

煤系锂和稀土的赋存特征与富集提取研究进展

张磊¹, 陈航超¹, 潘金禾¹, 何鑫¹, 马玉洁¹, 赵新迪¹, 周长春¹, 张宁宁²

1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116;
2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054

中图分类号: TD849; TD98 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0001-13
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.001

摘要 战略性关键金属锂和稀土是重要的工业原料, 对社会发展和国家安全具有不可替代的作用, 随着经济发展, 锂和稀土的市场供需矛盾日益突出。煤系锂和稀土储量丰富, 因此其提取回收受到了世界各国的广泛关注。通过综合分析当前国内外煤系锂和稀土的研究成果, 总结了锂和稀土的赋存特征, 系统阐述了分选富集和化学浸出方面的最新研究进展。针对现有分选方式富集倍数低、化学助剂消耗量大、废渣废水产量多等问题, 建议开发物理-化学联用方式定向富集煤及其副产物中的锂和稀土元素, 提升其品位, 降低后续化学浸出难度。同时推进煤及其副产物中多种伴生资源协同提取、绿色开发研究, 实现煤系资源高附加值综合利用。

关键词 锂; 稀土; 煤矸石; 粉煤灰; 赋存特征; 物理分选; 化学浸出

引言

战略性关键金属是指当今社会必需且但其安全供应存在较高风险的一类矿产的总称^[1-2], 以稀有金属(锂、铍等)、稀散金属(镓、锗等)和稀土金属(镧系元素以及铈和钇)为主体。其中, 锂作为新能源行业的关键金属, 在储能、核电等领域中发挥着重要作用, 已成为保障我国新能源发展的核心战略性金属^[3]; 稀土作为现代工业发展不可或缺的关键金属, 在新能源、航空航天等领域具有极其重要的地位, 对于国家的安全与发展至关重要。进入到 21 世纪以来, 随着科学技术快速发展, 全球对关键金属的需求迅猛增长, 供需之间的矛盾日益突显^[4]。此外, 由于这些金属在自然界中的分布高度不均, 可用储量相对较少, 美国、欧盟、日本等先后制定了各自的关键金属矿产发展战略^[5]。2016 年, 我国在《全国矿产资源规划(2016—2020 年)》中公布了战略性矿产资源目录, 包括锂、稀土等多种金属矿产。2022 年, 李建武等^[6]根据我国国情和新时期国际环境, 提出了一份中国战略性关键矿产目录, 其中也包含锂和稀土。

在过去 5~10 年间, 锂、稀土等战略性关键金属深受世界各国“青睐”, 全球关键金属矿产勘查投入涨

幅极大, 资源竞争日益激烈^[5-6]。煤和含煤岩系中战略性关键金属的研究已经取得了较多进展, 且储量丰富, 有望成为传统矿产的重要补充。2014 年, 美国能源部经过大范围评估, 认为煤及其副产物可能是稀土金属的潜在来源。2016 年, 美国能源部提出了“稀土工程”项目, 资助了 14 个有关煤中稀土元素开发的研究。2019 年, 中国国家自然科学基金委员会在“战略性关键金属超常富集成矿动力学重大研究计划”中设立了有关煤中关键金属研究的项目。随着研究的推进, 2021 年我国科技部实施了“战略性矿产资源开发利用”重点专项, 又着重对煤系关键金属矿产的开发进行了资助立项。

煤是一种特殊的有机岩矿产资源, 其物质组成极其复杂, 具有吸附障和还原障性能, 在特定的成煤环境中, 能够同时富集战略性关键金属元素锂和稀土^[7-8], 形成大型或者超大型的煤型关键金属矿床^[9-10]。目前, 许多国家和地区已开展大量关于煤系锂和稀土元素的研究, 试图推动煤系锂和稀土元素资源化利用。锂和稀土元素在煤及其副产物中的赋存状态是后续提取研究的基础, 而分选富集和化学浸出是实现锂和稀土高效回收的重要环节, 因此本文首先总结了煤及其副产物中锂和稀土元素赋存状态的研究进展, 然后重

收稿日期: 2023-11-13

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52204292)

作者简介: 张磊(1998—), 男, 四川江油人, 博士研究生, 主要从事煤系战略性金属回收研究, E-mail: zhanglei-23@cumt.edu.cn。

通信作者: 潘金禾(1992—), 男, 山东烟台人, 副教授, 主要从事煤基固废和战略性金属分离纯化研究, E-mail: jinhepan@cumt.edu.cn。

点分析了当前煤及其副产物中锂和稀土元素物理分选预富集的研究工作,梳理了煤及其副产物中锂和稀土元素化学浸出的发展趋势,可为未来从煤及其副产物中提取锂和稀土元素提供借鉴。

1 煤及其副产物中锂和稀土的赋存特征

煤中锂和稀土元素的赋存状态相当复杂,富集锂和稀土元素的煤在加工利用后,赋存于其中的锂和稀土元素会被分配至不同类型产物中,如副产物煤矸石和粉煤灰。为了充分回收煤及其副产物中的锂和稀土元素,学者们对其锂和稀土元素的赋存特征进行了研究^[11-12]。

1.1 锂元素

锂在煤中的分布很不均匀且含量较低,世界煤中锂含量的平均值为 $12 \mu\text{g/g}$ ^[13],而中国煤中锂的平均含量为 $31.8 \mu\text{g/g}$ ^[14],高于世界煤中平均含量,其潜在的开发价值已受到广泛关注。近年来,我国发现的富锂煤主要分布在华北赋煤区石炭-二叠纪煤层和华南赋煤区二叠纪煤层中^[15]。在华北赋煤区内存在一条阴山南麓煤中镓-锂成矿带,其中内蒙古准格尔矿区 6 号主采煤层中锂的资源量高达 240.66 万 t,平朔矿区煤中锂的资源量为 107.25 万 t^[16]。内蒙古准格尔矿区内煤中锂含量为 $114.3 \mu\text{g/g}$ ^[15],其中哈尔乌素矿中为 $116.38 \mu\text{g/g}$ ^[17],官板乌素矿中为 $175 \mu\text{g/g}$ ^[18]。平朔矿区安太堡 11 号煤中锂含量为 $102.11 \mu\text{g/g}$ ^[11],安家岭煤矿 9 号煤中为 $229.9 \mu\text{g/g}$ ^[19]。华南赋煤区中拥有川滇桂煤中镓-锂、稀土成矿带,重庆的草堂煤矿中锂含量高达 $291.46 \mu\text{g/g}$ ^[20],南桐和南武矿区中分别为 130.5 和 $95.7 \mu\text{g/g}$ ^[15]。贵州晚二叠纪煤中锂的平均含量为 $49.8 \mu\text{g/g}$ ^[21],黔西南普安矿区 6 个主采煤层中锂的平均含量可达 $140.4 \mu\text{g/g}$ ^[22],黔北文家坝矿 C6 煤层中锂的平均含量为 $124 \mu\text{g/g}$ ^[23]。

煤中锂最常见的赋存载体是铝硅酸盐矿物,如高岭石、锂绿泥石。Sun 等^[11]利用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)对两份富锂煤样进行原位微区分析,从样品测试的 TOF-SIMS 结果可知,第一份煤样中锂的主要载体为伊利石、蒙脱石、绿泥石和电气石,而第二份煤样中锂的存在区域仅与硅和铝重叠,表明该煤样中锂的赋存载体为高岭石。刘云霞^[24]使用 TOF-SIMS 检测了微区内煤中锂的赋存状态,发现锂与硅、铝的分布区域重叠,认为高岭石可能是锂的赋存载体。赵蕾等人^[25]采用 TOF-SIMS 研究了晋城王台铺煤中锂的赋存形式,发现该煤中锂的载体矿物是锂绿泥石。

此外,程晨等人^[26]借助激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对煤中锂进行原位微区分析,发现锂与铝呈现显著正相关,与硅的相关性较弱,可能是由于黏土矿物中嵌布有细粒石英导致的,再结合

逐级化学提取实验的结果,离子交换态锂的占比最高(32.90%),推测该煤中锂可能主要以吸附态的形式赋存于黏土矿物中。Sun 等^[11]研究宁武煤田安太堡 11 号煤层中锂的赋存状态,发现锂与灰分、 Al_2O_3 和 SiO_2 高度相关,表明锂可能存在于铝硅酸盐矿物中。采用逐级化学提取法研究煤中锂元素的赋存状态,结果显示铝硅酸盐态锂的占比最高,表明煤中铝硅酸盐矿物是锂主要的赋存载体^[27-29]。

由于煤炭燃烧过程中会发生复杂的化学反应,产生大量玻璃体,给粉煤灰中锂元素的赋存状态研究造成困难,为此科研人员进行了有益的探索。Hu 等^[30]研究发现,玻璃相中含有约 79%~94% 的锂,借助分子模拟的手段进行计算分析,结果显示锂更倾向存在于玻璃相的 $\text{Q}^3(0\text{Al})$ 和 $\text{Q}^3(1\text{Al})$ 结构中。通过 TOF-SIMS 进行元素分析,发现粉煤灰中锂分布的区域与铝、硅存在的区域重叠,表明锂与铝、硅的关系密切。徐飞^[31]对来自重庆某电厂粉煤灰中锂的赋存状态进行研究,发现锂与非晶态玻璃密切相关,且与硅的关系更加密切,这可能是由于玻璃相中的 Si-O-Si 键更易被 Li_2O 破坏而导致的;逐级化学提取实验结果显示,锂主要分布在铝硅酸盐玻璃相中,其次是莫来石与石英相中,离子交换态的占比最少。

1.2 稀土元素

中国煤中稀土的平均含量是 $137.90 \mu\text{g/g}$ ^[14],高于世界煤中稀土含量的平均值 $68.40 \mu\text{g/g}$ ^[13]。现有研究表明,我国华北石炭-二叠纪煤层、西南地区晚二叠纪煤层以及东北赋煤区二连盆地早侏罗纪煤层中稀土元素较为富集^[32-33]。内蒙古准格尔煤田黑岱沟矿煤中稀土含量的均值是 $248.12 \mu\text{g/g}$ ^[34],哈尔乌素矿和官板乌素矿煤中分别是 172 和 $154 \mu\text{g/g}$ ^[17-18],略低于黑岱沟矿。宁武煤田中稀土含量的范围为 $42.1\sim 455.0 \mu\text{g/g}$,均值是 $167 \mu\text{g/g}$ ^[35]。重庆松藻煤田 11 号煤层中稀土含量的平均值达到 $509.62 \mu\text{g/g}$,6、7、8 号煤层中分别为 119.34、172.71、 $118.78 \mu\text{g/g}$ ^[36]。内蒙古二连盆地侏罗纪煤中稀土含量均值为 $397.31 \mu\text{g/g}$,而白垩纪煤中仅为 $49.06 \mu\text{g/g}$ ^[8]。

煤中稀土元素赋存状态的研究是当前煤地质学领域的热点, Ji 等^[12]利用扫描电镜-能谱(SEM-EDS)和透射电镜-能谱(TEM-EDS)研究西肯塔基州 13 号煤矸石和火黏土煤矸石中稀土元素的赋存形式,发现轻稀土主要赋存在磷灰石、独居石和纤磷钙铝石族矿物中,重稀土主要赋存在锆石和磷钇矿中。在这两种煤矸石样中,一部分稀土矿物颗粒已经完全解离出来,另有一部稀土矿物颗粒还镶嵌在主要矿物上;此外,在西肯塔基州 13 号煤矸石样中还发现了一些完全被包裹于主要矿物中的稀土矿物颗粒。Dai 等^[37]发现煤中稀土元素的赋存载体可以是氟碳铈矿、磷钇矿和磷

铈矿,它们与煤中高岭石矿物的联系非常紧密。Zhang等^[38]对来自古叙煤田煤层的顶、底板样品进行研究,证实了煤中稀土碳酸盐矿物(氟碳铈矿、氟碳钙铈矿)以及稀土磷酸盐矿物(磷铝铈石、磷灰石)的存在,综合分析SEM-EDS数据后,认为轻稀土元素与碳酸盐矿物和磷酸盐矿物相关。

Yang等^[39]借助LA-ICP-MS研究煤中稀土元素的赋存状态,发现稀土元素与铝、硅等元素的相关性不显著,假设稀土元素主要以同构或其他形式存在于高岭石晶体中,理论上稀土元素应与铝、硅具有较高的正相关关系,但测试结果与此不相符,因此推测稀土元素在高岭石中可能主要以吸附态的形式存在,呈现不均匀分布特征。Yu等^[40]研究了沁水盆地东南部晚古生代煤(山西组和太原组)中稀土元素和常量元素之间的相关性,发现山西组煤中稀土元素与SiO₂、Al₂O₃、TiO₂呈现出良好的正相关关系,表明山西组煤中的稀土元素可能存在于铝硅酸盐矿物和锐钛矿中;太原组煤中稀土元素与SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃之间存在较好的相关性,同时在该煤中还发现较多的黄铁矿,故推测太原组煤中的稀土元素可能存在于黏土矿物和黄铁矿中。

粉煤灰中稀土的赋存形态不同于原煤,Hower等^[41]以铈作为代表,利用扫描电镜研究稀土元素的存在形式,在铁的氧化物中检测到稀土元素;Dai等^[42]对准格尔电厂粉煤灰进行了扫描电镜观察,发现稀土元素可以赋存于玻璃相中。Smolka-Danielowska^[43]在波兰某火电厂的粉煤灰中发现了独居石的存在,Kolker等^[44]使用Stanford-USGS SHRIMP-RG离子探针,对19种粉煤灰样品中稀土颗粒进行分析,证实了稀土元素存在于铝硅酸盐玻璃相中。潘金禾^[45]利用扫描电镜对粉煤灰中稀土元素的微观赋存载体进行观察,发现有4种稀土元素的赋存形式:稀土矿(或附着于玻璃相)、稀土氧化物、玻璃相与铁氧化物相中。

2 煤及其副产物中锂和稀土的分选富集

近年来,战略性关键金属元素锂和稀土异常富集于煤层中的现象在国内外均有较多报道^[9-10,33],为了更好地从煤及其副产物中回收锂和稀土元素,国内外学者对于煤及其副产物中锂和稀土元素的预富集进行了大量的研究^[33,46]。目前已知煤炭在经过燃烧利用后,原煤中的锂和稀土元素能够被富集于粉煤灰中^[33],同时也有部分学者在探索煤炭洗选过程中锂和稀土元素的迁移分布规律^[47-48],期待通过一些低成本的常规分选方式(粒度分级、重选、磁选、浮选等)较好地富集煤中锂和稀土元素于某一特定产物中。类似地,也有众多学者致力于研究这些方式对煤系副产物中锂和稀土元素的预富集作用,并对这些操作的可行性进行了评估。

2.1 锂元素

考虑到常见的筛分、重选等煤炭分选流程,学者们^[47,49-50]探究了锂在煤炭分选过程中的再分布特性,研究了物理分选对煤中锂的富集效果。刘建婧^[47]以平朔矿区中的弱黏煤为研究对象,对其进行筛分、浮沉实验,发现随着粒级的增加,锂的含量总体上呈现略微下降的趋势,但降幅并不明显;而随着密度级的增加,锂的含量呈现出递增的趋势,且该趋势很明显。在-1.3 g/cm³密度级组分中,锂的含量最低,仅为147 μg/g,在+2.0 g/cm³密度级组分中,锂的含量最高,达到1987 μg/g,增加了1840 μg/g,这意味着密度分选(重选)对煤中锂的富集效果更好。张森^[49]的研究得到了类似的结果,煤经粒度分级后,各粒径组分中锂的含量分布均匀;而经密度分选后,锂主要分布在高密度组分中。在实际的选煤生产过程中,锂的含量会随着矸石化程度的提高而增加,煤矸石中锂的含量最高^[47,51]。Zhang等^[52]对来自内蒙古准格尔矿区某选煤厂的煤矸石进行了筛分和浮沉实验,结果显示,锂元素富集在+0.125 mm粒度组分与+2.4 g/cm³密度组分中,富集倍数分别为1.06和1.16。

在贵州普安矿区20号煤中,锂的含量随密度的增大而增加,大于1.8 g/cm³的密度组分中锂含量为212 μg/g,超过原煤样中的含量134.09 μg/g^[26]。宋杨等人^[50]使用摇床对普安矿区高硫煤进行脱硫降灰实验研究,通过“一粗一精一扫”的工艺分选后,可以获得产率为32.83%、灰分为11.16%及硫分为0.96%的合格精煤产品,并同时将47.37%和28.73%的锂分别回收到中煤和精煤产品中,精煤中氧化锂的理论含量达到5258 μg/g(灰基)。

煤炭经过燃烧发电后,由于有机组分的分解,无机矿物的熔融、冷却,原来赋存在有机组分或无机矿物中的锂、稀土等关键元素被重新分配于飞灰(通常称为粉煤灰)、底灰、灰渣和烟气中^[33]。相较于底灰,锂元素在粉煤灰中的富集程度更高^[53-54]。Ma等^[53]的研究结果显示,不同粒径粉煤灰颗粒中锂的含量变化不显著。而Zhou等^[55]的研究发现,锂元素主要富集在-96 μm细粒级组分中,且在低密度(-2.2 g/cm³)的粉煤灰中锂含量更高,可能赋存于非晶玻璃相内。类似的研究也证实,锂元素主要富集在粉煤灰中的细粒级组分与低密度组分内^[56]。

由于粉煤灰中存在磁性较强的磁珠,可通过常规磁选法分离出来,因此学者们评估了磁选法对粉煤灰中锂元素的预富集效果。研究结果表明,粉煤灰中的锂元素主要富集于非磁性组分中^[54-56],这意味着通过磁选的方式可以实现粉煤灰中锂元素的初步富集。

2.2 稀土元素

粉煤灰中稀土元素有向细粒级产物富集的趋势,

Lanzerstorfer^[57] 使用空气分级机对粉煤灰进行了粒度分级, 其结果如表 1 所示, 在 SF1(最细粒级)中, 稀土元素富集倍数为 1.05~1.65; 在 SF2 和 SF5 中, 全部稀土元素都有所亏损, 富集倍数分别为 0.63~0.78 和 0.58~0.92; 在 SF3 中, 稀土元素的含量与粉煤灰原样中稀土元素含量接近; 在 SF4 中, 轻稀土元素(La、Ce、Pr、Nd 和 Sm)富集了 1.19~1.35 倍, 而其余稀土元素的

含量与粉煤灰原样中稀土元素含量相近。Xu 等^[54] 对来自重庆电厂的粉煤灰进行粒度分级, 发现稀土元素的含量随着粒径的减小而增加, 其含量在 38~25 μm 粒级组分中最高, -25 μm 粒级组分中次之。类似的研究也得到了同样的结果^[56, 58~59], 稀土元素在细粒级粉煤灰中的含量更高, 表明稀土元素可通过粒度分级实现预富集。

表 1 不同粒度组分粉煤灰样中稀土元素的含量^[57]

Table 1 Contents of rare earth elements in coal fly ash samples of different particle size fractions^[57]

组分	SF1	SF2	SF3	SF4	SF5	原样
质量产率/%	7.30	13.50	20.30	35.30	23.60	100.00
MMD/ μm	2.20	5.40	9.70	19.40	43.20	17.60
La/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	37.00	18.00	28.00	42.00	24.00	31.00
Ce/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	85.00	47.00	70.00	94.00	61.00	78.00
Pr/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	13.00	6.40	9.50	12.00	7.70	10.00
Nd/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	45.00	26.00	36.00	51.00	32.00	43.00
Sm/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	15.00	9.10	13.00	16.00	10.00	13.00
Eu/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.80	2.30	3.20	3.20	2.10	3.10
Gd/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	17.00	10.00	14.00	14.00	9.40	14.00
Tb/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.00	1.80	2.50	2.30	1.50	2.20
Dy/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	18.00	11.00	14.00	15.00	9.80	15.00
Ho/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.90	2.30	2.90	2.80	1.90	2.90
Er/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	12.00	6.70	8.50	8.00	5.30	8.30
Tm/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.70	1.00	1.20	1.10	0.74	1.10
Yb/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	13.00	7.10	8.60	7.80	4.80	7.90
Lu/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2.10	1.20	1.40	1.30	0.71	1.30
REE/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	270.00	150.00	213.00	271.00	171.00	231.00
LREE/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	195.00	107.00	157.00	215.00	135.00	175.00
HREE/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	75.00	43.00	56.00	56.00	36.00	56.00
HREE/LREE/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.38	0.41	0.36	0.26	0.27	0.32

a: SF (size fractions) 表示粒度组分, 在第一个分级步骤中, 从粉煤灰中分离出 SF1 (最细粒级), 剩余粗粒粉煤灰作为第二步的入料, 降低分级机转速, 分离出 SF2, 再依次进行分级获得 SF3、SF4 和 SF5;

b: MMD (mass median diameters) 表示质量中位直径。

重选是目前应用最广泛的煤炭洗选方式, 以密度差异为分选依据。Yang 等^[39] 以贵州六盘水 17 号煤为研究对象, 发现稀土的含量随密度的增大而增加, 在 +1.8 g/cm^3 的密度组分中稀土含量最高, 达到 426.27 $\mu\text{g}/\text{g}$ (相当于 0.1% 的稀土氧化物含量), 表明该煤中的稀土元素可以通过重选的方式实现初步预富集。类似的研究显示, 在普安煤田高硫煤中, 稀土的含量也随密度的增大而增加, 但重稀土的增加趋势较为平缓^[60]。此外, 也有学者借用煤的可选性研究方法探究煤炭重选过程中稀土元素的分配规律^[48], 实验结果显示, 针对贵州普安矿区硫分为 4.45% 的高硫煤, 当理论分选密度设定为 1.50 g/cm^3 时, 稀土元素将会被富集在硫分为 2.39% 的精煤产品中。

密度分选显示煤中稀土元素主要富集在高密度组分, 即煤矸石中。在此前提下, Zhang 等^[52] 探究了粒

度分级和密度分选对煤矸石中稀土元素富集的效果, 筛分实验的结果显示, 稀土元素富集在 -0.075 mm 粒级组分中, 富集倍数为 1.17; 浮沉实验的结果显示, 稀土元素富集在 -2.4 g/cm^3 密度组分中, 富集倍数为 1.21。Chen 等^[61] 也得到了类似的研究结果, 稀土元素在细粒级中含量高, 但密度分选的结果稍有差别, 稀土元素在各密度级中的分布较为均匀。Lin 等^[62] 对来自煤层的黏土和页岩样品进行分析, 发现稀土的含量随着粒度的减小而降低, 这可能是赋存其中的稀土矿物在磨矿过程中没有得到充分解离导致的。

Zhou 等^[55] 研究的结果显示, 稀土元素主要富集于中等密度 (2.4~2.8 g/cm^3) 的粉煤灰中, 可能与莫来石和非晶玻璃相有关。Lin 等^[62] 通过浮沉法对粉煤灰进行密度分级, 发现随着粉煤灰密度的减小, 稀土元素的含量先增加到最大值, 然后减小, 表明稀土元素在中

等密度(分别为 2.71~2.95、2.45~2.71 或 2.49~2.71 g/cm³)的粉煤灰中富集。这一结果与稀土元素在低密度组分中富集的假设不一致,推测造成该现象的原因可能是稀土矿物与其他低密度矿物被包裹在了一起。

浮选法是一种分离回收强疏水性细粒矿物的常用方法,针对煤中稀土矿物呈微细粒嵌布的赋存状态^[46],该方法可能是解决这一问题的有效途径。Honaker 等^[63]采用泡沫浮选法回收选煤厂浓密机底流产物中的稀土元素,分别使用 Talon9400、油酸钠和油酸三种脂肪酸作为捕收剂,实验结果显示,Talon9400 与油酸钠的回收率较高,但精矿中稀土的品位低;使用油酸作为捕收剂时,精矿中稀土的含量较高,约为 380 μg/g。通过“粗选—精选—再精选”工艺流程进行回收时,能够获得稀土含量为 1 182 μg/g 的精矿。Zhang 等^[64]利用油酸钠和甲基异丁基甲醇分别作为捕收剂和起泡剂,对来自肯塔基东部某选煤厂浓密机底流样品进行浮选回收稀土实验,当使用传统浮选槽采用多级浮选工艺时,浮选精矿中稀土含量为 2 300 μg/g;而当使用浮选柱时,浮选精矿中稀土含量可达 4 700 μg/g。

Zhang 等^[65]对火黏土煤进行连续的研磨与浮选分离实验,目的是将有机质从无机矿物中解离并分选出来,前两个阶段获得的浮选尾矿主要由二氧化硅和其他几种矿物质组成,后三个阶段获得的浮选尾矿的矿物组成主要为高岭石,尾矿中稀土含量从约 580 μg/g 增加到 1 200 μg/g。基于独居石等稀土矿物的磁性,可考虑磁选对煤中稀土元素的回收能力,对浮选后的尾矿进行湿式强磁选,获得了稀土含量为 7 000 μg/g 的精矿。Lin 等^[62]采用磁选法分选粉煤灰,结果显示非磁性组分中富集稀土元素。类似地,其他学者也发现粉煤灰中的稀土元素主要分布在非磁性组分中^[54-55]。因为粉煤灰的可浮性很差,所以关于浮选粉煤灰回收稀土元素的研究较少报道,Wen 等^[66]在通过浮选法回收粉煤灰中的未燃炭时,发现稀土元素主要存在于浮选尾矿中。

潘金禾等人^[67]综合研究了粒度分级、密度分选和磁选对粉煤灰中稀土元素的富集回收,发现粒度分级和磁选对稀土元素具有较好的富集效果,而密度分选的富集效果不明显。当粒度分级和磁选被联合使用时,其具体流程如图 1,粉煤灰中稀土元素的含量从 782 μg/g 富集到 1 025 μg/g,富集倍数为 1.31^[68]。Rosita 等^[69]采用筛分后磁选的方式富集印尼粉煤灰中的稀土元素,最终稀土元素的回收率为 71.21%,总富集倍数达到 1.23,同时该方式还有效降低了粉煤灰中铁和钙的含量。

近年来,关于粉煤灰中稀土元素预富集研究的进展较快,已推进至中试规模。目前美国已成功建设并运行了从粉煤灰中富集回收稀土元素的中试线,其工艺先通过筛分除去+1 mm 以上的粗颗粒,筛下物再经

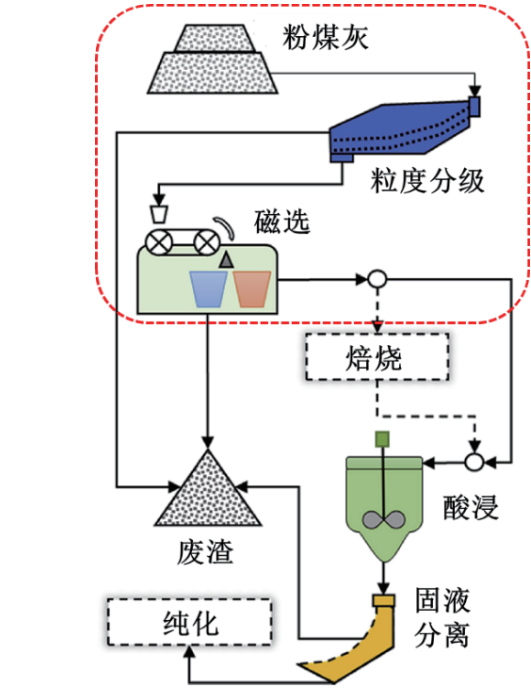


图 1 粉煤灰“分级—磁选”富集稀土元素流程^[68]
Fig. 1 "Classification-magnetic separation" process for enriching rare earth elements in coal fly ash^[68]

过进一步处理以去除富炭和富铁颗粒,然后使用 200 目(75 μm)筛再次进行筛分,得到-200 目的最终粉煤灰产品,其稀土元素含量最高^[70]。

重选、磁选及浮选对煤中稀土元素的富集效果较好,都能明显提高精矿中稀土的品位,但其品位仍然达不到建议的工业开发品位,且在這些研究中都很少提及回收率这一重要指标,仍需进行深入研究。对于煤中锂元素的分选富集,仅见报道有重选法能够实现预富集作用。粒度分级和重选均可起到预富集粉煤灰与煤矸石中锂和稀土元素的作用,但其富集效果较为有限,回收率和富集程度都有待进一步提高。除此之外,粉煤灰中锂和稀土元素还可以通过磁选法进行预富集,回收非磁性组分,但富集倍数也不高。上述分选方式联用可获得较好的预富集效果,但仍需进一步研究和完善,几类分选方法的技术特点如表 2 所示。

表 2 4 种分选方法富集煤及其副产物中锂和稀土元素的特点
Table 2 Characteristics of enriching lithium and rare earth elements in coal and its by-products by four separation methods

方法	优势	不足
粒度分级	流程简单,适用范围广	富集倍数低
重选	适用范围广	流程较复杂,条件难控制
磁选	流程简单,效率高	仅适用于粉煤灰和部分原煤
浮选	效率高,富集倍数较高	流程较复杂,要求原料粒度细

3 煤及其副产物中锂和稀土的化学浸出

近年来,由于全球市场对锂、稀土等战略性关键金属需求的增加,以及煤与其副产物中关键金属元素的异常富集,众多学者陆续开始探索从煤及其副产物中通过化学浸出方式提取锂和稀土元素的方法^[33, 71-72],主要包括直接浸出、空白焙烧—浸出和助剂焙烧—浸出。

3.1 直接浸出法

煤的主要组成是碳、氢、氧等构成的复杂有机质,以及少量高岭石、伊利石、黄铁矿等无机矿物。煤中锂和稀土元素的赋存状态研究结果显示,其赋存载体主要是无机矿物,因此提取研究的焦点主要集中于从煤系副产物中回收锂和稀土元素,尤其是煤矸石与粉煤灰。

煤矸石主要由高岭石、伊利石等黏土矿物以及少量的有机质组成,而晶相物质和有机质的结构稳定,采用直接浸出法提取煤矸石中的锂和稀土元素时,回收率低,效果不理想。Chen 等^[61]研究从煤矸石中直接酸浸提取关键金属锂,在 3 mol/L 盐酸、90 °C 恒温的条件下浸出 3 h,锂的回收率仅为 5.76%。王梓硕等人^[73]利用盐酸直接浸出煤矸石原样,仅能回收 12.14% 的锂。Zhang 等^[29]利用盐酸直接浸出西肯塔基 13 号煤不同密度组分中的锂,结果显示锂的回收率低于 10%。聂天成^[74]对煤矸石原样进行酸浸实验,发现稀土元素 Y、La、Ce、Pr 和 Nd 的浸出率均在 48%~60% 之间。Zhang 等^[38]对来自四川古叙煤田的顶、底板煤矸石进行了直接酸浸实验,结果显示在 1 mol/L 硝酸、75 °C 浸出温度、100/1 (*V/W*) 液固比、500 r/min 搅拌速度的条件下浸出 120 min,底板煤矸石中约有 75% 的稀土被浸出,同时发现轻、重稀土之间浸出率的差异很明显,轻稀土浸出率高,可以达到 87%,而重稀土浸出率很低,仅为 18%,表明重稀土主要以难溶矿物的形式存在;在相同的浸出条件下,顶板煤矸石中只有 25% 的轻稀土被浸出,而重稀土的浸出率更低。

粉煤灰主要由无定形玻璃相以及莫来石、石英等矿物组成,玻璃相和矿物相之间相互嵌连包裹,结构稳定,而且逐级化学提取法证实了粉煤灰中的关键金属元素锂和稀土主要以铝硅酸盐态的形式赋存,这将会阻碍锂和稀土的浸出。当直接利用 HCl 溶液和 NaOH 溶液浸出粉煤灰中的锂时,在 100 °C 的浸出温度条件下,锂的浸出率相对较低,分别为 28% 和 36%^[75]。Taggart 等^[76]测定了 100 多个粉煤灰样中的硝酸可溶态稀土元素,发现稀土的提取率均低于 44.1%,但来自 Powder River 地区粉煤灰中的稀土提取率较高,达到 70%,其原因可能是由于该粉煤灰中较高含量的

钙提升了稀土元素在硝酸中的溶解度。

由于各地煤矸石、粉煤灰的基本性质差别较大,所以锂和稀土元素回收率的差别也比较明显,但总体上来讲直接浸出法的回收率均不高。鉴于直接浸出的方法不能充分地回收煤矸石或粉煤灰中的锂和稀土元素,国内外众多学者采用了不同的活化方式去提高锂和稀土的浸出回收率^[71, 77]。

3.2 空白焙烧法

焙烧是一种常见活化预处理方式,可以极大地改变原矿的性质,提高焙烧产物的可浸出活性。对于煤矸石来讲,由于其含有少量的有机质,焙烧还可以起到富集煤矸石中关键金属元素锂和稀土的作用。

Chen 等^[61]研究了焙烧预处理对煤矸石中锂元素酸浸效率的影响,实验结果显示,焙烧预处理可以极大地提高锂的浸出率,600 °C 焙烧 2 h 后,煤矸石中锂的浸出率提高至 92.74%。此外,该研究中还提出了一种特殊的插层预处理方式,使用二甲基亚砷作为插层剂,目的是扩大煤矸石中高岭石的层间距,增加浸出剂与矿物之间的接触面积,以提高锂的浸出率,实验结果显示,插层预处理可以使锂的浸出率提高至 17.83%,并且具有一定的选择性,不会破坏矿物的原有结构。Shao 等^[78]通过吉布斯自由能计算和实验研究揭示了煤矸石焙烧过程中的热活化行为和相变机理,结果显示,煤矸石 550 °C 焙烧 0.5 h 后,原有的惰性高岭石转变为活性偏高岭石,有助于金属元素的提取回收,锂的浸出率提高至 80.5%。Zhang 等^[29]对来自西肯塔基 13 号煤层的煤进行密度分级,再把所有密度级的煤在 600 °C 的条件下焙烧 2 h,然后盐酸浸出,锂的浸出率提高了约 70~80 百分点;逐级化学提取实验结果显示,高温焙烧可以将煤中大多数难溶态锂转化为更容易浸出的形式,如碳酸盐态和金属氧化物态。Zhang 等^[79]采用焙烧—酸浸联合工艺从煤矸石中提取锂元素,发现原样在 400 °C 温度下焙烧 20 min 后,再用 2 mol/L 盐酸在 60 °C 温度下浸出 4 h,可提取出 94% 的锂。

Zhang 等^[71]对来自波卡洪塔斯 3 号煤中分选出的中煤和煤矸石进行焙烧预处理,实验结果显示,600 °C 焙烧后使用 1.2 mol/L 盐酸浸出,可显著且优先地促进轻稀土的浸出,其回收率达到 80%~90%,而重稀土的回收率并没有提高。轻稀土浸出率的提高是由于与轻稀土相关的矿物受热分解,增加了焙烧产物中孔隙的直径和体积,而与重稀土相关的矿物则需要更高温度才能实现热分解,此外一些重稀土还与硫化矿物(如黄铁矿)相结合,这部分矿物经 600 °C 焙烧后转变为溶解性更差的氧化矿物(如赤铁矿)。

Pan 等^[80]利用逐级化学提取方法分析了煤矸石经不同温度焙烧后稀土浸出率提高的原因,发现适宜的

焙烧能使稀土元素由硅酸盐—铝硅酸盐态转化成金属氧化物态,但是随着温度的继续升高,稀土元素又会重新转变为硅酸盐—铝硅酸盐态。XRD和红外分析表明,400℃焙烧后的样品已经开始发生脱羟基反应,高岭石开始向偏高岭石转变。当焙烧温度为600℃时,高岭石已完全转变为活性偏高岭石,稀土元素被从矿物晶格中释放出来。当温度继续升高到900℃时,偏高岭石转变为无定形刚玉类物质。这些结果表明高岭石矿物相的转变是导致稀土赋存状态转变的重要原因之一,从而影响稀土元素浸出率。

Honaker等^[81]利用焙烧法预处理来自美国西肯塔基州13号煤层、伊利诺斯州6号煤层以及火黏土煤层的3种煤样,随后用1.2 mol/L盐酸在75℃的温度条件下浸出稀土元素,实验结果显示,在600和750℃温度条件下焙烧2 h后,焙烧产物中稀土元素的浸出率显著提高,当焙烧温度升高至900℃时,稀土的浸出率显著降低。浸出动力学的特点是稀土元素能够很快地被浸出,对焙烧后的1.4~1.8 g/cm³密度级煤样进行浸出,发现稀土元素会在前5 min内被快速释放进入溶液中,且浸出回收率已超过60%,此外杂质元素铁的浸出速率明显低于稀土元素的浸出速率。

空白焙烧法有利于提高煤及煤矸石中锂和稀土元素的浸出率,因此研究人员探讨了直接从燃烧产物中回收锂和稀土元素的可行性^[82],发现结果相差较大,除了煤质等因素外,燃烧温度是关键影响因素,通常情况下,煤粉炉内部的燃烧温度范围是1 200~1 500℃,循环流化床内部的燃烧温度范围是800~950℃,均超过了最佳活化温度范围(600~800℃),非晶态惰性物质已经生成,阻碍了锂和稀土的浸出。因此,空白焙烧法有助于煤及煤矸石中锂和稀土的浸出,但对粉煤灰中锂和稀土可浸出性的增强程度仍有待提高。

3.3 助剂焙烧法

助剂焙烧法一般是将原矿和某种特定化学试剂相互混合,然后进行焙烧活化,目的是将原矿中稳定的化学结构打破,将难溶矿物相转变成易提取矿物相,从而实现有用组分的提取回收,主要见诸于粉煤灰中锂和稀土的回收。

Xu等^[83]采用NH₄F低温活化粉煤灰,随后提取关键金属锂,实验结果表明粉煤灰在155℃的温度和SiO₂与NH₄F质量比为1:1.35的条件下活化后,水浸可以回收90%以上的锂,其原因在于活化后粉煤灰中的玻璃相会转化成水溶性氟化盐。赵泽森等人^[75]考察了CaO和Na₂CO₃分别焙烧活化粉煤灰的效果,结果表明,在酸性溶液条件下,活化后粉煤灰中锂的浸出率分别为98%和86%,高于碱性溶液条件下的86%和67%,XRD分析结果显示,出现该现象的原因是经助剂焙烧活化后锂被迁移到钙黄长石、霞石等更易与酸反应的新生成矿物中。

潘金禾^[45]选用NaOH和Na₂CO₃分别作为粉煤灰焙烧的助剂,二者焙烧后的产物主要为Na₂SiO₃和NaAlSiO₄,随后水浸脱除焙烧产物中的硅,再酸浸回收稀土元素,NaOH作助剂时稀土的浸出率大约在80%左右,Na₂CO₃作助剂时则为90%。汤梦成^[84]在研究碱熔—酸浸提取粉煤灰中稀土元素时,分别选用Na₂CO₃、Na₂O₂、NaOH、KOH作为焙烧助剂,XRD分析结果显示,它们能够破坏粉煤灰的结构,使其转变为可溶性硅酸盐矿物,其中KOH的效果最好,稀土元素Y、La、Ce、Pr和Nd的浸出率可分别达到85.47%、64.70%、77.22%、74.19%和69.38%。

Qin等^[85]采用铵盐焙烧—水浸法从煤矸石中提取回收锂、镓、铝等有价金属元素,使用NH₄Cl和(NH₄)₂SO₄联合进行焙烧,焙烧过程中(NH₄)₂SO₄分解为NH₄HSO₄并与高岭石反应生成NH₄Al(SO₄)₂,NH₄Cl通过微孔溶解显著促进铝的浸出,铝和锂的水浸效率分别达到56.35%和80.83%。成俊伟等人^[86]采用Na₂CO₃焙烧—酸浸法提取煤矸石中的锂,在最佳条件下锂的浸出率为79%,此外还采用自制的H型锂离子筛进一步分离提纯锂,在实际溶液中可回收99%的锂,离子筛吸附量达24 mg/g。

Nawab等^[87]对比了“空白焙烧—硫酸浸出、硫酸焙烧—水浸、空白焙烧—硫酸焙烧—水浸”这三种方法从煤矸石中提取稀土元素的效果,实验结果表明:煤矸石直接600℃焙烧后,在0.5 mol/L硫酸、5%固体浓度、浸出温度75℃、浸出时间2 h的条件下回收稀土,轻稀土和重稀土的浸出率分别为38.3%和21.3%;相比之下,在250℃硫酸焙烧后直接水浸,轻稀土和重稀土浸出率更高,分别可达49.4%和53.0%,且重稀土浸出率的增幅更加明显;“空白焙烧—硫酸焙烧—水浸”的效果最好,轻稀土和重稀土的回收率分别达到77.0%和79.6%。通过高岭石和伊利石提取稀土元素的比较实验,认为煤矸石焙烧产物中稀土元素浸出率的提高可能是由于黏土矿物的脱羟基化作用,以及独居石、磷钇石和锆石等含稀土矿物的释放与分解。

目前,通过化学浸出的方式已能实现煤及其副产物中锂和稀土元素的高效浸出,各类方法的特点如表3所示。其中“助剂焙烧—浸出”能有效回收煤系副产物中的锂和稀土元素,但整个过程需要消耗大量的化学助剂(包括盐、碱和酸等),且会产生较多的废渣和废水,造成更大的环境压力,因此急需系统完善的实验探究,以促进煤及其副产物中关键金属资源的综合、绿色回收。

4 煤系副产物中多种有价值组分协同提取

煤矸石和粉煤灰中不仅含有丰富的铝、硅元素,还含有锂、稀土等战略性关键金属,但其含量较低,多

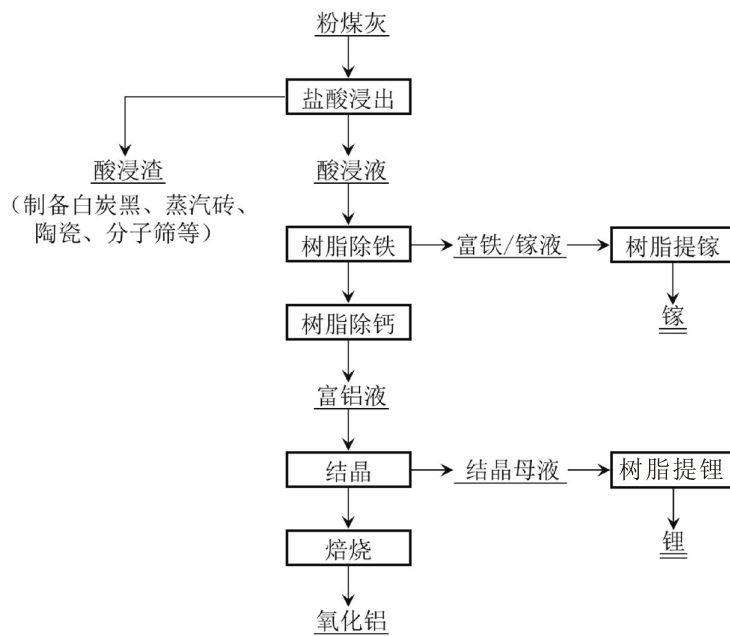
表 3 化学浸出法提取煤及其副产物中锂和稀土元素的特点

Table 3 Characteristics of extracting lithium and rare earth elements from coal and its by-products by chemical leaching

方法	优势	不足
直接浸出	流程简单	回收率低
空白焙烧—浸出	回收率高, 流程经典可靠	仅适用于原煤和煤矸石, 能耗高
助剂焙烧—浸出	回收率高, 适用范围广	流程复杂, 化学助剂消耗量大, 废水废渣产量大

数为微量甚至痕量元素, 单独回收面临化学试剂消耗量大、工艺流程复杂、经济效益低等问题, 难以工业化推广应用。煤矸石和粉煤灰中铝、硅等主要元素利用的研究开展较早, 工艺方案相对成熟可靠, 因此煤系常量元素与战略性关键金属元素的协同提取成为了重要选择, 可共同推进煤系固废高附加值利用, 以下为两种协同提取工艺。

国家能源集团经过多年探索, 逐步完善了“一步酸溶法”工艺, 以回收粉煤灰中的铝为主线, 并同时回收关键金属锂、镓, 制备硅基材料, 其具体回收工艺流程见图 2^[88]。粉煤灰经盐酸浸出后, 富硅残渣用于制备白炭黑、分子筛等材料, 酸浸液通过树脂吸附、结晶、焙烧等操作分别回收镓、锂以及铝, 实现了粉煤灰中多种有价元素的协同提取回收。

图 2 粉煤灰“一步酸溶法”工艺流程^[88]Fig. 2 “one-step acid-dissolving method” process^[88]

北京科技大学邵爽提出了一种“热活化—硝酸浸出—分离铁/镓—低温热解—水洗提纯”新技术, 可实现煤矸石中有价金属元素锂、镓、铝的协同提取, 其工艺流程见图 3^[89]。煤矸石经热活化后用硝酸浸出, 获得富硅残渣, 可用于制备硅基材料, 浸出液分离出铁/镓后浓缩回收硝酸介质, 实现了硝酸的循环复用, 浓缩物经低温热解后水洗, 分别得到锂富集液和三氧化二铝产品。

5 结论与展望

煤炭作为我国发展的主要能源支撑, 在维护社会稳定、促进经济增长方面起着不可替代的作用。随着“碳达峰、碳中和”目标的提出与推进, 煤炭资源的清洁与综合利用备受重视, 煤系锂、稀土等关键金属

资源的开发更是广受各方关注。目前, 从煤及其副产物中富集浸出锂、稀土等关键金属尚处于初步探索阶段, 相关基础技术仍未突破, 亟待解决, 相关研究进展如下:

(1) 中国煤中锂和稀土的平均含量是世界煤中锂和稀土含量的 2~3 倍, 锂主要以高岭石、锂绿泥石等铝硅酸盐矿物的形式赋存在煤中, 稀土多以磷酸盐矿物、碳酸盐矿物等稀土矿物的形式存在, 也能以晶格取代的方式赋存于铝硅酸盐矿物中。原煤经燃烧后, 铝硅酸盐矿物熔融冷却形成大量玻璃相, 锂和稀土主要赋存于其中, 此外稀土也能以稀土矿物、稀土氧化物等形式赋存在粉煤灰中。

(2) 物理分选富集是实现煤及其副产物中锂和稀土元素提取回收的重要途径, 但通过粒度分级、密度

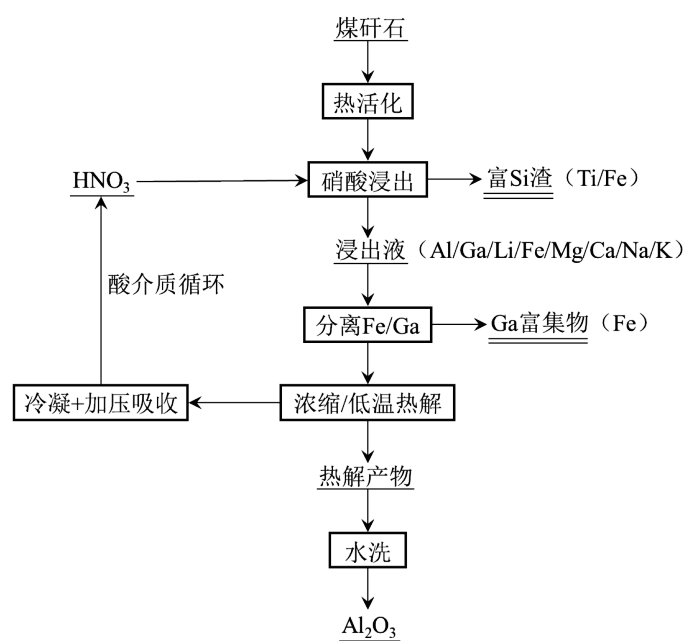


图3 煤矸石热活化—硝酸浸出—分离铁/镓—低温热解—水洗提纯工艺流程^[89]

Fig. 3 New technique of nitric acid leaching of coal gangue^[89]

分选、磁选和浮选等常规方法无法获得较高品位的富锂或稀土元素产品,即使联用多种分选方式也无法实现锂或稀土的超常富集。

(3)化学浸出是提取煤及其副产物中锂和稀土元素的必要方式,首先借助焙烧、助剂焙烧等预处理方式破坏煤、煤矸石和粉煤灰原有的稳定结构,然后通过酸浸或水浸提取锂和稀土元素,但全部过程会消耗大量化学助剂,产生很多废渣和废水,潜在环境问题突出。

基于上述分析总结,当前从煤及其副产物中富集提取锂和稀土元素面临富集倍数低、化学助剂消耗量大、废渣废水产量多等诸多难题,为推进实现煤及其副产物中锂和稀土元素的资源化利用,未来应聚焦于以下几个方面的研究:

(1)针对当前物理分选方式富集倍数低的问题,未来需要引进化学富集方法,通过添加特殊的化学试剂在高温条件下捕获锂或稀土元素,以实现煤及其副产物中锂或稀土元素的定向富集。

(2)合理选择焙烧活化助剂与浸出剂,开发高效绿色浸出工艺,降低提取过程中废水和废渣的产量;研制能与锂或稀土元素特异性结合的化学试剂,精准调控浸出过程,以实现煤及其副产物中锂或稀土元素的选择性提取。

(3)煤及其副产物中关键金属锂和稀土含量较低,单独回收无法兼顾环境效益与经济成本,考虑到煤矸石、粉煤灰中丰富的硅、铝资源,未来应加强煤系副产物中硅、铝与关键金属锂、稀土的协同提取研究,以实现煤系副产物的高附加值综合利用。

参考文献:

- [1] 翟明国,吴福元,胡瑞忠,等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106–111.
ZHAI M G, WU F Y, HU R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106–111.
- [2] 侯增谦,陈骏,翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651–3652.
HOU Z Q, CHEN J, ZHAI M G. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651–3652.
- [3] 王核,黄亮,白洪阳,等. 中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状: 评述和展望[J]. 大地构造与成矿学, 2022, 46(5): 848–866.
WANG H, HUANG L, BAI H Y, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: review and perspective[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2022, 46(5): 848–866.
- [4] DOU S Q, XU D Y, ZHU Y G, et al. Critical mineral sustainable supply: Challenges and governance[J]. Futures, 2023, 146: 103101.
- [5] 李建武,李天骄,贾宏翔,等. 中国战略性关键矿产目录厘定[J]. 地球学报, 2023, 44(2): 261–270.
LI J W, LI T J, JIA H X, et al. Determination of China's strategic and critical minerals List[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2023, 44(2): 261–270.
- [6] 王安建,袁小晶. 大国竞争背景下的中国战略性关键矿产资源安全思考[J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(11): 1550–1559.
WANG A J, YUAN X J. Security of China's strategic and critical minerals under background of great power competition[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(11): 1550–1559.
- [7] SEREDIN V V, DAI S F. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 67–93.
- [8] 宁树正,黄少青,朱士飞,等. 中国煤中金属元素成矿区带[J]. 科学通报, 2019, 64(24): 2501–2513.
NING S Z, HUANG S Q, ZHU S F, et al. Mineralization zoning of coal-metal deposits in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2019,

- 64(24): 2501–2513.
- [9] 代世峰, 赵蕾, 魏强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3715–3729.
- DAI S F, ZHAO L, WEI Q, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: enrichment types and distribution[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3715–3729.
- [10] DAI S F, FINKELMAN R B. Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 155–164.
- [11] SUN B L, LIU Y X, TAJCMANOVA L, et al. In-situ analysis of the lithium occurrence in the No. 11 coal from the Antaibao mining district, Ningwu Coalfield, northern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 144: 104825.
- [12] JI B, LI Q, ZHANG W C. Rare earth elements (REEs) recovery from coal waste of the Western Kentucky No. 13 and Fire Clay Seams. Part I: Mineralogical characterization using SEM-EDS and TEM-EDS[J]. *Fuel*, 2022, 307: 121854.
- [13] 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.
- [14] DAI S F, REN D Y, 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.
- [15] 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 S Z, DENG X L, LI C C, et al. Research status and prospect of metal element mineral resources in China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(9): 2214–2225.
- [16] QIN S J, ZHAO C L, LI Y H, et al. Review of coal as a promising source of lithium[J]. *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, 2015, 9(2): 215–229.
- [17] DAI S F, LI D, CHOU C L, 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(3/4): 185–202.
- [18] DAI S F, JIANG Y F, 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.
- [19] 衣姝, 王金喜. 安家岭9号煤中锂的赋存状态和富集因素分析[J]. *煤炭与化工*, 2014, 37(9): 7–10.
- YI S, WANG J X. Lithium occurrences and enrichment factor law in No. 9 coal seam of Anjialing mine[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2014, 37(9): 7–10.
- [20] ZHOU M X, ZHAO L, WANG X B, et al. Mineralogy and geochemistry of the Late Triassic coal from the Caotang mine, northeastern Sichuan Basin, China, with emphasis on the enrichment of the critical element lithium[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104582.
- [21] DAI S F, REN D Y, TANG Y G, et al. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61(1/2): 119–137.
- [22] 宋杨. 贵州普安某高硫煤脱硫降灰试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- SONG Y. Study on desulfurization and ash reduction of a high sulfur coal in Pu'an of Guizhou Province[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [23] DU F P, NING S Z, QIAO J W, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of the Li–Sr-enriched coal in the Wenjiaba mine, Guizhou, SW China[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(13): 8816–8828.
- [24] 刘云霞. 山西省典型矿区煤及煤灰中锂镓赋存状态与转化机制[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- LIU Y X. Occurrence and transformation of lithium and gallium in coal and coal ash from typical mining areas of Shanxi Province[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [25] 赵蕾, 王西勃, 代世峰. 煤系中的锂矿产: 赋存分布、成矿与资源潜力[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(5): 1750–1760.
- ZHAO L, WANG X B, DAI S F. Lithium resources in coal-bearing strata: Occurrence, mineralization, and resource potential[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(5): 1750–1760.
- [26] 程晨, 宋杨, 臧静坤, 等. 贵州普安矿区20号煤中锂的赋存状态及逐级化学提取实验研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(10): 44–53.
- CHENG C, SONG Y, ZANG J K, et al. Occurrence modes and stepwise chemical extraction experiment of lithium in No. 20 coal seam in Pu'an mining area, Guizhou Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(10): 44–53.
- [27] 朱士飞, 曹泊, 吴国强, 等. 广西上林万福矿区煤中锂、镓和稀土元素逐级提取实验研究[J]. *中国煤炭地质*, 2021, 33(9): 38–41.
- ZHU S F, CAO B, WU G Q, et al. Experimental study of coal lithium, gallium and REE stepwise extraction in Wanfu mine area, Shanglin, Guangxi[J]. *Coal Geology of China*, 2021, 33(9): 38–41.
- [28] ZHANG W C, HONAKER R. Characterization and recovery of rare earth elements and other critical metals (Co, Cr, Li, Mn, Sr, and V) from the calcination products of a coal refuse sample[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117236.
- [29] ZHANG W C, NOBLE A, YANG X B, et al. Lithium leaching recovery and mechanisms from density fractions of an Illinois Basin bituminous coal[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117319.
- [30] HU P P, HOU X J, ZHANG J B, et al. Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 189: 27–34.
- [31] 徐飞. 燃煤过程中关键元素的赋存特征及迁移转化规律[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2021.
- XU F. Occurrence characteristics, migration and transformation of critical elements during coal combustion[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2021.
- [32] 曹泊, 朱士飞, 秦云虎, 等. 煤中稀土元素研究现状及展望[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(4): 181–194.
- CAO B, ZHU S F, QIN Y H, et al. Research status and prospect of rare earth elements in coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(4): 181–194.
- [33] 秦身钧, 徐飞, 崔莉, 等. 煤型战略关键微量元素的地球化学特征及资源化利用[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(3): 1–38.
- QIN S J, XU F, CUI L, et al. Geochemistry characteristics and resource utilization of strategically critical trace elements from coal-related resources[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(3): 1–38.
- [34] 刘大锐, 高桂梅, 池君洲, 等. 准格尔煤田黑岱沟露天矿煤中稀土及微量元素的分配规律[J]. *地质学报*, 2018, 92(11): 2368–2375.
- LIU D R, GAO G M, CHI J Z, et al. Distribution rule of rare earth and trace elements in the Heidaigou openpit coal mine in the Junggar coal field[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, 92(11): 2368–2375.
- [35] 刘蔚阳, 樊景森, 王金喜, 等. 宁武煤田煤中稀土元素地球化学特

- 征研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(4): 237–245.
- LIU Y Y, FAN J S, WANG J X, et al. Study on geochemical characteristics of rare earth elements from coal in Ningwu Coalfield[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(4): 237–245.
- [36] DAI S F, ZHOU Y P, REN D Y, et al. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzo Coalfield, Chongqing, southwestern China[J]. *Science in China Series D:Earth Sciences*, 2007, 50(5): 678–688.
- [37] DAI S F, XIE P P, JIA S H, et al. Enrichment of U–Re–V–Cr–Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 80: 1–17.
- [38] ZHANG W C, NOBLE A. Mineralogy characterization and recovery of rare earth elements from the roof and floor materials of the Guxu coalfield[J]. *Fuel*, 2020, 270: 117533.
- [39] YANG B, CHENG C, LI Y X, et al. Modes of occurrence and pre-concentration of rare earth elements in No. 17 coal in Liupanshui coalfield, China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(8): 1323–1332.
- [40] YU C L, MU N N, HUANG W H, et al. Major and rare earth element characteristics of Late Paleozoic coal in the southeastern Qinshui basin: Implications for depositional environments and provenance[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(35): 30856–30878.
- [41] HOWER J C, GROppo J G, HENKE K R, et al. Notes on the potential for the concentration of rare earth elements and yttrium in coal combustion fly ash[J]. *Minerals*, 2015, 5(2): 356–366.
- [42] DAI S F, ZHAO L, HOWER J C, et al. Petrology, mineralogy, and chemistry of size-fractioned fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China, with emphasis on the distribution of rare earth elements[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1502–1514.
- [43] SMOLKA–DANIELOWSKA D. Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland – Upper Silesian Industrial Region[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(11): 965–968.
- [44] KOLKER A, SCOTT C, HOWER J C, et al. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP–RG ion microprobe[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 184: 1–10.
- [45] 潘金禾. 粉煤灰中稀土元素赋存机制及富集提取研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- PAN J H. Study on the enrichment, extraction, and mechanism of occurrence of rare earth elements in coal fly ash[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [46] 李梦凡, 黄伟欣, 张臻悦, 等. 煤及其副产物中稀土元素的赋存特征与选矿富集研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 61–81.
- LI M S, HUANG W X, ZHANG Z Y, et al. A review on occurrence characteristics and beneficiation enrichments of rare earth elements in coal and its by-products[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(6): 61–81.
- [47] 刘建婧. 平朔煤中矿物质及微量元素镓、锂分布规律研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- LIU J J. Distribution of minerals and trace elements gallium and lithium in Pingshuo coal[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [48] CHENG W, YANG R D, ZHANG Q, et al. Washability and distribution behaviors of trace elements of a high-sulfur coal, SW Guizhou, China[J]. *Minerals*, 2018, 8(2): 59.
- [49] 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.
- ZHANG S. Study on the modes of occurrence and volatility of trace valuable elements in coals[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.
- [50] 宋杨, 杨欢欢, 程伟. 黔西南某中高硫煤脱硫过程中微量元素的分配特性研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 45–48.
- SONG Y, YANG H H, CHENG W. Distribution of trace elements amid desulfurization of medium-high sulfur coal in southwestern Guizhou[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(4): 45–48.
- [51] 张磊. 煤系锂、镓和稀土的洗选分布规律及焙烧浸出研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- ZHANG L. Study on washing distribution laws and roasting leaching of coal-based lithium, gallium and rare earth elements[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [52] ZHANG L, CHEN H C, PAN J H, et al. The effect of physical separation and calcination on enrichment and recovery of critical elements from coal gangue[J]. *Minerals*, 2022, 12(11): 1371.
- [53] MA Z B, SHAN X Y, CHENG F Q. 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.
- [54] XU F, QIN S J, LI S Y, et al. Distribution, occurrence mode, and extraction potential of critical elements in coal ashes of the Chongqing Power Plant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130910.
- [55] ZHOU C C, LI C, LI W W, et al. Distribution and preconcentration of critical elements from coal fly ash by integrated physical separations[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2022, 261: 104095.
- [56] LI C, ZHOU C C, LI W W, et al. Enrichment of critical elements from coal fly ash by the combination of physical separations[J]. *Fuel*, 2023, 336: 127156.
- [57] LANZERSTORFER C. Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements[J]. *Energy Reports*, 2018, 4: 660–663.
- [58] GONG Y B, SUN J M, ZHANG Y M, et al. Dependence on the distribution of valuable elements and chemical characterizations based on different particle sizes of high alumina fly ash[J]. *Fuel*, 2021, 291: 120225.
- [59] PAN J H, ZHOU C C, TANG M C, et al. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure[J]. *Fuel*, 2019, 237: 555–565.
- [60] CHENG W, ZHANG Q, YANG R D, et al. Occurrence modes and cleaning potential of sulfur and some trace elements in a high-sulfur coal from Pu'an coalfield, SW Guizhou, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 72(1): 35–46.
- [61] CHEN H C, ZHANG L, PAN J H, et al. Study on modes of occurrence and enhanced leaching of critical metals (lithium, niobium, and rare earth elements) in coal gangue[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108818.
- [62] LIN R H, HOWARD B H, ROTH E A, et al. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations[J]. *Fuel*, 2017, 200: 506–520.
- [63] HONAKER R, GROppo J, BHAGAVATULA A, et al. Recovery of rare earth minerals and elements from coal and coal byproducts: Coal Prep 2016[C], 2016.
- [64] ZHANG W, HONAKER R, GROppo J. Concentration of rare earth minerals from coal by froth flotation[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2017, 34(3): 132–137.
- [65] ZHANG W C, YANG X B, HONAKER R Q. Association characteristic study and preliminary recovery investigation of rare earth

- elements from Fire Clay seam coal middlings[J]. *Fuel*, 2018, 215: 551–560.
- [66] WEN Z P, CHEN H C, PAN J H, et al. Grinding activation effect on the flotation recovery of unburned carbon and leachability of rare earth elements in coal fly ash[J]. *Powder Technology*, 2022, 398: 117045.
- [67] 潘金禾, 周长春, 温智平, 等. 四川某地粉煤灰中稀土元素的富集回收[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(5): 998–1006.
- PAN J H, ZHOU C C, WEN Z P, et al. Recovery of rare earth elements in coal fly ash from Sichuan Province[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(5): 998–1006.
- [68] PAN J H, NIE T C, HASSAS B V, et al. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126112.
- [69] ROSITA W, BENDIYASA I M, PERDANA I, et al. Sequential particle-size and magnetic separation for enrichment of rare-earth elements and yttrium in Indonesia coal fly ash[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(1): 103575.
- [70] HOWER J C, GROppo J G, JOSHI P, et al. Distribution of lanthanides, yttrium, and scandium in the pilot-scale beneficiation of fly ashes derived from eastern Kentucky coals[J]. *Minerals*, 2020, 10(2): 105.
- [71] ZHANG W C, HONAKER R. Calcination pretreatment effects on acid leaching characteristics of rare earth elements from middlings and coarse refuse material associated with a bituminous coal source[J]. *Fuel*, 2019, 249: 130–145.
- [72] ZHANG W C, REZAEE M, BHAGAVATULA A, et al. A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2015, 35(6): 295–330.
- [73] 王梓硕, 臧静坤, 王小蕊, 等. 用氧化焙烧—盐酸浸出工艺从煤矸石中提取锂试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 574–581.
- WANG Z S, ZANG J K, WANG X R, et al. Extraction of lithium from coal gangue by oxidation roasting–hydrochloric acid leaching process[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(6): 574–581.
- [74] 聂天成. 焙烧活化对煤矸石中稀土元素的赋存及浸出影响研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- NIE T C. Study on the effect of roasting activation on the occurrence and leaching of rare earth elements in coal refuse[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [75] 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 Z S, GAO J M, GUO Y X, 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.
- [76] TAGGART R K, HOWER J C, DWYER G S, et al. Trends in the rare earth element content of U. S.-Based coal combustion fly ashes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5919–5926.
- [77] TALAN D, HUANG Q Q. A review study of rare earth, cobalt, lithium, and manganese in coal-based sources and process development for their recovery[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 189: 107897.
- [78] SHAO S, MA B Z, WANG C Y, et al. Extraction of valuable components from coal gangue through thermal activation and HNO_3 leaching[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 113: 564–574.
- [79] ZHANG L, CHEN H C, PAN J H, et al. Extraction of lithium from coal gangue by a roasting–leaching process[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2023, 43(5): 863–878.
- [80] PAN J H, NIE T C, ZHOU C C, et al. The effect of calcination on the occurrence and leaching of rare earth elements in coal refuse[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108355.
- [81] HONAKER R Q, ZHANG W, WERNER J. Acid leaching of rare earth elements from coal and coal ash: Implications for using fluidized bed combustion to assist in the recovery of critical materials[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(7): 5971–5980.
- [82] PAN J H, LONG X, ZHANG L, et al. The discrepancy between coal ash from muffle, circulating fluidized bed (CFB), and pulverized coal (PC) furnaces, with a focus on the recovery of iron and rare earth elements[J]. *Materials*, 2022, 15(23): 8494.
- [83] XU H Q, LIU C L, MI X, et al. Extraction of lithium from coal fly ash by low-temperature ammonium fluoride activation-assisted leaching[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119757.
- [84] 汤梦成. 碱熔-酸浸提取粉煤灰中稀土元素研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- TANG M C. Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash by alkali fusion–acid leaching[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [85] QIN Q Z, DENG J S, GENG H H, et al. An exploratory study on strategic metal recovery of coal gangue and sustainable utilization potential of recovery residue[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 340: 130765.
- [86] 成俊伟, 任卫国, 王建成, 等. 吸附法提取煤矸石中锂的工艺[J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3589–3595.
- CHENG J W, REN W G, WANG J C, et al. Extraction of lithium from coal gangue by manganese ion sieve adsorption[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8): 3589–3595.
- [87] NAWAB A, YANG X B, HONAKER R. An acid baking approach to enhance heavy rare earth recovery from bituminous coal-based sources[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 184: 107610.
- [88] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5–8.
- GUO Z H. Study and industrialization development of one-step acid dissolution technology for alumina extraction from fly ash[J]. *Coal Engineering*, 2015, 47(7): 5–8.
- [89] 邵爽. 煤矸石热活化与硝酸浸出铝镓锂的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- SHAO S. Basic research on thermal activation and HNO_3 leaching of coal gangue to extract Al/Ga/Li[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.

Research Progress on Occurrence Characteristics, Enrichment and Extraction of Coal-based Lithium and Rare Earth

ZHANG Lei¹, CHEN Hangchao¹, PAN Jinhe¹, HE Xin¹, MA Yujie¹, ZHAO Xindi¹, ZHOU Changchun¹, ZHANG Ningning²

1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shanxi, China

Abstract: Lithium and rare earths as critical metals, are important industrial raw materials and play an irreplaceable role in promoting social and national security. With the development of economy, the contradiction of demand and support on lithium and rare earths has been intensifying. Coal-based lithium and rare earths reserves are abundant, of which the extraction and recovery has attracted widespread attention from countries around the world. Through a comprehensive analysis of the current research on coal-based lithium and rare earths at home and abroad, the progress on occurrence characteristics, beneficiation enrichment and chemical leaching of lithium and rare earths are systematically summarized, concluded and prospected. The challenges of their utilization contain unsatisfactory enrichment factors, high additives consumption, and high waste production of current technology. Thus, it is recommended to developed a physical-chemical combined method to directionally improve their grade, reducing the difficulty of subsequent chemical leaching. Furthermore, the research on the collaborative, green extraction other components in coal-based resources is promoted to achieve comprehensive utilization with high added value.

Keywords: lithium; rare earth; coal gangue; coal fly ash; occurrence characteristics; physical separation; chemical leaching

引用格式: 张磊, 陈航超, 潘金禾, 何鑫, 马玉洁, 赵新迪, 周长春, 张宁宁. 煤系锂和稀土的赋存特征与富集提取研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 1-13.

ZHANG Lei, CHEN Hangchao, PAN Jinhe, HE Xin, MA Yujie, ZHAO Xindi, ZHOU Changchun, ZHANG Ningning. Research progress on occurrence characteristics, enrichment and extraction of coal-based lithium and rare earth[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 1-13.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn