

扶鑫,樊洁,马婉霞,等. 盐湖提锂尾液中锂回收的吸附试验研究[J]. 盐湖研究, 2023, 31(1): 67–76.

Fu X, Fan J, Ma W, et al. Experimental Study on Adsorption of Lithium Extraction Tail Solution from Salt Lake[J]. Journal of Salt Lake Research, 2023, 31(1): 67–76. (in Chinese)

DOI: 10.12119/j. yhyj. 202301007

盐湖提锂尾液中锂回收的吸附试验研究

扶鑫^{1,2,3}, 樊洁^{1,2}, 马婉霞^{1,2}, 左方涛^{1,2}, 朱朝梁^{1,2}, 邓小川^{1,2*}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:从高镁锂比盐湖提锂生产尾液中回收锂, 可实现锂资源高效回收利用, 对企业经济效益的提高具有重要意义。以东台吉乃尔盐湖提锂尾液为原料, 系统性研究了铝系层状锂吸附剂 JW-LAHS 对提锂尾液中锂的静态、动态吸附和解吸过程。结果表明, 吸附剂的静态吸附容量为 7.3 mg/g, 镁锂分离因子为 27.98; 最佳动态吸附条件为床层高度 24.8 cm, 进料流速 3.5 mL/min, 此时穿透时间为 22.0 min, Li^+ 吸附率大于 95%, 饱和时间为 210 min, 饱和吸附容量达到 5.5 mg/g, 表明锂吸附剂适合从高镁锂比提锂尾液中回收锂。BDST 模型能够准确预测床层穿透时间, 误差小于 8.61%。使用去离子水进行解吸, 增大解吸流速能够加速 Li^+ 脱出, 但对 Mg^{2+} 的解吸无明显影响。解吸流速为 4.6 mL/min, 解吸 360 min 时, Li^+ 解吸率为 83.25%, 总解吸液的镁锂比值为 0.7, 仅为提锂尾液(80)的 0.88%。循环 20 次后吸附容量仍能保持原来的 82% 以上, 表明锂吸附剂循环稳定性良好。

关键词:盐湖提锂尾液; 锂吸附剂; 选择性; 锂回收

中图分类号: TQ 131.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2023)01-0067-10

近年来,我国把握全球能源变革发展趋势和产业绿色转型发展战略需求,大力发展新能源汽车、新能源等支柱产业,金属锂及锂化合物需求爆发式增长^[1-2],我国已成为锂电新能源产业世界大国,产量和消费量据世界首位。青海盐湖锂资源约占全国盐湖锂资源的 50%,具有镁锂比值高的特点。由于 Mg^{2+} 和 Li^+ 的化学性质相似,使得高镁锂比盐湖卤水低成本清洁提锂具有较大难度^[3-4]。本课题组经过多年的基础研究、技术攻关和产业化示范,实现了选择性电渗析膜法提锂技术产业化,找到了高镁锂比盐湖绿色低碳提锂分离解决方案,在青海东台吉乃尔盐湖建成了 2 条年产 1×10^4 t 电池级碳酸锂生产线,实现了大规模工业化生产电池级碳酸锂^[5-6]。然而,万吨级生产线运行时产生的提锂尾液中 Li^+ 含量可达

0.7~0.8 g/L,镁锂比最高为 120。若将该尾液直接排放至盐田或湖区,不仅会影响锂资源的回收,还会改变盐田系统的运行。对提锂尾液中的锂进行分离提取,进而提高上游产业的锂回收率,是亟待解决的技术问题。吸附法由于工艺相对简单、对锂离子选择性好和锂收率高等优点,被认为是高镁锂比盐湖卤水提锂的一种极具前景的方法。吸附法的原理是使用提锂吸附剂对 Li^+ 进行选择吸附,然后经过洗脱处理将 Li^+ 洗脱下来,从而实现从卤水中 Li^+ 的选择性分离提取^[4]。

研究较多的锂吸附剂有离子筛型吸附剂(锰系和钛系)和铝系层状吸附剂^[4,7],其中离子筛型锂吸附剂对料液 pH 值有一定要求,通常在偏碱性条件下才能较好地发挥出吸附性能^[8-10],锂吸附剂制备和解吸再生过程均需要酸洗,存在一定

收稿日期: 2021-12-15; 修回日期: 2021-12-29

基金项目: 中国科学院绿色过程制造创新研究院自主部署项目(IAGM-2019A04)

作者简介: 扶鑫(1996-),男,硕士研究生,研究方向高镁锂比盐湖卤水提锂。Email: fuxin153814@163.com。

通讯作者: 邓小川(1966-),男,研究员,博士生导师,主要从事盐湖提锂关键技术、盐湖锂资源高值化利用、盐湖镁和硼资源高值精细产品加工技术及装备方面的研究。Email: dengxch@isl.ac.cn。

溶损^[11-12]。相比之下,铝系层状吸附剂展现出锂吸附容量大、选择性高、吸附速率较快和适用性强等优点,在 pH 值为 3.0 ~ 11.0 范围内均能产生较好的锂吸附效果^[13],仅使用水洗便可实现锂吸附剂的解吸再生,锂吸附剂在使用过程的结构稳定性好、溶损率极低,是青海盐湖地区唯一成功工业化应用的锂吸附剂^[14]。针对盐湖提锂尾液中锂资源的回收,有研究人员进行了萃取—吸附—电解耦合、纳滤—反渗透耦合和纳滤—沉淀—吸附耦合等工艺研究^[15-17]。这些方法虽然能回收锂,但是在前端提锂时,萃取法使用的有机磷类萃取剂容易造成环境污染和设备腐蚀,而纳滤分离时一般需要对高矿化度的提锂尾液进行高倍数稀释,能耗高,过程相对复杂。目前,使用铝系锂吸附剂直接从盐湖提锂尾液中回收锂的研究尚未见报道。

本文选择铝系层状锂吸附剂 JW - LAHS,通过静态吸附实验探究其从盐湖提锂尾液中回收锂

的可行性,并系统性研究了锂吸附剂对提锂尾液中 Li⁺的动态吸附、解吸过程和吸附剂的循环稳定性,以期为盐湖提锂尾液中锂回收的产业化提供技术参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原 料 铝系锂吸附剂 JW - LAHS,某企业提供,其规格如表 1 所示;盐湖提锂生产尾液,青海东台吉乃尔锂资源有限公司提供,其主要组成和物化性质如表 2 所示。

仪 器 FP100 型蠕动泵;吸附柱(聚丙烯材质),高为 31.0 cm,内径为 2.0 cm;Avio200 型电感耦合等离子发射光谱仪;SHY - A 型恒温水浴振荡器。

表 1 锂吸附剂 JW - LAHS 的产品规格
Table 1 Characteristic parameters of adsorbent JW - LAHS

外观	有效成分	干堆积密度/(g · mL ⁻¹)	直径/mm	长度/mm	溶胀率/%
白色圆柱状颗粒	LiCl · 2Al(OH) ₃ · xH ₂ O	0.7	1.0	1.5 ~ 2.5	≤5.0

表 2 提锂尾液物化性质(25 ℃)与主要组成
Table 2 Characteristic parameters at 25 ℃ and composition of lithium extraction tail solution

密度/(g · mL ⁻¹)		粘度/(mPa · s)		pH		镁锂比值(质量比)	
1. 169		2. 38		4. 0 ~ 5. 0		80	
主要组成离子质量浓度/(g · L ⁻¹)							
K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	B	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
0. 16	0. 36	0. 07	61. 0	0. 76	1. 2	16. 6	152. 3

1.2 吸附剂的结构表征

使用 X 射线粉末衍射仪(XRD)和傅里叶红外光谱仪(FT - IR)表征锂吸附剂吸附—解吸循环使用前后的结构变化。

1.3 静态吸附实验

静态吸附实验在恒温水浴摇床中进行,转速

为 150 rpm,温度为 25 ℃,锂吸附剂使用前用去离子水进行洗脱,直至洗涤水电导率稳定在 800 μs/cm 以下。

吸附动力学 锂吸附剂和提锂尾液的用量分别为 5.0 g 和 200 mL,吸附时间为 51 h。间隔一定时间取样测定 Li⁺浓度。由式(1)计算 Li⁺平衡吸附容量,采用准一级动力学(2)和准二级动力学(3)方程拟合相应数据,相关公式如下。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中, q_e 为锂吸附剂的 Li^+ 静态平衡吸附容量, mg/g ; C_0 为 Li^+ 初始浓度, mg/L ; C_e 为吸附平衡时 Li^+ 浓度, mg/L ; V 为提锂尾液体积, mL ; m 为锂吸附剂质量, g ; q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g ; K_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; t 为吸附总时间, min ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

吸附等温线 采用固定提锂尾液体积、改变锂吸附剂用量的方法来测得吸附剂的 Li^+ 平衡吸附容量与平衡浓度之间的关系^[18]。提锂尾液体积 200 mL, 在 2.0 ~ 40.0 g 范围内改变锂吸附剂用量, 吸附 24 h 后取样测定 Li^+ 浓度。使用 Langmuir 吸附等温方程(4)和 Freundlich 吸附等温方程(5)拟合相应数据, 相关公式如下。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

$$Y = \frac{\Delta C_a}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中, K_L 为 Langmuir 常数, g/L ; q_m 为最大 Li^+ 吸附容量, mg/g ; K_F 为 Freundlich 常数; n 为与吸附剂表面均匀性有关的常数; Y 为静态 Li^+ 吸附率, %; ΔC_a 为提锂尾液与吸附尾液的 Li^+ 浓度差值, mg/L 。

吸附选择性 提锂尾液和锂吸附剂用量分别为 120 mL 和 3.0 g, 吸附 24 h 后取样分别测定 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Li^+ 浓度。分别由式(7)和式(8)计算吸附剂对提锂尾液中金属阳离子的分配系数和分离因子, 相关公式如下。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{m C_e} \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}} = \frac{K_d^{\text{Li}}}{K_d^{\text{Me}}} \quad (8)$$

式中, K_d 为吸附分配系数, mL/g ; $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 为 Li^+ 与 Me 阳离子的吸附分离因子 (Me: K、Na、Ca、Mg)。

1.4 固定床动态吸附实验

吸附实验 将锂吸附剂填充于吸附柱内, 进

料方式为“下进上出”, 温度为室温, 实验开始后间隔一定时间从出口取样, 测定 Li^+ 浓度 C_t (mg/L); 改变床层高度和进料流速, 以 C_t/C_0 对 t 作图绘制不同条件下的 Li^+ 吸附穿透曲线。本文以 $C_t/C_0 = 0.20$ 和 0.80 的时间作为床层穿透点和饱和点, 具体时间由线性插值法^[19]求得。 Li^+ 吸附总量、饱和吸附容量和吸附率分别由下式计算。

$$M_a = \Delta C_a V = C_0 Q_a (t - \int_0^t \frac{C_t}{C_0} dt) \quad (9)$$

$$q_s = \frac{M_a}{m} \quad (10)$$

$$R = \frac{t - \int_0^t \frac{C_t}{C_0} dt}{t} \times 100\% \quad (11)$$

式中, M_a 为 Li^+ 吸附总量, mg ; Q_a 为提锂尾液进料流速, mL/min ; q_s 为饱和吸附容量, mg/g ; R 为动态 Li^+ 吸附率, %。

BDST 模型拟合 根据不同床层高度数据预测床层穿透时间^[20]。BDST 模型的线性表达式如下。

$$t = \frac{N_0}{C_0 U} H - \frac{1}{K_a C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (12)$$

式中, U 为提锂尾液流经床层的线速度, cm/min ; N_0 为固定床的 Li^+ 吸附容量, mg/L ; K_a 为 BDST 模型速率常数, $\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})$; H 为床层高度, cm 。

将式(12)进一步简化。

$$t = aH - b \quad (13)$$

式中, a 为斜率, $\frac{N_0}{C_0 U}$; b 为截距, $\frac{1}{K_a C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right)$ 。

当仅改变进料流速时, a 发生变化而 b 值不变, 此时改变 a 。

$$a' = a \frac{U}{U'} \quad (14)$$

1.5 固定床解吸实验

在室温下, 用去离子水进行解吸, 进料方式为“上进下出”, 间隔一定时间从出口取样测定 Mg^{2+} 和 Li^+ 浓度, 绘制相应解吸曲线, 按式(15)计算 Li^+ 解吸率。

$$\eta = \frac{Q_d \int_0^t C_{dt} dt}{\Delta C_a V_a} \times 100\% \quad (15)$$

式中, η 为 Li^+ 解吸率, %; Q_d 为解吸液进料流速, mL/min ; t 为解吸总时间, min ; C_{dt} 为 t 时刻出口解

吸液中的 Li^+ 浓度, mg/L ; V_a 为吸附尾液体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

图 1a 为锂吸附剂静态吸附容量随时间的变化曲线。由图可知, q_e 值随 t 值的增加呈现先快速上升、后缓慢增长至平缓的趋势。在前 10 h 内 Li^+ 吸附速率较快, q_e 值快速增长至 6.0 mg/g 左右, 表明这是一个快速高效的吸附过程; 当 t 值从

24 h 延长至 51 h 时, q_e 值仅从 6.9 mg/g 增加到 7.0 mg/g , 表明在 24 h 时吸附过程已基本达到平衡。图 1b 为准一、二级吸附动力学模型拟合曲线, R^2 分别为 0.9684 和 0.9998, q_m 值分别为 2.97 mg/g 和 7.27 mg/g 。对比发现, 准二级动力学模型拟合的线性关系更好, 平衡吸附容量 q_m 与实验值更接近, 因此锂吸附剂对提锂尾液中 Li^+ 的吸附过程符合准二级动力学模型, 表明吸附过程为化学吸附过程, 吸附速率主要受化学反应控制。

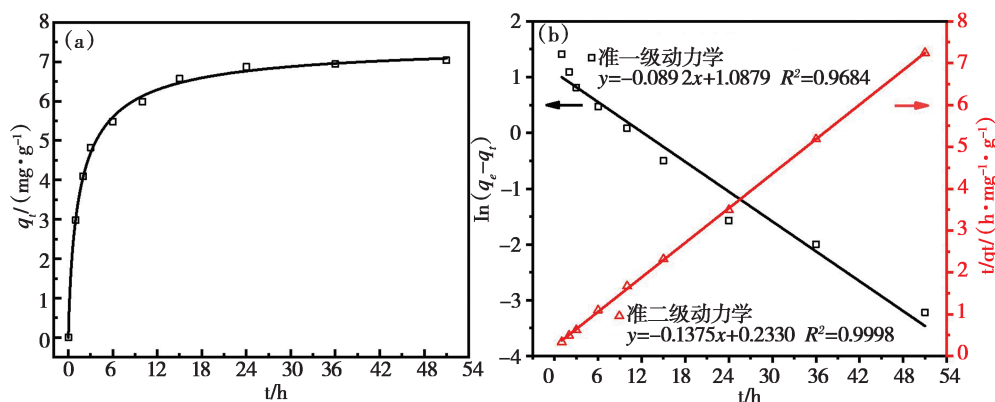


图 1 吸附容量随时间变化曲线(a); 吸附动力学拟合曲线(b)

Fig. 1 Adsorption capacity versus time(a); fitting curves of adsorption kinetics(b)

2.2 吸附等温线

考察了锂吸附剂用量对 Li^+ 吸附性能的影响。由图 2a 可知, R 值随 m 值增加而提高, 而

q_i 值呈减小的趋势。当 m 值从 10 g/L 增加到 200 g/L 时, Y 值由 9.36% 提高到 98.6% , 而 q_i 值从 7.3 mg/g 降低至 3.8 mg/g , 这主要与锂吸附剂内部吸附位点饱和程度以及 Li^+ 浓度梯度有关^[8]。

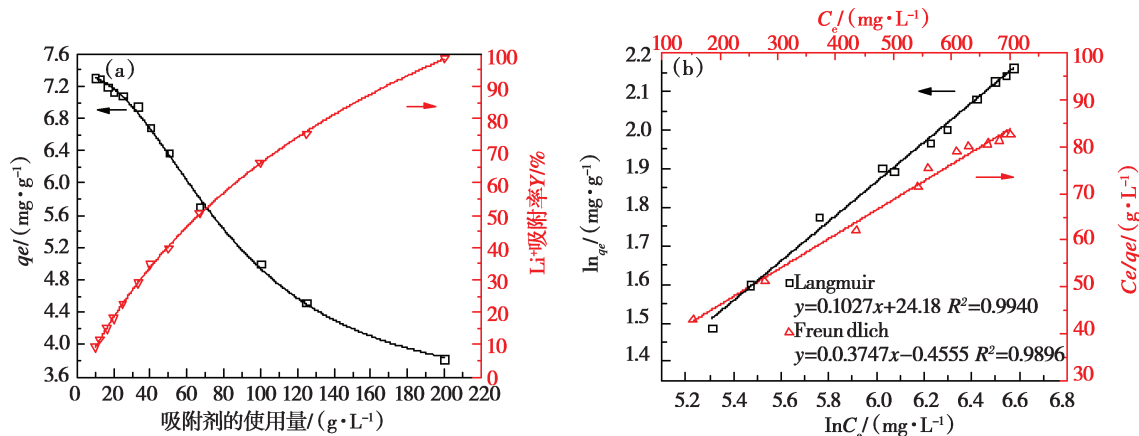


图 2 吸附剂用量对其吸附性能的影响(a), 吸附等温方程拟合曲线(b)

Fig. 2 Adsorption performance versus the mass of adsorbent(a), fitting curves of adsorption isotherms(b)

m 值较大时,提供了更多吸附位点, Y 值增大,但 Li^+ 总量一定,并不能使所有吸附位点均被利用,故 q_t 值会降低; m 值较小时, Li^+ 浓度较高,提供了较大 Li^+ 浓度梯度,吸附推动力增大, q_t 值便会提高。图 2b 为吸附等温方程拟合结果,发现 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的拟合度均大于 0.98,但 Langmuir 吸附等温模型相关系数高达 0.994,因此吸附过程与 Langmuir 吸附等温模型更契合,说明锂吸附剂对提锂尾液中 Li^+ 的吸附是发生在均匀表面上的单层吸附。由于吸附剂的有效成分为 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,其主体层板均匀分布着由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体间隙构成的 Li^+ 吸附位点,且每个间隙仅被一个 Li^+ 占据,故 Li^+ 吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型^[21]。

表 3 吸附剂对提锂尾液中阳离子的吸附选择性

Table 3 Adsorption selectivity for metal cations in lithium extraction tail solution

成分	$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_e / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_d / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$
Li^+	762.0	592.8	6.8	11.47	1.00
Na^+	354.8	347.4	0.30	0.86	13.34
K^+	159.2	154.8	0.18	1.16	9.89
Ca^{2+}	65.5	59.5	0.24	4.03	2.85
Mg^{2+}	6.08×10^4	6.01×10^4	24.5	0.41	27.98

2.4 固定床吸附过程研究

1) 床层高度的影响

图 3 为不同床层高度 H 所对应的 Li^+ 吸附穿透曲线。 H 值越大, Li^+ 穿透曲线越陡峭,即 Li^+ 穿透速度越快。由表 4 可知, H 值由 12.6 cm 增加到 24.8 cm 时, q_s 值从 3.0 mg/g 增大至 5.5 mg/g, t_b 从 4.2 min 延长至 22.0 min。这是由于 H 值增加使传质区变长, Li^+ 吸附位点增多^[23], Li^+ 与活性吸附位点的接触几率和接触时间增多,更多 Li^+ 被锂吸附剂吸附。

2.3 吸附选择性

锂吸附剂对 Li^+ 的选择性是衡量吸附性能的重要指标。由表 3 可知,锂吸附剂对提锂尾液中金属阳离子的 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 值顺序为: $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{K}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Ca}}^{\text{Li}} > 1$,说明锂吸附剂对 Li^+ 的选择性大于其它金属阳离子,这是由于锂吸附剂对 Li^+ 具有特定脱嵌机制的空穴,以及因水合离子半径差异形成的空间位阻效应^[21-22]。 $\alpha_{\text{Ca}}^{\text{Li}}$ 值虽然较小,但 Ca^{2+} 浓度较低,因此 Ca^{2+} 的影响可以忽略; Mg^{2+} 的浓度要远远大于其它金属阳离子,而 $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$ 值仍可以达到 27.98,这表明 Li^+ 与 Mg^{2+} 分离容易,锂吸附剂适合从高镁锂比提锂尾液中选择性分离提取锂。

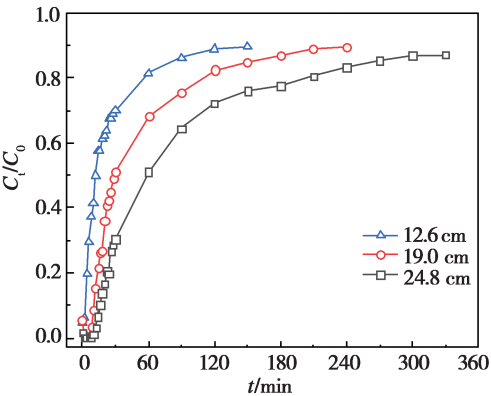


图 3 床层高度对 Li^+ 吸附穿透曲线的影响
Fig. 3 Effects of bed height on breakthrough curves for Li^+ adsorption

表 4 不同床层高度时固定床吸附性能

Table 4 Adsorption performance of fixed bed at different bed height

H/cm	t_b / min	V_b / BV	t_s / min	M_a / mg	$q_s / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
12.6	4.2	0.4	59.0	92.12	3.0
19.0	13.8	0.7	113.3	173.9	4.6
24.8	22.0	1.1	210.0	279.5	5.5

2) 进料流速的影响

图 4 为不同进料流速时的 Li^+ 吸附穿透曲线。可以看出, Q_a 值越大, Li^+ 穿透曲线越陡峭, 穿透点及饱和点均左移, 床层穿透加快。由表 5 可知, t_b 、 t_s 和 q_i 等值均随 Q_a 值增大而减小。究其原因, 一方面是增大 Q_a 时, 锂吸附剂颗粒周围的液体流速加快, Li^+ 液膜扩散阻力减小^[24], 锂吸附剂快速达到饱和; 另一方面, Q_a 增大后接触时间缩短, 不利于 Li^+ 的粒内扩散^[25], 部分 Li^+ 未与吸附位点结合或扩散至吸附剂颗粒内部便离开床层, 从而导致 q_s 值减小。由此可见, 减小 Q_a 值对固定床吸附过程是有利的。考虑到单位时间处理量与轴向返混等因素, 选取 Q_a 值为 3.5 mL/min , 此时床层 Li^+ 吸附性能较好, t_b 和提锂尾液处理

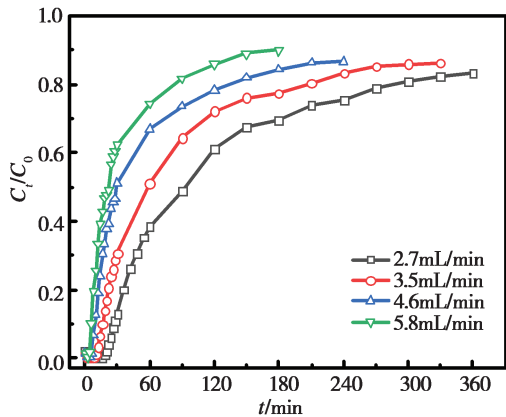


图 4 进料流速对 Li^+ 吸附穿透曲线的影响
Fig. 4 Effects of flow rates on breakthrough curves for Li^+ adsorption

表 5 不同进料流速时固定床的吸附性能

Table 5 Adsorption performance of fixed bed at different flowrates

$Q_a / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	t_b / min	V_b / BV	t_s / min	M_a / mg	$q_s / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
2.7	36.0	1.4	290.0	301.0	6.0
3.5	22.0	1.1	210.0	279.5	5.5
4.6	12.7	0.8	131.1	236.1	4.7
5.8	8.4	0.7	86.7	217.2	4.3

3) BDST 模型拟合

使用 BDST 模型描述不同床层高度时固定床 Li^+ 吸附过程, 通过对已有数据拟合得到计算公式, 使用该式对 t_b 进行预测。以 2.4 中 1) 小节的数据为基础, 根据式 (13) 得到不同 H 与 $C_i/C_0 = 0.2$ 所对应 t 的曲线, 如图 6 所示。拟合方程为 $t = 1.468 H - 14.23$, 相关系数 $R^2 = 0.9998$, 表明

量均处于中间水平。

根据式 (9)、式 (10) 和式 (11) 计算出 Q_a 为 3.5 mL/min , C_i/C_0 取不同值时的 R 及 q_s 值, 结果见图 5。随着 C_i/C_0 值增大, 即 t 延长, R 逐渐减小, q_s 却呈相反的变化趋势。 $C_i/C_0 < 0.2$ 时, 床层尚未发生 Li^+ 穿透, R 大于 95%, q_s 约为 1.0 mg/g ; $C_i/C_0 = 0.8$ 时, R 降至 41%, q_s 约为 4.6 mg/g 。由于吸附前期活性吸附位点多, 传质区较长, 进入床层的 Li^+ 几乎全部被吸附; 随着提锂尾液持续流经床层, 活性位点减少, 床层逐渐饱和, 只有少部分 Li^+ 被吸附, 而 q_s 和 R 为累积值, 故呈现出上述变化趋势。在后续放大实验中, 可参考图 4 和图 5, 根据对 R 的实际需求, 选择合适 t 值。

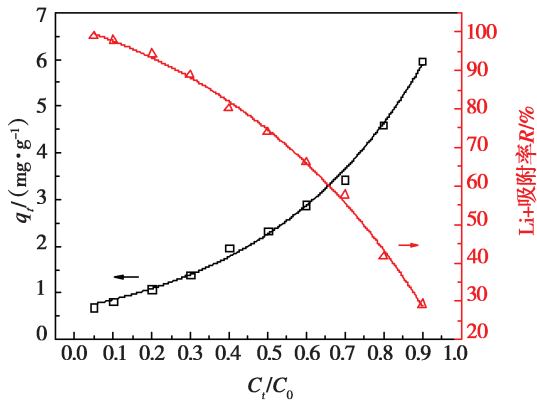


图 5 固定床吸附容量和 Li^+ 吸附率的变化
Fig. 5 The change of adsorption capacity and Li^+ adsorption rate of fixed bed

BDST 模型拟合程度好。由式 (14) 及上述方程计算出不同 Q_a 值时的 a' , 并得到 t_b 预测值。由表 6 可知, t_b 预测值与实验值接近, 相对误差小于 8.61%。因此, BDST 模型能够准确预测不同 Q_a 值时的 t_b , 可为实际应用过程中固定床吸附操作参数的确定提供参考。

表 6 BDST 模型对不同进料流速时的穿透时间预测

Table 6 Predicted breakthrough time at different flow rates by BDST model

$Q_d / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	a'	t_b / min		
		实验值	预测值	相对误差/%
2.7	1.903	36.0	32.9	8.61
3.5	1.468	22.0	22.2	0.91
4.7	1.093	12.7	12.9	1.57
5.8	0.886	8.4	7.7	8.33

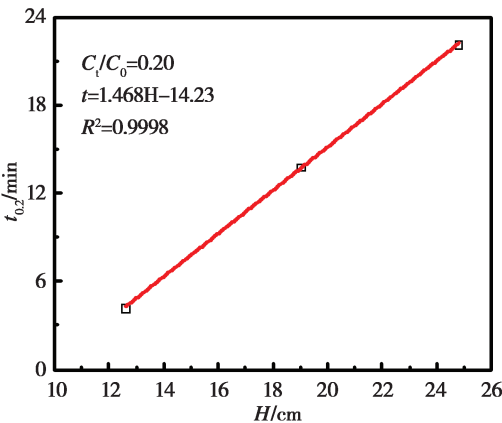


图 6 $C_i / C_0 = 0.20$ 时 BDST 模型拟合曲线

Fig. 6 BDST model fitting curve at $C_i / C_0 = 0.20$

2.5 解吸过程研究

解吸前需要淋洗去除锂吸附剂粘附的镁^[26-27],用去离子水以 7.0 mL/min 的流速淋洗 1.0 BV,随后开始解吸。由图 7a 可知,解吸初期

Li^+ 浓度较高,随后快速降低并趋于平缓;在相同时刻,低 Q_d 值时的 Li^+ 浓度更高。以 7.0 mL/min 解吸 360 min 时,解吸液的 Li^+ 浓度仅为 32.25 mg/L;而 1.8 mL/min 的解吸液 Li^+ 浓度为 138.6 mg/L,解吸仍未达到平衡。由图 7b 可知, Mg^{2+} 与 Li^+ 的浓度有着类似的变化趋势,但 Mg^{2+} 浓度曲线在 90 min 后便重合,此时解吸液基本不含 Mg^{2+} ,故 Q_d 值对 Mg^{2+} 的解吸过程没有明显影响。由表 7 可知, Q_d 值为 1.8 mL/min 时, η 为 71.80%; Q_d 为 7.0 mL/min 时, η 升至 86.67%。这说明增大 Q_d 能够加速 Li^+ 解吸,提高锂吸附剂解吸率。由于淋洗过程中存在一定 Li^+ 损失^[27],故实际 η 值要更高。锂吸附剂对 Li^+ 的选择性较好,解吸 360 min 时,总解吸液的镁锂比值为 0.7,仅为提锂尾液镁锂比值(80)的 0.88%。考虑到后续浓缩操作,选取 Q_d 为 4.6 mL/min。

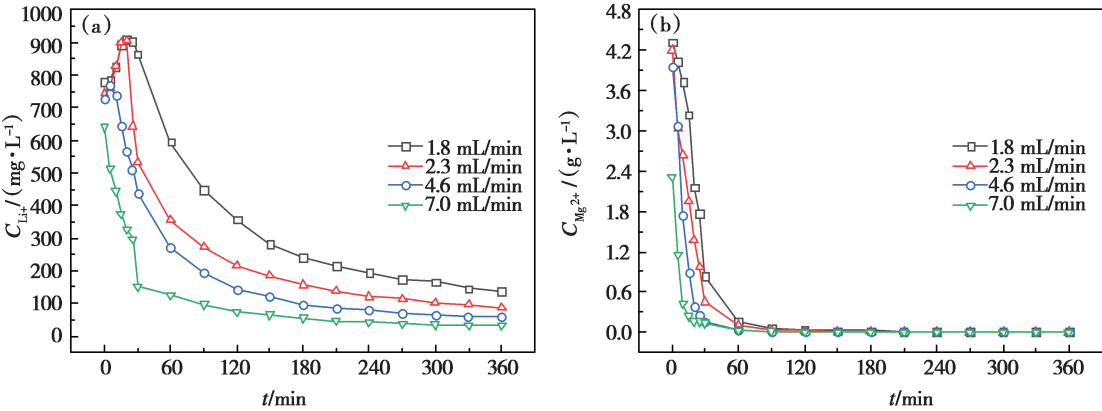


图 7 不同流速解吸时 Li^+ 浓度变化(a)和 Mg^{2+} 浓度变化(b)

Fig. 7 Li^+ concentration(a) and Mg^{2+} concentration(b) at different flow rates

表 7 不同流速下固定床的解吸性能

Table 7 Desorption performance of fixed bed at different flow rates

$Q_d /$ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	t / min	$C_{\text{Li}^+} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{Mg}^{2+}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	镁锂比值	吸附量/ mg	$\eta / \%$
1.8	360.0	276.1	256.0	0.9	255.6	71.80
2.3	360.0	227.3	196.4	0.9	245.2	77.85
4.6	360.0	152.0	99.0	0.7	272.7	83.25
7.0	360.0	95.86	65.7	0.7	288.7	86.67

2.6 吸附—解吸循环稳定性

图 8 为进行 20 次吸附—解吸循环时锂吸附剂的 Li^+ 吸附容量变化情况,其中吸附和解吸时间分别为 240 min 和 210 min。可以看出,锂吸附剂的 q_s 值基本稳定在 4.5 ~ 5.0 mg/g 之间,吸附容量仍能保持 82% ~ 91%,这表明锂吸附剂的动态循环使用性能较好。进一步使用 XRD 和 FT-IR 测试表征锂吸附剂在 20 次吸附—解吸循环后的结构变化。由图 9a 可知,两条谱线中均出现了标准卡片上 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶型结构,特征峰位置不变,20 次循环使用锂吸附剂后,其 XRD 谱图 2θ 为 18.3° 的位置没有出现 Gibbsite 相 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的衍射峰^[28]。由图 9b 可知,FT-IR 谱图中 752 cm^{-1} 位置的 Al-O 伸缩振动峰以及 966 cm^{-1} 位置的层间 -OH 弯曲振动峰的强度基本无变化^[28],且 1026 cm^{-1} 位置没有出现属于

bsites 中 -OH 的较强弯曲振动峰^[29]。XRD 谱图和 FT-IR 谱图表征结果说明锂吸附剂的主体骨架没有发生明显变化,吸附过程结构较稳定。

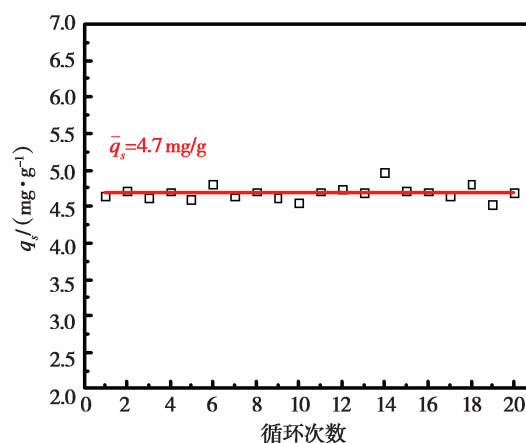


图 8 吸附剂的吸附容量变化

Fig. 8 The change of adsorption capacity of adsorbent JW-LAHS

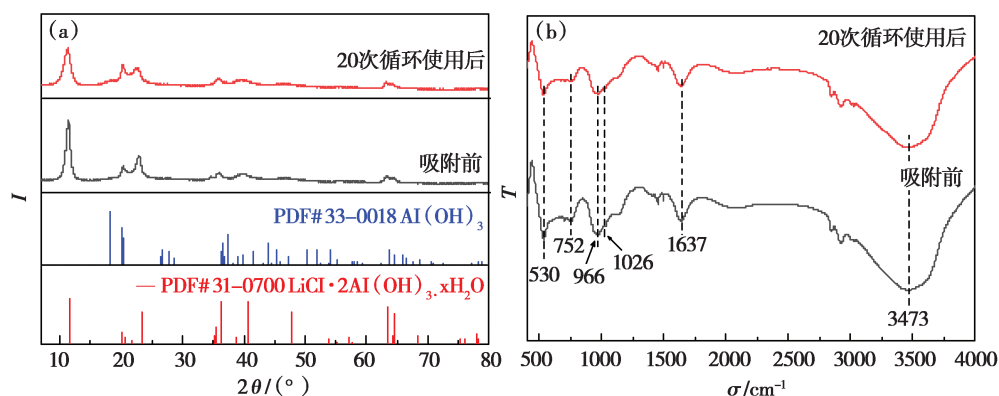


图 9 吸附剂循环使用前后的 XRD 谱图(b)和 FT-IR 谱图

Fig. 9 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of adsorbent JW-LAHS before and after cycling

3 结 论

1) 铝系层状锂吸附剂 JW-LAHS 在高镁锂比提锂尾液中表现出优异的吸附性能,其静态 Li^+ 吸附容量可达 7.3 mg/g ;对 Li^+ 的吸附选择性好,与 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 间的分离因子分别为 27.98、13.34 和 9.89;吸附平衡数据拟合结果表明,锂吸附剂对 Li^+ 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型,是典型以化学吸附为主、兼具部分物理吸附的过程。

2) 动态吸附 Li^+ 的过程中, H 为 24.8 cm 、 Q_d 为 3.5 mL/min 时, Li^+ 吸附效果较好, t_b 为 22.0 min , t_s 为 210 min , q_s 可达 5.5 mg/g , R 值在床层穿透前大于 95%。此外, BDST 模型能够准确预测不同进料流速时的 t_b 值,误差小于 8.61%。

3) 增大解吸流速能够加速 Li^+ 解吸,提高 Li^+ 解吸率,而对 Mg^{2+} 的解吸无显著影响,仅使用去离子水解吸,工艺清洁环保。当 Q_d 为 4.6 mL/min , t 为 360 min 时, η 为 83.25%,总解吸液的镁锂比值为 0.7,仅为提锂尾液镁锂比值(80)的 0.88%,实现了镁锂的高效分离。

4) 锂吸附剂循环 20 次后 Li^+ 吸附容量保持在 4.5 mg/g 以上,吸附容量仍能保持原来的 82% 以上,具有良好的吸附—解吸循环稳定性。

参考文献:

- [1] Ambrose H, Kendall A. Understanding the future of lithium: Part 1, resource model[J]. Journal of Industrial Ecology, 2019, 24(1): 80–89.
- [2] Liu D H, Gao X Y, An H Z, et al. Supply and demand response trends of lithium resources driven by the demand of emerging renewable energy technologies in China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 145: 311–321.
- [3] Liu X, Zhong M, Chen X, et al. Separating lithium and magnesium in brine by aluminum-based materials[J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 73–77.
- [4] Sun Y, Wang Q, Wang Y, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117807.
- [5] 邓小川, 朱朝梁, 史一飞, 等. 青海盐湖锂资源开发现状及对提锂产业发展建议[J]. 盐湖研究, 2018, 26(4): 11–18.
- [6] 马培华, 邓小川, 等. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法: CN1626443[P]. 2005–06–15.
- [7] Weng D, Duan H, Hou Y, et al. Introduction of manganese based lithium-ion sieve—a review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(2): 139–152.
- [8] Zhang G T, Zhang J Z, Zhou Y, et al. Practical synthesis of manganese oxide $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ for an advanced and applicable lithium ion-sieve[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 293: 121768.
- [9] Wang L, Meng C G, Ma W. Study on Li^+ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334(1–3): 34–39.
- [10] Zhang Y B, Liu J C, Yang Y, et al. Preparation of granular titanium-type lithium-ion sieves and recyclability assessment for lithium recovery from brines with different pH value[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267: 118613.
- [11] Gao A, Sun Z, Li S, et al. The mechanism of manganese dissolution on $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ion sieves with HCl[J]. Dalton Trans., 2018, 47(11): 3864–3871.
- [12] Wang H, Cui J, Li M, et al. Selective recovery of lithium from geothermal water by EGDE cross-linked spherical CTS/LMO[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124410.
- [13] 郭敏, 刘忠, 李权, 等. 铝基锂吸附剂从卤水中吸附提锂的研究及进展[J]. 青海科技, 2019, 26(3): 16–20.
- [14] 丁涛, 郑绵平, 彭苏萍, 等. 盐湖提锂工艺—高镁锂比盐湖锂盐吸附剂研发进展[J]. 科技导报, 2020, 38(14): 94–101.
- [15] 周晓军, 刘国旺, 杨尚明, 等. 一种回收盐湖提锂尾液的工艺方法[J]. 广东化工, 2019, 46(7): 102–104.
- [16] 周晓军, 刘国旺, 杨尚明, 等. 利用盐湖提锂尾液制备氢氧化锂工艺研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(9): 5.
- [17] 董守龙, 杨尚明, 张世春, 等. 纳滤和反渗透组合回收盐湖提锂尾液中锂的研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(12): 5.
- [18] 张瑞, 陆旗玮, 林森, 等. 铝系成型锂吸附剂性能测试评价与对比[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3053–3062.
- [19] Goshadrou A, Moheb A. Continuous fixed bed adsorption of C. I. Acid Blue 92 by exfoliated graphite: an experimental and modeling study[J]. Desalination, 2011, 269(1–3): 170–176.
- [20] 孔郑磊, 李晓晨, 杨继利. 改性荔枝皮对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的动态吸附特性[J]. 环境科学研究, 2014, 27(10): 1186–1192.
- [21] 李杰. 铝盐锂吸附剂制备工艺及吸附性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- [22] 吴志坚, 郭敏, 李权, 等. 氢氧化铝基锂吸附剂从卤水中吸附提锂的机理[J]. 盐湖研究, 2018, 26(3): 1–6.
- [23] Chen S, Yue Q, Gao B, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study[J]. Bioresource Technology, 2012, 113: 114–120.

- [24] 庄海波, 杨林, 邓强, 等. 离子交换法脱除磷酸中锰离子的动态吸附研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1): 18–23.
- [25] Jiang H X, Yang Y, Yu J G. Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116682.
- [26] 张黎辉, 杨志平, 李存增, 等. 吸附法提锂快洗除镁工艺技术研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(12): 52–54.
- [27] 钟静, 陆旗玮, 林森, 等. 锂铝层状吸附剂超低品位卤水提锂冲洗和解吸过程[J]. 化工进展, 2021, 40(8): 4638–4646.
- [28] Hu F, Lin S, Li P, *et al.* Quantitative effects of desorption intensity on structural stability and readsorption performance of lithium/aluminum layered double hydroxides in cyclic Li^+ extraction from brines with ultrahigh Mg/Li ratio [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(30): 13539–13548.
- [29] Zhong J, Lin S, Yu J G. Effects of excessive lithium deintercalation on Li^+ adsorption performance and structural stability of lithium/aluminum layered double hydroxides [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 572: 107–113.

Experimental Study on Adsorption of Lithium in Lithium Extraction Tail Solution from Salt Lake

FU Xin^{1,2,3}, FAN Jie^{1,2}, MA Wan-xia^{1,2}, ZUO Fang-tao^{1,2}, ZHU Chao-liang^{1,2}, DENG Xiao-chuan^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Recycling the lithium in the tail solution of lithium extraction from salt lake to realize efficient recovery and utilization of lithium resources is significant to increase the economic benefits of the enterprises. In this paper, the batch and dynamic experiments were carried out to investigate the adsorption and desorption performance of aluminum salt layered lithium-adsorbent JW-LAHS in the lithium extraction tail solution from East Taijinar Salt Lake. The static adsorption capacity of adsorbent JW-LAHS is 7.3 mg/g, and the separation factor of magnesium and lithium is 27.98. When fixed bed height at 24.8 cm and feed flow rate at 3.5 mL/min, breakthrough time is 22.0 min, adsorption saturation time is 210.0 min, adsorption saturation capacity is 5.5 mg/g, and adsorption rate of Li^+ before bed breakthrough is more than 95%. This indicates that the adsorbent JW-LAHS is suitable for lithium recovery from the lithium extraction tail solution with a high Mg/Li ratio. The BDST model can accurately predict the breakthrough time with an error less than 8.61%. Deionized water was used for desorption. It is found that increasing flow rate can accelerate the Li^+ desorption process, while it has no remarkable influence on the Mg^{2+} desorption process. When the feed flow rate is at 4.6 mL/min for 360 min, the desorption rate of Li^+ is up to 83.25%. The Mg/Li mass ratio of the desorption solution is only 0.88% of the lithium extraction tail solution (Mg/Li mass ratio 80). The adsorption capacity of JW-LAHS remains more than 82% after 20 cycles, indicating good cycling stability of the adsorbent.

Key words: Lithium extraction tail solution; Lithium adsorbent; Adsorption selectivity; Lithium recovery