

技术进展

盐湖提锂研究和工业化进展

黄维农^{1,2}, 孙之南¹, 王学魁¹, 乜贞^{2,3}, 卜令忠^{2,3}

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 西藏扎布耶锂业高科技有限公司, 西藏 拉萨 850000; 3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 盐湖卤水中的锂资源占世界锂资源工业储量的69%以上, 开发盐湖卤水中锂资源是世界锂工业的热点。从锂资源角度将锂资源盐湖划分为阿塔卡玛(Atacama)型(低镁锂比型)、东台吉乃尔型(高镁锂比型)和扎布耶型(碳酸盐型或无镁型)3种盐湖类型, 并介绍了各类盐湖提锂研究和工业化进展, 提出加速我国盐湖提锂工业发展的建设性意见。

关键词: 锂资源; 盐湖; 提锂; 工业化进展

中图分类号: TQ131.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0014-04

Progress in industrialization for lithium extraction from salt lake

HUANG Wei-nong^{1,2}, SUN Zhi-nan¹, WANG Xue-kui¹, NIE Zhen^{2,3}, BU Ling-zhong^{2,3}

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tibet Zabuye High-Tech Lithium Industry Company Ltd., Lhasa 850000, China;

3. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The amount of lithium resources in salt lakes occupies over 69% of its industrial reserves in the world, so the hotspot in lithium industry is to exploit lithium resources in salt lakes. In this paper, the lithium contained in salt lakes are divided into three types including Atacama type (or high Mg/Li ratio type), East Taijinar type (or low Mg/Li ratio type) and zabuye type (carbonate type or no magnesium type), and the progress in study and industrialization for lithium extraction from the salt lakes are introduced. At last, the constructive advice to accelerate the development of the industrialization for lithium extraction from salt lakes in China is put forward.

Key words: lithium resources; salt lake; lithium extraction; progress in industrialization

锂是自然界中最轻的金属, 具有高比热、高电导率和化学活性强等独特的物理化学特性, 有着广泛的用途。目前, 锂金属及其化合物在玻璃陶瓷、电解铝、润滑油、空调制冷和有机合成、冶金、医药、化工、试剂等传统工业领域的应用持续增长, 在铝合金、锂电池和核聚变等高新技术领域的应用也不断得到扩大^[1-5]。

锂在自然界中主要以锂辉石、锂云母等伟晶岩矿石和以锂离子形式存在于盐湖卤水、地下卤水和海水中, 盐湖卤水中锂质量浓度最高达 2 900 mg/L^[6]。盐湖锂资源占世界锂资源工业储量的69%以上^[6-7], 我国盐湖锂资源占锂资源工业储量的85%^[8]。从盐湖卤水中提锂, 工艺简单, 成本低, 已逐渐取代从锂矿石生产锂^[9]。盐湖提锂也成为科学界研究的热点。我国青藏高原有着丰富的锂资源盐湖, 近年来盐湖提锂研究和工业化生产都取得明显的进展^[1-3, 6-8, 10-11, 12-17]。本文以西藏扎布耶盐

湖为重点, 介绍锂资源盐湖的分类和世界盐湖提锂研究及工业化进展。

1 锂资源盐湖分类

郑绵平对盐湖类型进行了详细的划分, 把富含 Li、B、K、Rb、Cs 等元素的盐湖称为特种盐湖^[11, 18-19]。从锂资源提取角度^[1-19], 可以把这些特种盐湖划分为阿塔卡玛(Atacama)型(低镁锂比型)、东台吉乃尔型(高镁锂比型)、扎布耶型(碳酸盐型或无镁型)3种盐湖类型。表1列出世界主要锂资源盐湖的 Mg/Li 比^[7-8, 10]。

表1 世界主要锂资源盐湖 Mg/Li 比

盐湖名称	阿塔卡玛	翁布雷穆 埃尔托	银峰地 下卤水	扎布耶	东台 吉乃尔	西台 吉乃尔
Mg/Li 比	6.225	(Li 0.06%)	1.5	0.01	40.32	65.57
盐湖名称	大柴旦	一里坪	察尔汗	大盐湖	乌尤尼	死海
Mg/Li 比	114	92.3	1837	133	9.286	2000

收稿日期: 2007-11-20

作者简介: 黄维农(1976-), 男, 壮族, 博士生, 主要从事盐湖太阳池研究和锂盐的提取及产业化研究, 15822240643, hwn128@163.com。

2 各类型盐湖提锂研究与工业化进展

2.1 阿塔卡玛型盐湖

南美智利安第斯高原的阿塔卡玛盐湖为该类型盐湖的代表,盐湖卤水组成属典型的 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 海水型体系^[10],其特征是卤水 Mg/Li 比较低,一般 Mg/Li 比 < 10 ,阿根廷的翁布雷穆埃尔托盐湖和玻利维亚的乌尤尼湖均属于此类型盐湖。

阿塔卡玛盐湖由智利化学和矿业有限公司(SQM)和德国 Chemetall 公司进行开发。早在 1975 年,智利锂业(SCL)公司就对 Atacama 盐湖进行了详细的开发研究,包括卤水资源的评定、黏土带的勘查、等温蒸发和相化学研究,并依此进行了相应的经济评价和工艺设计^[13]。美国福特(Ford)公司总结银峰地下卤水提锂经验,根据当地情况,制定了与银峰相似的工艺^[10,12,17],其工艺过程为:盐湖卤水经日晒除去大部分 NaCl 、钾盐后,先用含钙溶液与卤水混合,使硫酸根形成石膏从卤水中除去,以避免夏季温度较高时,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,使锂离子质量分数达到 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进行化学加工。先用石灰乳使 pH 升至 11 左右,除去大部分 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,再用 Na_2CO_3 除去卤水残留的钙和镁,最后加热用 Na_2CO_3 处理并经压滤后的母液,经过滤、干燥制得碳酸锂。1998 年 6 月,德国 Chemetall 公司收购了最早从事 Atacama 盐湖开发的智利锂业(SCL)公司,获得在阿塔卡玛盐湖的开采权,拥有了长期可靠的碳酸锂和氯化锂供应源,碳酸锂生产能力约 1.6 万 t/a,主要满足自身锂产品加工需要。Chemetall 公司是一家专用化学品公司,是锂系列产品最早的生产商(始于 1923

年),至今是全球锂系列品种最全、技术和经济实力最强的一家厂商,在欧洲和北美均有完整的锂系列化工产品生产,在亚洲只生产丁基锂。

1996 年智利化学和矿业(SQM)有限公司在安托法加斯塔建成一座碳酸锂厂,在 Atacama 盐湖建有锂浓缩盐田,位于盐湖的北部。其生产工艺和 SCL 公司有所不同,该工艺过程为^[17]:析钾后含锂 1% 左右(质量分数,下同)的母液经管道输送到附近的锂盐田,把卤水浓缩至锂质量分数约 6% (LiCl 38%) 左右,然后用槽车运到碳酸锂厂。先用煤油溶剂萃取除硼,使卤水中硼的含量低于 $5 \mu\text{g}/\text{g}$,再分 2 步除去镁:先向卤水中加入 Na_2CO_3 沉淀出 Mg_2CO_3 ,可除去 80% 的镁,然后加入石灰除掉剩下 20% 的镁,最后富锂卤水经净化、用 Na_2CO_3 处理制得碳酸锂,产量达 9 000 t/a,1997 年扩建至 18 000 t/a。此外,SQM 公司也进行了氢氧化锂和氯化锂的生产,并积极开展锂产品的开发。到 2002 年,SQM 已向 40 个国家的 180 个客户出售其产品,销售量达 22 000 t/a 左右。目前 SQM 公司碳酸锂生产能力为 28 000 t/a,占全球产量的 41%,是全球最大的锂初级产品的生产者和供应商。

另一个 Atacama 型盐湖是阿根廷的翁布雷穆埃尔托盐湖,其锂含量较低(含 Li^+ 0.06%)。由美国芝加哥食品机械(FMC)有限公司独家开发。采用与 SCL、SQM 公司不同的提锂工艺,是该公司自主的专利,选择性净化吸附法直接从卤水中提取锂,再经洗脱、 Na_2CO_3 处理、过滤、干燥等工艺过程制得碳酸锂^[8]。1985 年,FMC 公司被美国锂业公司合并。从 1996 年开始 FMC 美国锂业公司就通过阿根廷卡塔玛卡省菲尼克斯的碳酸锂厂,使用翁布雷穆埃尔托(Hombre Muerto)盐沼延伸段 40 ~ 70 m 深度以下的卤水生产碳酸锂,生产能力达 2.03 万 t/a,后因

(上接第 13 页)

- [32] Mavrouniotis M L. Estimation of standard gibbs energy changes of bio-transformations[J]. J Biol Chem, 1991, 266: 14440 - 14443.
- [33] Heather L R, Jim S C. Enzyme immobilization in a biomimetic silica support[J]. Nat Biotechnol, 2004, 22: 211 - 215.
- [34] Xu S W, Jang Z Y. Preparation and catalytic properties of novel alginate-silica-dehydrogenase hybrid biocomposite beads [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 511 - 516.
- [35] Xu S W, et al. Efficient conversion of CO_2 to CH_3OH catalyzed by three dehydrogenases Co-encapsulated in an ALG-SiO₂ hybrid gel[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 4567 - 4573.
- [36] 杨素萍, 钱新民. 生物产氢研究进展[J]. 中国生物工程杂志,

2002, 22(4): 44 - 48.

- [37] 钱伯章. 海藻生产乙醇和生物柴油燃料成新宠[J]. 可再生能源, 2007, 25(3): 101 - 105.
- [38] Sloan E D. Clathrate hydrate of nature gases[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1998.
- [39] Markogon Y F. Hydrates of Hydrocarbons[M]. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company, 1997.
- [40] Ota M, Abe Y. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228/229: 553 - 559.
- [41] Ebinuma T. Method for dumpling and disposing of CO_2 gas and apparatus therefore: US, 5261490[P]. 1993 - 11 - 06.
- [42] Lee H, et al. Recovering CH_4 from solid methane hydrate with CO_2 [J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(1): 5048 - 5051. ■

工厂距卤水产地太远,基础设施建设费用大幅超标,加之 SQM 公司的 Minsal 公司的冲击,不得不在 1999 年 6 月停产。但 1999 年 10 月以后又有少量生产,其在阿根廷的盐湖作为一个后备氯化锂的主要来源地。1999 年下半年, FMC 公司决定中止其在阿根廷碳酸锂的经营,并与 SQM 公司签定了一项长期供应碳酸锂的协议。尽管如此, FMC 公司仍然是世界上锂化学制品和其他特殊有机锂金属产品的最大生产者。

2.2 东台吉乃尔型盐湖

以中国青海东台吉乃尔盐湖为典型代表,包括大柴旦、一里坪、西台吉乃尔、察尔汗、阿根廷的乌尤尼、美国的大盐湖和以色列的死海等,这些盐湖卤水体系也属 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 海水型体系,但 Mg/Li 比均较高。这类盐湖在钠、钾等盐类提取后至卤水蒸发后期,实际已变成 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} (\text{B}_2\text{O}_3) - \text{H}_2\text{O}$ 体系,由于锂离子是水的结构促成剂,水化性极强,而硼酸盐在溶液中会随自身浓度和外部条件(如共存离子种类、浓度、溶液 pH 和温度等)的变化而聚合或解聚,使该体系的卤水具有许多特殊的性质。锂在卤水浓缩过程中随同其他盐类分散析出,同时由于镁含量较高,提锂技术相对复杂。中国科学院青海盐湖研究所高世扬、宋彭生等人和西北大学的张逢星等人对此进行了深入研究,并联合国内多家研究所和院校进行多年探索和攻关,取得了一系列突出成果^[8,10,20-21]。

目前,东台吉乃尔盐湖有 2 个提锂在建项目:一个是由中国科学院和青海省发展计划委员会共同主持,青海锂业有限公司承担建设的国家高技术产业化示范工程“青海盐湖提锂及资源综合利用”示范项目,采用中国科学院盐湖研究所的专利技术,流程简单,操作方便,产品成本达到国内外锂盐生产的较低水平。项目规模为年产碳酸锂 3 000 t、硫酸钾 25 000 t 和硼酸 2 500 t。2000 年完成年产 50 t 碳酸锂中试,2001 年 2 月完成 100 t 碳酸锂工业性试验^[2],2001 年 11 月示范工程项目立项,2003 年开始全面建设。2004 年 11 月由青海省地质矿产勘查开发局、西部矿业股份公司、青海锂业有限公司签署了《青海省柴达木盆地东台吉乃尔湖锂硼钾矿床探矿权转让及开发合作协议》,有效地进行了资源、技术、管理的合理配置和整合。项目已于 2007 年 10 月 18 日建成投产。

另一家是青海中信国安科技发展有限公司,该公司发明了 2 种从该型盐湖卤水中提取碳酸锂的方法:一种是将提硼后的卤水蒸发浓缩,加入沉淀剂使

镁、锂以氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐或草酸盐形式沉淀出来,将该沉淀物在 700℃ 煅烧分解,然后加水浸取锂,再用石灰乳和纯碱除去钙、镁,将溶液蒸发浓缩,加入纯碱沉淀碳酸锂;另一种是在络合作用与一定压力下的硼、镁共沉淀反循环工艺,该技术成功地破解了镁、锂分离的技术难题,使锂的回收率达到 80% 以上,远远高于以往的水平(50% 回收率)^[8]。在此基础上他们在东台开展规模为年产 500 t 碳酸锂、1 万 t 硫酸钾、400 t 硼酸工业试验项目,2002 年开始建设试验装置,于 2004 年完成试验工作,目前已进入试生产。2006 年生产能力扩大到 1 000 t/a。

青海中信国安科技发展有限公司在西台吉乃尔盐湖还有一个钾、锂、硼开发项目,于 2004 年 11 月开工建设,计划用 8~10 年时间建成年产硫酸钾镁肥 100 万 t、硼酸 5 万 t、碳酸锂 2.5 万 t 生产规模的综合加工厂。一期工程目前已建成了 30 万 t 硫酸钾镁肥项目,近 33 平方公里的盐田,而用于工业化试验的 3 000 t 高纯镁砂和 1.5 万 t 硼酸工业化试验装置进入调试阶段^[3,8]。2007 年 1 月 13 日,其碳酸锂车间建成投产^[15]。

另外,青海盐湖集团公司以察尔汗盐湖卤水为原料进行碳酸锂的生产,其年产 1 万 t 碳酸锂工程于 2007 年 6 月在察尔汗盐湖开工建设^[8,16]。该项目采用了由盐湖集团和核工业北京冶金化工研究院共同开发的吸附法卤水提锂工艺技术^[20]。盐湖集团自主研发的 AI-8 型锂吸附剂和 HY-1 型除镁树脂,经过工业试验考核,性能良好,机械强度高。与其他卤水提锂技术相比,该技术具有工艺创新,材料和设备配套,节能、节水、环保、经济和锂回收率高等特点。

2.3 扎布耶型盐湖

扎布耶型盐湖以西藏扎布耶盐湖为代表,属中度碳酸盐型盐湖,其特点是卤水中几乎不含有 Mg^{2+} ,卤水经自然蒸发便可得碳酸锂,具有其他盐湖不可比拟的资源优势。

从 1982 年至今,扎布耶盐湖的科研工作历经 20 多年,以郑绵平院士为首的一批科技人员做了大量卓有成效的工作,取得了一系列的成果^[11]。首先是对扎布耶盐湖的地质、水文、气象、生物、矿产资源等开展了全面的调查工作,获得了详细的基础数据资料,并发现了天然碳酸锂(扎布耶石)等 3 种新矿物,为扎布耶盐湖的开发奠定了基础。接着是开展提锂的实验研究及相关基础理论研究工作,在这方面最早进行探索的是四川地质矿产局测试中心,他们采

用磷酸盐沉淀法,锂收率达75%。随后地质矿产部西藏自治区中心实验室的潘家中、林晔、王国祥等人也进行了提锂研究,于1988—1989年在现场进行碳化法提锂试验,但未能工业化应用^[22]。1990年11月,中国地质科学院盐湖中心在扎布耶盐湖建立了盐湖科学观察站,除进行气象、水文等长期连续观测外,还与成都理工学院液态所合作进行蒸发试验研究,并开展了化学沉淀法、碳化法和二氧化钛离子交换法等多种化学物理方法的提锂试验,但都因成本过高而无法用于工业化生产。1995年重新考虑盐田法,提出了“冷冻—日晒蒸发结晶—擦洗—碳化”工艺,获得成功。在此基础上,于1996—1999年,中国地质科学院盐湖中心联合成都理工大学、中国地质大学、中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所等多家单位,共同攻关完成了Li、B、K综合开发利用扩大试验,成功探索出了一条工业化生产碳酸锂的工艺路线^[11,23-26]。

在这一过程中基础理论研究也取得了丰硕的成果。成都理工大学杨建元等^[27]完成扎布耶盐湖卤水25℃等温蒸发试验研究。中国地质科学院盐湖中心张永生等^[23]完成15℃等温蒸发试验研究,查明卤水中Li、B、K、Cs、Rb的析出行为。成都理工大学的殷辉安、唐明林、邓天龙、曾英、桑世华和中国地质大学的韩蔚田等人先后完成了 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系, $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元体系等的一系列相平衡研究,还应用Pitzer电解质溶液理论模型对该五元体系及其四元子体系在298 K时的溶解度进行计算^[11,28-29]。天津科技大学的成怀刚、孙之南、王学魁还利用Pitzer理论进行扎布耶盐湖碳酸锂混盐精制工艺研究,拟合出 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系在298 K的溶解度数据,并绘制相图进行工艺计算^[26,30]。上述成果为扎布耶盐湖锂资源开发奠定了坚实的理论基础。

目前扎布耶盐湖由西藏扎布耶锂业高科技有限公司(ZBY)独家开发,该公司成立于1999年6月,于2000年初完成14万 m^2 盐田年产碳酸锂混盐200 t半工业性试验,2001年完成100万 m^2 盐田工业试验^[11],同年国家发展计划委员会批准“西藏扎布耶锂资源开发产业化示范工程”项目立项,项目计划建成7 200 t/a含碳酸锂75%精矿的扎布耶矿区和5 000 t/a碳酸锂的甘肃白银锂厂。到2004年9、10月扎布耶盐湖现场锂矿和白银锂厂分别建成投产,

试生产出了600 t碳酸锂精矿,2005年产品投放市场^[14],其提锂成本接近世界提锂成本最低的阿塔卡玛盐湖。这条生产线的建成标志着我国盐湖提锂工艺取得了成功突破,使我国从锂资源大国成为锂生产大国,对我国锂工业的持续发展具有深远意义。

3 思考与展望

科学技术创新将推动世界经济向高质量、高效益的方向迅猛发展。锂及其化合物作为未来的能源材料和高性能合金材料正在得到越来越广泛的应用,为新世纪经济的发展注入新的活力。世界锂产业的竞争将会更加激烈。

随着西藏扎布耶盐湖提锂工业化的成功和东台吉乃尔盐湖、西台吉乃尔盐湖提锂装置相继建设完成,我国锂工业逐步形成矿石提锂和盐湖卤水提锂并举的新格局,也为参与国际竞争奠定了坚实的基础,世界锂工业将由此进入一个多元化发展的时代。从面对世界范围竞争的角度,必须采取措施,加快我国盐湖提锂产业的发展。针对盐湖矿区地处西部高原地区的状况,建议政府要在能源、通信和交通等基础设施上采取扶持发展的政策,在盐湖基础研究、工艺优化、综合利用和新产品开发的课题立项、产业化发展项目等方面予以财政支持。通过政府引导支持和市场推动,将西部资源和东部的技术、人才和资金优化配置,加强高等院校、科研院所与企业间的合作,建立起企业技术研究中心,使盐湖提锂及综合利用、锂盐产品的深加工及高附加值产品的开发尽快步入快速发展的轨道。

参考文献

- [1] 游清治. 我国锂工业近年来的新进展[J]. 世界有色金属, 2002(7): 4-8.
- [2] 封国富, 张晓. 世界锂工业发展格局的变化对中国锂工业的影响和对策[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 57-61.
- [3] 员玺, 常启明. 世界锂工业的回顾与展望[J]. 新疆有色金属, 1996(1): 1-20.
- [4] Manthiram D J M A. Lithium manganese oxide-conductive carbon nanocomposite cathodes for rechargeable Lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2003, 159: 249-255.
- [5] Ehrlich G M, Puglia F J, Gitzendanner R, et al. Plate prismatic Li-ion cells using advanced cathode materials[J]. Power Sources, 1999, 81: 863-866.
- [6] 罗莎莎, 郑绵平. 西藏地区盐湖锂资源的开发现状[J]. 地质与勘探, 2004, 40(3): 11-14.
- [7] 赵元艺. 中国盐湖资源锂资源及其开发进程[J]. 矿床地质, 2003, 22(1): 99-106.

分数为 12.3% ~ 59.3%、温度为 310 ~ 450 K、压力 ≤ 15 MPa 的条件下, CO₂ 溶度最高可达到约 60% (摩尔分数)。而且, CO₂ 在离子液体 [emim][Tf₂N] 中的溶度远远高于离子液体 [emim][PF₆], CO₂ 浓度越高, 该差异越明显。CO₂ 在离子液体 [emim][Tf₂N] 中的溶度随着压力的增加及温度的降低而增加。因此, 咪唑型离子液体 [emim][Tf₂N] 在吸收处理 CO₂ 方面具有极好的潜力。

1.1.2 CO₂ 在咪唑盐型离子液体中的溶解机制

通过对离子液体微观结构和交互作用的研究, 可从本质上了解和掌握离子液体的宏观性质。Cadena 等^[8]通过实验和分子模型, 研究了 CO₂ 在咪唑型离子液体中的溶解机制, 发现阴离子对 CO₂ 溶度的影响更大。Scovazzo 等^[9]以溶度参数和正规溶液理论 (RST) 为基础, 对 CO₂ 在 [bmim][PF₆]、[emim][Tf₂N]、[emim][CF₃SO₃]、[emim][dca]、[thtdp][Cl] 5 种不同室温离子液体中的溶度进行了模拟。实验发现, 在低摩尔分数 (< 0.05) 时, CO₂ 溶度与 Raoult's law 存在正偏差, 且 CO₂ 溶度趋势和室温离子液体 (RTIL) 溶度参数相关性很强, 表明 CO₂/RTIL 的配位作用不是唯一控制 CO₂ 溶度的因素, RTIL 的气化能和摩尔体积才是决定因素。

Shah 等^[10]在温度 298 ~ 343 K 的条件下, 对离

子液体 [bmim][PF₆] 进行 Monte Carlo 模拟, 发现体积性质与实验数据具有一致性, 而吸收的亨利常数、焓和焓与实验数据相反, 由于过高估计了 CO₂ 和离子液体之间的相互作用力, 使得模拟 CO₂ 吸收的亨利常数比实验数据稍大。Bhargava 等^[11]采用密度泛函理论对 CO₂ 分子和室温离子液体中各阴离子之间的相互作用力进行了研究, 发现在对含多核阴离子的复合体的研究中, CO₂ 选择与它位置邻近的阴离子, 这样碳原子就能与阴离子的 2 个电负性原子相结合。对所有多原子阴离子, 该位置和方向具有最低的能量结构。在含有该类型阴离子的离子液体中, CO₂ 与阴离子氟配位的结合能与实验测定的 CO₂ 溶度是相反的, 这可能是与阴离子接近的 CO₂ 的首选位置影响了 CO₂ 的溶度。

Li 等^[12]以 ZnCl₂ 与 [bmim]Br 复合体为催化剂, 对 CO₂、环氧丙烷合成环状碳酸酯的机制进行研究, 发现环氧化物的配体首先通过取代一个 1-丁基-3-甲基咪唑溴化物配合基, 同时亲质子进攻解离的 [bmim]Br 在空间位阻较小的 C 原子, 与环氧化物反应后形成活性物。CO₂ 插入到活性物的 Zn—O 键, 最终形成环状碳酸酯。

对于了解 CO₂ 在咪唑盐型离子液体中的溶解性能, 这些微观研究提供了极具价值的信息。通过利用

(上接第 17 页)

[8] 钟辉, 周燕芳, 殷辉安. 卤水锂资源开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2003(1): 23 - 28.

[9] Derek Mccracken. Lithium minerals mining annual review[M]. London: Mining Journal, 1998: 93 - 94.

[10] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展[J]. 盐湖研究, 2000, 8(1): 1 - 16.

[11] 郑绵平. 青藏高原盐湖自然资源研究的新进展[J]. 地球学报, 2001, 22(2): 97 - 102.

[12] 肖明顺. 智利锂公司(SCL)简介[J]. 新疆有色金属, 1997(1): 49 - 51.

[13] Bach R O. Lithium: Current applications in science medicine and technology[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 1985: 47 - 59

[14] 曹菲, 于莘明. 我国第一个盐湖提锂工程投产[N]. 科技日报, 2004 - 11 - 05.

[15] 杨华建, 赵志远. 西台吉乃尔已成为我国最大的锂盐生产基地[N]. 青海日报, 2007 - 01 - 14.

[16] 付浩. 盐湖集团万吨级碳酸锂项目启动[N]. 中国化工报, 2007 - 06 - 27.

[17] 常启明. 世界卤水提锂发展概况[J]. 新疆有色金属, 1994(4): 40 - 44.

[18] 郑绵平, 向军, 魏新俊, 等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989.

[19] 郑绵平. 论中国盐湖[J]. 矿床地质, 2001, 20(1): 181 - 189.

[20] 何力, 陈儒庆, 徐海运, 等. 用吸附法从察尔汗盐湖卤水中提取锂[J]. 湿法冶金, 2003, 22(3): 118 - 127.

[21] 张逢星, 李君, 魏小兰, 等. 西部含锂、钾、镁、硼盐湖资源水盐体系相化学研究[J]. 盐湖研究, 2002, 10(3): 20 - 25.

[22] 林峰. 浅谈西藏盐湖等资源中锂铷铯的开发利用研究[J]. 新疆有色金属, 1996(1): 68 - 72.

[23] 张永生, 郑绵平, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15℃ 等温蒸发试验[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(4): 1 - 5.

[24] 乜贞, 郑绵平. 西藏扎布耶盐湖夏季卤水盐田晒制研究[J]. 地球学报, 2001, 22(3): 271 - 275.

[25] 黄维农, 孙之南, 乜贞, 等. 扎布耶盐湖卤水冬季日晒蒸发试验[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(5): 5 - 9.

[26] 衣丽霞, 王学魁, 孙之南, 等. 扎布耶盐湖冷冻后卤水常温(25) 蒸发析盐规律[J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(4): 4 - 8.

[27] 杨建元, 张勇, 程温莹, 等. 西藏扎布耶盐湖卤水 25℃ 等温蒸发试验[J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(5): 21 - 24.

[28] 桑世华. 五元体系 Li⁺, Na⁺, K⁺//CO₃²⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 288 K 稳定及介稳相平衡研究[D]. 成都: 四川大学, 2002.

[29] 曾英, 唐明林, 殷辉安. 四元交互体系 Li⁺, K⁺//CO₃²⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 298 K 相平衡研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(5): 665 - 668.

[30] 成怀刚, 孙之南, 王学魁. 利用 Pitzer 理论对 Li₂CO₃ 精制工艺的研究[J]. 化学工程, 2006(1): 68 - 71. ■