

Technical progress of green high-value utilization of strategic rare metal resources

Tao QI^{1,2*}, Weijing WANG^{1,2}, Guangye WEI^{1,2}, Zhaowu ZHU^{1,2}, Jingkui QU^{1,2}, Lina WANG^{1,2},
Hui ZHANG^{1,2}

1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Focus on resource shortage, environmental pollution, and low grade products, the major national demands of China's rare metal resources such as vanadium, titanium, nickel, cobalt, and lithium, in the era of rapid development of strategic emerging industries were summarized, and the major progress and achievements of this field in recent years through upgrading and reforming the utilization technology of vanadium-bearing titanomagnetite, laterite nickel ore, and high magnesium content brine were reviewed. The main conclusion was that: (1) Unconventional medium strengthening methods such as coal-based sodium salt smelting, high temperature carbonization–low temperature chlorination, and oxidation of sub-molten salt were the core of achieving green high-value utilization of vanadium and titanium in vanadium-titanium magnetite. (2) The hydrochloric acid leaching–low temperature selective hydrolysis–coprecipitation process was an advanced representative technology which can shortly achieve the high-efficiency and high-value utilization of all components of the laterite nickel ore with low cost. (3) Double-functional synergistic system was the key to realize the green utilization of lithium extraction and stripping from high magnesium content brine. Based on the two ideas of solid waste recycling and waste reduction at source, the utilization technology of strategic metal resources at the present stage had preliminarily solved the problems of environmental pollution and low utilization rate of resources, but there were still common problems such as the lack of basic principles of green utilization of resources and low scientific technological content of products. At the end of this work, the frontier research direction of green high-value utilization of rare metal resources guided by strategic industrial key materials was prospected, e.g. basic research on the application and value-increment of rare metal.

Key learning points:

- (1) Unconventional medium strengthening methods such as coal-based sodium salt smelting, high temperature carbonization–low temperature chlorination, and oxidation of sub-molten salt were the core of achieving green high-value utilization of vanadium and titanium in vanadium–titanium magnetite.
- (2) The hydrochloric acid leaching–low temperature selective hydrolysis–coprecipitation process was an advanced representative technology which can shortly achieve the high-efficiency and high-value utilization of all components of the laterite nickel ore with low cost.
- (3) Double-functional synergistic system was the key to realize the green utilization of lithium extraction and stripping from high magnesium content brine.
- (4) Basic research on the application of rare metal resources which was guided by strategic industrial key materials was an important development direction of its green high-value utilization technology.

Key words: vanadium–titanium magnetite; laterite ore; salt lake brine; green high-value utilization; secondary resources

收稿日期: 2019-03-01, 修回日期: 2019-04-15, 网络发表: 2019-06-04, **Received:** 2019-03-01, **Revised:** 2019-04-15, **Published online:** 2019-06-04
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21606241; 51774260; 51804289); 国家重点研发计划项目(编号: 2018YFC1900500); 中国科学院科技服务网络计划(STS)资助项目(编号: KFJ-STZ-ZDTP-040; KFJ-STZ-QYZD-011); 中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJSSW-JSC021); 中国科学院重点部署项目(编号: ZDRW-ZS-2018-1); 中国科学院创新交叉团队项目
作者简介: 齐涛(1966–), 男, 山东省泰安市人, 博士, 研究员, 研究方向: 两性金属资源高效清洁利用, Tel: 010-82544847, E-mail: tqgreen@ipe.ac.cn.

引用格式: 齐涛, 王伟菁, 魏广叶, 等. 战略性稀有金属资源绿色高值利用技术进展. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 10–24.
Qi T, Wang W J, Wei G Y, et al. Technical progress of green high-value utilization of strategic rare metal resources (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 10–24, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219142.

战略性稀有金属资源绿色高值利用技术进展

齐涛^{1,2*}, 王伟菁^{1,2}, 魏广叶^{1,2}, 朱兆武^{1,2}, 曲景奎^{1,2}, 王丽娜^{1,2}, 张绘^{1,2}

1. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

摘要:从资源紧缺、环境污染、产品低端等方面,总结了我国钒、钛、镍、钴、锂稀有金属资源在战略性新兴产业迅猛发展时代所面临的国家重大需求,回顾了领域近年来通过升级和变革传统稀有金属资源利用技术取得的主要进展和成就。其中煤基钠化冶炼、高温碳化-低温氯化、亚熔盐氧化等非常规介质强化手段是实现钒钛磁铁矿中钒、钛绿色高值高效利用的核心;盐酸常压浸出-低温选择性水解-共沉淀新技术是一种低成本、短流程高效高值利用红土镍矿全组分的先进技术代表;双功能协同复合萃取原理是实现高镁盐湖卤水的锂资源绿色利用的关键基础。基于固废资源化和源头减废两个思路,现阶段战略性金属资源的利用技术初步解决了环境污染和资源利用率低的问题,但仍存在资源绿色利用基础原理匮乏、产品科技含量低等普遍问题。以战略性新兴产业关键材料为导向的绿色高值利用技术的应用基础研究是稀有金属相关绿色产业战略性发展的重要科技保障,是未来重要的前沿研究方向。

要 点:

- (1) 煤基钠化冶炼、高温碳化-低温氯化、亚熔盐氧化等非常规介质强化手段是实现钒钛磁铁矿中钒、钛绿色高值利用的核心。
- (2) 盐酸常压浸出-低温选择性水解-共沉淀新技术是一种低成本、短流程高效高值利用红土镍矿全组分的先进技术代表。
- (3) 双功能协同复合萃取原理是实现高镁盐湖卤水的锂资源绿色利用的关键基础。
- (4) 以战略性新兴产业关键材料为导向的稀有金属资源绿色高值利用的应用基础研究是未来战略性新兴产业领域的重要发展方向。

关键词: 钒钛磁铁矿; 红土矿; 盐湖卤水; 绿色高值利用; 二次资源

中图分类号: TF815

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)S1-0010-15

1 前言

钒、钛、镍、钴、锂是“十三五”全国矿产资源规划战略性矿产目录中我国几种重要的战略性稀有金属^[1],是国家宏观调控和监督管理的重点对象。战略性金属因具备高强度、高韧性、高温抗蠕变性、高疲劳寿命、高损伤容量、可导电导热等优异性能,被广泛应用于航空航天、新能源、信息技术、深海、运输等前沿和战略性新兴产业领域。在航空航天领域,锂、钛、钒、铝等高纯金属及合金常被用于制造飞机的主承力构件和紧固件(如机身、机翼、涡轮盘、发动机及连接用铆钉和螺栓等^[2];在电子信息领域,钛、铜、铝等金属及合金常用于制备集成电路的芯片、互联线、阻挡层、接触层和背面金属化层,钛、钒、镍等金属及合金常用于制备高纯靶材、显示屏电极、导电薄膜、阻挡层和接触层^[3]。此外,前沿新能源产业的迅速崛起为有色金属中的钒、镍、锂和稀土金属迎来了新的应用领域,其中高纯钒电解液是大型储能(风电和光伏能)系统中全钒液流电池的核心部分,磷酸铁锂、锂镍钴锰氧化物(三元锂)和锰酸锂是动力电池的核心组成,Cu、Al和Ni是汽车冷却系统的关键散热材料^[4]。综上所述,钒、钛、镍、钴、锂金属资源的战略地位不言而喻,既可保障战争时期的国家安全,也可保障平时时期的经济发展,现阶段更是保障国家在尖端科技研发领域抢占优势领先地位的基石。

新形势下,我国钒、钛、镍、钴、锂资源综合利用面临着新的挑战:(1) 原生资源对外依存严重,二次资源的循环利用率低,面临中长期资源保障程度形势严峻的窘境,同时我国战略性金属资源品位低、共伴生,结构和组成复杂,物理化学性质相近,提取分离难度大,已有技术资源利用均值仅 35%,远低于国外 60%的水平,环境污染严重;(2) 我国基于战略金属资源的高端产业自主核心技术匮乏,产品科技含量低、性能落后,长期处于中低端市场水平,高端市场由欧美、日本等发达国家的厂商所垄断,如芯片和集成电路用高纯金属与合金 80%依赖进口;国产航空钢材纯度不达标、粗晶、缺陷多,主起落架主承力结构 90%依赖美国 300M 钢、法国 35NCD16;能源电池四大核心部件之一的隔膜,90%被日本昭和电工垄断。目前严峻的国际形势、亟待解决的环境污染和战略性新兴产业的迅猛发展,对钒、钛、镍、钴、锂等战略性稀有金属资源的绿色高值利用提出了强烈需求。

现阶段一方面要突出强化介质、装备和过程,研发战略性金属资源绿色生产技术,减少污染物的产生和排放,提升节能减排效果;另一方面要将原生矿产资源及二次资源的利用与新材料、新能源汽车等战略性新兴产业有机结合,加强原创领先技术研究,提高产品科技含量和性能,升级低端产品,提升产业核心竞争力。本工作基于钒、钛、镍、钴、锂等战略性金属资源及其二次

资源低品位共伴生难提取分离的特征,对当前生产工艺和有能力的高效清洁生产技术进行阐述,并进一步展望战略性金属资源绿色高值利用的未来。

2 钒钛资源的利用技术发展与应

我国可利用的钒钛资源 90% 赋存于钒钛磁铁矿中,与铬、镍、钴、钨、镓、铜和铂族等多金属共伴生,资源综合利用价值很高。钒钛磁铁矿的主要矿物为钛磁铁矿、钛铁矿、硫化矿和脉石矿物(以钛普通辉石和斜长石为主)。传统工艺是将钒钛磁铁矿选矿分离后得到钛精矿(以钛铁矿为主)和钒钛磁铁矿精矿(以钒钛磁铁矿为主),其中钛精矿用于提取有价钛元素,钒钛磁铁矿精矿用于提取有价钒和铁元素。

2.1 钒钛磁铁矿利用技术

钒钛磁铁矿精矿的冶炼工艺主要有 4 种:以钢铁为导向的高炉冶炼—铁水提钒—钒渣生产氧化钒工艺^[5]、以钒为导向先钒后铁的钠化焙烧水浸提钒—预还原—电炉熔分工艺^[5]、先铁后钒的非高炉冶炼—电炉熔分/深还原—熔分渣提钒/铁水提钒工艺^[5]和以铁钒钛全组分利用为导向的煤基钠化冶炼提铁—湿法提钒钛工艺^[6]。目前仅前 2 种工艺实现了工业化,后 2 种仍在中试验证阶段,第 3 种以直接还原法为代表的非高炉冶炼流程,根据还原主体设备及渣铁分离方式不同分为隧道窑还原—磨选法、转底炉还原—电炉熔分法、回转窑还原—电炉熔分法^[7]和煤/气竖炉—电炉熔分法^[8]等。回转窑还原—电炉熔分法存在设备结垢腐蚀严重、直接还原所得富钒渣钛资源利用率低、铁产品附加值低等问题,其预还原过程中隧道窑和回转窑法存在产量小、能耗高、易结垢、污染大等缺点;转底炉法具有产能低、大型化困难、铁产品附加值低等不足,目前在攀枝花的中试验证线已停产;适合我国多煤少气国情的煤制气竖炉法产能大、环境友好,可用于大规模处理钒钛磁铁矿^[9]。但非高炉冶炼流程的深还原熔分过程所得钛被固化富钒渣质量差、钛资源利用率低,暂时不具备工业应用价值。

2.1.1 高炉冶炼—铁水提钒—钒渣生产氧化钒工艺

20 世纪 20 年代,高炉法^[10]最早用于工业化处理钒钛磁铁矿精矿,以钢铁为导向,在高炉中将钒钛磁铁矿精矿中的铁和大部分钒在 1500 °C 高温下还原冶炼成含钒铁水,钛钙化成结构稳定难解的钙钛矿进入高炉渣相。丁成义^[11]针对钒钛磁铁矿焙烧过程中物相转变规律作了 Fe—V—Ti—O 相图等大量基础工作;薛向欣^[12]将高炉法改进成适用于我国高铬型钒钛磁铁矿资源利用的工业化技术。钒钛磁铁矿高炉冶炼—铁水提钒—钒渣生产氧化钒

工艺(见图 1)是从钒钛磁铁矿中回收钒最主要的途径,是将高炉法获得的含钒铁水经转炉、摇包或雾化炉吹炼,选择性氧化大部分钒得到富钒渣(10%~25% V_2O_5),目前在南非海威尔德、俄罗斯下塔吉尔、新西兰钢铁、攀钢和承钢等综合型钢铁企业成功应用^[5]。富钒渣一般经焙烧、浸出、净化、沉积和煅烧 5 个步骤制取初级 V_2O_5 和 V_2O_3 产品,再通过溶解萃取法、铝热法或化学法精制成世界上广泛应用的最终钒产品(如钒铁、钒铝中间合金、钒化工产品、催化剂及金属钒)^[13],该法高效提钒的关键步骤是焙烧,实质是将渣中难溶的钒铁尖晶石($FeO \cdot V_2O_3$)中的低价钒(III 或 IV)氧化成可溶性钒(V),大幅提高钒提取率。根据焙烧添加剂不同,富钒渣主要采用钠盐焙烧、钙盐焙烧和无盐焙烧 3 种工艺。

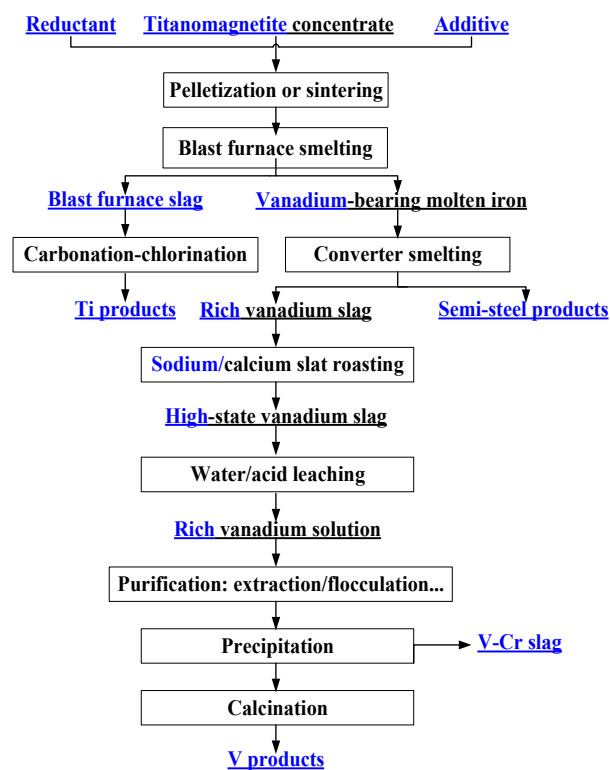


图 1 高炉法冶炼钒钛磁铁矿的工艺流程

Fig.1 Flow sheet of blast furnace process for vanadium-bearing titanomagnetite concentrate

自 1912 年 Bleecker^[14]发表第 1 个钠盐焙烧专利以来,钠化焙烧提钒法一直是含钒物料提钒的主要方法。中国钒工业起步于 20 世纪 50 年代,自 70 年代攀枝花钢铁公司建成投产至今,生产线仍及钠化焙烧—水浸—沉淀—煅烧法为主。具体步骤为富钒渣经冷却、破碎、磁选或风选除铁,将粒度小于 0.124 mm 的钒渣配加 Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 等钠化剂,加入回转窑或多膛炉中,在 780~900 °C 下保持氧化气氛焙烧 1~3 h,再用水多段 80 °C

浸出，浸出液调控酸碱度后添加铵盐沉钒，多钒酸铵沉淀经熔化铸片后得 V_2O_5 ^[15]。该法具有原料适应性强、钒产品质量高($V_2O_5 > 99\%$)、能耗低、生产效率高、技术成熟和基建投资少的优势，但也存在钠盐消耗量大、物料易结块粘炉、废气(含 Cl_2 , HCl 和 SO_2)污染大、处理沉钒废水产生钒铬泥高污染等问题。为实现钠化焙烧提钒法的绿色升级，国内外对钒铬泥资源综合利用方法开展了大量研究，主要包括高温还原法制备 VCr 多元合金^[16]、两步钠化焙烧法^[17]、沉淀法^[18]和络合法等。高温还原法是在高温下将钒、铬、铁用碳质还原剂还原为金属单质，不仅能耗高、高温窑气粉尘量大，且合金产品质量低劣(S 和 P 含量超标)；两步钠化焙烧法是在 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 下预钠化焙烧提钒、在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下深度钠化焙烧提铬，以延长工艺流程为代价获得良好的钒和铬提取分离效果；沉淀提铬法是以酸为介质将钒铬泥中的酸溶物浸出，酸浸液氧化后同步沉淀出钒、铁和硅，残液加入碱沉淀获得氢氧化铬，存在钒铬产品相互夹带杂质的问题；络合法是改进的沉淀法，利用络合剂络合钒、铁，而不络合铬的性能差异，实现短流程钒铬高效提取分离。

针对钠化提钒法产生的废气和废水污染环境的问题，前苏联早在 20 世纪 70 年代开始使用一种相对环境友好的钙化焙烧提钒技术^[19]。此法是将石灰、石灰石或其它钙化合物按一定比例与粒度小于 0.096 mm 的钒渣混合，于 $900\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧约 3 h，使钒转化为不溶于水但溶于碳酸盐溶液或稀酸的钒酸钙，用碳酸盐溶液或稀酸浸出钒，达到与其它杂质分离的目的。含钒浸出液在 $pH=2.5\sim 3.2$ 下水解沉钒，得含 $80\%\text{ }V_2O_5$ 的红饼粗钒，粗钒经碱溶、氨沉、煅烧后可得纯度大于 $98\%\text{ }V_2O_5$ ^[5,20]。与钠化焙烧工艺相比，钙化焙烧沉钒废水循环成本低、污染小、设备不结圈、浸出尾渣不含钠可循环使用或用作填料，易实现资源综合利用；但原料适应性较差，特别不适用于高磷含量的富钒渣^[5]。此外，无盐焙烧提钒法虽流程短、工艺清洁、产品质量高，但钒回收率低、焙烧温度高、能耗高^[15]，至今未投入工业化生产。

为实现资源高效利用，郑诗礼等^[21]研发了亚熔盐法钒渣钒铬共提高效清洁技术，充分利用亚熔盐非常规介质流动性好、反应活性高等优良的物化分离特性，成功将焙烧和浸出两步耦合，低温协同提取钒和铬，极大缩短了工艺流程，首次从源头减排的角度，利用两性金属的钠化和水解特性，实现钒铬的绿色高效利用(V 回收率约 85% ，Cr 回收率约 80%)和亚熔盐介质的循环利用。

钒钛磁铁矿的高效清洁利用还包括固废资源化利用，如攀钢的高钛型高炉渣高温碳化-低温氯化技术^[22]，

通过高温碳化还原和低温氯化解决了含钛高炉渣固废中钙钛矿型钛难利用的问题，同时实现了氯化法制备钛白、海绵钛等高附加值钛产品。此法正在进行万吨级产业化验证，目前高钛型高炉渣的钛综合利用率约为 57% ，有待进一步优化提高。

综上所述，高炉法资源综合利用率偏低，钒利用率约为 $70\%\sim 85\%$ ，钛利用率约为 50% ，仍存在巨大的资源浪费。

2.1.2 钠化提钒-预还原-电炉熔分工艺

钠化提钒-预还原-电炉熔分工艺^[23]是 20 世纪 50 年代芬兰率先开发的“先钒后铁”工艺，是将含 V_2O_5 $0.5\%\sim 2\%$ 和全铁 $50\%\sim 65\%$ 的钒钛磁铁精矿与钠盐、粘结剂混合造球后，约 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化焙烧，使钒转化成可溶性钒酸盐，再经水浸使钒与铁、钛分离，残团进一步还原、电炉熔化分离得铁水和钛渣。目前该工艺已成功在芬兰、澳大利亚、南非等国实现工业化生产。芬兰劳塔鲁基公司奥坦梅基钒厂和木斯特瓦拉钒厂将钒铁精矿($V_2O_5 > 0.65\%$)与纯碱造球焙烧，焙烧球团经水多段浸出，浸出液含钒酸钠 $10\sim 20\text{ g/L}$ ，添加铵盐沉淀多钒酸铵，经煅烧得纯度大于 $88\%\text{ }V_2O_5$ 熔片。1980 年澳大利亚阿格纽-克拉夫公司建成钒厂，将钒铁精矿($V_2O_5 > 2\%$, $SiO_2 > 1\%$)与钠盐流化态混合焙烧，焙烧产物经水多段浸出，浸出液含 $40\sim 50\text{ g/L }V_2O_5$ ，脱除硅和铝后，添加硫酸铵沉淀多钒酸铵，后经煅烧得到 V_2O_5 ^[24]。此法由于直接从钒钛磁铁精矿中提取 V_2O_5 ，钒回收率高达 85% ，但提钒渣钠含量高，影响铁和钛的二次利用，同时钠盐耗量高、设备易结圈、原料要求苛刻(钒高硅低)，至今未在中国实现工业化应用^[5,7]。

2.1.3 煤基钠化冶炼提铁-湿法提钒钛工艺

为实现铁钒钛全组分的绿色高值利用，Qi 等^[6]开发了钒钛磁铁矿煤基钠化冶炼-湿法提钒钛高效清洁利用新技术，将钒钛磁铁精矿、添加剂和煤粉混合造球后，进入快速还原炉中，在 $1100\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下将传统流程中高炉还原生产含钒铁水、转炉提钒渣、钒渣回转窑钠化焙烧、炉外精炼脱硫磷步骤集成在一个核心装备中完成，一步实现铁的还原与渣铁的熔分分离、钒的钠化氧化和钛的钠化，生产出超低硫磷含钒铁水($S < 0.005\%$, $P < 0.05\%$ ，硫磷含量为国家一级含钒生铁标准的 1%)和含钒钛渣，含钒钛渣经湿法浸出-萃取短流程制备高纯硫酸氧钒溶液，脱钒钛渣经低浓酸酸溶和水解制备钛白粉并实现酸介质循环。该技术铁利用率大于 90% 、钒利用率大于 80% ，钛利用率大于 70% ，通过非常规介质强化手段，实现钛的低温钠化活化，从根本上解决了传统高炉法钛进入高炉渣中无法利用的难题，大幅度提高了资

源利用率,实现了从铁精矿资源短流程制备钒电池电解液、超低硫磷含钒生铁、钛白粉等高附加值产品的重大突破。目前该技术已完成千吨级扩试验证,正在衡水进行万吨级中试建设。

2.2 钛精矿利用技术

根据钛产品种类,85%的钛精矿直接采用硫酸法生产中低端钛白粉,10%的钛精矿除铁杂质后采用熔分钛渣氯化法生产高端钛白粉,5%的采用氯化-镁热还原法生产金属钛,这是目前工业化的3条提钛路线(见图2),或多或少都存在难处理的三废问题。面对国家日趋严格的环保要求,行业和科研机构都在加大研发力度,不断从绿色循环方面完善传统工艺。

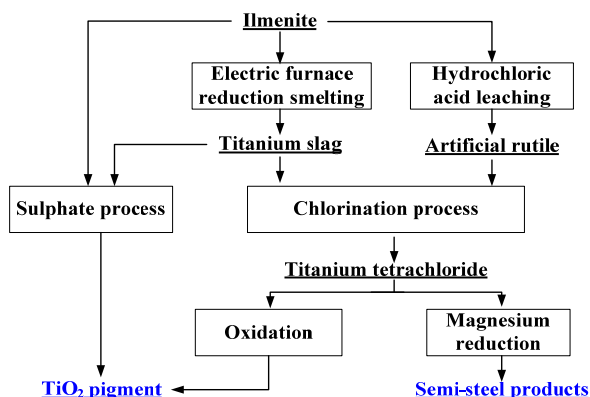


图2 钛精矿工业化利用路线图

Fig.2 Industrial processes for titanium concentrate utilization

硫酸法生产过程排放大量三废,代表物是废酸和废酸中和产生的钛石膏。国内钛白废酸的有效利用方法大致有直接回用(回用的酸占总废酸的比为7.8%)、真空/太阳能蒸发/低温冷冻技术浓缩再利用(17.2%)^[25]、合成聚合硫酸铁净水剂(6.1%)^[26]及“钛-磷”、“钛-锰”、“钛-铁”等联产技术制备硫酸镁、过磷酸钙、硫酸锰等产品(9.8%)^[27]和回收废酸中的铁、钛、钒、铈等有价金属(1.2%)^[28]等。由于一半以上废酸仍采用传统一段或二段中和技术,我国每年产生1000多吨巨量钛石膏。据行业协会统计,国内78.2%的钛石膏以堆存填埋方式处置,不仅占用大量土地,且潜在二次污染风险,已经工业化应用的综合利用技术中有11.1%是代替天然石膏用作水泥缓冲剂^[29]、5.6%用作路基材料、5.1%用作石膏建材。为了更大程度实现钛石膏资源化,国内外的研究者作了大量研究,包括合成纳米TiO₂^[30]、用作回填材料^[31]、制备防火材料^[32]、制备重金属污染物脱除剂^[33]、合成红色陶瓷^[34]等。

氯化法生产过程会排放含氯根粉尘、废水和废渣,其环境排放总量仅为硫酸法的10%。氯化物废渣中的Fe

可综合利用生产含铁絮凝剂和FeCl₃,其它毒性金属氯化物采用加压注井法处置。废水中和产生的次氯酸除作为消毒剂出售外,还可通过氯气曝气法制备NaCl用作碱厂原料^[27]。英国Tioxide集团中和评估监测认为,钛精矿采用硫酸法生产工艺,废酸经中和后外排是消耗能源最少的方案。日本最新研究^[27]也认为一旦解决好硫酸法废辅(废酸浓缩或中和处理)排放问题,硫酸法对环境的影响比氯化法小得多。可见虽然氯化法“三废”量远小于硫酸法,但其对环境的潜在危害并不比硫酸法小。

除上述提到的工业化技术外,正在研发和中试阶段的钛精矿利用技术还有盐酸法、混合法和熔盐法等^[35]。尤其是Wang等^[36]研发的熔盐法钛白清洁生产新工艺实现了介质循环和钛资源的绿色利用,已于2010年在山东淄博完成了千吨级中试验证。

2.3 钒钛产品高值化技术

2.3.1 钒产品高值化技术

钒享有金属“维生素”的美誉,约80%以上的钒应用于钢铁改良,通过碳化物、氮化物细化钢铁晶粒,减少晶间夹杂,从而增强钢铁强度及延展性,结构钢中添加0.1%的钒,强度可增加10%~20%。钒具有特殊的外层电子结构(3d³4s²),其丰富的电子结构和价态间转化决定了钒在光学、催化及电化学方面优异的性能,被广泛应用。20世纪80年代成功开发的全钒液流电池,利用V(V)/V(IV)和V(III)/V(II)组成正负极电对,电池充放电效率高、循环寿命长,具有广阔的应用前景和市场需求。目前已在运行的兆瓦级以上大型储能商业化钒电池堆有6个,2012~2013年我国在张北风光储输及沈阳法库卧牛石风电场先后建成2 MW/4 h和5 MW/2 h的钒电池储能示范工程,并稳定运行5年以上^[37,38]。2018年国家能源局批准大连液流电池储能调峰电站国家示范项目,总规模达200 MW/800 MW·h,一期项目规模为100 MW/400 MW·h。钒电解液是钒电池的核心,目前占电池总成本的70%^[39],钒电池的发展引领了钒高值化利用,当前商业运行的典型钒电池电解液浓度约1.5 mol/L,1 kW·h钒电池组需钒约5 kg(以V₂O₅计),大连液流电池储能调峰电站示范项目建成后,需4 kt以上V₂O₅,占一年钒消费总量的10%。钒电解液对钒的纯度要求较高,新出台的《全钒液流电池用电解液》国家标准(GB/T 37204-2018)规定钒纯度接近或超过99.9%,尤其对钒资源伴生杂质的元素含量要求苛刻,Fe和Al小于50×10⁻⁶,Cr<20×10⁻⁶,Si<10×10⁻⁶。《不饱和聚酯树脂液体和浇铸体折光率的测定》(GB8238-87)标准要求冶金过程产生的V₂O₅纯度为97%~99%,个别杂质元素含量如Fe和Al大于0.2%,Si>0.1%,特别是Na和K大于1.0%。根

据钒原料中杂质成分和含量不同,制备钒电解液需复杂的纯化过程,极大地增加了钒电解液的生产成本,也大大提升了钒利用的附加值。

目前钒电解液的制备主要以冶金过程产生的高纯 V_2O_5 ^[40,41]为原料,主要有 2 种路线:酸溶电解还原和酸溶化学还原工艺^[42],流程图如图 3 所示。

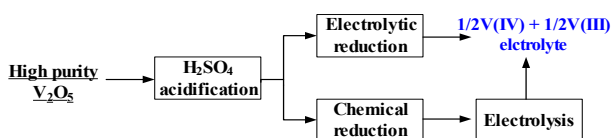


图 3 钒电解液制备路线图

Fig.3 Route for vanadium electrolyte preparation

可以看出,钒电解液的制备需溶解-纯化-再溶解-还原等多个步骤完成,多步溶解沉淀造成钒收率低、废液产生量大等缺陷。中国科学院过程工程研究所针对传统的碱体系提钒工艺,研究开发了以碱性含钒溶液为原料,一步萃取纯化制备高纯钒电解液的新工艺,还可通过调控反萃液,准确灵活控制钒电解液中的钒浓度和酸度,实现电解液最佳组成的可控制备,工艺流程见图 4^[43,44]。

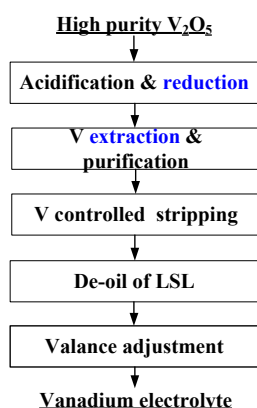


图 4 一步萃取纯化法制备高纯钒电解液路线图

Fig.4 Process for vanadium electrolyte preparation by one step solvent extraction purification

2.3.2 钛产品高值化技术

钛产品多种多样,除钛白粉和海绵钛外,还有用于锂电池的钛酸锂^[45]、用于压电陶瓷的钛酸钡^[46]、具有特殊光学性能的 Ti_3O_5 ^[47]和特殊导电催化性能的亚氧化钛^[48]、用于刹车片的钛酸盐晶须^[49]、作为保护镀层和装饰镀层的氮化钛^[50]、集成电路制造的关键基础原料高纯金属钛^[51]等。与相对廉价的普通钛白粉和海绵钛相比,由于这些功能材料的特殊性能,其应用价值更高,在相关领域不可替代。齐涛等在高纯金属钛、亚氧化钛、钛酸

锂等高值产品制备技术方面进行了大量研究和成果转化工作,对提高钛资源利用率和附加值起到了积极效果。以亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($3 < n < 10$)为例,自英国 Atraverda 公司将主要成分为 Ti_4O_7 的亚氧化钛材料注册专利^[52]并以 Ebonex 为商标投入污水处理和双极性铅酸电池商业应用以来, Ti_4O_7 在处理各种污水^[53]、提高燃料电池性能和铅酸电池性能^[54]等方面展现了优异性能,其制备技术现也从最初的碳还原^[55]、氢还原^[56]、钛粉还原^[57]发展到铝粉还原^[58]、阳极氧化^[59]及离子体还原^[60]等。由于 Ti_4O_7 导电性能最高^[48],因此亚氧化钛导电材料的目标均希望尽可能提高其含量。但还原法由于不同 Ti_nO_{2n-1} 间的自由能差异极小^[61],反应时的自然扰动会导致 Ti_4O_7 含量显著降低,再加上还原过程的扩散传质导致的表层和深层成分的偏差,因此很难实现稳定的高含量 Ti_4O_7 制备,规模化产品纯度很难超过 90%。基于对 Ti_4O_7 由 2 个 Ti^{3+} 和 2 个 Ti^{4+} 构成的分子结构认知,齐涛等^[53]提出了以 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 为原料的分子设计法,通过电解还原得到 Ti^{3+} 溶液并构建合适的前驱体,通过简单煅烧固定即可得到特定物相组成的高含量 Ti_nO_{2n-1} 亚氧化钛($n=3\sim9$),从原理上避免和克服了还原过程造成的物相不均一、活性物种含量低的难题,实现了高含量(90%以上,最高 99.9%)高导电亚氧化钛导电粉体的 10 吨级规模化授权生产,且在水处理和燃料电池等领域^[49,50]取得了良好的效果,与水处理企业合作已实现大规模应用(见图 5)。



图 5 应用亚氧化钛电极的大型污水处理装置

Fig.5 Large sewage treatment plant with titanium oxide electrode

综上所述,煤基钠化冶炼、高温碳化-低温氯化、亚熔盐氧化、选择性络合等非常规介质强化手段是实现钒钛磁铁矿中钒、钛绿色高效利用的核心,分子设计、碱性萃取等量化定向调控手段是实现钒、钛战略性高值利用的关键。引入高钛型高炉渣高温碳化-低温氯化、钒渣亚熔盐法钒铬共提等固废资源化利用技术的升级高炉法仍将是未来钒钛磁铁矿工业应用的主流工

艺。

3 镍钴资源利用技术的发展与应用

全球陆地镍资源主要分为硫化镍矿和氧化镍矿两类, 赋存于红土镍矿中的镍占镍总储量的 65%~70%^[62,63], 伴生在铜镍矿中的钴占钴总储量的 50%。我国镍矿资源主要是硫化铜镍矿, 占全国总保有储量的 86%^[64], 硫化镍矿的镍品位较高, 主要赋存在镍黄铁矿、紫硫镍铁矿中等, 还伴生铜及铂族矿物等有益组分。对含镍量大于 7% 的铜镍矿石可直接火法冶炼, 含镍量小于 3% 的需经选矿富集。硫化镍精矿可焙烧-还原熔炼为金属镍阳极, 也可直接铸成硫化镍阳极, 送电解精炼^[65]。随着高品位硫化镍矿日益减少, 红土镍矿的利用已逐渐成为镍冶金行业关注的焦点。

3.1 红土镍矿火法工艺

红土镍矿的火法处理工艺主要有镍铁工艺和镍钼工艺两种, 主要适用于处理镍品位相对较高的腐殖土型红土镍矿。根据铁镍比例的差异、炉膛内渣熔点及处理方式的不同, 火法工艺具体可分为镍钼工艺: Fe/Ni 比较高(>6), 渣熔点低(<1600 °C, SiO₂/MgO 为 1.8~2.2); 镍铁工艺: Fe/Ni 比较低(<12), 镍品位大于 1.5%, 渣熔点高(MgO 或 SiO 含量高)^[66,67]。

3.1.1 镍钼工艺

还原硫化熔炼生产镍钼是最早用于处理红土镍矿的工艺, 其原理是红土镍矿造团后与溶剂(主要为 CaO)、硫化剂[如黄铁矿(FeS₂)、石膏(CaSO₄·2H₂O)、硫磺]、还原剂(主要为焦炭)在炉内还原造钼, 风口温度达 1700 °C, 炉内发生离解、还原、硫化等一系列反应, 使镍与部分铁硫化, 形成金属硫化物并与渣分离。高镍钼产品中镍含量一般约为 79wt%, 硫含量约为 19.5wt%, 进一步精炼、还原制备镍锭、镍粒等产品, 并回收有价钴。高镍钼全流程镍回收率约为 70%, 与镍铁工艺类似, 镍钼工艺能耗、成本较高, 环境压力较大。

3.1.2 镍铁工艺

镍铁工艺是应用最多的红土矿处理工艺^[68,70]。红土镍矿中各元素的还原性 NiO>Fe₂O₃>SiO₂>CaO, 由于镍较易被还原, 铁、硅较难被还原, 熔炼过程中基本可实现选择性还原。随镍铁工艺不断完善, 回转窑-矿热炉法(RKEF)工艺成为国内处理红土镍矿的主流工艺^[71,72]。国内的红土镍矿多以含水量较高的印尼矿、菲律宾矿等为主, 为防止矿粘黏和回转窑焙砂结圈, RKEF 工艺采用 900 °C 预还原, 将 NiO 部分还原为金属镍, Fe₂O₃ 部分还原为二价铁^[72]。同时在熔炼电炉中引入遮弧熔炼系统, 解决了埋弧熔炼冷却装置能量消耗高、炉衬磨损大、

传热量效率低的缺点。RKEF 工艺可高温处理难熔物料, 降低废气排放量, 且镍回收率较高(约为 95%), 易实现自动化控制, 使火法冶金工艺迈上新台阶。其缺点为钴回收率低、干燥过程能耗较高、环境压力较大^[72,73]。

3.2 红土镍矿湿法工艺

针对褐铁矿类型的红土镍矿和含镁较低的硅镁镍矿, 工业上通常采用湿法冶金工艺处理, 主要包括还原焙烧-氨浸法工艺、高压硫酸浸出工艺、盐酸酸浸工艺和堆浸工艺等^[65,74]。湿法冶金工艺通过活化组分结构和强化液相介质的元素溶出能力提高有益组分的提取率, 并通过调节 pH 使铁、铝和硅等杂质元素水解进入渣中, 镍、钴选择性进入溶液, 再进一步采用溶剂萃取、硫化沉淀等技术分离回收镍钴^[75]。

3.2.1 还原焙烧-氨浸法工艺

还原焙烧-氨浸工艺的主要原理是将镍、钴和部分铁还原成合金, 其中褐铁矿(Fe,Ni)O/(OH)₂·H₂O 中的大部分铁可在还原焙烧中转化为磁铁矿, 蛇纹岩(Mg,Fe,Ni)₆Si₄O₁₀(OH)₈ 中的铁基本不被还原。经多级逆流氨浸, 金属镍及金属钴与氨形成络合物镍氨及钴氨, 铁氨形成后进一步水解沉淀为氢氧化铁, 实现了镍和钴的选择性浸出。浸出液经净化、蒸氨、干燥和煅烧可制备氧化镍产品(约 76.5% Ni 和 0.6% Co)。古巴尼加罗厂采用此原理建成工厂。氨浸法的优点是碳酸铵溶剂易回收和循环利用、常压、腐蚀性较小, 设备可选择用碳钢制造。同时, 还原焙烧-氨浸过程中矿石中的 Mg 不能被还原、浸出, 也适于处理镁含量较高的红土镍矿。但此工艺的能耗高, 镍、钴回收率不高(镍约为 75%~80%, Co<60%)。翟玉春等^[76]改进的氨浸工艺是将红土镍矿与铵盐混合焙烧后浸出, 滤液经除杂沉镍、回收铵盐后回焙烧工序, 从而降低能耗, 效果较好。

3.2.2 高压硫酸浸出工艺

高压硫酸浸出工艺是红土镍矿工业应用最广的湿法工艺, 从 20 世纪 50 年代开始发展^[77], 其原理是在约 250 °C、约 4 MPa 条件下, 用稀硫酸溶解矿物, 使镍、铁等矿物溶解浸出; 利用镍、钴的硫酸盐在高温下不水解、铁高温水解转变为赤铁矿沉淀的特点, 实现较高的镍钴浸出率和很低的铁浸出率^[78]。但由于镁、钙、锰等在高温高压下也以硫酸盐形式存在, 酸浸过程中酸耗量主要取决于镍、钴、镁、钙、锰总含量, 因此, 高压酸浸更适用于碱土金属含量较低的褐铁型红土镍矿, 可降低酸耗。

古巴的毛阿湾(Moa Bay)镍厂是世界上最早应用高压酸浸工艺处理红土矿的工厂, 工艺流程如图 6^[79]所示。高压酸浸工艺中, 控制酸矿质量比为 0.25~0.42, 镍、钴

浸出率可达 95%。近年来,为完善加压浸出工艺,国内外科研工作者从红土镍矿粒度、酸浓度、温度、添加剂等方面开展了深入细致的研究,进一步降低酸耗量和铁浸出率。但高压酸浸形成大量含硫铁渣,难以资源化利用。当前,世界上仍在运转的高压酸浸工厂只有古巴的毛阿湾镍厂、澳大利亚的 Murrin 镍厂及菲律宾珊瑚湾 (Coral Bay) 新建的高压酸浸工厂,其浸出液处理步骤各有不同^[80],值得同行借鉴。加压酸浸适合处理褐铁型红土镍矿,钴浸出率比还原焙烧-氨浸工艺高,酸耗相对较低,但高压反应釜内壁结垢严重,导致高压釜容积减小、传热效率降低、管道阻塞,其浸出条件也相对苛刻,导致现有工厂运行不稳定。

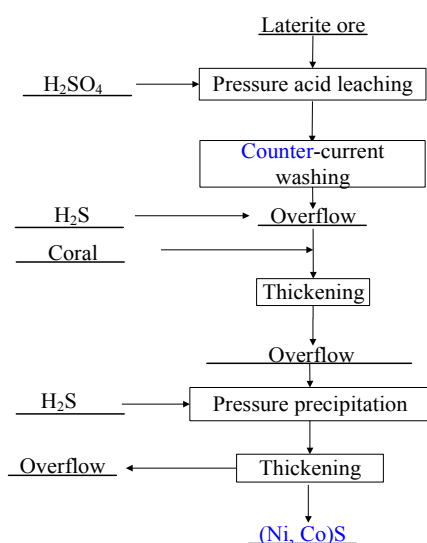


图 6 加压酸浸工艺流程图^[79]

Fig.6 Flow sheet of pressure acid leaching^[79]

鉴于加压浸出存在的问题,土耳其恰尔达镍厂采用常压搅拌浸出工艺,其主要流程为将烘干细磨的红土镍矿与一定浓度的酸混合浸出,浸出液经分步中和、过滤后得镍钴渣,浸出渣可用于建材。该浸出工艺不采用高压釜,设备投资费用低、能耗低,但酸耗大,镍浸出率/铁浸出率=0.7~0.9,浸出选择性差,浸出液组成复杂、后续处理困难^[67,81]。翟秀静等^[82]采用微波强化预焙烧法进一步降低酸耗,提高镍钴浸出率,目前尚未实现工业化应用。

3.2.3 盐酸浸出工艺

盐酸体系的优势有利于采用萃取的方式直接分离镍、钴等金属,通过热解使氯化物水解,实现盐酸的回收再利用^[79,83,84]。随着盐酸回收工艺的成熟、耐腐蚀材料的发展与应用,科研工作者逐渐开展盐酸处理红土镍矿的研究。

以盐酸与氯盐溶液为浸出剂,通过增加氯盐浓度提

高溶液中氢离子活度和氯化镁的同离子效应,浸出红土镍矿中的镁(ACLP 工艺),通过控制浸出剂中氯离子浓度,阻止 FeCl_4^- 络合物形成并促进 Fe^{3+} 水解/沉淀,降低铁浸出率。该工艺的优点是浸出液中有价元素可分步提取利用,浸出剂可回收再利用,可处理褐铁型红土矿与蛇纹石型红土矿的混合矿。胡启阳等^[84]在盐酸浸出方面做了大量研究,用盐酸选择性浸出-萃取除铁、盐酸多级浸出等方式有效地提高了镍钴浸出率(>90%)。萃取除铁效率高,但成本较高,同时母液采用氯化物喷雾煅烧水解方式回收盐酸,装置体积庞大,设备费较高,喷雾煅烧过程需消耗大量热能,操作费用较高。

为解决盐酸再生难的问题,用 CaCl_2 和 HCl 作浸出剂,利用加 H_2SO_4 析出 CaSO_4 的特点,实现 HCl 回收再利用。此工艺降低了浸出剂回收成本,但石膏煅烧回收石灰石与再生硫酸方式并不经济,同时,该工艺涉及的反应较复杂,副产品有石膏、氧化镁,纯度不高,因此不适于处理蛇纹石型红土镍矿。利用 MgSO_4 在高浓 MgCl_2 溶液中溶解度较小的特点,通过在 MgCl_2 溶液中加入 H_2SO_4 或 SO_2 ,沉淀 $\text{MgSO}_4/\text{MgSO}_3$ 的同时,实现浸出剂再生, $\text{MgSO}_4/\text{MgSO}_3$ 经煅烧得 MgO 与 SO_3/SO_2 , MgO 作沉淀剂, SO_3/SO_2 用于酸再生,浸出剂浓缩后可返回利用。此工艺解决了浸出剂问题,可在低温下实现简便的酸回收,问题是水蒸发量大、能耗高,未见工业化生产的报道。

3.3 红土镍矿清洁利用新技术

3.3.1 碱-酸双循环法处理红土镍矿清洁生产集成新技术

碱-酸双循环法处理红土镍矿清洁生产集成新技术利用钠碱对红土镍矿进行焙烧活化,红土矿中的针铁矿、铬铁矿等矿物晶格结构逐渐被破坏, Fe_2O_3 进入碱浸渣中,铬、铝等有价金属浸出后转化为副产品。万吨中试线稳定运行^[85]下,铬浸出率可保持 90%以上,铝平均浸出率为 35%~40%。碱浸渣经脱钠后,五级渣中平均钠含量可降至 2%以下。红土镍矿经碱熔活化后,原矿中的针铁矿、铬铁矿等载镍矿物晶格结构被破坏,使包覆于其中的镍、钴氧化物暴露于晶格外,碱浸渣酸浸过程中 Ni 和 Co 浸出率可达 95%以上。该工艺实现了资源的高效清洁-综合利用,已通过有色金属协会的技术成果鉴定。

3.3.2 盐酸常压浸出-低温水解耦合新技术

张培育^[79]采用盐酸常压浸出-低温选择性水解工艺处理红土镍矿取得了良好的实验效果,其工艺流程图如图 7 所示。盐酸常压浸出过程中,通过研究褐铁型红土镍矿常压盐酸浸出过程中各元素的浸出行为,确定红土

矿中各种矿物溶解的酸矿质量比区间^[86], 矿物溶解性的差异与矿相、结晶度、元素取代等密切相关。浸出液中盐酸通过与针铁矿的吸附、脱附、水解和溶解再沉淀等反应实现铁沉淀和镍浸出, 镍钴浸出率高, 铁浸出率在 60% 以下^[79]。

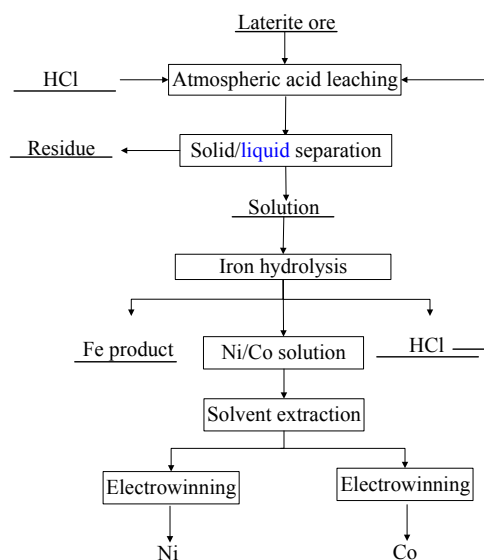


图 7 红土镍矿盐酸常压浸出-选择性水解工艺流程图^[79]

Fig. 7 Flow sheet of laterite ore atmospheric hydrochloride acid leaching and selective hydrolysis process^[79]

该工艺以褐铁型和蛇纹石型红土镍矿为原料、盐酸为浸出剂, 在温和条件下选择性高效浸出 Ni 和 Co, 比硫酸加压浸出工艺的浸出压力与温度明显降低。此工艺可同时处理 2 种不同类型的红土镍矿, 避免了不同类型红土镍矿采用不同工艺处理的问题, 实现了盐酸梯级与循环利用, 有效利用了红土镍矿中的铁、镁、硅, 为红土镍矿的高效综合利用提供了一条新途径。

3.3.3 镍钴产品高值化技术

红土镍矿常压浸出液经除杂、萃取分离后得纯净镍盐溶液, 再经阴离子交换膜电解可制备金属镍, 通过严格控制合金中微量杂质元素(主要为 O、N 和 S 等)的含量, 制备出纯度 99.9% 和 99.99% 的金属镍产品, 可满足先进航空发动机、燃气轮机中大量使用的镍钴单晶叶片的工业需求。

此外充分发挥红土镍矿盐酸浸出液中镍、钴、锰和铝共存的原料优势, 可直接利用共沉淀法实现短流程、低成本制备新能源锂电池用的镍基三元材料^[86], 包括镍钴锰(111, 523, 622 和 811 系列)和镍钴铝三元材料, 其振实密度高于 2.2 g/cm³, 首充效率大于 80%, 0.2 C 倍率下放电容量大于 200 mA·h/g, 倍率性能和循环性能优异, 达到商业标准。以红土镍矿中的镍、钴等制备三元

材料的新技术解决了传统技术生产原料(镍、钴、锰的硫酸盐)复杂、工艺流程长、生产成本高的难题, 经济效益显著。

新技术作为低成本、短流程处理红土镍矿先进技术的代表, 围绕低成本、清洁化、增值化的综合利用技术, 研发建立了酸浸-水解耦合新工艺、多金属分离回收利用、介质循环再生、高性能镍基新材料等成套关键核心技术, 构建了盐酸常压浸出和新材料制备的冶金材料的完整技术体系, 整个过程清洁、绿色, 全组分有效利用, 具有广阔的应用前景。新技术正在进行千吨级中试验证, 其顺利实施可缓解我国战略金属镍、钴资源短缺的状况, 为高温合金和三元正极材料提供合格原料, 对推动我国新能源、新材料等战略新兴产业的发展具有重要意义。

4 锂资源利用技术的发展与应用

世界 30% 的锂资源来自锂矿石, 70% 来自盐湖卤水。目前具有工业开采价值的有锂辉石、锂云母、透锂长石、铁锂云母和磷锂铝石, 其中锂辉石组成简单、含锂品位高, 一直是提锂的主要原料。其它锂矿石虽储量大, 但成分复杂、锂品位低, 未规模化应用。目前常用焙烧活化-酸法浸出-中和沉淀除杂-蒸发结晶法^[87]、碱法石灰石焙烧-碳酸化浸出-沉淀/萃取/离子树脂交换纯化法^[88]、盐焙烧-碳酸化浸出-中和沉淀法^[89]和高温氯化法^[90]这 4 种工艺实现锂辉石提锂。由于锂辉石中锂结构稳定, 4 种方法均需高温, 存在能耗高、伴生组分利用率低、矿渣量大等问题。

我国约 80% 以上的锂资源储存于盐湖卤水中, 盐湖卤水提锂工艺简单、能耗低, 省去了矿石加工分解的复杂过程, 避免了大量酸性或碱性固体废渣产生, 环境友好, 与矿石提锂工艺相比具有明显的技术及经济优势, 是世界锂产品生产的主要途径。盐湖卤水具体分为硫酸盐型、氯化物型和碳酸盐型, 一般以 Mg/Li 比为指标选择提锂工艺: (1) 碳酸盐型盐湖 Mg/Li 重量比接近 0, 采用太阳池蒸发技术直接沉淀碳酸锂^[91]; (2) 硫酸盐型和氯化物型盐湖卤水含镁量相差较大, Mg/Li < 20 为低镁盐湖, 采用盐田浓缩-转化法提取锂; (3) Mg/Li > 20 为高镁盐湖, 由于常规沉淀除镁试剂消耗量大, 因此不宜采用传统的蒸发-转化提锂工艺。我国青藏高原地区的盐湖除碳酸型盐湖外均为高镁盐湖, 青海柴达木盆地一带(如察尔汗、台吉乃尔、一里坪等)盐湖的 Mg/Li > 50, 最高上千。近年来针对高镁盐湖研发了煅烧浸取法^[92]、溶剂萃取法^[93]、离子交换与吸附法^[94,95]、膜分离法^[96]和

盐析法^[97]等新工艺,表 1 列出了目前我国高镁盐湖卤水提锂的工业应用方法,但这些工艺普遍存在流程复杂、锂收率低(<50%)、成本高等缺陷,有些工艺还存在污染严重等问题。收率低造成锂资源浪费,高运行成本严重制约了我国锂电的发展,高污染工艺将会被淘汰。这些工艺的工业化还有待于进一步提升和完善。

表 1 我国高镁盐湖卤水提锂工业应用方法
Table 1 Industrial application methods of lithium extraction from high magnesium salt lake brine in China

Method	Key technical step	Industrial application	Advantage and disadvantage	Ref.
Calcination–selective leaching	Bittern→spray drying →calcining→selective leaching →evaporation→precipitate	Producing 4000 t/a Li ₂ CO ₃ in west Taiji’naier salt lake by CITIC Guoan	Stable quality, high energy consumption and heavy pollution	[98]
Adsorption	Bittern→adsorption→desorption→ Mg removal by nanofiltration membrane→evaporation→precipitate	Producing 7000 t/a Li ₂ CO ₃ in Qarhan salt lake by Lanke Lithium Co., Ltd.	Suitable for brines with low lithium concentration; complex process, low yield and high cost	[98], [99]
Membrane separation	Bittern→dilution→ion exchange (nanofiltration membrane)→reverse osmosis concentration→precipitate	Producing 10000 t/a Li ₂ CO ₃ in east Taiji’naier salt lake by Qinghai Lithium Industry Co., Ltd. producing 3000 t/a Li ₂ CO ₃ in west Taiji’naier salt lake by Qinghai HXR Lithium Tech. Ltd.	Simple and suitable for brines with high lithium concentration, high water consumption, high cost and low yield	[98], [99]
Solvent extraction	Bittern→extraction→stripping →evaporation	Producing 4000 t/a Li ₂ CO ₃ in Da Qaidam salt lake by Qinghai Tsaidam Xinghua Lithium Salt Co., Ltd.	Simple process and high yield high acidity stripping makes lithium recovery difficult, and corrosion serious	[100]

国外高镁锂比盐湖资源较少,世界最大的含锂盐湖玻利维亚乌尤尼盐湖的 Mg/Li≈20,提锂难度非常高,目前还没有工业化生产。近年来开发了直接氧化钙沉淀除镁–草酸深度除钙(镁)–蒸发浓缩–沉淀回收锂的工艺^[101,102]。尽管锂和镁能同时回收,但运行成本高、锂收率低,同时大量草酸会污染环境,因此尚未见应用。Somrani 等^[103]开发了选择性纳滤(NF)和低压反渗透技术(LPRO)提取突尼斯 Chott 高镁盐湖中的锂(Mg/Li=57),与我国青海锂业处理东台吉乃尔盐湖卤水的工艺基本相同,存在膜成本高、处理量小等缺陷。

相比而言,溶剂萃取技术工艺简单、流程短、收率高、产品纯度高、节能环保、成本低。Nelli 等^[93]开发了磷酸三丁酯/二甲基异丁基酮(TBP/DMIBK)萃取体系,从高镁卤水中萃取分离锂,引起了高度关注。在此基础上,我国相继开发了单一 TBP 萃取工艺^[104]、TBP/酰胺

工艺^[105]、甲基异丁基酮(TBP/MIBK)工艺^[106]、TBP/新型离子液体工艺^[107]。这些工艺从某些方面克服了 TBP/DIBK 工艺的不足,但存在的问题是反萃过程均需较高浓度的盐酸(4~8 mol/L),对设备腐蚀严重,且锂在高酸反萃液中回收困难。

在已有研究的基础上,朱兆武等^[108]开发了双功能协同复合萃取体系,从高镁盐湖卤水中提取锂。采用双功能协同萃取体系(E_A+E_B),提高了萃取效率。反萃过程中,利用共萃离子在双功能萃取剂之间的转化,通过控制 Cl⁻浓度,实现了水高效反萃锂,反萃后直接沉淀锂得高纯碳酸锂产品^[109]。萃取–反萃原理如图 8 所示,初步研究证实,萃取过程中 E_A 为 Li 的萃取剂,卤水中络合离子 LiFeCl₄ 被 E_A 萃取, E_B 为协萃剂,强化 Li 萃取,同时起到相修饰作用;水反萃过程中,由于 Cl⁻浓度降低,共萃离子 Fe(III)与协萃剂 E_B 结合,而 E_A 成为共萃

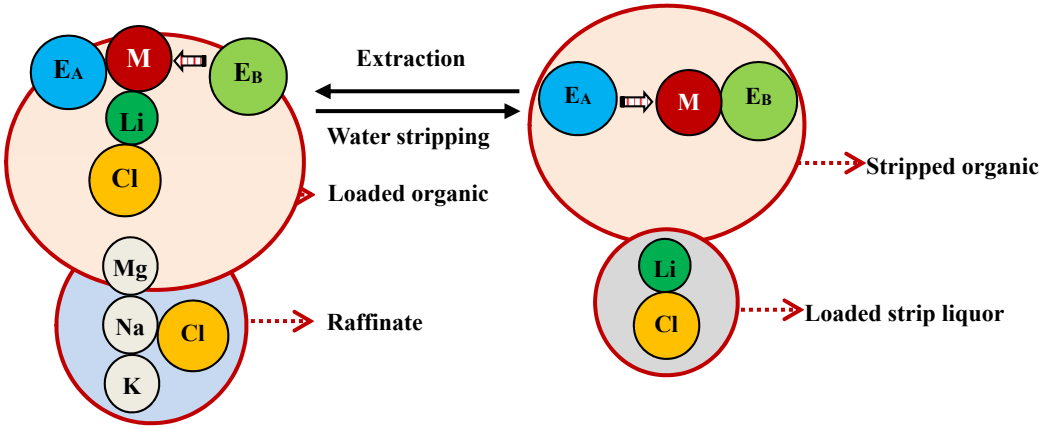


图 8 高镁盐湖卤水中双功能协同复合萃取提锂机理
Fig.8 Mechanism of lithium extraction and stripping from high magnesium content brine by double-functional synergistic system

离子 Fe 的协萃剂和相修饰剂, Li 反萃到水相中与共萃的 Fe(III)分离。双功能协萃体系强化了锂萃取和相分离效果,更重要的是实现了水高效反萃锂,简化了锂回收过程,打破了溶剂萃取酸腐蚀性、反萃液中锂难回收的技术瓶颈,同时大大减小了溶剂的降解损失,降低了环境污染。

5 结语与展望

十九大以来,国家明确指出要加快将生态文明建设落实到产业绿色升级,要瞄准世界科技前沿,加强应用基础研究,突出关键共性技术、颠覆性技术创新。以钒、钛、镍、钴、锂为例,近年来我国在战略性稀有金属领域通过升级和变革传统稀有金属资源利用技术,取得了一定的进展和成就。如煤基钠化冶炼、高温碳化-低温氯化、亚熔盐氧化等非常规介质强化手段是实现钒钛磁铁矿中钒、钛绿色高值高效利用的核心;盐酸常压浸出-低温选择性水解-共沉淀新技术是低成本、短流程高效高值利用红土镍矿全组分先进技术的代表;双功能协同复合萃取原理是实现高镁盐湖卤水锂资源绿色利用的关键基础。但战略性稀有金属产业在环境和产品上仍存在弊端,这对资源清洁高值利用技术的基础研发提出了根本要求。只有挖掘资源难利用的物质本质、加强应用基础研究、强化原始创新才能满足尖端科技研发领域的需求,才能在战略性新兴产业中广泛应用,保证国家在全球化国际视野下傲然屹立于东方。非常规介质的再生循环利用、不同种类金属资源在利用过程中存在的共性问题,如 V、Ti 和 Zr 等两性金属资源均存在可酸可碱的提取技术路线,同时又存在相近元素难分离的技术难点,这些瓶颈的突破均需创建相适应的原创性原理及对应的绿色技术体系。特别是高值产品的定位要与战略性新兴产业充分结合,其化学结构和产品纯度对产品物理化学品质的调控机制、结构关键位点和关键官能团鉴别及权重规律解析等也亟需加以重点关注。综上所述,以战略性新兴产业关键材料为导向的资源绿色高值利用技术的应用基础研究是稀有金属相关绿色产业战略性发展的重要科技保障,是未来重要的发展方向。

参考文献

- [1] 国务院. 关于全国矿产资源规划(2016-2020 年)的批复 [Z]: 2016-11-02.
State Council. Reply to the national mineral resource planning (2016-2020) [Z]: 2016-11-02.
- [2] 张璇, 沈真. 航空航天领域先进复合材料制造技术进展 [J]. 纺织导报, 2018, (增刊 1): 72-79.
Zhang X, Shen Z. Progress in manufacturing technology of composite materials in the aerospace field [J]. China Textile Leader, 2018, (S1): 72-79.
- [3] 张镇, 宋涛, 王本力. 我国电子材料产业发展研究 [J]. 新材料产业, 2016, (5): 2-10.
Zhang Z, Song T, Wang B L. Research on the development of China's electronic material industry [J]. Advanced Materials Industry, 2016, (5): 2-10.
- [4] 郭海军. 新能源汽车动力电池对有色金属的需求预测 [J]. 世界有色金属, 2018, (12): 210-212.
Guo H J. Demand forecast of non-ferrous metals for new energy vehicle power batteries [J]. World Nonferrous Metal, 2018, (12): 210-212.
- [5] 付自碧. 钒钛磁铁矿提钒工艺发展历程及趋势 [J]. 中国有色冶金, 2011, 40(6): 29-33.
Fu Z B. Development process and trends of vanadium extraction from vanadium-titanium magnetite ore [J]. Chinese Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(6): 29-33.
- [6] Qi T, Chen D S, Yi L Y, et al. Method for converting and separating vanadium, titanium, and iron from vanadium titanium iron concentrate in one step: US2017/00323 [P]. 2017-01-13.
- [7] 郭宇峰. 钒钛磁铁矿固态还原强化及综合利用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2007: 1-5.
Guo Y F. Research on strengthening of solid-state reduction and comprehensive utilization of vanadiferous titanomagnetite [D]. Changsha: Central South University, 2007: 1-5.
- [8] 陈凌, 张贤明, 刘先斌, 等. 钒钛磁铁矿直接还原工艺探讨 [J]. 应用化工, 2017, 46(1): 150-153.
Chen L, Zhang X M, Liu X B, et al. Discussion on direct reduction process of vanadium-titanium magnetite [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(1): 150-153.
- [9] 王帅, 郭宇峰, 姜涛, 等. 钒钛磁铁矿综合利用现状及工业化发展方向 [J]. 中国冶金, 2016, 26(10): 40-44.
Wang S, Guo Y F, Jiang T, et al. Comprehensive utilization and industrial development direction of vanadium-titanium magnetite [J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 40-44.
- [10] 王喜庆. 钒钛磁铁矿高炉冶炼 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 1-10.
Wang X Q. Smelting of vanadium titanium magnetite in blast furnace [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 1-10.
- [11] 丁成义. 钒钛磁铁矿焙烧过程中物相转变规律研究 [C]//中国金属学会. 第十一届中国钢铁年会论文集 S01. 炼铁与原料. 2017: 500-503.
Ding C Y. Study on phase transformation of Vanadium-titanium magnetite during roasting [C]//The Chinese Society for Metals. Collection Proceedings of the 11th China Iron and Steel Annual Conference S01. Iron and Raw Materials. 2017: 500-503.
- [12] 薛向欣. 高铬型钒钛磁铁矿资源综合利用关键技术—高炉冶炼 [C]//中国金属学会. 第十一届中国钢铁年会论文集 S01. 炼铁与原料. 2017: 58-60.
Xue X X. Key technology for comprehensive utilization of high chromium vanadium titanium magnetite resources—blast furnace smelting [C]//The Chinese Society for Metals. Proceedings of the 11th China Iron and Steel Annual Conference S01. Iron and Raw Materials. 2017: 58-60.
- [13] 张一敏. 石煤提钒 [M]. 北京: 科学出版社, 2014: 3-10.
Zhang Y M. Extracting vanadium from stone coal [M]. Beijing: Science Press, 2014: 3-10.
- [14] Bleecker W F. Process of producing copper, lead, or iron vanadate from vanadiferous ores: US1015469 A [P]. 1912-01-23.

- [15] 杨保祥, 胡鸿飞, 唐鸿琴, 等. 钒钛清洁生产 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017: 19–22.
Yang B X, Hu H F, Tang H Q, et al. Clean production of vanadium and titanium resource [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017: 19–22.
- [16] Shi Y L, Shu J L, Shun W, et al. A novel method for vanadium slag comprehensive utilization to synthesize Zn–Mn ferrite and Fe–V–Cr alloys [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 99–106.
- [17] Hong Y L, Hai X F, Kang W, et al. Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting–water leaching [J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 124–135.
- [18] 张洋, 郑诗礼, 刘久传, 等. 一种从钒铬废渣中分离回收钒的方法: CN201610822036.7 [P]. 2018–07–17.
Zhang Y, Zheng S L, Liu J C, et al. A method for separation and recovery of chromium from vanadium chromium waste slag: CN201610822036.7 [P]. 2018–07–17.
- [19] 葛怀文. 从含钒尾渣中浸取钒新工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008: 16–18.
Ge H W. Study on novel process of extracting vanadium from vanadium containing tailings [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008: 16–18.
- [20] 曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 30–33.
Cao P. Research on vanadium slag roasted with calcium salt [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 30–33.
- [21] 郑诗礼, 杜浩, 王少娜, 等. 亚熔盐法钒渣高效清洁提钒技术 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 15–19.
Zheng S L, Du H, Wang S N, et al. Efficient and cleaner technology of vanadium extraction from vanadium slag by sub-molten salt method [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 15–19.
- [22] 陆平. 攀钢高炉渣综合利用产业化研究进展及前景分析 [J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(3): 33–38.
Lu P. Progress and prospect of industrialization of comprehensive utilization of Pangang blast furnace slag (high titanium content) [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3): 33–38.
- [23] 杨守志. 钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 96–97.
Yang S Z. Vanadium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 96–97.
- [24] 中国冶金炉料网. 钒铁精矿直接提钒 [EB/OL]. (2014–07–31)/[2019–02–19]. <http://www.ll086.com/news.aspx?bigclass=6&id=164771>.
China Metallurgical Burden Network. Direct extraction of vanadium from V–Fe concentrate [EB/OL]. (2014–07–31)/[2019–02–19]. <http://www.ll086.com/news.aspx?bigclass=6&id=164771>.
- [25] 王伟, 唐明林, 桑世华. 钒精矿生产钛白粉废酸的回收技术研究 [J]. 现代盐化工, 2017, 44(5): 50–51.
Wang W, Tang M L, Sang S H. Research on the recovery technology of titanium pigment waste acid produced by ilmenite [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2017, 44(5): 50–51.
- [26] 郭焦星. 用钛白废渣七水硫酸亚铁生产聚合硫酸铁 [J]. 化学工程师, 2012, 26(6): 56–59.
Guo J X. Producing polymeric ferric sulfate from copperas by-products from titanium dioxide [J]. Chemical Engineer, 2012, 26(6): 56–59.
- [27] 田犀, 蒲灵, 潘成武. 攀枝花地区钒钛磁铁矿用氯化法和硫酸法生产钛白粉的环境负荷比较 [J]. 有色金属, 2010, 62(1): 117–120, 122.
Tian X, Pu L, Pan C W. Environment load of titanium white production by chlorination process and sulfuric acid process with V–Ti magnetite from Panzhihua [J]. Nonferrous Metal of China, 2010, 62(1): 117–120, 122.
- [28] 杨海舟, 秦玲玲, 陈钢. 钛白废酸回收及综合利用研究进展 [J]. 广东化工, 2018, 45(16): 118–119.
Yang H Z, Qin L L, Chen G. Research progress for recovery and comprehensive utilization of waste acid from titanium dioxide production [J]. Guangdong Chemical Engineering, 2018, 45(16): 118–119.
- [29] Gazquez M J, Bolivar J P, Vaca F, et al. Evaluation of the use of TiO₂ industry red gypsum waste in cement production [J]. Cement & Concrete Composites, 2013, 37(1): 76–81.
- [30] Borhan M Z, Nee T Y. Synthesis of TiO₂ nanopowders from red gypsum using EDTA as complexing agent [J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2015, 5(1): 71–76.
- [31] Rahman M, Ghataora G. Use of waste gypsum for trench backfill [J]. International Journal of Geotechnical Engineering, 2011, 5(4): 405–413.
- [32] Pérez-Moreno S M, Gázquez M J, Barneto A G, et al. Thermal characterization of new fire-insulating materials from industrial inorganic TiO₂ wastes [J]. Thermochimica Acta, 2013, 552(2): 114–122.
- [33] Rodríguezjardá M P, Garrido F, García González M T. Potential use of gypsum and lime rich industrial by-products for induced reduction of Pb, Zn and Ni leachability in an acid soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/3): 762–769.
- [34] Contreras M, Gázquez M J, Pérez-Moreno S M, et al. Management and valorisation of wastes and co-products from the TiO₂ pigment industry [J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, 7(4): 1–14.
- [35] 王昌松, 姚文俊, 陆小华. 钒钛矿资源综合利用概述 [J]. 无机盐工业, 2014, 46(1): 4–7.
Wang C S, Yao W J, Lu X H. Summarization of comprehensive utilization of ilmenite resources [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(1): 4–7.
- [36] Wang W J, Liu Y H, Xue T Y, et al. Mechanism and kinetics of titanium hydrolysis in concentrated titanyl sulfate solution based on infrared and Raman spectra [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 134: 196–204.
- [37] 任丽彬, 许寒, 宗军, 等. 大规模储能技术及应用的研究进展 [J]. 电源技术, 2018, 42(1): 139–142.
Ren L B, Xu H, Zong J, et al. Research progress of large-scale energy storage technologies and applications [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, 42(1): 139–142.
- [38] 张华民, 张宇, 李先锋, 等. 全钒液流电池储能技术的研发及产业化 [J]. 高科技与产业化, 2018, 263(4): 59–63.
Zhang H M, Zhang Y, Li X F, et al. Research and industrialization of power storage technology of all vanadium redox flow battery [J]. High-Technology and Industrialization, 2018, 263(4): 59–63.
- [39] 谢聪鑫, 郑琼, 李先锋, 等. 液流电池技术的最新进展 [J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1050–1057.
Xie C X, Zheng Q, Li X F, et al. Current advances in the flow battery technology [J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5): 1050–1057.
- [40] 徐杰. 氯化法制取高纯五氧化二钒工艺研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018: 5–8.
Xu J. Research preparation process of high purity vanadium pentoxide by chlorination method [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences. 2018: 5–8.

- [41] 朱军, 朱明明, 赵奇, 等. 高纯五氧化二钒制备及应用 [J]. 中国有色冶金, 2016, 6(3): 47–50.
Zhu J, Zhu M M, Zhao Q, et al. High purity vanadium pentoxide preparation and application [J]. Chinese Nonferrous Metallurgy, 2016, 6(3): 47–50.
- [42] 崔旭梅, 丁虎标. 钒液流电池电解液研究综述 [J]. 西华大学学报(自然科学版), 2018, 37(5): 15–19.
Cui X M, Ding H B. Research progress of electrolyte for vanadium redox flow battery [J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2018, 37(5): 15–19.
- [43] 齐涛, 陈德胜, 朱兆武, 等. 制备钒电解液的方法: CN201710870679.3 [P]. 2018–01–09.
Qi T, Chen D S, Zhu Z W, et al. Method for the preparation of vanadium electrolyte: CN201710870679.3 [P]. 2018–01–09.
- [44] 张健, 朱兆武, 陈德胜, 等. P507萃取纯化V(IV)制备高纯钒电解液的研究 [J]. 稀有金属, 2019, 43(3): 1–9.
Zhang J, Zhu Z W, Chen D S, et al. Study on the preparation of highly pure vanadium electrolyte by solvent extraction and purification using P507 from V(IV) solution [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(3): 1–9.
- [45] 谭毅, 薛冰. 锂离子电池负极材料钛酸锂的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(5): 475–482.
Tan Y, Xue B. Research progress on lithium titanate as anode material in lithium-ion battery [J]. Chinese Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(5): 475–482.
- [46] 焦更生. 钛酸钡介电陶瓷制备方法及其掺杂改性研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(增刊1): 260–263.
Jiao G S. Process in preparation and doping modification of BaTiO₃ based on dielectric ceramics material [J]. Chinese Material Review, 2016, 30(S1): 260–263.
- [47] Sohail A J, Mahreen A, Gwanho Y, et al. High refractive index Ti₃O₅ films for dielectric metasurfaces [J]. Chinese Physics Letters, 2017, 34(8): 148–150.
- [48] Hayfield P C S. Development of a new material-monolithic Ti₄O₇ ebonex ceramic [M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001: 3–10.
- [49] 刘伯威, 徐菲, 刘咏, 等. 钛酸钾含量对汽车摩擦材料性能的影响 [J]. 材料导报, 2017, 31(12): 45–51.
Liu B W, Xu F, Liu Y, et al. Influences of potassium titanate content on the performance of automobile brake materials [J]. Chinese Material Review, 2017, 31(12): 45–51.
- [50] 吴玲. 钛化物节能薄膜的制备及其光电性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 6–8.
Wu L. Study on synthesis and electrical-optical properties of energy-saving titanium compound films [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012: 6–8.
- [51] 李斗良, 赵及容, 杨国军. 熔盐电解法制取高纯钛的技术及产业化研究 [J]. 中国锰业, 2016, 34(3): 91–94.
Li D L, Zhao J R, Yang G J. Study on technology and industrialization of high purity titanium by molten salt electrolysis [J]. China's Manganese Industry, 2016, 34(3): 91–94.
- [52] Walsh F C, Wills R G A. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(22): 6342–6351.
- [53] Yang X, Guo J, Zhu Z, et al. Doping effects on the electro-degradation of phenol on doped titanium suboxide anodes [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(4): 164–171.
- [54] Gong Y, He N, Qin C, et al. Nitrogen-doped carbon-modified titanium oxides supported Pd catalyst for the electro-oxidation of formic acid [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 10: 1–6.
- [55] 叶金文, 刘颖, 朱瑞杰. 一种纳米 Ti₄O₇ 粉末的制备方法: CN102642867A [P]. 2012–08–22.
Ye J W, Liu Y, Zhu R J. A method of nano Ti₄O₇ powder preparation: CN102642867A [P]. 2012–08–22.
- [56] 亚历山大·辛普森, 菲利普·卡特. 通过用氢气还原制造钛的亚化学计量氧化物的方法: CN101547863 [P]. 2009–09–30.
Alexder S, Phillippe K. Reduction of titanium to substoichiometric oxides by hydrogen gas: CN101547863 [P]. 2009–09–30.
- [57] Gusev A A, Avvakumov E G, Vinokurova O B. Synthesis of Ti₄O₇ Magnéli phase using mechanical activation [J]. Science of Sintering, 2003, 35(3): 141–145.
- [58] 李军, 吴恩辉, 侯静, 等. 制备 Magnéli 相低价钛氧化物的方法: CN106830065A [P]. 2017–06–13.
Li J, Wu E H, Hou J, et al. Preparation of low titanium oxide Magnéli phase method: CN106830065A [P]. 2017–06–13.
- [59] Ping G, Su J Y, Caroline M, et al. Highly-ordered Magnéli Ti₄O₇ nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 316–324.
- [60] Wang Y, Qin Y, Li G, et al. One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 282(3/4): 402–406.
- [61] 李钊, 李文超. 冶金与材料热力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 435.
Li F, Li W C. Metallurgy and material thermodynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 435.
- [62] 张守卫, 谢曙斌, 徐爱东. 镍的资源、生产及消费状况 [J]. 世界有色金属, 2003, (11): 9–14.
Zhang S W, Xie S B, Xu A D. Status quo of nickel resources, production and consumption [J]. World Nonferrous Metals, 2003, (11): 9–14.
- [63] 兰兴华. 世界镍市场的现状和展望 [J]. 世界有色金属, 2003, (6): 42–47.
Lan X H. The status and prospect of the world nickel market [J]. World Nonferrous Metals, 2003, (6): 42–47.
- [64] 崔和涛, 雪萍, 徐有生. 我国镍冶金的发展和工艺技术进步 [J]. 矿冶, 1997, 6(2): 43–55.
Cui H T, Xue P, Xu Y S. Development of nickel metallurgy and progress of technology in China [J]. Mining & Metallurgy, 1997, 6(2): 43–55.
- [65] 齐涛. 钛、锆、镍湿法冶金技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2016: 171–180.
Qi T. Hydrometallurgical technology of titanium, zirconium and nickel [M]. Beijing: Science Press, 2016: 171–180.
- [66] Dalvi A D, Bacon W G, Osborne R C. The past and the future of nickel laterites [C]//Transition Metals. PDAC 2004 International Convention. 2004: 7–10.
- [67] McDonald R G, Whittington B I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: part I. sulphuric acid technologies. [J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/4): 35–55.
- [68] King M G. Nickel laterite technology—finally a new dawn [J]. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2005, 57(7): 35–39.
- [69] Kar B B, Swamy Y V, Murthy B V R. Design of experiments to study

- the extraction of nickel from lateritic ore by sulphatization using sulphuric acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56(3): 387–394.
- [70] Swamy Y V, Kar B B, Mohanty J K. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69(1/3): 89–98.
- [71] 孙镇, 赵景富, 郑鹏. 红土型镍矿 RKEF 工艺冶炼镍铁实践研究 [J]. *有色矿冶*, 2013, 29(3): 35–39, 51.
- Sun Z, Zhao J F, Zheng P. Practice research of RKEF process on smelting ferronickel for lateritic nickel ore [J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2013, 29(3): 35–39, 51.
- [72] 秦丽娟, 赵景富, 孙镇, 等. 镍红土矿 RKEF 法工艺进展 [J]. *有色矿冶*, 2012, 28(2): 34–36, 39.
- Qin L J, Zhao J F, Sun Z, et al. Nickel laterite rotary kiln-electric furnace process and development [J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2012, 28(2): 34–36, 39.
- [73] 钱志东. 红土镍矿冶炼行业(RKEF 工艺)清洁生产评价指标体系构建及实例研究 [D]. 福州: 福建师范大学, 2014: 1–2.
- Qian Z D. Research on index system and example of cleaner production assessment in laterite nickel ore smelting industry [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2014: 1–2.
- [74] 孙建之, 陈勃伟, 温建康, 等. 镍矿湿法冶金技术应用进展及研究展望 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 356–364.
- Sun J Z, Chen B W, Wen J K, et al. Application and research progresses of hydrometallurgy technology for nickel ore [J]. *Nonferrous Metal of China*, 2018, 28(2): 356–364.
- [75] 倪世跃, 周俐. 红土镍矿综合利用技术现状及发展趋势 [J]. *金属材料与冶金工程*, 2014, 42(5): 54–57.
- Nie S Y, Zhou L. Status quo and development trends of comprehensive utilization technology for laterite nickel ore [J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2014, 42(5): 54–57.
- [76] 翟玉春, 牟文宁, 刘岩, 等. 一种由红土镍矿制备氧化镍、氧化镁及二氧化硅产品的方法: CN201110256476.8 [P]. 2011–09–01.
- Zhai Y C, Mou W N, Liu Y, et al. A method for preparing nickel oxide, magnesium oxide and silicon dioxide products from laterite nickel ore: CN201110256476.8 [P]. 2011–09–01.
- [77] Whittington B I, Muir D. Pressure acid leaching of nickel laterites: a review [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2000, 21(6): 527–599.
- [78] Zhu Z, Pranolo Y, Zhang W, et al. Precipitation of impurities from synthetic laterite leach solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(1): 81–85.
- [79] 张培育. 红土镍矿酸浸–水解耦合新工艺选择性浸出镍钴应用基础研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016: 15–18.
- Zhang P Y. Application and basic study on the new process for the selective leaching of Ni and Co from laterite ore by leaching–hydrolysis coupling reactions [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016: 15–18.
- [80] Norgate T, Jahanshahi S. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(7): 698–707.
- [81] McDonald R, Whittington B. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: part II. chloride and bio-technologies [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 91(1): 56–69.
- [82] 翟秀静, 符岩, 畅永锋, 等. 微波还原焙烧–赤铁矿沉淀转化法处理含镍红土矿的方法: CN200810228436.0 [P]. 2008–10–31.
- Zhai X J, Fu Y, Chang Y F, et al. Microwave reduction roasting–hematite sedimentation and conversion method for treating nickel-bearing laterite ore: CN200810228436.0 [P]. 2008–10–31.
- [83] Wang B, Guo Q, Wei G, et al. Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of a limonitic laterite from indonesia [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 129: 7–13.
- [84] 胡启阳, 李新海, 王志兴, 等. 从红土镍矿提取镍钴的方法: CN200810031359.X [P]. 2008–05–22.
- Hu Q Y, Li X H, Wang Z X, et al. A method for exacting cobalt from lateritic nickel ore: CN200810031359.X [P]. 2008–05–22.
- [85] 郭强. 碱熔活化处理褐铁型红土镍矿工艺的基础研究及应用 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2011: 5–20.
- Guo Q. Basic research and application of alkali fusion activation process for treating ferro-brown laterite nickel ore [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2011: 5–20.
- [86] 曲奎奎, 马飞, 魏广叶, 等. 一种由红土镍矿的酸浸出液直接制备镍钴铝三元正极材料前驱体的方法: CN201710729070.4 [P]. 2017–08–23.
- Qu J K, Ma F, Wei G Y, et al. A method for preparing nickel–cobalt–aluminum ternary cathode precursor directly from an acid leachate of lateritic nickel ore: CN201710729070.4 [P]. 2017–08–23.
- [87] Koltsov V Y, Novikov P Y, Sarychev G A, et al. Experimental investigations during the technology development of sulfuric acid processing of spodumene concentrate [J]. *Tsvetnye Metally*, 2016, 4: 18–22.
- [88] 李良彬, 刘明, 彭爱平, 等. 锂云母提锂工艺及工业化应注意的问题 [J]. *世界有色金属*, 2014, (8): 37–39.
- Li L B, Liu M, Peng A P, et al. The process of extracting lithium from lithium mica and the industrial problems [J]. *World Nonferrous Metal*, 2014, (8): 37–39.
- [89] Arne S K, Johan W S. Method of recovering lithium salts from lithium-containing minerals: US24041638A [P]. 1941–01–28.
- [90] Barbosa L I, Valente G, Orosco R P, et al. Lithium extraction from beta-spodumene through chlorination with chlorine gas [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 56: 2–34.
- [91] 赵元艺, 郑绵平, 卜令忠, 等. 西藏碳酸盐型盐湖卤水锂盐提取盐田工艺研究 [J]. *海湖盐与化工*, 2005, 34(2): 1–6.
- Zhao Y Y, Zheng M P, Bu L Z, et al. Study on salt pan technology of lithium salt extracting from carbonate-type saline lakes, tibet [J]. *Sea–Lake Salt & Chemical Industry*, 2005, 34(2): 1–6.
- [92] 杨建元, 夏康明. 用高镁含锂卤水生产碳酸锂、氧化镁和盐酸的方法: CN1724372 [P]. 2006–01–25.
- Yang J Y, Xia K M. Production of lithium carbonate, magnesium oxide and hydrochloric acid from brine containing high magnesium and lithium: CN1724372 [P]. 2006–01–25.
- [93] Nelli J R, Arthur T E. Recovery of lithium from bitterns: US3537813 [P]. 1970–11–03.
- [94] 陈程, 李亦然, 孙占学, 等. 磁性铝盐吸附剂的制备及高镁锂比盐湖卤水中提锂性能研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018, (1): 29–33.
- Chen C, Li Y R, Sun Z X, et al. Preparation of magnetic aluminum salt adsorbent and extraction performance of lithium from saline lake brine with high magesium lithium ratio [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018, (1): 29–33.
- [95] 郭敏, 封志芳, 周园, 等. 吸附法从盐湖卤水中提锂的研究进展 [J]. *广州化工*, 2016, 44(20): 10–13.
- Guo M, Feng Z F, Zhou Y, et al. Research progress on extraction of lithium from brine by lithium adsorbent [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(20): 10–13.

- [96] 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.
Ma P H, Deng X C, Wen X M. A method for separating magnesium and concentrating lithium from salt lake brine: CN1626443A [P]. 2005-06-15.
- [97] 王传福. 盐析法盐湖卤水除镁生产碳酸锂、硼酸和高纯氧化镁的方法: CN102358622A [P]. 2012-02-22.
Wang C F. Production of lithium carbonate, boric acid and high purity magnesium oxide by removing magnesium from salt lake brine in salting-out method: CN102358622A [P]. 2012-02-22.
- [98] 汤卫平. 全球盐湖提锂技术的现状与趋势 [C]//亚化咨询. 碳酸锂及锂电正极材料研讨会论文集. 2016: 8-12.
Tang W P. Current situation and trend of lithium extraction technology from salt lakes in the world [C]//Asian Chemical Consulting Collection. Seminar on Lithium Carbonate and Lithium Cathode Materials. 2016: 8-12.
- [99] 伍倩, 刘喜方, 郑绵平, 等. 我国盐湖锂资源开发现状、存在问题及对策 [J]. 现代化工, 2017, 37(5): 1-5.
Wu Q, Liu X F, Zheng M P, et al. Present situation, existing problems and countermeasures of development of salt lake lithium resources in China [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(5): 1-5.
- [100] 冯洪兰. 青海省锂资源开发利用现状及前景 [J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(7): 67-69.
Feng H L. Present situation and prospects of lithium resources development and utilization in Qinghai [J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(7): 67-69.
- [101] An J, Kang D, Tran K, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine [J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118: 64-70.
- [102] Tran K, Han K, Kim S, et al. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as hydrated magnesium carbonate [J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 106-114.
- [103] Somrani A, Hamzaoui A H, Pontie M. Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO) [J]. Desalination, 2013, 317: 184-192.
- [104] 黄师强, 崔荣旦, 张淑珍, 等. 一种从含锂卤水中提取无水氯化锂的方法: CN87103431 [P]. 1987-11-04.
Huang S Q, Cui R D, Zhang S Z, et al. A method for extracting anhydrous lithium chloride from a lithium containing brine: CN87103431 [P]. 1987-11-04.
- [105] 袁承业, 李丽娟, 时东, 等. 采用萃取法从含锂卤水中提取锂盐的方法: CN103055538 [P]. 2013-04-24.
Yuan C Y, Li L J, Shi D, et al. A method of extracting a lithium salt from a lithium brine with an extraction process: CN103055538 [P]. 2013-04-24.
- [106] Xiang W, Liang S, Zhou Z, et al. 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.
- [107] Shi C L, Duan D P, Jia Y Z, et al. A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributylphosphate for lithium ion extraction [J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 200: 191-195.
- [108] 朱兆武, 张健, 王丽娜, 等. 一种从含锂卤水中提取锂的复合萃取体系及其萃取方法: CN107502741A [P]. 2017-12-22.
Zhu Z W, Zhang J, Wang L N, et al. A composite extraction system for extracting lithium from a lithium-containing brine: CN107502741A [P]. 2017-12-22.
- [109] 朱兆武, 张健, 王丽娜, 等. 从含锂卤水萃取后的负载有机相中反萃锂的方法: CN108893623A [P]. 2018-11-27.
Zhu Z W, Zhang J, Wang L N, et al. A method for reverse extracting lithium from the supported organic phase after extracting the lithium brine: CN108893623A [P]. 2018-11-27.