

粉煤灰酸碱介质中锂资源提取研究进展

闫光^{1,2}, 刘伟峰^{1,2}, 孙淑英³, 郭彦霞⁴, 刘旭光^{1,2}

(1. 太原理工大学 新型碳材料研究院, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(3. 华东理工大学 国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 上海 200237)

(4. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006)

摘要: 锂资源作为新能源产业的基础材料, 其高效开发具有重要的战略意义。随着全球锂资源需求的爆发式增长, 传统的开采和提取远远不能满足市场所需。煤炭燃烧产物之一的粉煤灰中有价金属的提取为解决锂资源供需紧迫提供了新的思路。对于从粉煤灰中提取锂, 主要是基于煅烧—酸/碱浸取法提取铝硅过程。锂资源在酸/碱浸取液作用下从粉煤灰中释放出来, 形成低浓度含锂酸/碱溶液, 然后采用溶剂萃取、吸附、沉淀等方法将锂分离富集出来。重点综述了粉煤灰不同酸/碱介质中锂资源的提取方法, 对各种提锂方法优缺点进行了总结和阐述, 并对粉煤灰提锂现状、存在问题和发展方向进行了分析和讨论。

关键词: 粉煤灰; 锂资源; 提取; 酸/碱介质

中图分类号: TF826.3; TQ536.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)05-0366-08

Research Progress on Lithium Extraction from Acid/Alkali Mediums of Fly Ash

YAN Guang^{1,2}, LIU Weifeng^{1,2}, SUN Shuying³, GUO Yanxia⁴, LIU Xuguang^{1,2}

(1. Institute of New Carbon Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resource, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(4. Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Lithium reserves is an essential material for the new energy industry, it is strategically significant to realize the effective extraction of lithium from its resources. With ever-increasing global demand, lithium obtained by traditional mining and extraction methods is far from being enough to meet the growing market demand. Extraction of valuable metals from fly ash provides an alternate way to release the urgent supply and demand. Lithium can be released from fly ash to form low concentration lithium solution in the process of extracting aluminum and silicon by acid/alkali leaching methods, and then separated and enriched by solvent extraction, adsorption or precipitation methods. This paper reviews the lithium extraction methods from acid/alkali mediums of fly ash, and summarizes the advantages and disadvantages of the above methods. The present situations, problems and development directions are analyzed and discussed.

Key words: fly ash; lithium resources; extraction; acid/alkali mediums

收稿日期: 2020-03-23 修回日期: 2020-04-29

基金项目: 科技部国家重点研发计划项目(2017YFB0603104); 国家自然科学基金资助项目(U1610255, U1607120, 51603142, 21706170, 51902222); 山西省重点研发计划国际合作项目(201903D421077); 山西省自然科学基金资助项目(201801D221077)

第一作者: 闫光, 男, 1994年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘伟峰, 男, 1986年生, 副教授, 硕士生导师,
Email: lwf061586@yeah.net

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202003016

1 前言

锂作为自然界中原子半径最小、质量最轻的金属, 由于其独特的物理化学性质, 在国民经济和国防建设中具有重要的战略意义。锂及其化合物已成为现代尖端科学技术、现代工农业和国防建设所必需的主要材料之一, 并进入人类生活的方方面面, 广泛应用于电池、电子、化工、医药、核工业、航空航天、机械制造等领域, 被

誉为“推动世界进步的能源金属”^[1-3]。

但是,自然界中锂含量稀少,可开采利用的锂矿资源主要有花岗伟晶岩矿床、盐湖卤水和海水。目前,锂资源年消耗量大约为30万吨,并且呈快速增加趋势,这使得主要由矿石锂资源和盐湖锂矿资源组成的世界陆地锂资源总量(约为1700万吨),从长远来看越来越不能满足未来市场需求。相比之下,海水是一个储备着巨大锂资源的宝库,其锂资源储量达到2600亿吨。但是由于海水中锂浓度仅为0.17 mg/L,浓度过低,其提取效果仍然不够理想^[4-6]。

煤炭作为重要的能源和资源,其储量巨大,分布广泛。煤炭中稀有金属的提取为解决锂资源供需紧张提供了新的思路^[7-9]。河北工程大学孙玉壮团队^[7]和中国矿业大学代世峰团队^[10]分别对中国煤炭中锂的含量进行了计算,得出的平均值分别为28.94和31.8 mg/kg,虽然平均含量较低,没有达到锂矿的工业品位,但也发现了部分锂含量较高的煤样。比如,我国山西宁武煤田和内蒙古准格尔煤田中伴生着锂等稀有元素,这部分煤炭资源量在1000亿吨以上,其中锂资源量约300万吨,相当于察尔汗盐湖锂含量,潜在经济价值达16.5万亿元以上^[11, 12]。另外,孙玉壮等^[13]参照有关矿产工业品位要求,给出了煤中锂的综合回收利用指标为120 mg/kg,山西宁武煤田和内蒙古准格尔煤田中锂的含量完全满足综合开发利用条件。

因此,开发煤炭中锂资源的高效提取技术,将有效缓解我国乃至全球对锂资源供应日益紧迫的需求,为新能源产业的可持续发展提供材料支持,同时实现煤炭产业链的高值化拓展。

粉煤灰作为煤炭燃烧后的主要固体废弃物,是我国排量最大的工业废渣之一,严重污染环境,阻碍煤炭产业可持续发展。另外,煤炭燃烧形成粉煤灰的过程中,锂等高值化资源会得到一定程度富集,含量能够达到几百 mg/kg,部分甚至可以达到 mg/g 级别,这为锂资源的高效提取提供了可能和条件。

目前,粉煤灰中提取高价值金属元素,主要是通过酸法或碱法工艺提取氧化铝,在提取过程中,锂等高价值金属元素在工艺浸取液或循环母液中会得到进一步富集^[14-16]。但是,由于酸法或碱法工艺中的浸取液或循环母液呈现强酸/碱性,这对于提取技术和材料提出了更高的要求。针对这一现状,本文总结了粉煤灰酸/碱介质中锂资源提取的工艺技术。

2 粉煤灰酸/碱介质中锂资源的提取

在粉煤灰酸/碱浸取液中提取铝、硅的基础上协同提

锂是实现粉煤灰高值化利用的重要途径。图1为目前粉煤灰中协同提锂工艺流程图。粉煤灰经过脱硅后,用酸/碱浸取,得到酸碱介质体系,通过过滤、结晶后,得到铝产品。在循环母液中,锂得到富集,经过除杂后,形成富含锂资源的溶液,进而采用沉淀法、吸附法等技术,获得碳酸锂等锂产品^[17-19],从而达到锂资源提取的目的。由于锂资源在酸/碱循环母液中形成富集,因此得到的富锂溶液具有强酸/碱性,这就要求提锂过程必须在强酸/碱条件下进行,不能将其中和后在中性条件下完成。

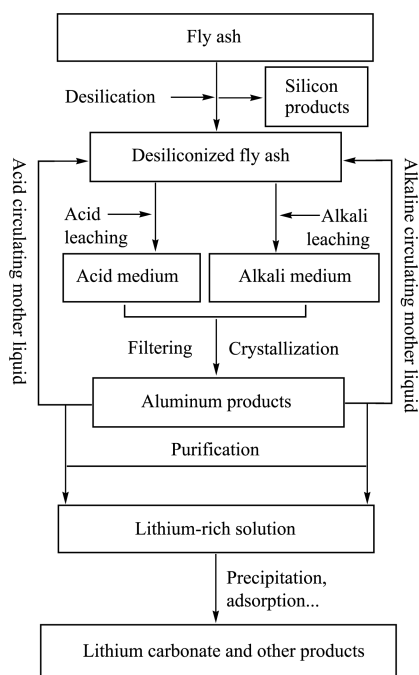


图1 粉煤灰中协同提锂工艺流程图^[17-19]

Fig. 1 Flowchart of lithium extraction from fly ash^[17-19]

2.1 酸介质中锂资源的提取

2.1.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是将一种溶液加入原溶液中,使原溶液中的溶质由于溶解度的差异而进入另一种溶液中,从而使原溶液转相浓缩^[20-22]。使用溶剂萃取法提锂的关键在于选取合适的萃取剂。

山西大学程芳琴课题组针对粉煤灰高值化利用开展了大量深入的研究,通过分子设计制备了适用于酸性介质中锂资源提取的萃取剂。其中,方莉等^[23]将萃取剂磷酸三丁酯和共萃取剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用于盐酸含量为1~5 mol/L的粉煤灰酸性浸取液中锂的提取。室温下搅拌3~20 min后静置分离,单次锂萃取率可达60%以上。另外,崔莉等^[24]采用羟基功能化的离子液体[OHEmin][NTf₂]和中性萃取剂Cyanex 923协同萃取的方式(如图2),从含锂酸性体系(pH为1~6)中萃取Li⁺。然后采用0.5~

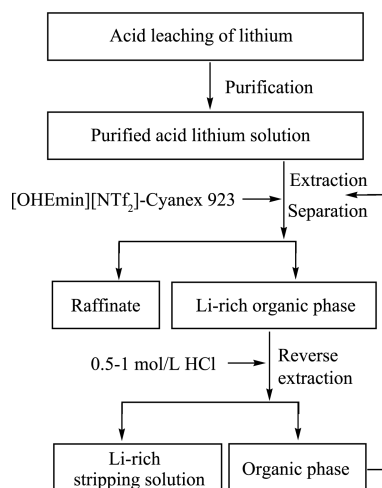


图 2 功能化离子液体 [OHEmin][NTf₂] 和中性萃取剂 Cyanex 923 协同萃取 Li⁺ 流程图^[24]

Fig. 2 Flowchart of synergistic extraction lithium using functionalized ionic liquid of [OHEmin][NTf₂] and neutral extractant Cyanex 923^[24]

1 mol/L 的盐酸作为反萃取剂，能够将有机相中 90% 的锂反萃出来，且表现出良好的 Li⁺/Na⁺ 选择分离特性。

溶剂萃取法提锂因具有分离效率高、工艺和设备简单、操作连续化、易于实现自动控制等优点而被广泛研究^[25]，已经在盐湖等体系中表现出良好的提取效果。中国科学院青海盐湖研究所、中国科学院过程工程研究所、清华大学、北京化工大学、天津科技大学、华东理工大学、青海民族大学等单位^[26-34]均开展了相关研究，实现了盐湖卤水中锂资源的高效萃取。但溶剂萃取法主要针对的是弱酸、中性和碱性体系，对于呈强酸性的粉煤灰酸浸取液，由于存在萃取剂回收困难、价格昂贵、有机相溶损严重、对设备腐蚀强等技术问题，仍需进一步改进和完善提取工艺，开发新型低成本萃取剂。

2.1.2 吸附法

吸附法工艺简单、回收率高、选择性好，适合从稀锂液态资源中提锂^[35]。但是由于粉煤灰酸性含锂溶液成分复杂，环境介质条件恶劣，这对吸附剂的结构与性能提出了更高的要求，例如强的耐酸性、高的选择性、优异的机械稳定性、低的溶损率等。传统的锂离子筛、树脂、碳基吸附剂等，在强酸性体系下，很难有效地从粉煤灰中提取锂资源。因此，对采用吸附法从酸性粉煤灰浸取液中提锂，目前的报道非常有限。

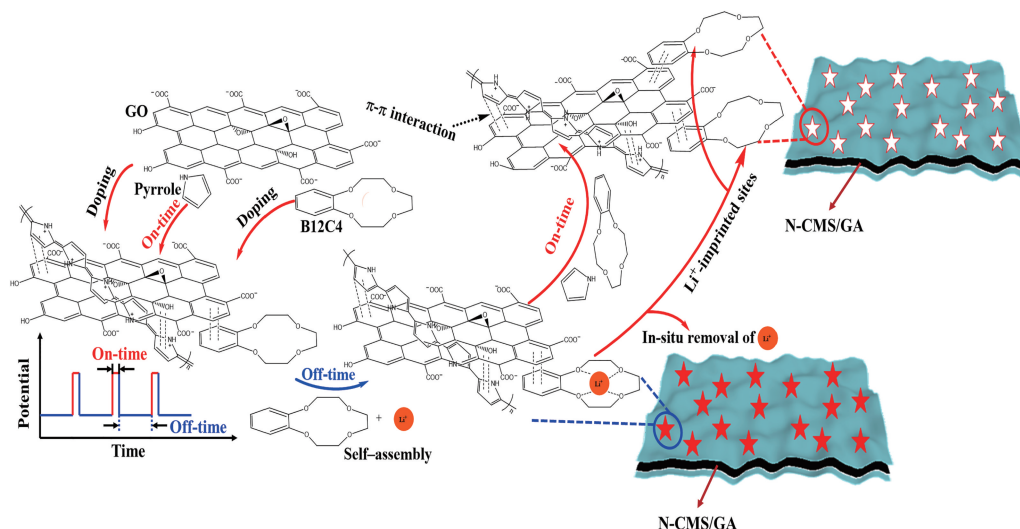
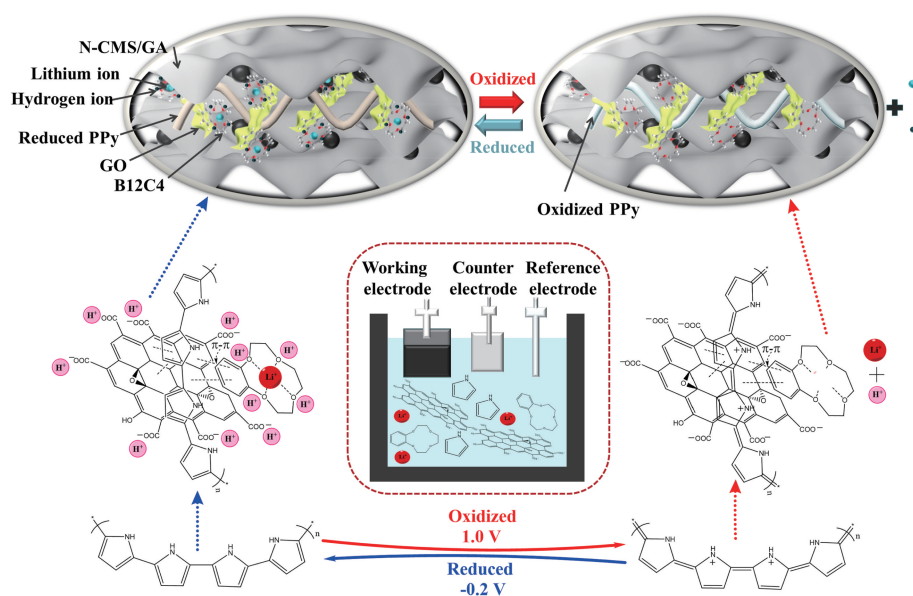
太原理工大学刘旭光课题组^[36]采用离子印迹技术，以 Li⁺ 为模板离子、2-羟甲基-12-冠-4 为捕获剂、吡咯单体为导电剂和交联剂，采用单极性脉冲电聚合法在铂片表面制备了 Li⁺ 印迹膜 (Li⁺-IIM)。吸附结果表明，在

pH=1 的条件下，Li⁺ 的浓度为 40 mg/L 时，Li⁺-IIM 膜在 80 min 内对 Li⁺ 的最大吸附容量为 16.40 mg/g。并且 Li⁺-IIM 表现出优异的选择性和循环利用性能。因此，离子印迹技术为酸性介质中 Li⁺ 的有效捕获提供了新的思路。

碳基吸附材料来源广泛、比表面积大、孔隙结构丰富，能够实现吸附剂对目标物质的高容量吸附和快速传质分离。Huang 和 Wang^[37] 以多壁碳纳米管为基质、二苯并-14-冠-4 为 Li⁺ 络合剂、甲基丙烯酸为功能单体，采用离子印迹技术制备碳基吸附材料。吸附结果表明，碳纳米管 Li⁺ 印迹吸附材料在初始 Li⁺ 浓度为 300 mg/L、pH=6 时达到最大吸附容量 9.46 mg/g。

石墨烯作为碳家族的新成员，自发现以来，因其独特的物理、化学、力学特性在碳材料科学界引发了新一轮研究热潮。氧化石墨烯 (GO) 是将石墨在强氧化剂作用下氧化并剥离而得到，氧化过程中在其外缘或基面上引入了大量的含氧官能团。GO 巨大的表面积和大量的含氧官能团使其成为理想的吸附基质。以此为启发点，刘旭光课题组^[38]针对酸性介质提锂工艺，首先以聚吡咯 (PPy) 球和 GO 为组装单元，经液相还原自组装及高温退火处理构建氮掺杂碳微球/石墨烯基碳气凝胶块体材料 (nitrogen-doped carbon microspheres/graphene aerogel, N-CMS/GA)。其中 PPy 增强导电性和抗酸性，GO 保证大的比表面积和孔隙率。然后，以碳气凝胶材料为电极材料，利用单极脉冲电聚合技术构筑石墨烯基气凝胶锂印迹膜，制备过程如图 3 所示。具体过程是，以具有耐酸性的石墨烯基气凝胶为载体、对 Li⁺ 具有专一识别的苯并-12-冠-4 醚 (B12C4) 为捕获剂、耐酸性的吡咯为功能单体，高氯酸锂 (LiClO₄) 提供模板离子 Li⁺，通过脉冲电聚合技术反复电势振荡，在石墨烯基气凝胶表面形成一定数量的锂印迹位点。吸附结果表明，印迹膜在 Li⁺ 初始浓度为 50 mg/L、pH=1.5 的强酸性锂溶液中的吸附容量为 41.05 mg/g，而且溶损率小于 1%，表现出了良好的应用前景。

图 4 给出了在印迹膜上的电控交换提锂机制^[38]。GO 处在水系溶液中时，其片层上的羧基及羟基官能团发生电离因而带有负电荷。当 PPy 处于氧化态时，大尺寸的 GO 片层被固定在带正电的 PPy 链中；当 PPy 处于还原态时，PPy 链上的正电荷消失，为保持锂印迹膜的电中性，溶液中的 Li⁺ 被吸附进膜内。因此，印迹膜被赋予阳离子交换行为。当处于 -0.2 V 的电化学吸附电位时，印迹膜中的 PPy 会被还原以致链上的正电荷消失，为达到电荷平衡，酸性浸取液中的 Li⁺ 会被吸附进锂印迹膜中的锂印迹位点，与此同时 H⁺ 也被吸进膜中；相比之下，当处于 1.0 V 的电化学脱附电位时，膜中的聚吡咯因氧化而带正电，进而产生正电场将膜内的 Li⁺ 与 H⁺ 排出锂印

图3 石墨烯基气凝胶锂印迹膜的制备流程图^[38]Fig. 3 Schematic of the formation of imprinted film based on nitrogen-doped carbon microspheres/graphene aerogel (N-CMS/GA)^[38]图4 石墨烯基气凝胶锂印迹膜 Li^+ 电控交换机制示意图^[38]Fig. 4 Electrochemical absorption-desorption mechanism of lithium ions on the obtained imprinted film^[38]

迹膜以保持锂印迹膜的电中性。同时,在印迹膜制备过程中, Li^+ 作为模板离子,经过印迹-洗脱处理后,能够形成与 Li^+ 匹配的印迹空穴,结合B12C4对 Li^+ 的专一捕获作用,共同实现了印迹膜对 Li^+ 的选择性识别吸附。

以电控离子交换技术制备得到的锂离子印迹膜,能够高选择性地识别吸附粉煤灰酸性介质中的 Li^+ ,并且表现出较大的吸附容量和低的溶损率。但由于制备过程中,用于 Li^+ 捕获时使用的是冠醚类化合物,导致材料成本过高,不利于生产应用。因此,后续研究应重点开发新型 Li^+ 捕获剂,降低总体成本,最终实现高效利用。

2.2 碱介质中锂资源的提取

2.2.1 沉淀法

沉淀法提锂通常指碳酸盐沉淀法,其原理是向富锂溶液中加入合适的沉淀剂制得锂盐,除杂后加入纯碱,沉淀制得碳酸锂,最后从碳酸锂中进一步提取锂^[39-41]。沉淀法工艺简单,易于实现,但是粉煤灰富锂溶液中金属杂原子众多,含有较高浓度的 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等,成分复杂,严重影响提锂效果。另外,采用沉淀法提锂过程中,分离杂质离子成本较高,影响工业应用价值。

孙玉壮课题组^[42]以平朔脱硅煤灰为原料,对粉煤灰中铝和锂的综合提取工艺——碱法烧结—碱浸—碳化—蒸发结晶—锂沉淀,进行了系统研究,流程如图 5 所示。以提高粉煤灰中铝和锂的综合浸取率为原则,确定了最佳实验条件。即在烧结温度为 950 ℃ 下,以碳酸钠为烧结剂,焙烧 60 min 后,在 160 ℃ 下碱浸 120 min,蒸发结晶后进行沉淀,锂的浸取率为 85.30%,最终回收率为 55.00%。另外,孙玉壮课题组针对平朔脱硅煤灰,对酸化焙烧—酸浸—碳化—蒸发结晶—锂沉淀法的铝锂综合提取工艺进行了研究。在酸浸除杂后,对体系 pH 进行调节(pH=7~9),使溶液呈现碱性,进而在碱介质中实现锂的沉淀提取。结果表明,在最佳工艺条件下,锂的浸取率可以达到 95.69%,最终回收率达到 60.00%^[43]。

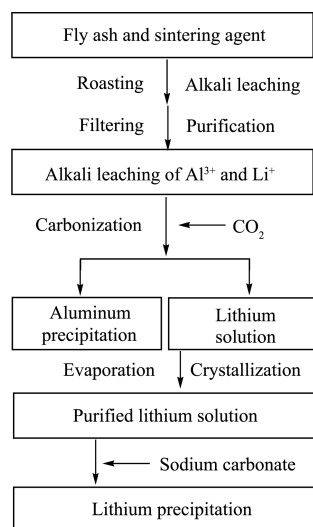


图 5 碱法烧结—碱浸—碳化—蒸发结晶—锂沉淀法提锂工艺流程^[42]

Fig. 5 Flowchart of extraction lithium using alkali sintering—alkali leaching—carbonization—evaporation and crystallization—lithium precipitation method^[42]

酸/碱法焙烧—酸/碱浸—碳化—蒸发结晶—锂沉淀工艺能够实现较高的锂提取率,并且在提取锂的同时实现了铝的回收利用,提高了产品附加值,但是该工艺过程中使用的原料为粉煤灰经过脱硅后的脱硅粉煤灰,煤炭中锂资源未能实现重复利用,而且焙烧过程能耗高,后处理工序长^[44]。

中国科学院过程工程研究所李会泉课题组^[45, 46]结合吸附法和沉淀法,将粉煤灰与碱液混合后进行碱溶反应,反应结束后进行固液分离并洗涤,对得到的滤液和洗液采用 Li⁺ 吸附剂(锂离子筛或离子交换树脂)进行吸附;然后进行 Li⁺ 解吸(水、稀盐酸或稀硫酸)、浓缩,对浓缩液加入沉淀剂(碳酸钠或碳酸钾)进行沉锂操作;沉淀结束后,进行过滤、洗涤、干燥,得到的固体即为由粉煤

灰制备得到的碳酸锂产品,工艺流程如图 6 所示。该工艺过程简单、条件温和、对设备要求低、能耗少,能够有效实现粉煤灰中锂的回收利用,锂元素提取率大于 60%。

河北工程大学李神勇等^[47]采用反渗透作用得到锂浓缩液,再通过碳酸化沉淀,实现锂沉淀。具体过程如图 7 所示。首先将粉煤灰浸取后,过滤得到含锂溶液,调节 pH 至碱性,进行富锂溶液反渗透操作得到锂浓缩液,然后经碳酸化沉淀、过滤、干燥得到碳酸锂产品。同时,

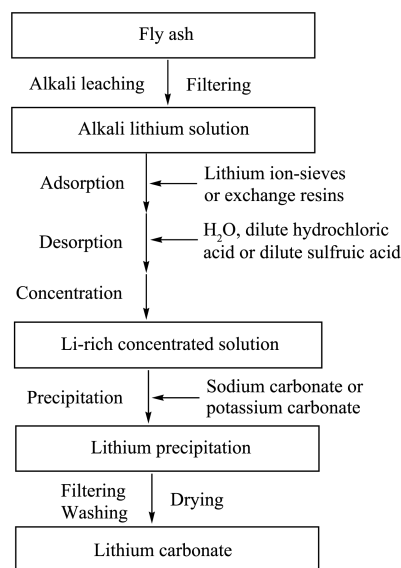


图 6 吸附-沉淀联合法提锂工艺流程图^[46]

Fig. 6 Flowchart of extraction lithium using adsorption-precipitation hybrid method^[46]

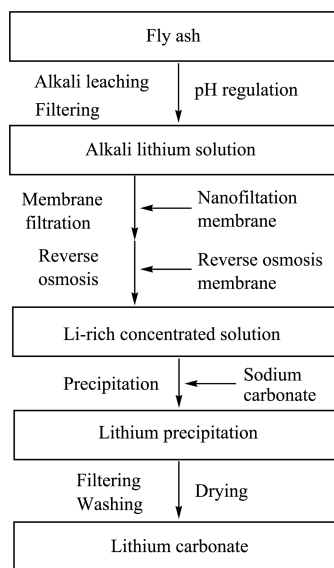


图 7 沉淀法提锂工艺流程图^[47]

Fig. 7 Flowchart of extraction lithium using precipitation method^[47]

该工艺在得到碳酸锂的同时,可以分离富集提取硅酸钙和氧化铝。结果表明,该工艺回收锂可以达到浸取量的95%以上,所得到的碳酸锂能够进一步加工成电子级。

2.2.2 吸附法

采用吸附法从粉煤灰碱性溶液中提取锂资源,使用的吸附材料主要包括锂离子筛和离子交换树脂^[48-50]。由于锂离子筛具有吸附容量大、选择性好、回收率高等优势,成为研究重点。

河北工程大学侯永茹等^[51]选择二氧化锰锂离子筛对预处理粉煤灰碱性溶液中的 Li^+ 进行吸附。具体过程为,向预处理得到的粉煤灰碱性溶液中加入二氧化锰锂离子筛,其中锂的含量为3.8 mg/L,经过磁力搅拌后,离心得到充分吸附 Li^+ 的二氧化锰锂离子筛。然后用盐酸作为洗涤液将交换有 Li^+ 的离子筛进行洗涤,磁力搅拌、离心,使得离子筛上 Li^+ 置换于溶液中。吸附结果表明,0.2 g 锂离子筛可吸附200 mL 溶液中的锂,洗脱下来的溶液中 Li^+ 含量达到1.5 g/L以上,分离率为80%~85%。但是,锂离子筛不足之处在于,二氧化锰锂离子筛由二氧化锰和氢氧化锂合成,易在离子筛内残留 Li^+ ,影响吸附效果。另外,离子筛在酸洗过程中的溶损问题同样严重和急需改进。

为解决锂离子筛在酸洗过程中溶损率高而导致的循环性能差的问题,华东理工大学孙淑英等^[52]提出引入电控离子交换技术,将二氧化锰锂离子筛 LiMn_2O_4 作为电极材料,通过控制电位实现 Li^+ 的吸附与解吸。结果表明, Li^+ 吸附量约为13.88 mg/g,并表现出良好的循环使用性能,同时保留了锂离子筛的高选择性。该工作是在盐湖体系中完成的,对于成分更为复杂的粉煤灰体系,相关研究工作正在进行当中^[53, 54]。

山东大学董卉^[55]以 LiOH 为锂源、锐钛矿型 TiO_2 为钛源,采用水热法合成Al改性钛基锂离子筛 $\text{H}_2\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$,在30℃、固液比为3、溶液初始pH为8的条件下对粉煤灰浸出锂母液中的锂吸附24 h,吸附率达91%。通过对吸附过程的热力学和动力学计算,考察了锂离子筛吸附机理,结果表明 $\text{H}_2\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 吸附 Li^+ 符合准二级动力学方程,主要为化学吸附且为单分子层吸附,最大吸附量达到98.9 mg/g,展现出很大的研究和应用前景。但是,同样存在溶损问题。

碳材料作为重要的锂离子电池负极材料,具有高的储锂容量,因此碳基材料能够实现 Li^+ 的吸附。碳纳米管具有较低的碳原子密度、管径和管间空隙,能够为 Li^+ 提供大量的嵌入空间,拥有优异的吸附能力。大量理论计算证明了碳纳米管,特别是掺杂碳纳米管和开口碳纳米管能够有效地吸附 Li^+ ^[56-58]。作为超级材料,石墨烯在

吸附 Li^+ 方面也表现出了巨大应用前景。Lalitha等^[59]通过密度泛函理论计算证明了,硼和氮掺杂能够有效提高石墨烯对 Li^+ 的吸附。Guo等^[60]也证明缺陷石墨烯能够对 Li^+ 实现选择性识别与吸附。刘旭光课题组^[61]以磁性碳纳米球作为载体,采用表面离子印迹技术,制备得到磁性纳米碳球锂离子印迹吸附剂。吸附结果表明,在中性和偏碱性条件下,能够实现低浓度(10 mg/L)下 Li^+ 的选择性吸附。

采用吸附法提取锂,溶液体系的pH是重要的影响因素^[62]。当初始溶液pH呈酸性时,由于溶液中 H^+ 浓度大,活度高,阻碍了 Li^+ 的吸附。当初始pH增加至中性时, H^+ 竞争力减弱,吸附剂对 Li^+ 的吸附量大大提高。进一步增大pH至碱性时, H^+ 活度降低,吸附剂的吸附能力达到最大。因此,吸附法常用于碱性介质中锂资源的提取。为了改善吸附剂溶损率的问题,成型造粒成为目前研究的热点。另外,复合型吸附剂以及吸附剂成膜将成为研究和发展方向^[63-65]。

3 结 语

从煤炭燃烧废弃物粉煤灰中提取锂,不仅可以实现煤炭资源利用产业链的高值化拓展,还能够提供新的锂源供应技术,为我国乃至世界新能源产业的发展提供重要的材料支撑。将粉煤灰等进行废物再利用,可以避免其对土地的侵占和污染等问题。但是,粉煤灰中各种金属的赋存状态复杂多样,使得提取难度极大。针对粉煤灰酸碱不同介质中锂资源的提取,科研工作者开发出了不同的提锂技术。对于酸性介质,主要包括溶剂萃取法和吸附法。由于强酸特性对萃取材料要求高、毒性大、对设备腐蚀性强,并且酸性条件下大量的 H^+ 作为 Li^+ 的竞争物质,严重影响提取效果。但作为重要的金属溶出法,酸浸仍然处于举足轻重的地位。因此,从粉煤灰酸性介质中提取锂资源必不可少,也是今后研究的重点和难点。对于碱性介质,主要是沉淀法和吸附法。沉淀法相对成熟,但存在其他金属和目标金属共同沉淀,难以分开的问题。使用吸附法从碱介质中提锂,最主要的问题在于在材料洗涤过程中容易破坏吸附剂的吸附位点,造成溶损率过高,不利于实际应用。未来应该在研究粉煤灰中有价金属的赋存状态及物相组成等的基础上,开发新型的提锂技术,制备先进的吸附材料。另外,可以结合各种提锂技术的优势,联合使用,以提高提取效率。

参考文献 References

- [1] SEAIN B. Separation and Purification Technology[J], 2017, 172: 388-403.
- [2] MESHRA P, MISHRA A, SAHU R. Chemosphere[J], 2020,

- 242; 125291.
- [3] ZHANG Q, CHENG X B, HUANG J Q, *et al.* New Carbon Materials[J], 2014, 29(4): 241-264.
- [4] KAMRAN U, HEO Y J, LEE J W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 794: 425-434.
- [5] ZHAO X Y, YANG H C, WANG Y F, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2019, 850(1): 113389.
- [6] RAZMJOU A, ASADNIA M, HOSSEINI E, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 5793.
- [7] SUN Y Z, LI Y H, ZHAO C L. Energy Exploration & Exploitation[J], 2010, 28(2): 97-104.
- [8] QIN S J, ZHAO C L, LI Y H, *et al.* International Journal of Oil Gas and Coal Technology[J], 2015, 9: 215-229.
- [9] 冯慧娟, 吕鑫磊. 洁净煤技术[J], 2016, 22(6): 20-23.
FENG H J, LV X L. Clean Coal Technology[J], 2016, 22(6): 20-23.
- [10] DAI S F, LI D, CHOU C L, *et al.* International Journal of Coal Geology[J], 2008, 74: 185-202.
- [11] SUN Y Z, ZHAO C L, ZHANG J Y, *et al.* Energy Exploration & Exploitation[J], 2013, 31(5): 727-744.
- [12] SUN Y Z, ZHAO C L, LI Y H, *et al.* Acta Geologica Sinica[J], 2013, 87(4): 801-812.
- [13] 孙玉壮, 赵存良, 李彦恒, 等. 煤炭学报[J], 2014, 39(4): 744-748.
SUN Y Z, ZHAO C L, LI Y H, *et al.* Journal of China Coal Society[J], 2014, 39(4): 744-748.
- [14] HU P P, HOU X J, ZHANG J B, *et al.* International Journal of Coal Geology[J], 2018, 189: 27-34.
- [15] DAI S F, ZHAO L, PENG S P, *et al.* International Journal of Coal Geology[J], 2010, 81: 320-333.
- [16] SUN Y Z, ZHAO C L, QIN S J, *et al.* Ore Geology Reviews[J], 2016, 72: 659-668.
- [17] LI S Y, QIN S J, KANG L W, *et al.* Metals[J], 2017, 7: 272.
- [18] GONG B G, TIAN C, XIONG Z, *et al.* International Journal of Coal Geology[J], 2016, 166: 96-107.
- [19] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 有色金属(冶金部分)[J], 2018, (4): 46-50.
LI C, WANG L P, GUO Z H, *et al.* Metals (Extractive Metallurgy)[J], 2018 (4): 46-50.
- [20] SWAIN B. Journal of Chemical Technology and Biotechnology[J], 2016, 91: 2549-2562.
- [21] LI H F, LI L J, JI L M, *et al.* Chemical Physics Letters[J], 2019, 733(16): 136668.
- [22] LIU G, ZHAO Z W, GHAREMAN A. Hydrometallurgy[J], 2019, 187: 81-100.
- [23] 方莉, 程芳琴, 冯明, 等. 一种用于强酸性电解质溶液体系中锂的萃取方法: CN108893604A[P]. 2018-11-27.
FANG L, CHENG F Q, FENG M, *et al.* A Method for Extracting Lithium Ions from Strong Acidic Electrolyte Solutions: CN108893604A[P]. 2018-11-27.
- [24] 崔莉, 曹丽琼, 李恩泽, 等. 一种从酸性体系中萃取锂离子的方法: CN109355502A[P]. 2019-02-19.
CUI L, CAO L Q, LI E Z, *et al.* A Method for Extracting Lithium Ions from an Acidic System: CN109355502A[P]. 2019-02-19.
- [25] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 化工学报[J], 2018, 69(1): 141-155.
LIU D F, SUN S Y, YU J G. CIESC Journal[J], 2018, 69(1): 141-155.
- [26] 高洁, 邓天龙, 朱华芳. 一种盐湖卤水萃取法提锂的协同萃取体系: ZL201010577332[P]. 2012-12-07.
GAO J, DENG T L, ZHU H F. A Synergistic System Based on Extracting Lithium Methods from Salt Lake Brine: CN201010577332[P]. 2012-12-07.
- [27] ZHOU Z Y, LIANG S K, QIN W, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2013, 52: 7912-7917.
- [28] 王勇. 含立体对称结构络阴离子的离子液体共萃取剂用于从盐湖卤水中萃取提锂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
WANG Y. An Ionic Liquid Co-Extractant Containing Stereosymmetric Complex Anions and Application of Extracting Lithium from Salt Lake Brine [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [29] 刘浩田. 含对称立体结构络阴离子的盐类共萃取剂用于从高镁锂盐湖卤水中萃取提锂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
LIU H T. Salt Co-Extractants Containing Symmetrical Stereostructure Complex Anions and Application of Extracting Lithium from Brine of High Magnesium Lithium Salt Lake [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [30] GAO D L, YU X P, GUO Y F, *et al.* Chemical Research in Chinese Universities[J], 2015, 31: 621-626.
- [31] 孙淑英, 叶帆, 宋兴福, 等. 无机化学学报[J], 2011, 27: 439-444.
SUN S Y, YE F, SONG X F, *et al.* Chinese Journal of Inorganic Chemistry[J], 2011, 27: 439-444.
- [32] 李林艳, 李湘兰, 李晓宏. 锂萃取剂以及从盐湖卤水中提取锂的方法: CN201811507854.3[P]. 2018-12-11.
LI L Y, LI X L, LI X H. Lithium Extractant and Extracting Method of Lithium from Salt Lake Brine: CN201811507854.3[P]. 2018-12-11.
- [33] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 材料导报[J], 2019, 33(13): 2119-2126.
SU H, ZHU Z W, WANG L N, *et al.* Materials Reports[J], 2019, 33(13): 2119-2126.
- [34] SHI C L, LI H X, LIU B, *et al.* Journal of Molecular Liquids[J], 2020, 304: 112756.
- [35] 刘炳光, 祖晓冬, 李建生, 等. 无机盐工业[J], 2019, 51(9): 12-16.
LIU B G, ZU X D, LI J S, *et al.* Inorganic Chemicals Industry[J], 2019, 51(9): 12-16.

- [36] 刘伟峰, 闫光, 刘旭光, 等. 一种基于电控离子交换制备锂离子印迹膜的方法: CN110124631A[P]. 2019-08-16.
LIU W F, YAN G, LIU X G, *et al.* A Method for Preparing Lithium Ion Imprinted Film based on Electrochemically Switched Ion Exchange Technology: CN110124631A[P]. 2019-08-16.
- [37] HUANG Y, WANG R. Journal of Cleaner Production [J], 2018, 205: 201-209.
- [38] ZHANG E H, LIU W F, LIANG Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 385: 123948.
- [39] ZHANG Y, HU Y H, WANG L, *et al.* Minerals Engineering[J], 2019, 139: 105868.
- [40] SONG Y F, ZHAO T Y, HE L H, *et al.* Hydrometallurgy [J], 2019, 189: 105141.
- [41] HUANG T, SONG J F, XING L X, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 579: 172-179.
- [42] 杨晶晶. 平朔煤灰中铝和锂的综合提取工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
YANG J J. Study on the Comprehensive Extraction Process of Aluminum and Lithium from Pingshuo Coal Ash[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013.
- [43] 秦身钧, 李神勇, 康莲薇, 等. 一种从富锂粉煤灰碱法母液中提取锂的方法: CN109721081A[P]. 2019-05-07.
QIN S J, LI S Y, KANG L W, *et al.* A Method for Extracting Lithium from the Alkaline Mother Liquor of Lithium Rich Fly Ash: CN109721081A[P]. 2019-05-07.
- [44] 李少鹏, 孙振华, 李会泉, 等. 一种粉煤灰中铝硅锂镓联合法协同提取的方法: CN107758714A[P]. 2018-03-06.
LI S P, SUN Z H, LI H Q, *et al.* A Method for Extracting of Aluminum, Silicon, Lithium and Gallium from Fly Ash: CN107758714A[P]. 2018-03-06.
- [45] 胡朋朋. 高铝粉煤灰中锂的赋存状态及预脱硅过程浸出规律研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
HU P P. Study on the Occurrence State of Lithium in High-Alumina Coal Ash and the Leaching Rule of Pre-Desilication Process[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [46] 李少鹏, 孙振华, 李会泉, 等. 一种从粉煤灰中提锂的方法: CN105692659A[P]. 2016-06-22.
LI S P, SUN Z H, LI H Q, *et al.* A Method for Extracting Lithium from Fly Ash: CN105692659A[P]. 2016-06-22.
- [47] 李神勇, 康莲薇, 秦身钧, 等. 一种从粉煤灰中分离富集锂、铝、硅的方法: CN106745016A[P]. 2017-05-31.
LI S Y, KANG L W, QIN S J, *et al.* A Method for Separating and Enriching Lithium, Aluminum and Silicon from Fly Ash: CN106745016A[P]. 2017-05-31.
- [48] LIU D F, SUN S Y, YU J G, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2019, 377: 119825.
- [49] XUE F, WANG B Y, CHEN M M, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2019, 228: 115750.
- [50] SUZUKI T, TANAKA M, IKEDA Y, *et al.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry[J], 2013, 296: 289-292.
- [51] 侯永茹, 李彦恒, 代红, 等. 粉煤灰综合利用[J], 2015, 3: 10-11.
HOU Y R, LI Y H, DAI H, *et al.* Fly Ash Comprehensive Utilization[J], 2015, 3: 10-11.
- [52] LIU D F, SUN S Y, YU J G. Canadian Journal of Chemical Engineering[J], 2019, 97(S1): 1589-1595.
- [53] 孙淑英, 许正国, 于建国. 一种吸附法从粉煤灰中提锂的方法: CN110592383A[P]. 2019-12-20.
SUN S Y, XU Z G, YU J G. An Adsorption Method for Extracting Lithium from Fly Ash: CN110592383A[P]. 2019-12-20.
- [54] 孙淑英, 许正国, 于建国. 一种碳化分解法从粉煤灰制备电池级碳酸锂的方法: CN110563009A[P]. 2019-12-13.
SUN S Y, XU Z G, YU J G. A Method for Preparing Battery-Grade Lithium Carbonate from Fly Ash by Carbonization Decomposition: CN110563009A[P]. 2019-12-13.
- [55] 董卉. 粉煤灰活化提取锂实验研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
DONG H. Experimental Study on Lithium Extraction by Activation of Fly Ash[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [56] QI G C, RABCZUK T. Carbon[J], 2019, 155: 727-733.
- [57] SHI W W, WANG Z G, FU Y Q. Journal of Nanoparticle Research [J], 2016, 18: 325.
- [58] 李良国. 碳纳米管吸附锂的第一性原理计算[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
LI L G. The First Principle Calculation of Carbon Nanotubes Adsorbing Lithium[D]. Qingdao: Chinese Marine University, 2009.
- [59] LALITHA M, MAHADEVAN S S, LAKSHMIPATHI S. Journal of Materials Science[J], 2017, 52: 815-831.
- [60] GUO J J, LEE J, CONTESECU C I, *et al.* Nature Communications [J], 2014, 5: 5389.
- [61] 杨永珍, 梁琦, 刘伟峰, 等. 一种磁性碳基锂离子印迹材料的制备方法: CN110078873A[P]. 2019-08-02.
YANG Y Z, LIANG Q, LIU W F, *et al.* A Method for Preparing Magnetic Carbon-based Lithium Ion Imprinting Materials: CN110078873A[P]. 2019-08-02.
- [62] JIANG H X, YANG Y, SUN S Y, *et al.* Canadian Journal of Chemical Engineering[J], 2020, 98(2): 544-555.
- [63] HONG H J, RYU T, PARK I S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 337: 455-461.
- [64] RAZMJOU A, ASADNIA M, HOSSEINI E, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 5793.
- [65] LI X H, MO Y H, QING W H, *et al.* Journal of Membrane Science [J], 2019, 591: 117317.