



移动扫码阅读

徐 飞,秦身钧,李神勇,等.煤及煤灰中锂的地球化学及其提取研究进展[J].煤炭科学技术,2021,49(9): 220-229. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.09.030

XU Fei, QIN Shenjun, LI Shenyong, *et al.* Research progress on geochemistry and extraction of lithium from coal and coal ash[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(9): 220-229. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.09.030

煤及煤灰中锂的地球化学及其提取研究进展

徐 飞¹,秦身钧¹,李神勇¹,崔 莉²,王 炎¹,齐德娥¹,赵 贵¹

(1.河北工程大学 地球科学与工程学院,河北 邯郸 056038;2.山西大学 资源与环境工程研究所,山西 太原 030006)

摘 要:国内盐湖和矿石锂资源的开发利用难以满足消费需求,急需开拓新的替代资源,而中国煤及煤灰中锂超常富集,对煤及煤灰中锂的测试方法、含量与分布、赋存状态、燃煤过程中锂的迁移规律及其提取等 5 个方面进行了综述。结果表明:我国高锂煤主要分布在华北石炭-二叠系煤层、华南和西南二叠系煤层,其中内蒙古准格尔、山西平朔、广西扶绥和重庆南武、南桐等矿区煤中锂的含量大部分达到工业利用品位,有可能成为战略性关键金属锂的替代来源;测试煤及煤灰中锂的有效常用方法是电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);煤中锂的主要载体是高岭石、绿泥石和伊利石等黏土矿物,部分与有机质有关,其富集主要受物源区母岩、低温热液、区域地质构造和环境的控制;燃煤过程中锂的迁移受煤种、赋存状态、燃烧气氛、温度、粒径和锅炉类型等影响;煤灰中的锂二次富集,主要赋存于玻璃相中,也存在莫来石等矿物晶相中;介绍了煤灰中锂的已有提取工艺,并简要分析现有工艺的优缺点,同时指出提取锂的关键是如何破坏硅铝键和浸出液中锂的回收、提纯这 2 个方面。在机械/化学协同活化-深度脱硅的基础上,本着绿色高效的理念,应当借鉴盐湖提锂技术,加大对铝基吸附剂的研究,建立多种元素协同提取的工艺流程;最后提出今后煤伴生资源锂的研究方向。

关键词:锂提取;战略性关键金属;煤及煤灰;地球化学

中图分类号:P595

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2021)09-0220-10

Research progress on geochemistry and extraction of lithium from coal and coal ash

XU Fei¹, QIN Shenjun¹, LI Shenyong¹, CUI Li², WANG Yan¹, QI De'e¹, ZHAO Gui¹

(1.College of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

2.Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The exploration and exploitation of lithium from salt lake and ore deposits are limited to meet the consumption demand in China, thus it is urgent to develop new alternative resources. Lithium in coal and coal ash in China is found to be highly enriched. This paper reviews the geochemical research on lithium in coal and coal ash, including its testing method, content and distribution and modes of occurrence, as well as lithium migration during coal combustion and extraction from coal ash. The results show that high-lithium coal is mainly distributed in Carboniferous-Permian coal seam in North China, Permian coal seam in South China and Southwest. Among them, the content of lithium in coal reaches the industrial grade in Jungar of Inner Mongolia, Pingshuo of Shanxi, Fusui of Guangxi, Nanwu and Nantong of Chongqing mines, which may become an alternative source of strategic critical metal lithium. ICP-MS is frequently used to determine lithium in coal and coal ash. The main carriers of lithium in coal are clay minerals such as kaolinite, chlorite and illite, partly related to organic matter. The enrichment of lithium is mainly controlled by the sediment-source rocks, low temperature hydrothermal fluids, depositional environments, regional geological and tectonic processes. The migration of lithium in the process of coal combustion is affected by coal type, modes of occurrence, combustion atmosphere, temperature, particle size and boiler type, etc. The secondary enrichment of lithium in coal ash mainly occurs in the glass phase, and also exists in the crystalline phase of minerals such as mullite. The available extraction technology of lithium from coal ash is introduced. In addition, the advantages and disadvantages of the present extraction process are briefly an-

收稿日期:2021-02-12;责任编辑:郭 鑫

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41472133);河北省自然科学基金资助项目(D2021402013);河北省高等学校科学技术研究重点资助项目(ZD2019055)

作者简介:徐 飞(1994—),男,河北沧州人,硕士研究生。E-mail:xfei1018@163.com

通讯作者:秦身钧(1977—),男,河北邯郸人,教授,博士。E-mail:qsjhbhd@163.com

alyzed. At the same time, it is pointed out that the key to extracting lithium is how to break the silicon-aluminum bond, and the recovery, purification of lithium in the leaching solution. On the basis of mechanical/chemical synergistic activation and deep desilicization, in line with the concept of green and high efficiency, we should learn from the lithium extraction technology of salt lakes, and enhance the research on aluminum-based adsorbents to establish the technological process of synergistic extraction of multiple elements. Finally, the future research directions of lithium associated with coal are proposed.

Key words: extraction lithium; strategic critical metals; coal and coal ash; geochemistry

0 引 言

战略性关键金属指现今社会必需、安全供应存在高风险的稀有金属、稀土金属、分散金属等,对新材料、新能源、信息技术、航空航天、国防军工等新兴产业具有不可替代的重大作用^[1-3]。其中锂被誉为“金属味精”、“推动世界前进的金属”,可用于军工、民用 2 个领域,在电池、新能源汽车、可控核聚变等领域发挥着重大作用,是一种重要的战略性关键金属矿产资源^[4]。锂的世界资源量约为 6 200 万 t,中国约为 450 万 t,占世界总资源量的 13.8%^[5]。在已发现的海水型、伟晶岩型、堆积型、卤水型和温泉型 5 种类型的锂矿床中,主要可开采利用的是卤水型和伟晶岩型矿床,其中从卤水中生产的锂占总产量的 60%以上^[6]。随着科学技术和新兴产业的发展,世界锂的消费量逐年增加,2018 年约为 4.76 万 t,比 2017 年的 3.97 万 t 增长 20%^[5]。国内盐湖锂矿和矿石锂矿的开发成本普遍高于国外,且多数矿山处于生产困难期,难以满足消费需求^[7-8],因此,开拓新的替代资源现实且紧迫。

1927 年 RAMAGE 在英国 Nowich 煤气工厂的烟尘中首次发现了锂元素,各国学者开始对煤中的锂予以关注。近期研究发现,我国许多地区煤中伴生有丰富的战略性关键金属锂元素甚至形成大型伴生矿床,且随着煤的燃烧在煤灰中出现二次富集,能够达到伴生资源工业利用品位,使得这些煤或煤灰有可能成为锂的新型替代来源。目前,锆、铝、镓等有价金属已成功地从煤或煤灰中实现了工业规模的提取,锂也极具提取利用潜力,但还处于试验研究阶段。基于此,从锂的测试方法,煤及煤灰中锂的含量与分布、赋存状态,燃煤过程中锂的迁移规律及其提取等 5 个方面进行了系统总结并提出问题和展望。

1 锂的测试方法

近几十年来,地质学家发展了多种煤中微量元素的测定方法,锂的分析方法主要有分光光度法、火焰原子发射光谱法(AES)、火焰原子吸收光谱法

(FAAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、飞行时间二次离子质谱技术(TOF-SIMS)等。分光光度法、火焰原子吸收和发射光谱法等分析方法是传统、经典的方法,但测试效率低、分析周期较长。近年来,ICP-MS 已迅速发展成为测定煤及煤灰中锂的一种可靠、常用的方法,适用于大批量样品的测定^[9-11]。为了避免 ICP-MS 测试时元素的损失,可以采用微波消解技术将煤样直接消解成液态,或者将激光烧蚀技术(Laser ablation, LA)与 ICP-MS 技术结合起来,即激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)。ICP-AES 是将电感耦合等离子体激发光源与原子发射光谱结合起来,有较高的测定精密度和准确度。TOF-SIMS 是一种面扫描技术,不仅可以提升元素的检测精度,而且可以提供样品表面和颗粒内部的元素分布信息^[12],适合煤灰中锂的赋存状态研究。HOPF 等^[13]采用 TOF-SIMS 方法较好地分析了玻璃体中锂的面分布,胡朋朋等^[14]运用此方法观察了高铝煤样品、磁性粒子和莫来石-刚玉-石英中锂的分布。

2 煤中锂的研究进展

2.1 煤中锂的含量与分布

1980 年,美国地球化学委员会列出煤中锂含量的世界平均值为 15.6 $\mu\text{g/g}$ ^[15]。KETRIS 等^[16]给出最新的煤中锂的世界算数平均值为 12 $\mu\text{g/g}$ 。对于中国煤中锂的平均含量,DAI 等^[17]给出的均值为 31.8 $\mu\text{g/g}$,SUN 等^[11]给出的均值为 28.94 $\mu\text{g/g}$ 。国内外煤的研究中尤其是中国煤中均发现锂的超常富集(表 1)。例如,FINKELMAN^[18]在美国煤中发现了锂质量分数为 370 $\mu\text{g/g}$ 的煤样,中国的高锂煤主要分布在华北石炭-二叠系煤层、华南和西南二叠系煤层,如图 1 所示。华北地区石炭-二叠系煤层中锂的平均质量分数为 42.3 $\mu\text{g/g}$ ^[19],其中内蒙古准格尔和山西平朔矿区富集明显。准格尔矿区煤中锂的平均质量分数为 94.6~403.1 $\mu\text{g/g}$,小鱼沟矿煤中锂的平均质量分数为 94.6 $\mu\text{g/g}$,唐公塔矿煤中锂的质量分数为 403.1 $\mu\text{g/g}$ ^[20]。官板乌素矿煤中锂的平均

质量分数为 264 $\mu\text{g/g}$,最高质量分数为 710 $\mu\text{g/g}$ ^[21]。平朔矿区煤中锂的质量分数为 96.0~368.8 $\mu\text{g/g}$,孙玉壮等^[19]在安太堡煤矿中发现锂的平均质量分数达到 218.6 $\mu\text{g/g}$;平朔矿区 9 号煤中锂的平均质量分数达到了 152 $\mu\text{g/g}$ ^[11],11 号煤层平均质量分数达 368.8 $\mu\text{g/g}$ ^[22]。华南地区二叠系煤层中锂的质

量分数均值为 26.6 $\mu\text{g/g}$ ^[19],其中广西扶绥煤田中锂富集。西南地区贵州晚二叠世煤中锂的质量分数均值为 49.8 $\mu\text{g/g}$ ^[23],重庆南武、南桐矿区超出煤中伴生锂的边界品位(80 $\mu\text{g/g}$),或达到工业品位(120 $\mu\text{g/g}$)^[24]。

表 1 中国煤中锂元素含量
Table 1 Lithium content of coal in China

省(市)、 自治区	地点	煤层	成煤时代	$R_o/\%$	样品数	Li 质量分数 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	富集因子	参考文献
内蒙古	准格尔矿区黑岱沟矿	6	C ₂	nd	32	138.0	6.57	赵存良,2015 ^[20]
	准格尔矿区小鱼沟矿	6	C ₂	nd	9	94.6	4.48	赵存良,2015 ^[20]
	准格尔矿区唐公塔矿	6	C ₂	nd	11	403.1	19.20	赵存良,2015 ^[20]
	准格尔矿区罐子沟矿	6	C ₂	nd	14	177.2	8.44	赵存良,2015 ^[20]
	准格尔矿区哈尔乌素矿	6	C ₂	0.57	39	116.0	5.52	代世峰,2008 ^[25]
		6	C ₂	nd	55	126.0	6.00	赵存良,2015 ^[20]
	准格尔矿区官板乌素矿	6	C ₂	nd	36	263.6	12.55	赵存良,2015 ^[20]
		6	C ₂	0.56	50	175.0	8.33	代世峰,2012 ^[26]
		6	C ₂	nd	49	264.0	12.57	孙玉壮,2012 ^[21]
	准格尔矿区串草圪旦矿	5	P ₁	nd	15	78.5	3.93	杨 宁,2015 ^[27]
		6	C ₂	nd	14	56.6	2.83	肖 林,2016 ^[28]
山西	西山煤田	8	C ₂	nd	37	79.5	3.98	孙富民,2018 ^[29]
		3,5,8	C ₂	0.72	64	67.0	3.35	邵 培,2019 ^[30]
		2	C ₂	0.77	15	36.3	1.81	刘东娜,2007 ^[31]
	大同煤田	3	C ₂	0.82	11	66.4	3.32	刘东娜,2007 ^[31]
		5	C ₂	0.79	18	48.4	2.42	刘东娜,2007 ^[31]
		8	C ₂	0.90	8	41.4	2.07	刘东娜,2007 ^[31]
	晋城矿区	15	C ₂	nd	14	188.1	8.96	宁树正,2017 ^[32]
		4	P ₁	nd	30	128.3	6.42	李 华,2014 ^[33]
	平朔矿区	9	C ₂	nd	41	152.0	7.23	孙玉壮,2013 ^[11]
		11	C ₂	nd	115	368.8	17.56	王金喜,2015 ^[22]
		4	P ₁	nd	7	116.9	5.84	李 华,2014 ^[33]
	平朔矿区安家岭煤矿	9	C ₂	nd	12	206.0	10.30	刘帮军,2014 ^[34]
		4	P ₁	nd	7	116.3	5.82	李 华,2014 ^[33]
	平朔矿区安太堡煤矿	9	C ₂	nd	14	144.0	7.20	刘帮军,2014 ^[34]
		4	P ₁	nd	6	140.6	7.03	李 华,2014 ^[33]
	平朔矿区井工一矿	9	C ₂	nd	4	139.0	6.62	刘帮军,2014 ^[34]
		4	P ₁	nd	6	112.8	5.64	李 华,2014 ^[33]
	平朔矿区井工二矿	9	C ₂	nd	8	176.0	8.38	刘帮军,2014 ^[34]
		9	C ₂	nd	2	96.0	4.57	刘帮军,2014 ^[34]
	平朔矿区井工三矿	8	C ₂	nd	6	151.7	7.22	孙富民,2018 ^[29]
	古交矿区马兰煤矿	9,10,11	C2	nd	11	94.0	4.70	宁树正,2017 ^[32]
河北	邢台葛泉煤矿	9	C ₂	2.36	23	57.2	2.86	于海成,2011 ^[35]
	唐山开滦矿区	nd	C-P	nd	47	43.9	2.20	唐跃刚,2005 ^[36]

续表

省(市)、 自治区	地点	煤层	成煤时代	$R_o/\%$	样品数	Li 质量分数 均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	富集因子 EF	参考文献
河南	陕浞煤田	二 ₁	P ₁	nd	14	112.6	5.36	王海泉,2018 ^[37]
	新安煤田	二 ₁	P ₁	nd	7	93.6	4.46	王海泉,2018 ^[37]
	焦作煤田	二 ₁	P ₁	nd	31	59.0	2.81	王海泉,2018 ^[37]
	登封煤田	二 ₁	P ₁	nd	7	42.1	2.10	王海泉,2018 ^[37]
	荥巩煤田	二 ₁	P ₁	nd	5	63.8	3.19	王海泉,2018 ^[37]
	平顶山煤田	二 ₁	P ₁	nd	24	62.5	3.13	王海泉,2018 ^[37]
	新密煤田	二 ₁	P ₁	nd	15	66.2	3.31	王海泉,2018 ^[37]
	安鹤煤田	二 ₁	P ₁	nd	28	59.9	2.99	王海泉,2018 ^[37]
	偃龙煤田	二 ₁	P ₁	nd	6	37.0	1.85	王海泉,2018 ^[37]
	禹州煤田	二 ₁	P ₁	nd	12	64.2	3.21	王海泉,2018 ^[37]
	永夏煤田	二 ₁	P ₁	nd	21	16.8	0.84	王海泉,2018 ^[37]
湖南	辰溪矿区	8	P ₂	nd	11	79.4	3.97	李薇薇,2013 ^[38]
西藏	马查拉煤矿	10	C ₂	2.17	H	19.2	0.96	徐晓琴,2017 ^[39]
贵州	织金煤田	nd	P ₂	nd	24	48.4	2.42	代世峰,2005 ^[23]
	兴仁煤田	nd	P ₂	nd	5	77.6	3.88	代世峰,2005 ^[23]
	普安煤田	nd	P ₂	nd	4	67.8	3.39	代世峰,2005 ^[23]
	纳雍煤田	nd	P ₂	nd	5	44.0	2.20	代世峰,2005 ^[23]
	大方煤田	3	P ₂	2.56	nd	76.3	3.82	代世峰,2006 ^[40]
		11	P ₂	2.85	nd	12.9	0.65	代世峰,2006 ^[40]
	晴隆矿区沙子镇煤矿	22	P ₂	nd	2	93.7	4.69	杨瑞东,2017 ^[41]
	六盘水煤田金佳煤矿	3、9	P ₂	nd	6	53.1	2.66	秦身钧,2016 ^[42]
四川	绿水洞煤矿	K ₁	P ₂	1.46	5	45.2	2.26	代世峰,2014 ^[43]
重庆	南武矿区	C ₂₅	P ₂	nd	31	95.7	4.56	宁树正,2017 ^[32]
	南桐矿区	C ₂₅	P ₂	nd	3	130.5	6.21	宁树正,2017 ^[32]
陕西	渭北聚煤区	5	C ₂	1.62	9	101.3	5.07	杨建业,2011 ^[44]
青海	塔妥煤矿	M2-5	J ₂	0.84	25	21.1	1.05	石 杰,2016 ^[45]
宁夏	宁东煤田	2	J ₂	0.59	16	17.4	0.87	赵存良,2015 ^[20]
广西	扶绥煤田	K ₁	P ₂	nd	14	188.2	8.96	宁树正,2017 ^[32]
		1、2	P ₂	1.49	17	97.9	4.90	代世峰,2013 ^[46]

注:煤中 Li 均值/地壳中 Li 克拉克值^[47];R_o为镜质组反射率均值;nd 为未检测;H 为混合样品。

2.2 煤中锂的富集机理

2.2.1 煤中锂的赋存状态

锂的原子序数小、质量小,在自然界中主要以锂辉石、锂云母及磷铝石矿的形式存在,煤中锂的赋存状态决定了该元素在煤燃烧过程中逸出的难易程度及可资源化利用的潜力。煤中的锂以类质同象的形式赋存于黏土矿物、云母和电气石中^[48]。官板乌素 6 号煤中发现锂主要赋存于绿泥石、高岭石中^[26],哈尔乌素煤中的锂与灰分、Al₂O₃、SiO₂ 含量成正相关,其富集与硅铝酸盐有关^[25]。淋滤试验表明^[10],在大多数高煤阶煤中约 90% 的锂与硅铝酸盐(黏土

和云母)有关,而在低煤阶煤中为 50%。孙玉壮^[21]发现煤中的锂主要吸附于高岭石、勃姆石和绿泥石等矿物表面,极少量的独立矿物锂辉石,但有的研究中得出锂与勃姆石不相关^[20],却与石英高度相关^[49]。因此需要进一步的证据和深入的研究来澄清这个问题。煤中有机结合的锂离子很少,但在保加利亚^[50]、挪威^[51]和伊朗^[52]等国家的煤中有机化合物是锂的主要载体,尤其在挪威 Longyearbyen 矿煤中发现 72% 为有机质结合的锂^[51]。研究煤中有机质结合态的锂,大部分运用浮沉法来确定。白向飞等^[53]运用浮沉法研究大同煤中微量元素赋存状

态时发现锂在惰质体中的含量高于其在镜质体中的含量。赵存良^[20]也运用此方法研究锂的赋存状态,发现惰质组中锂含量远远高于镜质组,但通过显微镜观察,在丝质体和半丝质体的胞腔内存在很多细粒的黏土矿物,很难与惰质组分离(惰质组的灰分是镜质组的 6 倍),因此只用浮沉法无法明确锂的赋存状态。煤中锂的赋存状态很大程度上取决于煤的类型、来源和特征,同一矿区锂的赋存状态也可能不同,其赋存状态需要进一步研究。由上述可知,煤中的锂大部分与黏土矿物(高岭石和绿泥石)、勃姆石等无机组分有关,部分与有机质结合。

2.2.2 煤中锂的富集成因

煤中微量元素的富集通常由多种地质因素共同作用。煤中锂的富集主要受沉积物源的影响,例如,山西平朔和内蒙古准格尔矿区中锂的物源主要是阴山古陆的钾长花岗岩^[24];广西云开古陆及周边的火山岩为华南扶绥煤田晚二叠世煤中锂的富集提供了物源^[46]。康滇古陆为四川盆地和川滇黔煤中锂的富集提供了物源^[32];低温热液作用是贵州西部晚二

叠世煤中微量元素富集的重要因素,普安、晴隆等煤层锂的富集不仅受峨眉山玄武岩风化迁移的影响,同时也受火山灰沉降和后期低温热液活动的影响^[41,54]。大同煤田锂的富集主要受物源区母岩、聚煤环境和地下水的控制^[30]。区域地质构造活动对成煤盆地的物源及沉积环境有影响,造成元素的异常富集。吕梁半岛的隆起上升使位于宁武盆地本溪组的富锂铝土矿暴露于地表,造成风化剥蚀,使本溪组的铝土矿成为宁武煤中锂的直接来源^[24]。由此可知,煤中锂的富集主要受物源区母岩、低温热液、区域地质构造和环境的控制。

3 燃煤过程中锂的迁移转化规律

由于对环境问题的持续关注,对煤中有害元素迁移转化规律的研究较多,但对锂在煤燃烧过程中的迁移转化研究报道较少。不同煤种、煤中锂的赋存状态、燃烧气氛、温度、粒径和锅炉类型等均对锂的迁移转化有影响,煤燃烧过程中锂的分配机制如图 1 所示。

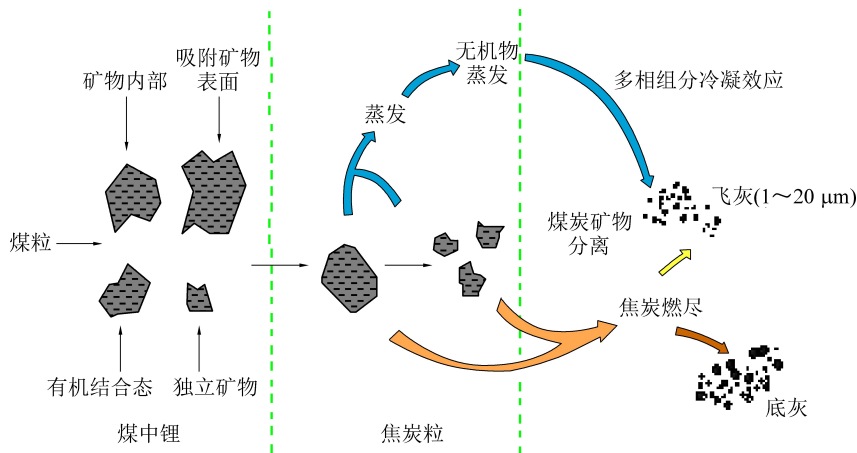


图 1 煤燃烧过程中锂的分配机制(据文献[63]修改)

Fig.1 Partitioning mechanisms of lithium during coal combustion (modified from reference [63])

OBOIRIEN 等^[55]研究发现惰质组含量高的煤样中,燃烧后锂更容易富集。吸附在矿物表面、赋存于矿物内部和有机质结合的锂,经高温燃烧后,其释放难易程度不同,矿物质含量越高,煤中锂的挥发率越低^[56]。将煤进行不同气氛热处理,相同的停留时间下,空气燃烧过程中锂的挥发率大于其在热解、气化过程中的挥发率,这是由于富氧气氛下,促进了有机质的氧化,使煤中有机质结合的锂或附着在煤焦表面的锂更易释放^[56]。锂的挥发性与煤燃烧过程中的条件有关,在模拟燃烧时,燃烧温度低、燃烧环境平缓,锂不易挥发^[57]。循环流化床锅炉(CFB)温度为 800~900 ℃,锂的挥发性也较小^[49],而粉煤炉(PC)温度约为 1 500 ℃,锂则容易挥发。张森等^[58]

发现在煤燃烧过程中,锂的挥发率随温度的升高而增大,在 300~600 ℃时,锂的挥发速率较大。一般来说,元素可能富集在较细的煤灰颗粒上,由于较细的粒径具有较大的比表面积,使元素容易吸附于煤灰表面^[9],锂的含量随粒度变小而增高^[30],飞灰比底灰中更加富集^[49,59]。但有研究称锂与煤灰粒径无关,在飞灰和底灰中均匀分布^[60-61]。不同的锅炉类型,燃烧产物的粒度受到影响,导致锂的分布规律也不同。循环流化床锅炉(CFB)飞灰中锂的含量不随粒度变化,底渣中锂的含量随粒度减小而减少;粉煤炉(PC)飞灰和底渣中锂的含量均不随粒度而变化^[62]。

由于煤高温燃烧中矿物和微量元素反应复杂,其反应行为难以观察,利用热力学模拟燃烧过程中

锂的反应和转化过程是一种可行的方法。龚本根^[64]利用热力学软件对准格尔高铝煤在燃烧过程中锂的反应行为进行模拟计算,指出在燃烧过程中锂的转化形态较为复杂:0~100℃, LiNO_3 向着 Li_2CO_3 和 Li_2SO_4 转变,并伴随着少量的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和 LiFeO_2 生成;1 000℃之后,此体系中锂的主要存在形式是 LiAlSiO_4 和 LiAlO_2 ;当温度达到 1 750℃之后, LiAlO_2 稍微增加, LiAlSiO_4 继续减少。现有的许多研究是室内模拟燃烧,其燃烧条件与电厂大不相同,今后应注重将室内燃烧、软件模拟和电厂燃烧三者结合起来研究锂在燃煤过程中的迁移转化规律。

4 煤灰中锂的含量和赋存状态

煤中锂质量分数的世界算数平均值为 12 $\mu\text{g/g}$, 在世界煤灰中的质量分数为 66 $\mu\text{g/g}$ ^[16],出现了二次富集。国内外煤灰研究中尤其是中国煤灰中锂的富集程度较高,如 MORENO 等^[65]分析了欧洲 23 种粉煤灰中锂的质量分数为 185 $\mu\text{g/g}$ 。孙玉壮等^[21]研究官板乌素 6 号煤灰中锂的质量分数约为 1 320 $\mu\text{g/g}$;山西宁武煤田安太堡的煤灰中锂的质量分数约为 1 885 $\mu\text{g/g}$ ^[19]。

煤中矿物组分复杂,经高温燃烧后,煤中的高岭石、勃姆石、绿泥石、伊利石等矿物均发生改变,生成非晶相(硅酸盐玻璃相)和晶相莫来石、石英等^[66],而煤灰中锂的赋存状态因矿物的转化而发生变化。代世峰等^[9]研究了准格尔电厂的高铝粉煤灰锂的分布,发现玻璃相中锂的含量很高,在铁质微珠和莫来石-刚玉-石英相体系中含量较低。HU 等^[14]运用 TOF-SIMS 进行锂在粉煤灰不同矿物相中的面分析,又通过分子模拟手段,模拟氧化锂与玻璃相中不同硅的配位结构的反应,得出锂主要赋存于粉煤灰中的玻璃相中。赵泽森等^[67]认为部分锂可能赋存于非晶相或晶相表面,但有部分锂可能镶嵌在莫来石、石英等晶相内部。董卉等^[68]则认为煤燃烧后锂主要以硅铝酸锂 Li-Si-Al 的形式镶嵌在莫来石晶相中。由此可知,在煤灰中锂的主要载体是玻璃相,也有部分赋存于莫来石、石英等晶相中。这是由于随着矿物熔融煤中锂进入熔融相,在电厂快速冷却的条件下,来不及进入矿物晶格中,从而赋存于玻璃相中。煤灰中锂的赋存状态受煤种、煤中锂的赋存状态和燃烧时条件等影响,应当系统地进一步分析影响结果和机制。

5 煤灰中锂的提取

粉煤灰中的化学组分主要包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、

Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等,其中 SiO_2 的质量分数为 40%~60%, Al_2O_3 的质量分数为 20%~40%。此外,煤灰中还通常富含锂、铯和稀土等微量金属元素。粉煤灰的物相主要由莫来石、石英等晶相和玻璃相组成,其中玻璃相微珠的质量分数一般大于 50%^[9]。铝、锗、铯等金属已成功地从煤灰中实现了工业规模的提取,锂也极具提取利用潜力,但目前还处于试验研究阶段。从粉煤灰中提取锂的整体工艺流程如图 2 所示。

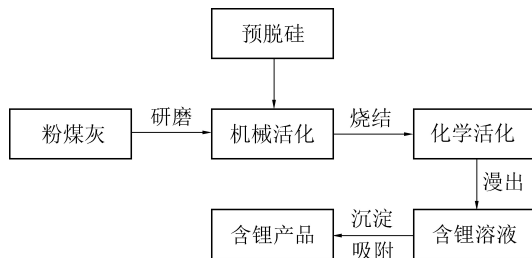


图 2 粉煤灰中提取锂工艺流程

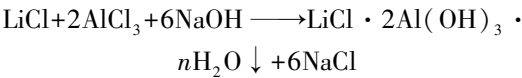
Fig.2 Lithium extraction process from coal fly ash

粉煤灰的物相组成复杂,晶相与玻璃相之间相互嵌连包裹^[69],而莫来石-石英等晶体结构化学稳定性较强,这些都阻碍锂的提取,如何破坏硅铝键是分离锂的关键问题所在。对于粉煤灰前期的处理,可采用机械活化(研磨)的方式来提高锂的浸出效率。预脱硅是将 NaOH 溶液去除粉煤灰中活性硅的同时溶解玻璃相,从而带出赋存于玻璃相中的锂。HU 等^[14]考查了预脱硅条件对锂的浸出过程的影响,得出预脱硅是从高铝煤灰中回收锂的关键工序。实验室研究阶段采用碳酸钠、碳酸钙、硫酸钠等烧结剂进行化学活化,破坏晶体结构将部分镶嵌于晶体内部的锂释放出来。活化的效率与烧结剂种类、添加量和烧结温度有关。董卉等^[68]研究得出混合比单一烧结剂活化性能更好,质量分数为 30% Na_2CO_3 和 70% K_2CO_3 混合烧结剂活化粉煤灰后锂的浸出率达 93%。赵泽森等^[67]用 CaO 和 Na_2CO_3 活化镶嵌在非晶相或莫来石、石英等晶相内部的锂,溶出率显著提高。烧结活化温度受烧结剂的影响, Na_2CO_3 、 CaO 烧结剂的活化温度分别在 900、1 200℃效果最好。从粉煤灰中提取锂的萃取方法有酸浸^[15,67,70]、碱浸^[71]和酸碱交替^[62]等方法,浸出效果见表 2。邵培^[30]运用正交试验得出在 1 g 粉煤灰中加入 0.45 g Na_2CO_3 和 1.46 g CaCO_3 ,再加入 100 mL 浓度 0.1 mol/L 草酸,浸出时间 4 d,锂的浸出效果最佳可达 95.75%。董卉^[68]将微波技术用于锂的浸出,微波加热 4 min 比水浴加热 4 h 锂的浸出量增加了 55%,提高了锂的浸出量并缩短浸出时间。微波加热能提高

反应物分子的内能,降低反应活化能,从而加快锂的浸出速率,同时比传统水浴加热更能减少能耗^[68]。相同浸出条件下粉煤灰粒径越小,锂的浸出率越高^[72]。侯永茹等^[73]采用离子筛(二氧化锰)对碱性浸出液中的锂离子进行吸附分离,其分离效果可达 1.5 g/L,分离效率为 80%~85%。秦身钧等^[15]利用 K₂SO₄、Na₂SO₄进行硫化烧结,再用 H₂SO₄进行酸浸,浸出率为 95.6%,除杂后通入 CO₂进行碳酸饱和,利用蒸发浓缩沉淀方法得到 Li₂CO₃沉淀,回收率为 60%。

现阶段,从粉煤灰中提取锂的技术尚未成熟,存在一些不足。如粉煤灰中含有大量难溶于酸的矿物(如莫来石、石英等),直接酸浸不仅效果低,还会消耗大量的酸,造成二次污染;烧结法虽然过程简单,对设备腐蚀性小,但是烧结剂的选择不当会产生大量的残渣和有毒气体;由于粉煤灰组成复杂,其浸出液中存在大量杂质,如何将锂回收、提纯是提取的另一关键问题。目前,浸出液中回收锂最常用的方法是沉淀法和吸附法。沉淀法操作简单、成本低廉,但容易受到杂质的影响,且周期较长。吸附法工艺较简单,但由于部分吸附剂价格昂贵,增加提取成本,无法满足工业化要求。基于此,粉煤灰中锂的提取可以从如何高效破坏硅铝键,浸出液中锂的回收、提纯这 2 个方面考虑。粉煤灰前期处理可采用机械/化学协同活化-深度脱硅^[69]的理念,选择更加绿色高效的烧结剂来破坏粉煤灰中稳定的硅铝结构,选择合适的浸出试剂和方法,尽可能地提高锂的浸出效果且减少浸出液中的杂质。盐湖卤水与浸出液的

情况一致,存在大量杂质,都需要对杂质离子加以净化分离。盐湖提锂技术相比粉煤灰提锂而言发展较快,可以借鉴其领域的研究成果^[74]。盐湖提锂技术中采用铝基吸附剂使锂回收率达到 70%以上,产品纯度达到 99%,实现了规模化工业生产^[75]。铝基吸附剂主要包括无定形氢氧化铝和铝盐吸附剂,刘高^[76]利用铝酸盐沉淀制备无定形 Al(OH)₃, Al(OH)₃吸附锂形成 LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O 沉淀,吸附反应如下所示:



经煅烧浸取获得 LiCl 溶液和 Al₂O₃,向 LiCl 溶液中加入 Na₂CO₃可得到 Li₂CO₃沉淀。Al₂O₃固体与 NaOH 溶液反应得到偏铝酸钠溶液,此溶液可循环吸附锂^[74],而 LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O 经水洗去除部分锂离子得到具有规则空隙结构的固体为铝盐吸附剂。粉煤灰(高铝粉煤灰)中含有大量的 Al₂O₃,少加或无需外加铝源即可达到铝基吸附剂的要求,选择性较高、寿命长,能够很好地回收锂。现阶段,从粉煤灰中提取各战略性金属元素方法相对独立,只提取单一元素会造成资源的浪费,应当建立多种元素综合提取的工艺流程,铝基吸附剂的使用可得到 Al₂O₃和 Li₂CO₃两种产品,符合多元素协同提取理念。针对沉淀法得到的 Li₂CO₃的提纯,可将 Li₂CO₃、CO₂和 H₂O 反应生成溶解度更大的 LiHCO₃,使锂离子与其他杂质分离。总之,从粉煤灰中提取锂可以结合其他领域的优势技术,提高锂的提取率、简化工艺、降低成本以及减少污染。

表 2 粉煤灰中浸出锂的研究现状

Table 2 Current study of lithium leaching from fly ash

方法	化学试剂	浸出率/%	参考文献
酸碱交替浸出	HCl、NaOH	84.4	单雪媛,2019 ^[62]
球磨,Na ₂ CO ₃ 活化,酸碱交替浸出	Na ₂ CO ₃ 、HCl、NaOH	81.0	单雪媛,2019 ^[62]
预脱硅,酸浸	NaOH(150 kg/m ³)、HCl(6 mol/L)	82.3	李神勇,2017 ^[70]
CaO/Na ₂ CO ₃ 煅烧活化后,HCl 浸出	CaO/Na ₂ CO ₃ 、HCl	98.0/86.0	赵泽森,2018 ^[67]
Na ₂ CO ₃ 烧结,碱浸	Na ₂ CO ₃ 、NaOH	82.0	杨晶晶,2013 ^[71]
硫化烧结,酸浸,碳酸饱和,蒸发沉淀	H ₂ SO ₄ 、K ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、CO ₂	95.6	秦身钧,2015 ^[15]
30% Na ₂ CO ₃ 和 70% K ₂ CO ₃ 混合煅烧活化	Na ₂ CO ₃ 、K ₂ CO ₃	93.0	董 卉,2019 ^[68]
Na ₂ CO ₃ 、CaCO ₃ 混合烧结,草酸浸出	0.1mol/L 草酸、Na ₂ CO ₃ 、CaCO ₃	95.8	邵 培,2019 ^[30]

6 结论与展望

我国高锂煤主要分布在华北石炭-二叠系煤层、华南和西南二叠系煤层,其中内蒙古准格尔、山西平朔、广西扶绥和重庆南武、南桐等矿区煤中蕴含着丰富的锂元素,其含量大部分达到工业利用品位,

有可能成为锂资源的替代来源。主要用 ICP-MS 等方法测试煤及煤灰中锂的含量;煤中锂主要赋存于高岭石、绿泥石等黏土矿物中,部分为有机结合态,其富集主要受物源区母岩、低温热液、区域地质构造和环境的控制。煤灰中锂的主要载体是玻璃相,部分赋存于莫来石、石英等晶体内部;燃煤过程中锂的

迁移规律受煤种、赋存状态、燃烧气氛、温度、粒径和锅炉类型等影响,导致其在煤灰中的分布不同,大多数的锂富集于飞灰中。

基于已有的煤及煤灰伴生锂资源的分布、测试手段、迁移规律和提取方法等研究,提出如下相关建议。今后应当重视华南、西南等富锂地区,进一步扩大对煤系伴生锂矿的勘探范围;借助于原位测试和面扫描等现代化测试手段,完善煤及煤灰中锂的赋存状态研究;将室内燃烧、软件模拟和电厂燃烧三者结合起来研究在燃煤过程中锂的迁移转化规律。对于从粉煤灰中提取锂而言,应当在机械/化学协同活化-深度脱硅的基础上,选择绿色高效的烧结剂和浸取方法,探索合适的分离手段将锂最大限度的分离,减少对设备的腐蚀及污染等问题;借鉴盐湖提锂技术,采用新技术、新方法提高锂的回收率以及简化工艺;在原有的单一元素提取基础上,建立多种元素协同提取的工艺流程,减少资源浪费、降低成本实现工业化生产。

参考文献 (References):

- [1] GULLEYA L, NASSAR N T, XUN S. China, the United States, and competition for resources that enable emerging technologies [J]. PNAS, 2018, 115(16): 4111–4115.
- [2] U. S. Department of the Interior and U S Geological Survey. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply [R]. Reston, 2017.
- [3] EUROPEAN U. Report on critical raw materials and the circular economy [R]. European Union, 2018.
- [4] 许 霞, 李 华, 卢世威. 山西平朔矿区 9 号煤中锂的分布特征及富集因素分析 [C]// 第一届全国青年地质大会论文集. 福州: 中国地质学会地质学报编辑部, 2013: 828–831.
- [5] U.S. Geological Survey [EB/OL], 2019. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium>.
- [6] 王求贵, 沙占江, 胡菊芳, 等. 富锂盐湖中锂的物质来源和成矿流体的研究进展 [J]. 盐湖研究, 2017, 25(3): 74–80.
WANG Qiugui, SHA Zhanjiang, HU Jufang, *et al.* Research progress of the lithium material source and metallogenic fluid [J]. Journal of Salt Lake Research, 2017, 25(3): 74–80.
- [7] 蔡艳龙, 李建武. 全球锂资源开发利用形势分析及启示 [J]. 地球学报, 2017, 38(1): 25–29.
CAI Yanlong, LI Jianwu. The analysis and enlightenment of exploitation situation of global lithium resources [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2017, 38(1): 25–29.
- [8] 张利先. 中国锂矿开发利用现状、锂矿床特征及找矿模式 [J]. 世界有色金属, 2017(11): 93–94.
ZHANG Lixian. Development and utilization status of lithium in China, characteristics of lithium deposit and prospecting pattern [J]. World Nonferrous Metals, 2017(11): 93–94.
- [9] DAI Shifeng, ZHAO Lei, PENG Suping, *et al.* Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash

- from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(4): 320–332.
- [10] FINKELMAN R B, PALMER C A, WANG P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 185: 138–160.
- [11] SUN Yuzhuang, ZHAO Cunliang, LI Yanheng, *et al.* Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing Coal Seam 9 from Pingshuo Mining District, Ningwu Coalfield, Northern China [J]. Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research, 2013, 31(1): 27–38.
- [12] HAYASHI S-I, TAKAHASHI T, KANEHASHI K, *et al.* Chemical state of boron in coal fly ash investigated by focused-ion-beam time-of-flight secondary ion mass spectrometry (FIB-TOF-SIMS) and satellite-transition magic angle spinning nuclear magnetic resonance (STMAS NMR) [J]. Chemosphere, 2010, 80(8): 881–887.
- [13] HOPF J, ESKELSEN J R, CHIU M, *et al.* Toward an understanding of surface layer formation, growth, and transformation at the glass-fluid interface [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2018, 229: 65–84.
- [14] HU Pengpeng, HOU Xinjuan, ZHANG Jianbo, *et al.* Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash [J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 189: 27–34.
- [15] QIN Shenjun, ZHAO Cunliang, LI Yanheng, *et al.* Review of coal as a promising source of lithium [J]. International Journal of Oil Gas & Coal Technology, 2015, 9(2): 215–229.
- [16] KETRIS M P, YUDOVICH Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78(2): 135–148.
- [17] DAI Shifeng, REN Deyi, CHOU C-L, *et al.* Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 3–21.
- [18] FINKELMAN R B. Trace and minor elements in coal, In: Engel M H and Macko S (Eds), organic geochemistry [M]. New York: Plenum Press, 1993: 593–607.
- [19] SUN Yunzhuang, LI Yanheng, ZHAO Cunliang, *et al.* Concentrations of lithium in Chinese coals [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2010, 28: 97–104.
- [20] 赵存良. 鄂尔多斯盆地与煤伴生多金属元素的分布规律和富集机理 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2015: 32–44.
- [21] SUN Yuzhuang, ZHAO Cunliang, LI Yanheng, *et al.* Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam No.6 from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, northern China [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2012, 30(1): 109–130.
- [22] WANG Jinxi, WANG Qi, SHI Jie, *et al.* Distribution and enrichment mode of Li in the No. 11 coal seam from Pingshuo Mining District, Shanxi Province [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2015, 33(2): 203–215.
- [23] DAI Shifeng, REN Deyi, TANG Yuegang, *et al.* Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China [J]. International Journal of Coal

- Geology, 2005, 61(1): 119-137.
- [24] SUN Yunzhuang, YANG Jingjing, ZHAO Cunliang. Minimum mining grade of associated Li deposits in coal seams[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2012, 30(2): 167-170.
- [25] DAI Shifeng, LI Dan, CHOU CL, *et al.* Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(3): 185-202.
- [26] DAI Shifeng, JIANG Yaofa, WARD C R, *et al.* Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China; further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 98: 10-40.
- [27] YANG Ning, TANG Shuheng, ZHANG Songhang, *et al.* Mineralogical and Geochemical Compositions of the No.5 Coal in Chuancaogedan Mine, Junger Coalfield, China[J]. Minerals, 2015, 5(4): 788-800.
- [28] XIAO Lin, ZHAO Bin, DUAN Piaopiao, *et al.* Geochemical characteristics of trace elements in the No.6 Coal Seam from the Chuancaogedan Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China[J]. Minerals, 2016, 6(2): 28.
- [29] 孙富民. 西山煤田古交矿区8号煤层煤中锂的赋存规律[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(8): 202-207.
- SUN Fumin. Occurrence regularity of lithium in No.8 coal seam of Gujiao Mining Area in Xishan coalfield[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(8): 202-207.
- [30] 邵培. 高铝煤与煤灰中Li-Ga-REE等多元素共生组合特征及协同分离[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019: 37-119.
- [31] 刘东娜. 大同煤田石炭二叠纪煤的煤岩学和煤地球化学研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007: 12-51.
- [32] 宁树正, 邓小利, 李聪聪, 等. 中国煤中金属元素矿产资源研究现状与展望[J]. 煤炭学报, 2017, 42(9): 2214-2225.
- NING Shuzheng, DENG Xiaoli, LI Congcong, *et al.* Research status and prospect of metal element mineral resources in China[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(9): 2214-2225.
- [33] 李华, 许霞, 杨恺. 山西平朔矿区4号煤中锂、镓资源成矿地质特征研究[J]. 中国煤炭地质, 2014(12): 17-19.
- LI Hua, XU Xia, YANG Kai. Lithium and gallium resources metallogenic geological characteristics in coal No.4, Pingshuo mining area, Shanxi[J]. Coal Geology of China, 2014(12): 17-19.
- [34] 刘帮军, 林明月. 宁武煤田平朔矿区9号煤中锂的富集机理[J]. 地质与勘探, 2014, 50(6): 1070-1075.
- LIU Bangjun, LIN Mingyue. Enrichment mechanism of lithium in coal seam No.9 of the Pingshuo Mining District, Ningwu coalfield[J]. Geology And Exploration, 2014, 50(6): 1070-1075.
- [35] 于海成. 邢台矿区葛泉矿9号煤中微量元素研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2011: 11-17.
- [36] 唐跃刚, 殷作如, 常春祥, 等. 开滦矿区煤中微量元素的分布特征[J]. 煤炭学报, 2005, 46(1): 80-84.
- TANG Yuegang, YIN Zuoru, CHANG Chunxiang, *et al.* Distribution of trace elements in the Kailuan coalfield[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 46(1): 80-84.
- [37] WEI Yingchun, HE Wenbo, QIN Guohong, *et al.* Lithium enrichment in the No. 21 Coal of the Hebi No.6 Mine, Anhe Coalfield, Henan Province, China[J]. Minerals, 2020, 10(6): 521.
- [38] 李薇薇, 唐跃刚, 邓秀杰, 等. 湖南辰溪高有机硫煤的微量元素特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(7): 1227-1233.
- LI Weiwei, TANG Yuegang, DENG Xiuji, *et al.* Geochemistry of the trace elements in the high-organic-sulfur coals from Chenxi coalfield[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(7): 1227-1233.
- [39] 徐晓琴. 西藏昌都早石炭世10号煤的煤质、煤岩和地球化学特征[J]. 中国煤炭地质, 2017, 29(11): 9-12, 30.
- XU Xiaolin. Coal quality, petrology and geochemical features of Early Carboniferous coal No.10 in Qamdo, Tibet[J]. Coal Geology of China, 2017, 29(11): 9-12, 30.
- [40] 代世峰, 任德刚, 李丹, 等. 贵州大方煤田主采煤层的矿物学异常及其对元素地球化学的影响[J]. 地质学报, 2006, 80(4): 589-597, 617.
- DAI Shifeng, REN Deyi, LI Dan, *et al.* Mineralogical anomalies and their influences on elemental geochemistry of main workable coal beds from the Dafang coalfield, Guizhou, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(4): 589-597, 617.
- [41] 杨瑞东, 程伟, 高军波, 等. 黔西南煤层中铌、钽、钒和锂元素富集与潜在资源评价[J]. 贵州地质, 2017, 34(2): 77-81.
- YANG Ruidong, CHENG Wei, GAO Junbo, *et al.* U, Li, Nb and V element enrichment of coal seams and potential resource evaluation in Southwest Guizhou[J]. Guizhou Geology, 2017, 34(2): 77-81.
- [42] 秦身钧, 高康, 王金喜, 等. 黔西南盘县火烧铺和金佳矿区晚二叠世煤中伴生元素的地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2016, 41(6): 1507-1516.
- QIN Shenjun, GAO Kang, WANG Jinxi, *et al.* Geochemistry of the associated elements in the Late Permian Coal from the Huoshaopu and Jinjia Mines, Southwestern Guizhou[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(6): 1507-1516.
- [43] DAI Shifeng, LUO Yangbing, SEREDIN V V, *et al.* Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 122: 110-128.
- [44] 杨建业. 煤微量元素地球化学的一个重要规律: 以渭北5号煤层为例[J]. 中国科学: 地球科学, 2011, 41(10): 1444-1453.
- YANG Jianye. The periodic law of trace elements in coal a case study of the No.5 coal from the Weibei Coalfield[J]. Science China Earth Sciences, 2011, 41(10): 1444-1453.
- [45] 石杰. 青海塔妥煤矿侏罗纪煤的地球化学特征[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2016: 6-39.
- [46] DAI Shifeng, ZHANG Weiguo, WARD C R, *et al.* Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 105: 60-84.
- [47] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the continental crust, Heinrich D H and Karl K T (Eds), Treatise on Geochemistry [M]. Pergamon: Oxford, 2003.
- [48] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of trace elements in coal [R]. US Geol Surv Oper-File Rep, 1981.

- [49] MA Zhibin, SHAN Xueyuan, CHENG Fangqin. Distribution characteristics of valuable elements, Al, Li, And Ga, And rare earth elements in feed coal, fly ash, and bottom ash from a 300 MW Circulating Fluidized Bed Boiler[J]. ACS Omega, 2019, 4(4): 6854-6863.
- [50] VASSILEV S V, VASSILEVA C G. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 51(1): 19-45.
- [51] LEWINSKA-PREIS L, FABIAŃSKA M J, ĆMIEL S, *et al.* Geochemical distribution of trace elements in Kaffiorya and Longyearbyen coals, Spitsbergen, Norway[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 80(3): 211-223.
- [52] RAJABZADEH M A, GHORBANI Z, KESHAVARZI B. Chemistry, mineralogy and distribution of selected trace-elements in the Parvadeh coals, Tabas, Iran[J]. Fuel, 2016, 174: 216-224.
- [53] 白向飞, 李文华, 杨天荣, 等. 大同侏罗纪 10-11 号煤中微量元素分布赋存特征 [J]. 煤炭转化, 2002(4): 92-95.
BAI Xiangfei, LI Wenhua, YANG Tianrong, *et al.* Study on distribution and modes of occurrence of trace elements in Datong Jurassic No. 10-11 Coal[J]. Coal Conversion, 2002(4): 92-95.
- [54] 陶振鹏, 杨瑞东, 程 伟, 等. 贵州普安—晴隆矿区晚二叠世煤及煤灰中伴生元素的富集特征 [J]. 煤田地质与勘探, 2017, 45(4): 44-51.
TAO Zhenpeng, YANG Ruidong, CHEN Wei, *et al.* Enrichment characteristics of associated elements of Late Permian coal and coal ash from Pu'an and Qinglong Coal Mining Area in Guizhou Province[J]. Coal Geology & Exploration, 2017, 45(4): 44-51.
- [55] OBOIRIEN B O, THULARI V, NORTH B C. Major and trace elements in coal bottom ash at different oxy coal combustion conditions[J]. Applied Energy, 2014, 129: 207-216.
- [56] 张 森. 煤中微量有价元素赋存状态及迁移规律研究[D]. 太原: 山西大学, 2019: 39-53.
- [57] OBOIRIEN B O, THULARI V, NORTH B C. Enrichment of trace elements in bottom ash from coal oxy-combustion: Effect of coal types[J]. Applied Energy, 2016, 177: 81-86.
- [58] 张 森, 马志斌, 郭彦霞, 等. 三种气氛热处理过程朔州煤中锂和镓及稀土元素的迁移规律 [J]. 煤炭转化, 2019, 42(2): 8-12.
ZHANG Sen, MA Zhibin, GUO Yanxia, *et al.* Migration of lithium, gallium and rare earth elements in Shuozhou coal during heat treatment process in three kinds of atmospheres [J]. Coal Conversion, 2019, 42(2): 8-12.
- [59] BHANGARE R C, AJMAL P Y, SAHU S K, *et al.* Distribution of trace elements in coal and combustion residues from five thermal power plants in India[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 86(4): 349-356.
- [60] PIRES M A, QUEROL X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 60(1): 57-72.
- [61] QUEROL X, FERNANDEZTURIEL J L, LOPEZSOLER A. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station[J]. Fuel, 1995, 74(3): 331-343.
- [62] 单雪媛. 粉煤灰中有价元素分布规律及浸出行为研究[D]. 太原: 山西大学, 2019: 13-46.
- [63] ZHAO Shilin, DUAN Yufeng, WANG Chenping, *et al.* Migration behavior of trace elements at a coal-fired power plant with different boiler loads[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(1): 747-754.
- [64] 龚本根. 粉煤灰及其利用过程中微量元素迁移转化规律和环境影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018: 113-121.
- [65] MORENO N, QUEROL X, ANDRÉS J M, *et al.* Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes [J]. Fuel, 2005, 84(11): 1351-1363.
- [66] ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, ZHENG Chuguang. Transformation of aluminum-rich minerals during combustion of a bauxite-bearing Chinese coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 182-190.
- [67] 赵泽森, 高建明, 郭彦霞, 等. 不同活化条件下粉煤灰中锂的酸碱溶出特性 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(3): 569-576.
ZHAO Zesen, GAO Jianming, GUO Yanxia, *et al.* Acid-alkali dissolution characteristics of lithium in fly ash under different activation conditions[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(3): 569-576.
- [68] 董 卉, 陈 娟, 李箫玉, 等. 烧结剂对新疆粉煤灰中锂浸出的作用特性 [J]. 化工进展, 2019, 38(3): 1538-1544.
DONG Hui, CHEN Juan, LI Xiaoyu, *et al.* The effect of activator on lithium extraction from Xinjiang fly ash[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(3): 1538-1544.
- [69] 李会泉, 张建波, 王晨晔, 等. 高铝粉煤灰伴生资源清洁循环利用技术的构建与研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 1-8.
LI Huiquan, ZHANG Jianbo, WANG Chenye, *et al.* Construct and research advance in clean and cyclic utilizations of associated resources in high-alumina coal fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 1-8.
- [70] LI Shenyong, QIN Shenjun, KANG Lianwei, *et al.* An efficient approach for lithium and aluminum recovery from coal fly ash by pre-desilication and intensified acid leaching processes [J]. Metals, 2017, 7(7): 272.
- [71] 杨晶晶. 平朔煤灰中铝和锂综合提取工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013: 24-56.
- [72] 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: 45-62.
- [73] 侯永茹. 粉煤灰提铝循环母液中锂的回收[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2015: 20-42.
- [74] 程芳琴, 王 波, 成怀刚. 粉煤灰提取高附加值有价元素的技术现状及进展 [J]. 无机盐工业, 2017, 49(2): 1-4.
CHENG Fangqin, WANG Bo, CHENG Huaigang. Research progress of extracting high added value elements from fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(2): 1-4.
- [75] 苏 慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 从盐湖卤水中提取与回收锂的技术进展及展望 [J]. 材料导报, 2019, 33(13): 2119-2126.
SU Hui, ZHU Zhaowu, WANG Lina, *et al.* Advances and prospects of extracting and recovering lithium from salt lake brines [J]. Materials Reports, 2019, 33(13): 2119-2126.
- [76] 刘 高. 氢氧化铝沉淀法提锂工艺及铝的循环利用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2011: 16.