

盐湖卤水锂资源及其开发进展

高峰^{1,2,3)}, 郑绵平^{1,2,3)}, 乜贞^{1,2,3)}, 刘建华^{1,2,3)}, 宋彭生^{3,4)}

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2) 中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心, 北京 100037;

3) 中国地质科学院盐湖资源与环境研究重点开放实验室, 北京 100037;

4) 中国科学院青海盐湖研究所, 青海西宁 810008

摘要: 随着全球资源与环境问题的日益突出, 锂资源的开发和利用受到人们的高度关注。由于盐湖卤水中含有丰富的锂资源, 所以对其锂资源的开发利用具有重要意义。本文在全球盐湖卤水锂资源的分布及其水化学分类特征论述的基础上, 对目前盐湖卤水锂资源的提取工艺进行了比较分类, 对卤水锂资源的开发进展情况进行了综述。指出我国盐湖卤水锂资源的开发利用要充分考虑湖区环境, “因地制宜, 就地取材”, 依托当地自然资源; 在锂资源开发的同时对盐湖卤水中的其它资源进行“综合利用”; 加速研究开发高附加值锂盐产品, 对锂资源进行“深度开发”; 根据我国矿产资源的国情和世界开发的发展形势, 制定我国锂资源开发的长远战略规划。

关键词: 盐湖; 卤水; 锂资源; 开发进展

中图分类号: TQ131.11; P618.71 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2011.04.13

Brine Lithium Resource in the Salt Lake and Advances in Its Exploitation

GAO Feng^{1,2,3)}, ZHENG Mian-ping^{1,2,3)}, NIE Zhen^{1,2,3)}, LIU Jian-hua^{1,2,3)},
SONG Peng-sheng^{3,4)}

1) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

2) R&D Center for Saline Lakes and Epithermal Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

3) Key Laboratory of the Research on Saline Lake Resources and Environment, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

4) Qinghai Research Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008

Abstract: As the global resources and environmental problem have become increasingly prominent, the development and utilization of lithium resources have attracted more and more attention. There exist a lot of lithium resources in the salt lake (probably 59% lithium resource is brine lithium), and hence it is important to develop and utilize brine lithium. This paper has discussed the distribution and chemical types of brine lithium deposits in the whole globe. According to the lithium carbonate production technology and production volume of main brine lithium manufacturers in the world, the authors analyzed the advances in the technology for extraction and utilization of lithium from the salt lake and pointed out that the brine lithium resource development and utilization in China should rely on local conditions and local materials, strengthen the development of downstream products of lithium carbonate, comprehensively develop and utilize the mineral resources of salt lakes, such as boron, potassium and magnesium, and constitute long-term strategic plan of lithium resource development and

本文由中国地质调查局地质调查项目(编号: 1212010011810; 1212011085523)联合资助。

收稿日期: 2011-05-12; 改回日期: 2011-06-13。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 高峰, 男, 1978年生。博士研究生。主要从事盐湖资源综合利用研究。

通讯作者: 郑绵平, 男, 1934年生。中国工程院院士。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街26号。电话: 010-68999076。E-mail:

zmp@public.bta.net.cn。

utilization at the national level.

Key words: salt lake; brine; lithium resource; development

近年,随着全球资源与环境问题的日益突出,锂作为新世纪绿色能源的重要材料之一,其开发应用广受关注(郑绵平等, 2007; Kang et al., 2009; Chan et al., 2009; Sun et al., 2009)。有研究人员认为,随着汽车锂动力电池的开发应用很可能导致未来锂资源紧缺(Tahil, 2008),所以锂资源作为一种重要的战略资源而备受各国重视。美国国会在 2007 年将锂列为美国经济发展不可或缺的资源,随后 2009 年,欧盟委员会将锂列为欧洲经济发展至关重要的元素。在自然界中,锂资源主要是锂辉石、锂云母、锂皂石等硬岩和富锂的天然水,包括盐湖卤水、地热水和油气田水等(郑绵平, 1999; Evans, 2008),其分布情况见图 1。据美国地质调查局 2011 年公布的统计数据,全球锂储量为 1300 万吨,锂资源量约为 3300 万吨(U.S. Geological Survey, 2011),其中约 59%的锂都赋存于盐湖卤水中(Evans, 2008)。由于盐湖卤水中富含大量锂,从卤水中提锂具有资源丰富、耗能少、成本低等特点,自 1997 年智利阿卡特玛盐湖提锂成功后,盐湖卤水中锂资源的开发已成为锂资源开发利用的主要方向。各国研究人员亦针对不同盐湖卤水锂矿的特点成功开发了多种提锂工艺,盐湖卤水锂资源的开发利用也成为矿产、冶金、化工等领域的热点研究问题。

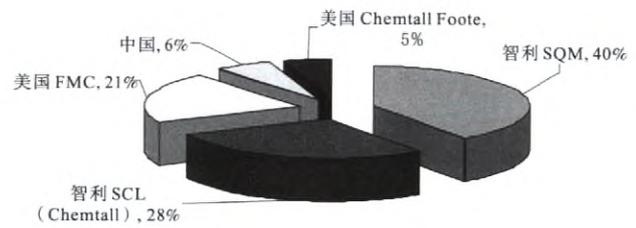


图 1 锂资源在不同赋存形式中的分配
Fig. 1 Distribution of lithium resources in different mineral forms

1 盐湖卤水锂资源的分布

全球盐湖卤水锂矿主要分布于北纬 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 温带干旱气候区及南纬 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 热带干旱气候区,多位于大陆西岸或内陆西侧雨影区内降雨量少、日照及风力强度大、蒸发量大、干旱,不利于人类生存的荒漠气候带内的封闭汇水盆地,其地理位置分布如图 2 所示。这样的地理环境使得卤水中的溶质锂能够在这一封闭系统中进行自然富集浓缩。盐湖卤水锂矿中的锂物质主要源于岩石圈和洋壳的火山喷出物和热水,所以盐湖卤水锂矿常位于新生代地质活动较为活跃的构造区域。例如:碰撞带微裂谷和山间盆地、板块大陆边缘火山弧后盆地、板块转换断裂带后盆地等区域(郑绵平, 2001)。全球卤水锂资



图 2 全球著名的盐湖卤水锂矿分布图
Fig. 2 Distribution of well-known global lithium salt lake brine deposits in the world

源分布极不均衡(Naumov et al., 2010), 卤水锂矿主要分布于中国的青藏高原和南美洲的安第斯高原, 其资源量分布参见图 3。

中国的青藏高原和南美洲安第斯高原是全球富锂盐湖分布最密集、锂储量最大的两个区域。青藏高原分布有富锂盐湖 80 多个(LiCl \geq 300 mg/l), 卤水中含有丰富的锂、硼、钾、钠、镁、铷及铯的氯化物、硫酸盐、碳酸盐(孔凡晶等, 2007; 乜贞等, 2010a; 郑绵平, 2010; 郑绵平等, 1989)。青藏高原盐湖卤水中的锂含量从北(柴达木盆地)向南(西藏)逐渐增大, 其中柴达木盆地盐湖锂平均含量约为 68 mg/l, 可可西里盐湖约为 74 mg/l, 西藏盐湖约为 264 mg/l(韩凤清, 2001)。最具代表性的富锂盐湖为西藏扎布耶盐湖、当雄错盐湖、麻米错盐湖以及青海柴达木盆地的东台吉乃尔盐湖和西台吉乃尔盐湖、一里坪盐湖、大柴旦盐湖等, 这些盐湖中的锂含量均达到或超过边界品位以上(LiCl \geq 150 mg/l)。青藏高原盐湖卤水中锂资源储量查明可达 550 万吨(郑绵平等, 2007), 其锂资源的提取利用, 是中国锂盐产业开发的重要方向之一。

南美洲安底斯中部高原地区 100 多万 km² 范围内, 发育有 100 多个盐湖, 其中著名的富锂盐湖有: 智利的阿塔卡玛盐湖(Salar de Atacama); 阿根廷霍姆布雷托盐湖(Salar del Hombre Muerto)和里肯盐湖(Salar de Rincon); 玻利维亚的乌尤尼盐湖(Salar de Uyuni)等。该地区盐湖卤水锂含量很高, 同时也富含钾、硼、镁、铷和铯等元素。安底斯高原地区气候干燥、日照充足、蒸发量大等得天独厚的自然条件, 这使得该地区盐湖锂资源的开发成为全球锂资源开发的一大热点(宋彭生等, 2011)。

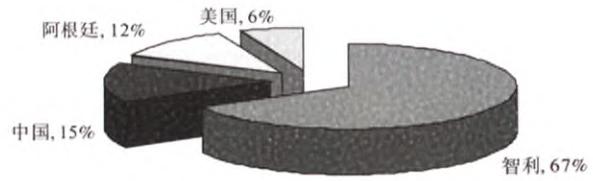


图 3 卤水锂矿资源分布

Fig. 3 Distribution of brine lithium resources in different countries

2 富锂盐湖卤水的化学特征

富锂盐湖卤水中的锂常以微量形式与大量的钾、钙、钠、镁等碱金属、碱土金属阳离子及氯根、硫酸根和硼酸根的阴离子共存。盐湖卤水通常分为碳酸盐型、硫酸盐型(硫酸钠亚型、硫酸镁亚型)及氯化物型三种类型。郑绵平在此基础上, 对碳酸盐型盐湖卤水进一步分为强度碳酸盐型、中度碳酸盐型和弱度碳酸盐型(Zheng et al., 2009), 判断盐湖卤水类型的相关参数见表 2。

中国青藏高原地区富锂盐湖有硫酸镁亚型、硫酸钠亚型和碳酸盐型。其中西藏扎布耶为碳酸盐型盐湖, 青海东台吉乃尔、西台吉乃尔盐湖皆为硫酸镁亚型。南美中安第斯山地区的富锂盐湖多为硫酸镁亚型和硫酸钠亚型, 尚未见氯化物型富锂盐湖的报道。青藏高原和安第斯高原的这些富锂盐湖具有锂浓度高、共生元素多、具有较高综合利用价值等特点。表 3 列出了全球一些富锂卤水的化学组分和类型。

3 盐湖卤水锂资源的开发进展

3.1 盐湖卤水提锂产品及其产量

自 1938 年始, 美国从西尔斯盐湖卤水获得锂盐

表 1 一些卤水锂矿的锂资源量及其卤水锂平均浓度与当地气候
Table 1 Climate, lithium average concentration and resource data of some brine deposits

国家	玻利维亚	智利	阿根廷			美国			中国	
盐湖名称	乌尤尼	阿塔卡玛	霍姆布雷托	里肯	银峰	大盐湖	西尔斯	扎布耶	东台吉乃尔	西台吉乃尔
降雨量(mm/yr)	100	30	20	20	230	330	96	196	18	18
蒸发量(mm/yr)	1700	3833	2300	3000	1800	1800	2000	2269	3102	2506
海拔(m)	3650	2032	4300	3700	543	1281	512	4422	2683	2680
卤水锂平均浓度(%)	0.053	0.14	0.052	0.033	0.02	0.004	0.005	0.12	0.03	0.02
锂储量(Li, Mt)	10.2	6.3	0.8	1.1	0.3	0.5	0.1	0.4	0.1	0.4

注: 表中所列数据由文献(Garrett, 2004; 曹文虎等, 2004; Paul, 2010; 乜贞等, 2010a)整理得出。

表 2 盐湖卤水的水化学分类
Table 2 Classification of chemical types of saline lake brine

特征系数		Kc(%)	Kn ₁	Kn ₂	Kn ₃	Kn ₄	KI	KII ¹	KII ²	KIII
根据湖水化学成分	碳酸盐型	强	> 29	>> 1	>> 1	>> 1	>> 1	≥1	∞	—
		中	8~29	>> 1	>> 1	>> 1	>> 1	≥1	∞	—
		弱	0.1~8	>> 1	>> 1	>> 1	>> 1	≤1	∞	—
	硫酸盐型	硫酸钠	0~0.1	≤1	≥1	>> 1	> / < 1	0	n	∞
		硫酸镁	—	<< 1	≤1	>> 1	> / < 1	—	0	n
		氯化物型	—	<< 1	<< 1	≤1	< 1	—	—	0

注： $Kc = \frac{Na_2CO_3 + NaHCO_3}{Total-salt}$ (以 wt% 计)； $Kn_1 = \frac{CO_3^{2-} + HCO_3^-}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ ， $Kn_2 = \frac{CO_3^{2-} + HCO_3^- + SO_4^{2-}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ ， $Kn_3 = \frac{SO_4^{2-}}{Ca^{2+}}$ ， $Kn_4 = \frac{CO_3^{2-} + HCO_3^-}{Ca^{2+}}$ (以离子当量计)； $KI = \frac{Na_2CO_3 + NaHCO_3}{Na_2SO_4}$ ， $KII^1 = \frac{Na_2SO_4}{MgSO_4}$ ， $KII^2 = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ ， $KIII = \frac{MgCl_2}{CaCl_2}$ (以 wt% 计)。

表 3 一些富锂盐湖卤水的主要化学组成(wt%)、镁锂比及其化学类型
Table 3 Main components (wt%), Mg/Li ratio and chemical types of brine in some lithium salt lakes

国家	盐湖名称	Li ⁺	B	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg/Li	卤水化学类型
玻利维亚	乌尤尼	0.05	0.02	10.80	0.7	0.4	0.12	16.7	0.7	8.4	MS
智利	阿塔卡玛	0.15	0.064	7.6	1.8	0.96	0.03	16.0	1.78	6.4	MS
阿根廷	霍姆布雷托	0.062	0.035	9.789	0.617	0.085	0.053	15.80	0.853	1.37	NS
	里肯	0.033	0.027	9.63	0.624	0.284	0.041	15.25	1.014	8.61	MS
美国	银峰	0.023	0.008	6.20	0.53	0.033	0.02	10.61	0.71	1.43	NS
	大盐湖	0.004	0.006	8.00	0.65	1.00	0.016	14.00	2.00	2.50	MS
以色列	死海	0.001	N	3.0	0.6	3.33	0.3	16.0	0.05	2000	Ch
	扎布耶	0.12	0.20	14.17	3.96	0.001	N	19.63	4.35	0.008	Ca
中国	西台吉乃尔	0.02	N	8.256	0.689	1.284	0.0162	14.974	2.882	61	MS
	东台吉乃尔	0.06	N	6.86	1.38	2.22	N	14.23	N	37	MS

注：N 为未获得数据；表中所列数据由文献(Garrett, 2004; 曹文虎等, 2004; Paul, 2010; 乜贞等, 2010a)整理得出；死海、大盐湖锂资源尚未开发，在表中列出以资比较；Ca 表示卤水类型为碳酸盐型，NS 为硫酸钠亚型，MS 为硫酸镁亚型，Ch 为氯化物型。

(Averill et al., 1978)以来，世界盐湖卤水锂资源的开发利用已有 70 多年的历史。近年盐湖卤水锂行业发展迅速，全球卤水锂产品的产量从 1997 年的 5000 吨到 2008 年约 1.5 万吨(以 Li 计)，平均每年以 11% 左右的速率增长，近十多年来产量增加了约 3 倍，2009—2010 年产量受全球经济危机影响波动较大(U.S. Department of the Interior, 2010)，参见图 4。由于碳酸锂性质稳定，易于运输，所用沉淀剂易得，生产成本低，且碳酸锂溶解度较小，产品回收率较高，盐湖卤水锂矿制备的锂盐产品多为碳酸锂，再以碳酸锂为原料加工生产其它下游产品。世界主要的碳酸锂生产商有智利化学和矿业有限公司(SQM)、智利锂业公司(SCL)、美国福特公司(Chemtall Foote)、美国芝加哥食品机械有限公司(FMC)以及中国西藏扎布耶锂业高科技有限公司，青海中信国安科技发展有限公司，其近年产量比例如图 5 所示(U.S. Geological Survey, 2011)。

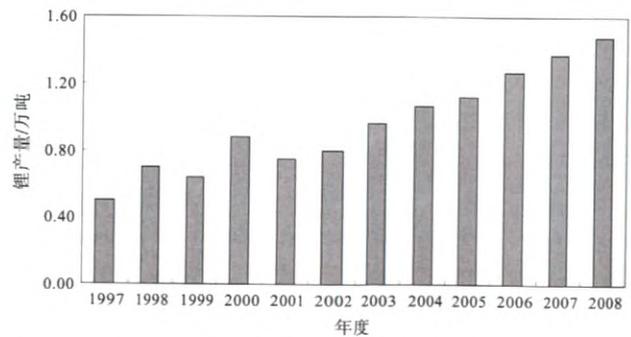


图 4 1997 年至 2008 年全球卤水锂产量(以 Li 计)
Fig. 4 Production volume of lithium from brine, 1997-2008

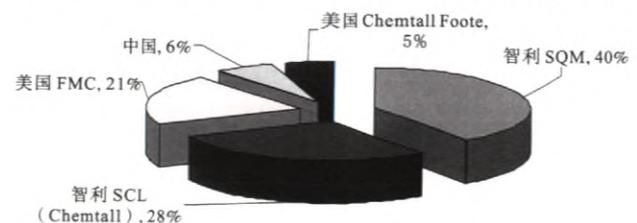


图 5 全球卤水锂矿提取碳酸锂的主要生产商
Fig. 5 Main producers of lithium carbonate from brine

3.2 盐湖卤水锂盐生产工艺及其进展

在盐湖卤水提锂工艺中, 通常首先需将原始卤水中锂进一步蒸发浓缩, 然后再采用适当的分离技术对浓缩卤水中的锂进行分离、提取, 最终制备碳酸锂。从浓缩卤水中分离锂的工艺主要有太阳池升温沉锂法(郑绵平, 2001)、沉淀法、煅烧法、吸附法和溶剂萃取法等(刘向磊等, 2009)。从实际应用情况看, 太阳池升温沉锂法主要适用于高锂、低镁锂比值的碳酸盐型卤水; 沉淀法较为适用于中低镁锂比值的卤水; 煅烧法较为适用于高镁锂比值的卤水; 而吸附法具有应用于锂浓度较低且镁锂比值较高的卤水的潜力(Epstein et al., 1981; Hawash et al., 2010)。此外, 由于有机溶剂易造成环境污染、萃取工艺条件较为苛刻以及耗能较高等因素, 溶剂萃取法在盐湖卤水锂矿碳酸锂生产中未获广泛应用。

3.2.1 低镁锂比盐湖卤水锂资源的开发

我国西藏扎布耶盐湖为低镁锂比卤水锂矿开发的典型, 其卤水为 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ 、 CO_3^{2-} 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 卤水镁锂比值低($\text{Mg}/\text{Li}<0.1$)。可通过蒸发直接析出碳酸锂, 其主要开发工艺为太阳池升温沉锂法。目前国内外进行生产开发的碳酸盐型卤水锂矿, 只有我国西藏扎布耶盐湖。

扎布耶盐湖由西藏扎布耶锂业高科技开发有限公司开发, 其提锂工艺为郑绵平等发明的“冷冻除碱硝-梯度太阳池升温沉锂”工艺(郑绵平等, 2002), 其工艺如图 6 所示。盐湖卤水在冬季低温蒸发过程中, 从

卤水中除去大量芒硝和泡碱, 以使卤水中的锂得到快速富集。卤水经盐田晒卤蒸发到含锂 1.5 g/l 以上, 灌入太阳池, 在卤水上铺淡水, 依靠太阳光辐照升温, 过渡层、淡水层和池壁保温, 形成太阳池效应, 使得池温升高 30~50℃。由于碳酸锂在卤水中的溶解度随温度升高而降低, 从而使较多的碳酸锂结晶析出, 而由卤水中生产出碳酸锂精矿, 然后经进一步化学加工, 获得工业级碳酸锂产品(也贞等, 2010b)。该工艺充分利用了湖区的自然条件, 依靠高原太阳能和冷能的资源优势, 在提锂过程中不添加任何化学原料。目前西藏扎布耶锂业高科技开发有限公司在其矿区已形成年产 7200 t 含碳酸锂 75%精矿的生产能力, 其在白银的锂精炼厂也具有 5000 吨/年工业级碳酸锂的生产能力(安丰, 2001; 黄维农等, 2008)。2005 年西藏扎布耶锂业高科技有限公司产品投放市场, 其提锂成本接近世界提锂成本最低的阿塔卡玛盐湖。扎布耶盐湖卤水提锂生产线的建成, 标志着中国盐湖提锂实现了工业化, 从此我国由锂资源大国向锂生产大国开始转变, 具有里程碑意义(曹菲等, 2006)。

3.2.2 中低镁锂比盐湖卤水锂资源的开发

智利阿塔卡玛盐湖为已开发的中低镁锂比卤水锂矿的代表。此类盐湖卤水为 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的海水型体系, 其镁锂比较低($\text{Mg}/\text{Li}=0.1\sim 10$), 其开发工艺多采用简单实用的碱法分离工艺。国外已开发的卤水锂矿多为此类, 如: 阿卡特

表 4 一些卤水锂矿的锂提取工艺及其盐湖化学性质
Table 4 Chemical types and extraction methods of some lithium deposits

卤水化学类型	镁锂比	开发工艺	代表盐湖	
低镁锂比卤水	碳酸盐型(Ca)	<0.1	太阳池升温沉锂法	扎布耶
中低镁锂比卤水	硫酸盐型(NS、MS)	0.1 ~ 10	沉淀法	阿卡特玛
高镁锂比卤水	硫酸盐型(MS、NS)	10 ~ 100	煅烧法	台吉乃尔

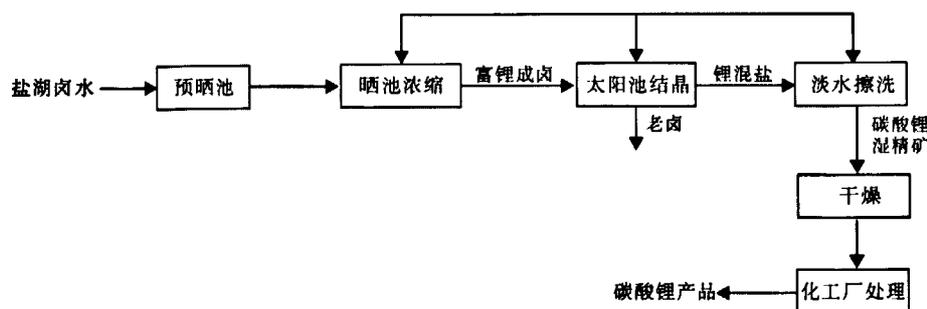


图 6 扎布耶盐湖卤水提取碳酸锂工艺流程示意图
Fig. 6 Flow chart for production of Li_2CO_3 from Zabuye brine

玛盐湖、里肯盐湖及银峰卤水等。阿塔卡玛盐湖目前由智利化学矿业有限公司(Sociedad Química y Minera de Chile, 简称 SQM)和智利锂业公司(SCL)分别进行开发。

1996年,智利化学矿业有限公司在阿塔卡玛盐湖北部建立盐田,并在安托法加斯塔港附近的Carmen盐湖建成一座碳酸锂厂进行碳酸锂生产。其生产工艺为:从晒池析出来的石盐从氯化钠池分离掉,而富含钾、锂和硼酸盐的卤水用管道输至相邻的太阳浓缩池,继续蒸发析出钾石盐。析出氯化钾后剩余的母液含有大约1%的锂,卤水经管道输送至附近的盐田,在此卤水被浓缩到锂含量约为6%。富锂卤水用槽车运至250 km以外的安托法加斯塔的碳酸锂生产厂,采用煤油溶剂萃取除硼,使卤水中硼含量低于 $5 \times 10^{-4}\%$ 。卤水中的镁可分两步去除:1)向卤水中加入纯碱沉淀出碳酸镁,用转鼓过滤机分离掉碳酸镁,这一步可除掉卤水中80%的镁。2)再加石灰沉淀出氢氧化镁,这一步可除掉卤水中剩余的20%的镁。生成的富含氯化锂的卤水净化后用纯碱处理生成碳酸锂料浆,采用带式过滤机过滤出碳酸锂。用水洗涤粗碳酸锂以去除残留的氯化钠,再经回转干燥器干燥,获得99%纯度的优级碳酸锂细粉末(宋彭生,2000a)。1997年SQM碳酸锂产量扩建至1.8万吨/年。此外,SQM也进行了氢氧化锂和氯化锂的生产,并积极进行其它锂产品的开发。到2002年,SQM已向40个国家的180个客户出售其产品,销售量现为2.2万吨/年左右。目前SQM碳酸锂生产能力为4万吨/年,占全球碳酸锂产量的40%,是全球最大的锂初级产品的生产者和供应商。

智利锂业公司(Sociedad Chilena de Litio Ltda, 简称SCL)于1998年6月,被美国Rockwood Holding控股的德国Chemtall Group公司收购,成立Chemtall SCL公司,获得在阿塔卡玛盐湖的开采权,

并进行碳酸锂的生产开发。SCL的碳酸锂生产工艺为:用含钙溶液与卤水混合,使硫酸根形成石膏沉淀除去,从而避免夏季(9月至次年3月份)温度较高时,在盐田中形成硫酸钾锂复盐而损失锂,然后继续在盐田晒制卤水,使锂离子浓度达到4.3%,最后将浓缩卤水运至安托法加斯塔的拉内格拉化学精炼厂化学加工。先用石灰乳使pH值升至11左右,以除去大部分 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,再用 Na_2CO_3 除去卤水残留的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,经净化、浓缩后,最后加热卤水并用 Na_2CO_3 进行处理,然后过滤、干燥制得碳酸锂(肖明顺,1997)。2007年SCL公司碳酸锂生产能力约2.3万吨/年,其碳酸锂产品全部运往Chemtall Group在美国的加工厂,用于生产下游产品。

另一个已开发中低镁锂比硫酸盐型盐湖代表是阿根廷的霍姆布雷托盐湖,由美国芝加哥食品机械有限公司(FMC)开发。1985年,FMC被美国锂业公司,即当时世界第一大锂业生产厂家合并。1990年FMC成立其子公司——高原矿物公司(Ninera de Alto Plano),专门经营霍姆布雷托盐湖的开发。由于卤水Mg/Li比值小,仅为1.5左右,杂质含量低,1990年公司试验工作结果非常成功,锂的产率可达85%。FMC公司采用与其它锂业公司不同的提锂工艺——选择性净化吸附法专利技术,使用铝盐吸附剂直接从NaCl饱和的高离子强度卤水中吸附锂,再用低离子强度的稀溶液进行洗脱,洗脱液在太阳池进行浓缩后,直接用于制备LiCl(Garrett,2004),或用 Na_2CO_3 处理、过滤、干燥等制得碳酸锂。FMC公司未披露其生产工艺技术细节,只报道其锂盐回收率高、生产成本低(宋彭生,2000b)。FMC公司确信,霍姆布雷托盐湖的生产要比南美洲其它卤水加工厂效率高20%。1996年11月FMC在霍姆布雷托的工厂正式投产,生产能力约为2万吨/年(以碳酸锂当量计)。目前碳酸锂和氯化锂产量皆为8500吨/年

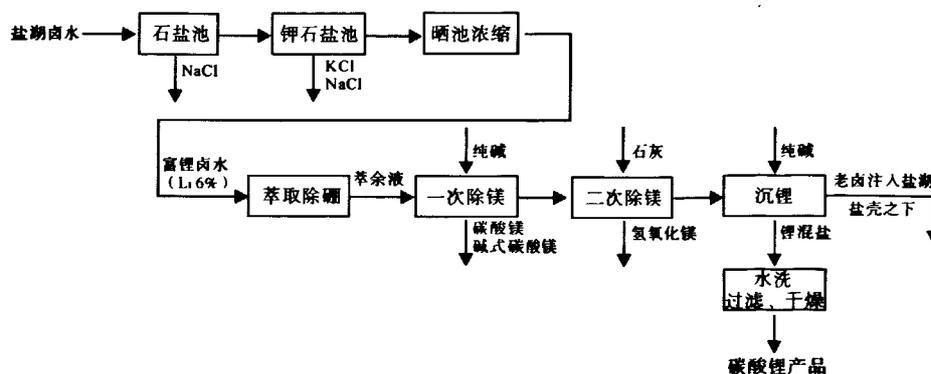


图7 智利化学矿业公司阿塔卡玛盐湖卤水沉锂工艺路线图
Fig. 7 Flow chart for Li_2CO_3 production of SQM from Atacama brine

左右(U.S. Department of the Interior, 2008)。

3.2.3 高镁锂比硫酸盐型盐湖卤水锂资源的开发

我国青海的西台吉乃尔盐湖为高镁锂比盐湖卤水锂矿开发的代表, 该盐湖卤水镁锂比较高 ($Mg/Li=10 \sim 100$), 为 $Na^+、K^+、Mg^{2+} // Cl^-、SO_4^{2-}-H_2O$ 海水型体系。由于此类卤水在钠、钾等盐类析出后的卤水蒸发后期, 卤水体系转变为 $Li^+、Mg^{2+} // Cl^-、SO_4^{2-}、B_4O_7^{2-}-H_2O$ 体系(赵元艺, 2003), 导致卤水中的 Li^+ 常在浓缩过程中与其它盐类一起分散析出, 而且浓缩后卤水的镁含量很高, 所以此类卤水提锂较为困难、技术相对复杂(张逢星等, 2002)。目前, 对高镁锂比硫酸盐型盐湖卤水提锂的主要方法为煅烧法。

西台吉乃尔盐湖目前由中信国安科技发展有限公司(CITIC)进行开发, 采用煅烧法从该盐湖卤水中提取碳酸锂。中信国安在西台吉乃尔直接将析盐除硼后的富锂卤水蒸干, 形成水氯镁石及锂混盐固相, 然后再行煅烧。其工艺流程如图 8 所示: 1)将卤水抽至石盐池, 自然蒸发晒制使石盐析出, 至软钾镁矾饱和; 2)将第一步产生的卤水转入钾镁盐池, 析出钾镁混盐, 卤水酸化提硼; 3)将第二步产生的卤水倒入镁盐池, 蒸发至硫酸锂接近饱和,

母液喷淋干燥, 使锂、镁分别以硫酸锂和水氯镁石盐矿物与少量其它盐混合结晶析出; 4)将上一步产生的混盐在 $550^\circ C$ 以上煅烧, 使水氯镁石脱水形成 MgO ; 5)然后冷却至常温, 用淡水浸取过滤得到锂溶液, 用石灰乳二次除镁; 6)母液浓缩后用碳酸钠沉淀锂, 分离得到工业级碳酸锂产品(祝增虎等, 2008; 乜贞等, 2010b)。中信国安的碳酸锂产品目前在西台吉乃尔生产。在 2007 年, 中信国安西台吉乃尔 5000 t 碳酸锂车间建成投产, 2010 年产量已超过 5000 t。

4 对我国盐湖卤水锂资源开发的思考

随着近年科技的发展, 人们越来越认识到稀碱金属锂物理化学性质的特殊性和不可替代性, 全球锂产品需求旺盛, 价格也持续走高。但全球已探明的盐湖卤水锂资源分布不均, 主要集中在南美洲安第斯高原的智利、阿根廷及玻利维亚和我国青藏高原。世界锂产品市场上智利 SQM、SCL 和阿根廷 FMC 三家公司产自盐湖的锂产品分别占 40%、28% 和 21%, 而我国锂盐产品却大部分来自硬岩, 其原料和产品皆受制于国外供货商。我国目前已成为全球石油的第二大消耗国, 在未来锂资源可能紧缺的

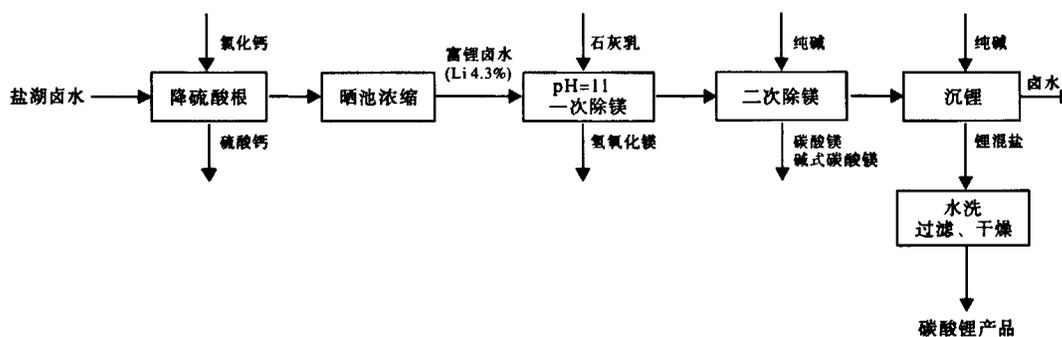


图 8 智利锂业公司阿卡特玛盐湖卤水沉锂工艺路线图
Fig. 8 Flow chart for Li_2CO_3 production of SCL from Atacama brine

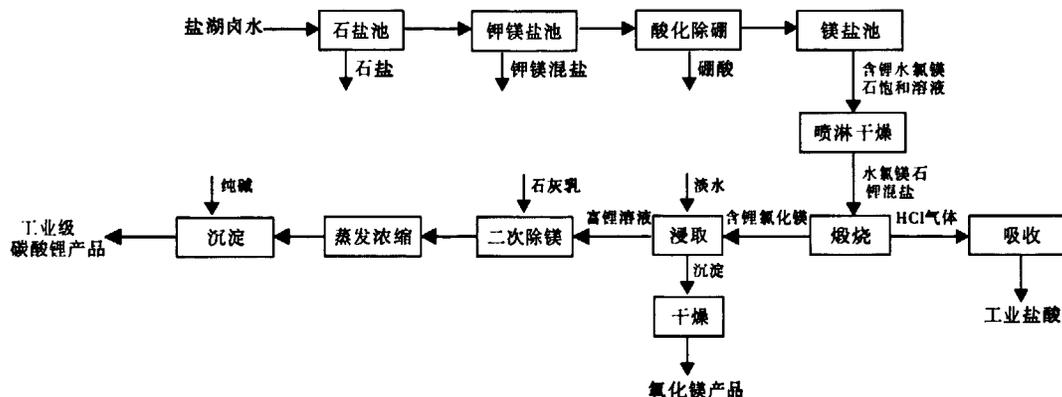


图 9 中信国安西台吉乃尔盐湖卤水沉锂工艺路线图
Fig. 9 Flow chart for Li_2CO_3 production of CITIC from Xitaijinaier salt Lake brine

情况下,加快我国盐湖卤水锂资源的开发利用显得尤为重要。借鉴全球盐湖卤水锂资源的开发利用情况,我们认为在我国盐湖卤水锂资源的开发过程中需要注意以下几个问题:

1)我国盐湖卤水锂矿大都分布于气候恶劣、交通不便、能源缺乏的荒漠半荒漠化干旱地区。在开发盐湖卤水锂资源时,应本着“因地制宜”的原则,充分利用当地的气候条件,如:太阳能、风能及冷能等,发展盐田工艺技术。在盐湖卤水锂资源开发中应尽量“就地取材”,利用本地及周边矿产资源,减少外来化学品,避免化学残留物。

2)在进行盐湖卤水锂资源开发利用的同时,必须要“综合利用”盐湖卤水中的其它矿产资源。单一的开发方式不仅会使产品成本高,而且会造成资源浪费。我国盐湖锂资源丰富,卤水中同时富含其它元素,例如西藏扎布耶盐湖、柴达木盆地东、西台吉乃尔盐湖卤水中 B、K、Br 等都具有开发价值。如果将这些资源综合开发利用,将会大大降低锂盐产品的生产成本,提高其在市场中的竞争能力,并使其它有用成分得以利用。

3)在碳酸锂等初级锂盐生产规模的基础上,应进行“深度开发”,加速研究和开发高附加值的下游锂产品。我国对卤水锂资源的研究和开发起步较晚,卤水锂资源的开发目前还仅停留在初级锂产品阶段。随着锂产品在高新技术领域的应用不断扩大,新的锂化合物产品种类不断增多,应该重视锂产品的深加工和高附加值产品的研究和开发,延长产业链,依靠技术进步开发出多品种、高质量、高附加值的锂产品,以满足相关行业对各种锂化合物的需求。使中国从锂资源大国尽快成为锂生产大国。

4)锂是具有长远战略意义的资源,需要尽快根据我国矿产资源的国情和世界锂产业的发展趋势,建立我国锂资源开发的长远战略规划,合理、有序、可持续地开发我国的锂资源。

参考文献:

- 安丰. 2001. 扎布耶盐湖锂资源工程开工[N]. 国土资源报, 9-18(1).
- 曹菲, 于莘明. 2006. 我国碳酸锂将实现自给有余[N]. 科技日报, 12-15(2).
- 曹文虎, 吴蝉. 2004. 卤水资源及其综合利用技术[M]. 北京: 地质出版社.
- 韩凤清. 2001. 青藏高原盐湖 Li 地球化学[J]. 盐湖研究, 9(1): 55-61.
- 黄维农, 孙之南, 王学魁, 乜贞, 卜令忠. 2008. 盐湖提锂研究和

工业化进展[J]. 现代化工, 28(2): 14-19.

- 孔凡晶, 郑绵平. 2007. 盐湖生物学研究进展——第二届“盐湖生物学及嗜盐生物与油气生成学术研讨会”综述[J]. 地球学报, 28(6): 603-608.
- 刘向磊, 钟辉, 唐中杰. 2009. 盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在的问题[J]. 无机盐工业, (6): 4-6.
- 乜贞, 卜令忠, 刘建华, 王云生, 郑绵平. 2010b. 我国盐湖钾盐资源现状及提钾工艺技术进展[J]. 地球学报, 31(6): 869-874.
- 乜贞, 卜令忠, 郑绵平. 2010a. 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, 31(1): 95-101.
- 宋彭生, 李武, 孙柏, 乜贞, 卜令忠, 王云生. 2011. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学, 27(5): 801-815.
- 宋彭生. 2000a. 盐湖及相关资源开发利用进展[J]. 盐湖研究, 8(1): 1-16.
- 宋彭生. 2000b. 盐湖及相关资源开发利用进展(续一)[J]. 盐湖研究, 8(2): 33-58.
- 肖明顺. 1997. 智利锂公司(SCL)简介[J]. 新疆有色金属, (1): 49-51.
- 张逢星, 李君, 魏小兰, 杨琴, 郭志箴, 陈运生. 2002. 西部含锂、钾、镁、硼盐卤水资源水盐体系相化学研究[J]. 盐湖研究, 10(3): 20-25.
- 赵元艺. 2003. 中国盐湖锂资源及其开发进程[J]. 矿床地质, 22(1): 99-106.
- 郑绵平, 卜令忠, 邓月金, 乜贞, 罗莎莎, 张永生, 赵元艺, 黄维农, 王岳杰. 2002. 利用太阳池从碳酸盐型卤水中结晶析出碳酸锂的方法: 中国, 02129355.4[P]. 2002-09-24.
- 郑绵平, 刘喜方. 2007. 中国的锂资源[J]. 新材料产业, (8): 13-16.
- 郑绵平, 向军, 魏新俊, 郑元. 1989. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 科学技术出版社.
- 郑绵平. 1999. 论盐湖学[J]. 地球学报, 20(4): 395-401.
- 郑绵平. 2001. 青藏高原盐湖资源研究的新进展[J]. 地球学报, 22(2): 97-102.
- 郑绵平. 2010. 中国盐湖资源与生态环境[J]. 地质学报, 84(11): 1613-1622.
- 祝增虎, 朱朝梁, 温现明, 诸葛芹, 凌宝萍. 2008. 碳酸锂生产工艺的研究进展[J]. 盐湖研究, 16(3): 64-72.

References:

- AN Feng. 2001. Zabuye Salt Lake lithium resources project started[N]. Chinese Territory Resource News, 9-18(1)(in Chinese).
- AVERILL W A, OLSON D L. 1978. A review of extractive processes for lithium from ores and brines[J]. Energy, 3(3): 305-313.

- CAO Fei, YU Xin-ming. 2006. Chinese lithium carbonate will be self-sufficient[N]. *Science and Technology Daily*, 12-15(2)(in Chinese).
- CAO Wen-hu, WU Chan. 2004. Brine resources and the technology of their comprehensive utilization[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- CHAN C K, RUFFOB R, HONG S S, CUI Y. 2009. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 189(2): 1132-1140.
- EPSTEIN J A, FEIST E M, ZMORA J, MARCUS Y. 1981. Extraction of lithium from the Dead Sea[J]. *Hydrometallurgy*, 6(3-4): 269-275.
- EVANS R K. 2008. An Abundance of Lithium Part Two[R/OL]. [2011-04-11]. http://www.evworld.com/library/KEvans_LithiumAbunance_pt2.pdf.
- GARRETT D E. 2004. Handbook of lithium and natural calcium chloride[M]. London: Elsevier Ltd.
- HAN Feng-qing. 2001. The geochemistry of lithium in salt lake on Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 9(1): 55-61(in Chinese with English abstract).
- HAWASH S, KADER E A E, DIWANI G E. 2010. Methodology for selective adsorption of lithium ions onto polymeric aluminum(III) hydroxide[J]. *Journal of American Science*, 6(11): 301-309.
- HUANG Wei-nong, SUN Zhi-nan, WANG Xue-kui, NIE Zhen, BU Ling-zhong. 2008. Progress in industrialization for lithium extraction from salt lake[J]. *Modern Chemical Industry*, 28(2): 14-19(in Chinese with English abstract).
- KANG B, CEDER G. 2009. Battery materials for ultrafast charging and discharging[J]. *Nature*, 458(12): 190-193.
- KONG Fan-jing, ZHENG Mian-ping. 2007. Research Progress in Saline Lake Biology: A Review of the 2nd conference of "saline lake biology and its relationship with petroleum generation"[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 28(6): 603-608(in Chinese with English abstract).
- LIU Xiang-lei, ZHONG Hui, TANG Zhong-jie. 2009. Current status and existing problems of lithium extraction technology from salt lake[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, (6): 4-6(in Chinese with English abstract).
- NAUMOV A V, NAUMOVA M A. 2010. Modern state of the world lithium market[J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 51(4): 324-330.
- NIE Zhen, BU Ling-zhong, ZHENG Mian-ping. 2010a. Lithium resources industrialization of salt lakes in China: a case study of the Xitaijinaier Salt Lake and the Zabuye Salt Lake[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 31(1): 95-101(in Chinese with English abstract).
- NIE Zhen, BU Ling-zhong, LIU Jian-hua, WANG Yun-sheng, ZHENG Mian-ping. 2010b. Status of potash resources in salt lakes and progress in potash technologies in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 31(6): 869-874(in Chinese with English abstract).
- PAUL G. 2010. Global lithium availability: A Constraint for Electric Vehicles?[D]. Ann Arbor: University of Michigan.
- SONG Peng-sheng. 2000a. Comprehensive utilization of salt lake and related resources[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 8(1): 1-16(in Chinese with English abstract).
- SONG Peng-sheng. 2000b. Comprehensive utilization of salt lake and related resources (Continuation I)[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 8(2): 33-58(in Chinese with English abstract).
- SONG Peng-sheng, LI Wu, SUN Bai, NIE Zhen, BU Ling-zhong, WANG Yun-sheng. 2011. Recent development on comprehensive utilization of salt lake resources[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 27(5): 801-815(in Chinese with English abstract).
- SUN Y K, MYUNG S T, PARK B C, PRAKASH J, BELHAROUAK I, AMINE K. 2009. High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries[J]. *Nature Materials*, (8): 320-324.
- TAHIL W. 2008. The Trouble with Lithium 2 Under the Microscope[R/OL]. [2011-4-11]. http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Microscope.pdf.
- U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. 2008. 2007 Minerals Yearbook-Lithium(advance release)[R/OL]. [2011-04-11]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2007-lithi.pdf>.
- U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. 2010. 2008 Minerals Yearbook-Lithium(advance release)[R/OL]. [2011-04-11]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2008-lithi.pdf>.
- U.S. Geological Survey. 2011. Mineral Commodity Summaries [R/OL]. [2011-04-11]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2011-lithi.pdf>.
- XIAO Ming-shun. 1997. The introduction of Sociedad Chilena de Litio Ltda(SCL)[J]. *Journal of Xinjiang non-ferrous metal*, (1): 49-51(in Chinese).
- ZHAO Yuan-yi. 2003. Saline lake lithium resources of China and its exploitation[J]. *Mineral Deposits*, 22 (1): 99-106(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Feng-xing, LI Jun, WEI Xiao-lan, YANG Qing, GUO Zhi-zhen, CHEN Yun-sheng. 2002. Study on the phase chem-

- istry of the salt-water system of Western lithium, potassium, magnesium and boron containing bittern resources[J]. Salt Lake Research, 10(3): 20-25(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mian-ping, XIANG Jun, WEI Xin-jun, ZHENG Yuan. 1989. Salt lake on Qinghai-Tibetan Plateau[M]. Beijing: Science and Technology Publisher(in Chinese).
- ZHENG Mian-ping. 1999. Initial discussion of salinology[J]. Acta Geoscientica Sinica, 20(4): 395-401(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mian-ping. 2001. Study advances in saline lake resources on the Qinghai-Tibet Plateau[J]. Acta Geoscientica Sinica, 22(2): 97-102(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mian-ping, BU Ling-zhong, DENG Yue-jin, NIE Zhen, LUO Sha-sha, ZHANG Yong-sheng, ZHAO Yuan-yi, HUANG Wei-nong, WANG Yue-jie. 2002. Method of using solar pond to precipitate crystallized lithium carbonate from carbonate style brine: China, 02129355.4[P]. 2002-09-04(in Chinese).
- ZHENG Mian-ping, LIU Xi-fang. 2007. The lithium resources of China[J]. Advanced Materials Industry, (8): 13-16(in Chinese).
- ZHENG Mian-ping. 2010. Salt lake resources and eco-environment of China[J]. Acta Geologica Sinica, 84(11): 1613-1622(in Chinese with English abstract).
- ZHENG M P, LIU X F. 2009. Hydrochemistry of salt lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. Aquatic Geochemistry, 15(1-2): 293-320.
- ZHU Zeng-hu, ZHU Chao-liang, WEN Xian-ming, ZHU Ge-qin, LING Bao-ping. 2008. Progress in Production Process of Lithium Carbonate[J]. Journal of Salt Lake Research, 16(3): 64-72(in Chinese with English abstract).

国家科技支撑计划课题“喀斯特峰丛山地脆弱生态系统重建技术研究”取得显著进展

2011年6月,由中国地质科学院岩溶地质研究所承担的课题“喀斯特峰丛山地脆弱生态系统重建技术研究”通过验收。该课题在喀斯特峰丛山地脆弱生态系统重建技术研究示范方面取得了显著进展。

该课题是国家“十一五”科技支撑计划重大课题,针对喀斯特峰丛山地森林退化、土地石漠化、居民贫困等严重问题,通过集成推广先进技术、优化模式,开发构建岩溶水有效利用、森林植被恢复和石漠化防治的技术体系,研究喀斯特峰丛山地可持续发展的资源、经济与环境的合理配置模式,构建喀斯特峰丛山地脆弱生态系统安全评价体系、恢复与重建的方法论和技术支撑体系并开展试验示范,为西南喀斯特峰丛山地脆弱生态系统的综合整治提供科学依据。

在验收会上,专家组一致认为该课题在喀斯特峰丛山地脆弱生态系统重建技术研究示范方面取得了显著进展。不仅研发了喀斯特峰丛山地生态重建的典型模式及其配套的一系列技术,还开发出具有自主知识产权的喀斯特峰丛山地植被恢复、土地整理、土壤改良、水资源开发利用、洼地避涝等生态技术,已申请国家发明专利5项,出版专著4部,发表论文100多篇,获科技进步成果奖4项,培养研究生50多名,形成了较高水平的岩溶生态系统与石漠化治理研究团队;并在广西建设了平果果化、马山弄拉、环江古周喀斯特峰丛山地生态重建示范区,示范区植被覆盖率达到70%以上,土地生产率提高45%,农民人均年收入增加20%以上,所取得的成果具有显著的社会、经济和环境效益。

本刊编辑部 采编