一系列蒸发结晶结合其他提取工艺,先从卤水中回收钠、钾、硼、溴、碘等有用组分,再从最后的母液中提锂。提锂工艺的关键是除去母液中的钙、镁。传统方法是使用烧碱除镁,然后将溶液稀释至氯化锂低于 13.8g/L ,加入纯碱沉淀钙,最后浓缩母液用纯碱沉淀碳酸锂。由于大量使用烧碱和纯碱并增加蒸发量,致使锂盐产品成本较高。

3.2.2 沉淀法

在含锂较高的卤水中,可加入沉淀剂将锂与其他盐类分离。 $\text{pH}6.8\sim 7.0$,温度为 90°C 时,无定形氢氧化铝可与卤水中的锂离子生成稳定的铝锂化合物 $(\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 沉淀。黄荣级^[3]等从碱性碳酸盐型盐湖晶间卤水中直接分离制取 Li_2CO_3 ,用磷酸氢二钠作沉淀剂,沉淀用盐酸全部溶解,制成含锂 $0.5\sim 1.5\text{g/L}$ 的料液,通过氢(或钠)型阳离子树脂分离锂与磷酸根离子,从浓缩后的洗脱液中沉淀碳酸锂,锂的总收率为 75% ,生产碳酸锂的生产成本约为 6000 元/t。

3.2.3 离子交换法

近年来利用离子交换技术分离卤水中的锂有了较大的进展,主要工作是针对低品位的油气田卤水、海水及地热卤水。有机离子交换树脂直接用于卤水中分离锂并不多见,主要原因是有机离子交换树脂对锂与其他阳离

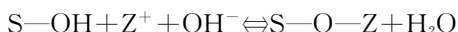
子的分离效果较差。通常在交换溶液中加入 $80\%\sim 95\%$ 的甲醇抑制其他阳离子的交换。由于大量使用甲醇,在技术上难以实现工业化生产。有资料介绍,用 IR-120B 型阳离子交换树脂吸附锂,结合 MS 型浮选机分离树脂与溶液可从卤水中提取锂。

无机离子交换剂发展最快,有些研究成果已进行半工业化试验,获得较好的效果,常用的无机离子交换剂主要有氯化物和结晶型杂多酸盐及复合盐类,其中最有望获得应用的是 MnO_2 离子筛。其他无机离子交换剂,如二氧化钛、氧化锑、氧化铝、氧化锡、结晶酸盐等,也用于从卤水中交换吸附锂。另外,一些复合离子交换剂如 $\text{KW300}(2.5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{H}_2\text{O})$ ^[4],摩尔比 $\text{Ti/Sb}=0.5\sim 0.9$ 的固体交换剂^[5],以铝离子代替锰离子的钠水锰矿^[6],用聚苯乙烯为骨架、带有 $\text{LiX} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ 交换基团的树脂^[7]等,对锂也有较好的交换吸附效果。其中钠水锰矿对锂有很高的选择性,锂钠分离系数可高达 2×10^5 。

自 70 年代以来,国内外学者就着手开始研究,试图找到对锂具有特殊选择性和高交换容量的无机离子交换剂。总的说来,锂的无机离子交换剂可分为下列几类。

(1) 金属氧化物和水合金属氧化物

氧化物和水合氧化物的吸附和离子交换性质是由于它们存在酸性足够大的表面羟基,在吸附过程中,自由表面羟基作为配体,并促进氧化物表面形成含羟配合物,从而促进对阳离子的吸附,其吸附反应可用一质子化反应表示:



(其中 S 代表氧化物, Z^+ 代表被吸附阳离子)这类交换剂主要是用铝的氧化物和含水氧化物作为原料,它对锂的吸附强弱同溶液中锂浓度有关,锂浓度越高,吸附性越强。

(2) 复合型吸附剂

它是在弱碱性阴离子交换树脂的空隙内

附着大量的 $\text{LiX} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X 为卤素), 具有二层或三层的结构, 即锂盐平行加入到两层 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之间, 其面间距值随含 LiX 量的减小而略增大。

美国专利 4221767 号发明了一种新的从卤水中回收锂的阴离子交换树脂制备方法^[8], 制成的新树脂是在基体的空隙或小毛孔中悬浮、分散有 $\text{LiX} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ 微晶的 $\text{LiX} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ /树脂混合物。新方法制备的树脂使用寿命较长。实验表明经卤水交替流动、循环使用 140 个周期后, 树脂对锂的交换能力没有明显的减小。它不但可用于从卤水中回收锂, 甚至还能用于从卤水中回收镁。

(3) 层状多价金属酸性盐

这类吸附剂对碱金属离子的选择性同层间隔有关, 层间隔越小, 对锂的选择性越强。用于这方面的金属酸性盐主要有砷酸盐和磷酸盐。砷酸钽是较新的无机离子交换剂, 它的晶体结构很紧密, 只有锂离子由于与其空隙大小相同, 能渗入其结构置换氢, 其他离子则停留在晶体外面而不被吸附。

(4) 钽或锡的锑酸盐

用过渡金属氢氧化物和锑酸复合, 能形成对锂具有特殊选择性的锑酸盐。文献^[9]用 $\text{Sn}(\text{IV})$ 的锑酸盐来分离锂, 研究发现, Sb/Sn 越高, 对锂的吸附量就越大, 最大吸附容量可达 $1.0 \sim 1.4 \text{ mg/g}$, 而且在锂选择性高的部位, 锂是被牢固吸附的, 最后通过改变解吸液的酸度来回收锂。目前, 人们正进行着锑酸盐的应用研究。

(5) 离子筛型氧化物

将欲选择吸附的金属离子渗入金属氧化物, 经稳定处理后, 用酸将金属溶出, 便可得到有离子筛作用的无机吸附剂。离子筛是以离子的形式从水溶液中捕获元素的, 根据溶液电中性原理, 它在捕获元素离子的同时, 必须伴随有离子交换发生, 所以离子筛实际上是一种无机离子交换剂, 亦称为“离子筛无机离子交换剂”, 其特点就是具有“筛效应”, 即

对某种离子具有特效选择性而对其他杂质离子具有良好的分离效果。70 年代起, 国外就开始了这方面研究, 我国从 80 年代也着手这一工作。就稳定性、选择性和吸附量来考虑, 离子筛型金属氧化物是最有前途的吸附剂, 被用来作离子筛载体的主要有锰的氧化物和氧化钛。但由于粉状的离子筛不利于柱式操作, 因而制备粒状离子筛具有重要意义。将粉状变成粒状, 其重要的是保证原粉状离子筛的交换性能、选择性、吸附能力不下降。目前世界上有许多科研人员正从事此方面的工作, 现均处于实验研究阶段。

3.2.4 溶剂萃取法

该法是从低品位卤水中提取锂的行之有效的办法, 常用的从卤水中萃取锂的体系主要有单一萃取体系和协同萃取体系两类。

许多醇类, β -二酮类和烷基磷类对锂均有较好的萃取效果, R. D. Goodenough 在研究正丁醇从井卤中萃取锂时认为, 在正丁醇中加入 23.2% 的尿素或 9.9% 的氨可有效抑制钙进入有机相, 大大提高对锂的选择性。G. A. Guter 和 YI-Duong^[10,11]研究了二(三甲基乙酰基)甲烷(DPVM)-乙醚体系对锂的萃取率为 97%, 并较为详细地设计和论证了建立一个从 Smackover 卤水中年产 1000t 锂盐的工厂的初步方案。

冠醚是近年来发展起来的一种新型萃取剂, 冠醚具有通过静电能的作用同离子半径与内腔相匹配的阴离子相结合、对不同半径的阳离子络合物其稳定常数产生巨大差异的特殊性能, 最适合萃取锂的冠醚是 14 冠 4, 萃取 pH 为 10~11, 在冠醚环上引入吸电子功能团有利于提高冠醚的选择性。冠醚类试剂对锂有较好的选择性, 但目前仅限于实验研究阶段, 尚无工业应用报道。在萃取体系中加入协萃剂, 有利于提高对锂的选择性和适用范围。三辛基氧化磷(TOPO)是常用的协萃剂, 一些胺与羧酸、膦酸的协萃体系也用于从卤水中萃取锂。

3.2.5 其他分离方法

美国钾碱和化学公司从西尔斯盐湖卤水中提取锂采用浮选法^[12],做法是在煮解三效蒸发过程析出的复盐时,有许多溶解度较小的锂盐悬浮于溶液中,煮解液送入浮选槽,加入起泡剂浮选这些锂化合物,得到主含磷酸锂钠的精矿,精矿经浓硫酸分解后制取磷酸和碳酸锂,锂的收率为 88%,浮选法通常比结晶分离法收率高 20%左右。日本通产省工业技术院四国工业技术研究所发明了一种从海水中提取锂的新方法,不过目前的经济效益仅相当于生产成本,尚无利可图,但经过改进,是大有经济潜力的。海水中锂的浓度为 0.17×10^{-6} 。以锰的氧化物作为吸附剂,以聚氯乙烯作粘结剂,与锰化物混匀后制成直径 $0.1 \sim 2\text{mm}$ 的颗粒。在槽内放入 2kg 的上述颗粒作为吸附剂,使海水以 $25\text{L}/\text{min}$ 的流速流经槽内的吸附剂,经 25d 连续处理后,可从 1800m^3 的海水中采集 450g 碳酸锂。用盐酸使吸附的碳酸锂脱附,再由碳酸锂制取纯锂。据称,以这样高的比率从海水中提取碳酸锂,在世界上尚属首次^[13]。

4 存在问题及技术发展方向

鉴于锂及其化合物的特异性能和应用价值、锂资源的分散性、以及锂资源结构的变化和卤水提锂的低成本优势,使得目前提锂技术开发主要集中在卤水提锂方面,所以从卤水中提锂一直是人们关心和研究的重要课题,特别是离子交换吸附法选择性提锂更引人注目。以卤水为原料提锂,已实现工业化的主要有自然蒸发浓缩—碳酸钠沉淀法,它利用太阳能在蒸发池中将含锂卤水进行蒸发浓缩,富集到一定浓度后,用碳酸钠沉淀制取碳酸锂。该法工艺过程简单,能耗低,适合低镁锂比卤水提锂,由美国首先应用于工业化生产,南美智利阿塔卡玛等盐湖提锂也采用该工艺,其生产成本远低于矿石提锂。另外针对不同的盐湖卤水,还研究开发了磷酸盐沉淀

法、离子交换法、萃取法、吸附法、电渗析法等工艺方法,但大多存在一些问题,需要进一步完善。如离子交换吸附法采用的离子交换吸附剂都是粉状,尽管实验室研究表明吸附性能很好,但由于粉状的流动性能和渗透性能都很差,溶损率也相当大,不解决成型造粒问题和溶损问题几乎无法工业化。

在制盐工业中,采用适当的工艺流程综合利用盐后母液提锂,是制取锂盐的一个重要方面,研究和完善吸附量大、选择性好又经济的无机离子交换剂和适用范围广、分离系数大的优良萃取体系,是从低品位卤水和海水中提取锂的重要工作,也是当前提锂技术的发展方向。

5 结 语

金属锂及锂盐在国民经济建设中具有广泛的用途,占有重要的战略地位,尤其是近年来锂在高科技领域中的应用不断扩大,加快锂资源开发,提高锂盐加工技术,是我国无机盐工业的一项新课题。世界对锂的需求量越来越大,其消耗量在一个侧面标志着一个国家高新技术产业的发展水平,锂盐产品的生产与发展在某种程度上直接影响着工业新技术的发展,因此,建立和发展锂工业、开发更新更好的提锂技术是十分迫切的任务。

参考文献:

- 1 汪镜亮. 锂矿产资源开发方向的变化[J]. 化工矿物与加工, 1999(11): 1~5.
- 2 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展(续一). 盐湖研究[J]. 2000, 8(2): 33~58.
- 3 黄荣级, 等. 从碱性盐湖晶间卤水中直接分离和制取碳酸锂[J]. 海盐与化工, 1987, 16(4): 1~4.
- 4 Nippon, Kaisui Gakkaish, 1984, 35(13): 137~141.
- 5 C. A., 1985(103): 127030.
- 6 Izv. Vyssh. Uchred, Tsvetu, Metall, 1988(1): 28~32.
- 7 Lee, J. Mstrelow, Anal. Chim. Acta, 1974(71): 123~132.

中等嗜热菌浸出硫化矿的研究现状及展望

邓敬石¹, 阮仁满², 温建康², 孙雪南²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要:总结了中等嗜热菌浸出硫化矿的研究和应用现状, 包括浸出机理、工艺、影响因素及强化手段等。并对其研究和应用前景进行了展望。

关键词:中等嗜热菌; 硫化矿; 生物浸出

中图分类号:TF111.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)02-0033-06

生物湿法冶金的发展已有数十年的历史, 由于成本低、无污染、操作简单而日益受到人们的重视。在生物湿法冶金领域中使用

的主要浸矿菌种为氧化亚铁硫杆菌(简称 T. f), 最适宜的生长温度为 30℃, 当温度增加到 45℃ 时该菌不能存活。目前, T. f 等中温

- 8 聂艳梅译. 从卤水中回收锂的一种新型阴离子交换树脂的制备方法[J]. 离子交换与吸附, 1987(78).
- 9 Abe. Mitsuo, et al. Chem Sep, Devsel Psp. Int, Conf Sep Sci-Technol. 1st, 1986; 187~201.
- 10 G. A. Guter, Separation of Lithium from the Alkali Metal Ion, J. Am. Chem. Soc, 1956(78); 5166.

- 11 VI-Duong Dang, Preliminary Design and Analysis of Recovery of Lithium from Brine with the Use of a Selective Extraction, Energy, 1978(3); 325~336.
- 12 冯义琨. 自贡盐卤综合利用的回收率[J]. 井矿盐技术, 1985, 16(1): 28~30.
- 13 王祝堂. 从海水中提取锂的新方法[J]. 世界有色金属, 1994(4): 36.

Lithium Resources and the Progress of their Exploitation Techniques

PAN Li-ling¹, ZHU Jian-hua¹, LI Yu-yu²

(¹ University of Petroleum, Beijing, China)

(² Northwest Gas Field of Sichuan, Sichuan Petroleum Administration Bureau, Jianyou, Sichuan, China)

Abstract: The lithium resources and its exploitation are briefly introduced in this paper. The situation for the supply and demand of lithium is reviewed. The methods for extracing lithium from the brines are described in detail. The progress in exploitation of lithium resources is discussed. Some problems encountered in the extraction of lithium are analyzed. And the development direction of lithium resources, especially for lithium bearing brines, is pointed out.

Key words: Lithium; Brines; Resource; Separation