

预浓缩强化江汉盆地卤水吸附提锂的研究^①

王梳桐¹, 赵云良¹, 陈立才¹, 董广峰², 温通¹, 马松亮², 张婷婷³

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430070; 2. 国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司, 新疆哈密 839000; 3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北武汉 430023)

摘要: 为提高卤水吸附提锂效率, 开发了预浓缩-吸附法提锂工艺。基于 50 °C、100 °C 下 Na⁺、K⁺//Cl⁻-H₂O 三元体系相图理论指导, 研究了不同蒸发温度条件下卤水中锂的浓度及锂折损率随蒸发率的变化关系, 对比了吸附剂对预浓缩前后卤水的吸附效果。结果表明, 蒸发过程中溶液中锂浓度和锂折损率不受蒸发温度的影响; 蒸发率超过 40% 后, 卤水中锂折损率快速上升; 以锰系吸附剂吸附蒸发率 40%、锂浓度 55 mg/L 的预浓缩卤水中的锂, 4 h 后吸附容量达 4.25 mg/g, 高于吸附剂对原卤的吸附容量 (3.39 mg/g), 证实卤水预浓缩处理可以强化吸附提锂效果。

关键词: 盐湖卤水; 提锂; 江汉盆地卤水; 吸附法提锂; 预浓缩; 锂

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.023

文章编号: 0253-6099(2023)01-0105-05

Pre-concentration to Enhance Lithium Extraction by Brine Adsorption in Jianghan Basin

WANG Shutong¹, ZHAO Yunliang¹, CHEN Licai¹, DONG Guangfeng², WEN Tong¹, MA Songliang², ZHANG Tingting³

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. SDIC Xinjiang Luobupo Potash Co Ltd, Hami 839000, Xinjiang, China; 3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan University of Light Industry, Wuhan 430023, Hubei, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of lithium extraction by brine adsorption, a process consisting of pre-concentration and adsorption was developed for lithium extraction. Based on the theory of phase diagram of Na⁺, K⁺//Cl⁻-H₂O ternary system at 50 °C and 100 °C, variation of lithium concentration and lithium loss rate in brine at different temperatures with different evaporation rate was explored in the test, and the adsorption effects of adsorbents on brine before and after pre-concentration were compared. The results show that the concentration and loss rate of lithium in the solution are not affected by evaporation temperature. As the evaporation rate exceeded 40%, the loss rate of lithium in brine increased rapidly. The pre-concentrated brine with concentration of 55 mg/L lithium at an evaporation rate of 40% was adsorbed with manganese adsorbent, showing that the lithium adsorption capacity reached 4.25 mg/g after 4 hours, higher than the adsorption capacity of 3.39 mg/g in the original brine without pre-concentration. It is proven that brine pre-concentration can enhance the adsorption effect of lithium brine extraction.

Key words: Salt Lake brine; lithium extraction; brine in Jianghan Basin; lithium extraction by adsorption; pre-concentration; lithium

锂是战略性矿产资源^[1]。盐湖卤水是锂的重要资源^[2], 占我国锂资源的 80% 以上。卤水提锂方法主要有沉淀法、萃取法、吸附法、膜分离法等^[3-6]。吸附法因具有回收率高、工艺简单等优点^[7], 是卤水提锂主

流方法之一。吸附法的关键是对锂选择性好的吸附剂^[8]。锰系吸附剂具有容量大、成本低的优点, 是提锂吸附剂的研究热点^[9]。目前已有学者用锰系吸附剂对青海、新疆等地老卤提锂展开研究^[10-11], 锂回收

① 收稿日期: 2022-09-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51904215)

作者简介: 王梳桐(1998—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为卤水锂资源开发与利用。

通信作者: 赵云良(1987—), 男, 湖南邵东人, 博士, 教授, 主要研究方向为矿物功能材料、盐湖卤水资源开发利用。

率分别达 85% 和 79.3%。江汉盆地卤水锂资源丰富,总储量约为 743.55 万吨^[12],但与盐湖老卤相比,锂浓度偏低,吸附法直接提锂存在驱动力弱、效率低等问题。

针对上述问题,本文研究了预浓缩强化吸附法提锂机理,开发了预浓缩-吸附提锂工艺,为江汉盆地卤水锂资源开发利用提供理论和技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为江汉盆地潜江凹陷地下卤水,卤水组成如表 1 所示。卤水中主要化学成分为 Cl^- 和 Na^+ ,水化学类型为氯化物型。锂浓度为 35.60 mg/L,折合 LiCl 为 216.14 mg/L,超过 LiCl 的边界品位 150 mg/L,在工业开采品位 200~300 mg/L 范围内。

表 1 江汉盆地地下卤水化学组成 mg/L

Na^+	K^+	Mg^{2+}	Li^+	Cl^-	SO_4^{2-}
89 760	2 150	210	35.60	142 010	337.69

1.2 试剂和仪器

试剂:氢氧化钠($\geq 99.5\%$),天津市江天化工技术有限公司;氯化锂($\geq 99\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;以上药剂均为分析纯。实验用水为自制去离子水。

仪器:SHZ-D 型循环水式真空抽滤机,SHA-B 型恒温振荡器(摇床),ME-104 型电子分析天平,PH-3C 型精密 pH 计,AA800 型原子吸收光谱仪,PHENOM 型扫描电子显微镜,V-Sorb X800 比表面积及孔径分析仪,DHG-907 型烘箱。

2 实验方法

2.1 卤水蒸发预浓缩实验

首先通过真空抽滤的方式对原卤进行过滤处理,除去其中的固体不溶物。然后量取两组 1.2 L 卤水于烧杯中,分别放置于 50 °C 和 100 °C 恒温水浴锅中等温蒸发,蒸发到一定程度后进行固液分离,测定液相中锂离子含量。

2.2 吸附实验

吸附剂活化:将 5 g 锰系吸附剂加入到 200 mL 浓度为 0.45 mol/L 的硫酸溶液中,充分浸泡 5 h,使吸附剂中 Li^+ 和 H^+ 充分发生离子交换反应。抽滤并快速淋洗,最后将滤饼在 60 °C 烘箱中烘干。

吸附实验:将 1 g 活化后的锰系吸附剂置于 100 mL 卤水中,室温下在摇床中以 150 r/min 转速使溶液匀速

振荡发生吸附反应。分别在 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h 时,取 1 mL 上清液置于 50 mL 比色管中加蒸馏水稀释定容,摇匀后检测 Li^+ 浓度。

吸附容量计算式为:

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (1)$$

式中 q 为吸附容量,mg/g; ρ_0 为 Li^+ 初始质量浓度,mg/L; ρ_t 为某时刻时 Li^+ 质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2.3 实验表征

采用 PHENOM 型扫描电子显微镜观察吸附剂表面形貌。采用 V-Sorb X800 比表面积及孔径分析仪对吸附剂的孔径、孔容以及比表面积进行测试,测试条件为:90 °C 真空脱气 8 h,之后进行氮气低温吸/脱附测试。使用 AA800 型原子吸收光谱仪测定溶液中锂离子浓度。

3 实验结果与讨论

3.1 江汉盆地卤水蒸发预浓缩结晶理论分析

图 1 为 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ - H_2O 三元体系 50 °C、100 °C 下的相图,图中包括氯化钾结晶区、氯化钠结晶区和氯化钠-氯化钾共同结晶区。从卤水组成得出, NaCl 是卤水的主要组分,蒸发浓缩过程以析出钠盐为主,而钠盐溶解度随温度变化小,从蒸发射线 AF 得出 50 °C、100 °C 下卤水蒸发析盐的规律相近。以 50 °C 为例进行蒸发过程相图分析,原料卤水点位于图中的 D 点($\text{NaCl}:20.24\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}:79.36\%$ 、 $\text{KCl}:0.40\%$),第 1 阶段,由于卤水处于不饱和相区,随着蒸发进行,卤水不断浓缩,系统点由 D 点到达 H 点。第 2 阶段,继续蒸发,系统点由 H 点到达 M 点,此过程中氯化钠不断析出,固相点始终在 C 点,液相点由 H 点移向 E 点。第 3 阶段,如果继续进行蒸发,氯化钠和氯化钾就会共同析出,液相点不动,固相点从 M 点到达 F 点。整个蒸发过程如表 2 所示。

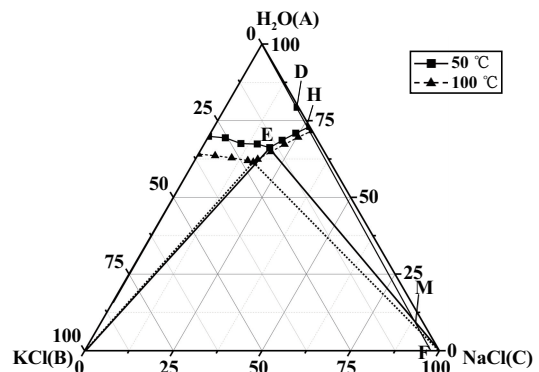


图 1 50 °C、100 °C 下 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ - H_2O 三元体系相图

表 2 江汉盆地地下卤水蒸发过程相图分析结果

阶段	过程情况	系统点轨迹	液相轨迹	固相轨迹
1	未饱和溶液浓缩	D→H	无	无
2	NaCl 析出	H→M	H→E	C
3	NaCl 和 KCl 共同析出	M→F	E	C→F

3.2 蒸发预浓缩过程锂的富集规律

取 1.2 L 原卤于烧杯中,在 50 °C、100 °C 条件下等温蒸发,锂离子浓度及折损率随蒸发率的变化如图 2 所示。锂在蒸发过程中会不断富集,损失主要来自钠盐、钾盐夹带失锂^[13]。对比 50 °C 和 100 °C 下锂浓度、折损率随蒸发率的变化可知,两者的变化曲线极其接近,说明蒸发过程中锂浓度和折损率不受蒸发温度的影响。由图 2(a)可知,在蒸发率达到 40% 前,卤水中锂浓度缓慢上升,锂损失仅 0.3% 左右;蒸发率超过 40% 后,液相中的锂浓度快速上升,大量固相析出,固相析出时表面势必会附着母液,造成一定量的锂损失。而且随着蒸发过程中锂浓度提高,析出的固相附着的母液中锂含量也越大。从图 2(b)看出,蒸发率大于 40% 后,卤水中锂折损率增长较快。综上所述,卤水蒸发温度选取 50 °C,蒸发预浓缩需控制在合适的锂浓度范围内,在保证低锂折损率前提下进行蒸发浓缩,使其中的锂预先富集,即后续实验中卤水蒸发率控制为 40%。

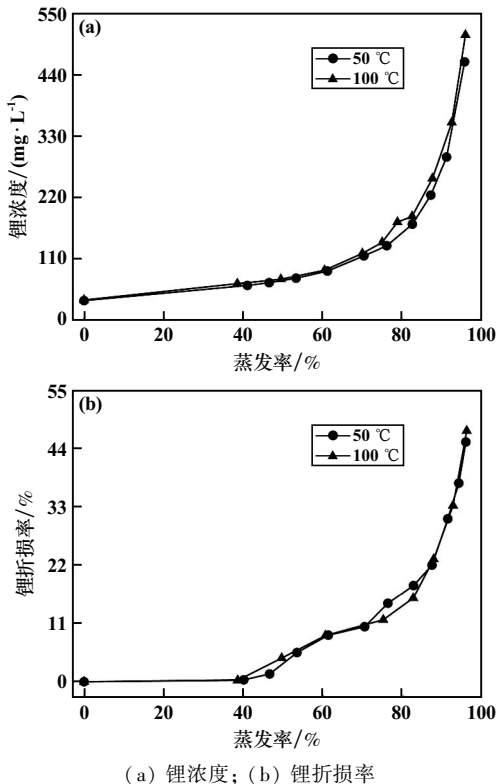


图 2 卤水中锂浓度、锂折损率随蒸发率变化规律

3.3 预浓缩对吸附提锂的影响

3.3.1 吸附剂表征

图 3 为吸附剂的 SEM 图。从图 3 可知,吸附剂微观结构为表面粗糙、凹凸不平带褶皱的多孔结构;孔的内部是不规则表面。这种褶皱多孔、不规则形貌有利于吸附过程中增大吸附剂与 Li⁺ 的接触面积。

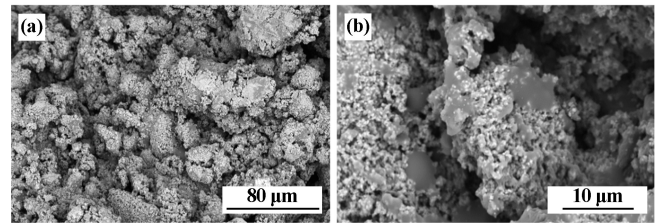
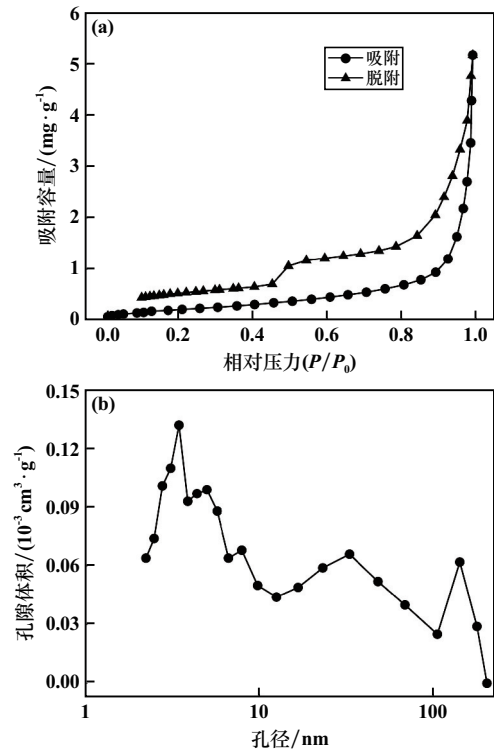


图 3 吸附剂 SEM 图

吸附剂的吸脱附曲线、孔径分布如图 4 所示。吸附剂的吸/脱附等温线存在明显的滞后环,属于 IUPAC 分类中 IV 型的 H4 滞后环,表明吸附剂存在部分类似由层状结构产生的狭缝孔^[14]。吸附线和脱附线在低压时就开始不重合,结合孔径分布图,说明吸附剂孔径分布广泛。根据 IUPAC 定义,孔径在 2~50 nm 之间为介孔或中孔,孔径大于 50 nm 为大孔^[14]。



(a) 吸脱附曲线; (b) 孔径分布曲线

图 4 吸附剂的吸脱附曲线及孔径分布曲线

锰系吸附剂 BET 分析结果见表 3。结合表 3 可知,吸附剂比表面积 0.854 m²/g,平均孔径 37 nm 左右,为介孔结构材料。以上结果表明,该吸附剂具有广

泛的孔径分布和高比表面积,该特征有利于吸附剂快速吸附卤水中的 Li^+ 。

表3 锰系吸附剂 BET 分析结果

平均孔径/nm	总孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
37.489	0.008	0.854

3.3.2 预浓缩-吸附与直接吸附的对比

在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下等温蒸发卤水,蒸发率达 40% 时停止蒸发。取 100 mL 原卤和预浓缩卤水于锥形瓶中,分别加入 1 g 活化后的锰系吸附剂,室温下在摇床中以 150 r/min 转速使溶液匀速振荡发生吸附反应,卤水预浓缩前后吸附剂提锂吸附容量随时间变化见图 5。通常,吸附过程包括最初几分钟的快速吸附阶段,然后是

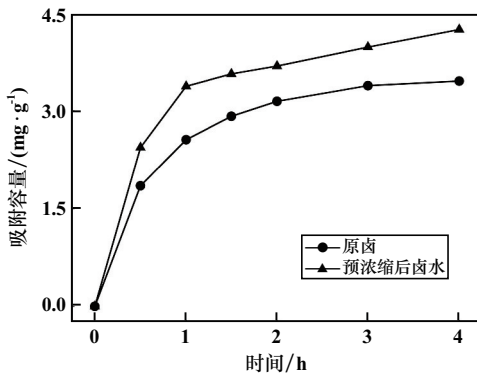


图5 卤水预浓缩前后吸附剂提锂吸附容量随时间变化曲线

表4 浓缩前后吸附剂吸附动力学拟合相关参数

卤水名称	伪一级动力学方程			伪二级动力学方程		
	$k_1/(\text{h}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
原卤	0.727 7	2.156 8	0.974 9	0.467 9	3.953 5	0.998 6
预浓缩卤水	0.919 4	3.025 7	0.908 2	0.477 6	4.670 2	0.997 9

较慢的反应,最终在某个时间点达到平衡状态^[15]。随着吸附时间延长,两者吸附过程中锂的吸附容量变化规律基本一致,先显著增加然后缓慢增加,最终趋于平衡。4 h 后吸附剂对浓缩后卤水的锂吸附容量(4.25 mg/g)明显高于对原卤的吸附容量(3.39 mg/g),证实预浓缩强化了吸附提锂过程。

3.4 预浓缩强化卤水吸附机理

3.4.1 吸附动力学分析

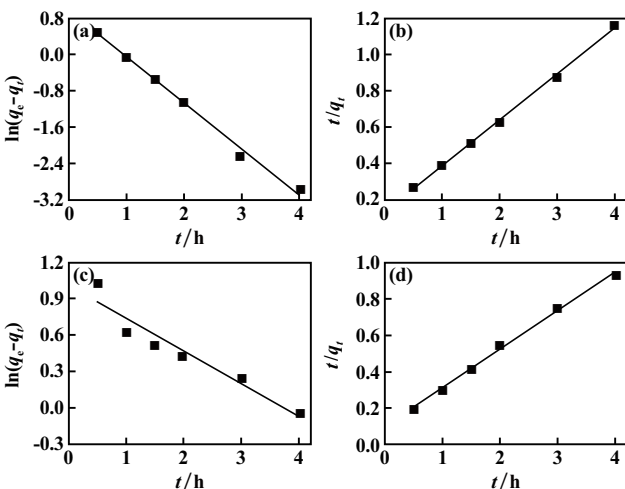
采用伪一级动力学方程(式(2))和伪二级动力学方程(式(3))对吸附动力学过程进行拟合,研究锰吸附剂对 Li^+ 的吸附规律,结果见表 4 和图 6。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中 q_e 为反应平衡时的吸附容量, mg/g ; q_t 为反应时间为 t 时的吸附容量, mg/g ; k_1 为伪一级动力学常数, h^{-1} ; k_2 为伪二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。

由表 4 可见, $R_2^2 > R_1^2$, 表明伪二级动力学模型能更好地描述锰吸附剂对卤水中 Li^+ 的吸附过程。这意味着限速步骤可能是化学吸附,说明 Li^+ 在吸附剂上的吸附受吸附剂表面吸附位点数量的影响。由动力学参数 k 分析可知,伪一级动力学模型和伪二级动力学模型拟合结果都表明吸附剂在预浓缩后卤水中的吸附速率更快。



(a) 原卤,伪一级动力学方程;(b)原卤,伪二级动力学方程;
(c) 预浓缩卤水,伪一级动力学方程;(d) 预浓缩卤水,伪二级动力学方程

图6 锰吸附剂对卤水中 Li^+ 吸附的拟合曲线

3.4.2 蒸发预浓缩对吸附效率的改善机制

在预浓缩过程中,卤水中的锂离子浓度得到提升。在此基础上,配制不同浓度(30, 45, 60, 120, 150, 180 mg/L)锂溶液,调节溶液 pH 值与原卤 pH 值一致,其他条件不变,考察溶液初始锂浓度对吸附容量的影响,结果见图 7 和图 8。

由图 7 可知,初始锂浓度小于 60 mg/L 时,吸附容量随着初始锂浓度增大而增大,初始锂浓度大于 60 mg/L 时,平衡吸附容量变化较小,维持在 5.4 mg/g 左右。以上结果表明,一定程度的预浓缩能增强吸附剂对卤水的吸附效率。

在实际生产和吸附提锂工艺中,吸附率决定着生产效率和工艺的经济性。由图 8 可知,随着初始锂浓度增加,吸附率先增大后减小,在 60 mg/L 时达到峰值 94.33%。吸附剂用量恒定情况下,吸附剂表面的活性

吸附位点有限。低浓度时,这些活性位点对溶液中 Li^+ 来说相对充足,可实现 Li^+ 的高效接触和吸附,但随着溶液中 Li^+ 浓度增加,有限的吸附位点不能吸附过量的 Li^+ ,导致吸附率下降。因此,适当的锂浓度可以在更短的时间内实现吸附剂中吸附位点的充分利用,最大限度地发挥吸附剂的效益^[13]。 Li^+ 浓度 60 mg/L 与保证预浓缩卤水低折损率的 Li^+ 浓度 55 mg/L 接近,综合以上实验结果得出,在保证低锂折损率前提下蒸发浓缩地下卤水,能够在一定范围内显著提高吸附效率,保证了吸附剂对卤水中锂的高吸附率。

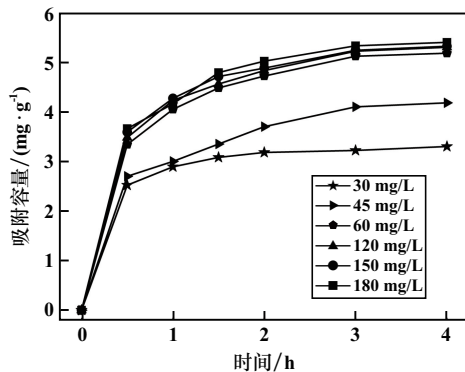


图7 不同初始锂浓度下吸附容量随时间变化图

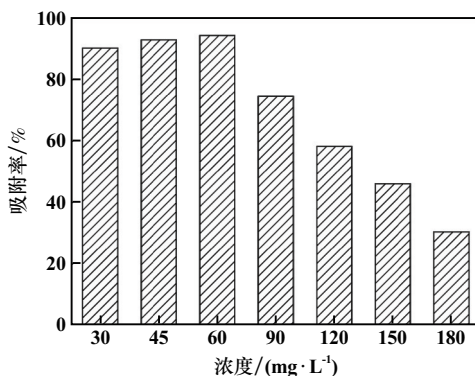


图8 不同初始锂浓度下的吸附率

4 结 论

1) 对卤水进行蒸发预浓缩处理,在蒸发率达到40%前,卤水中 Li^+ 在液相中损失小;在蒸发率超过40%后,液相中 Li^+ 折损率快速上升。因此卤水的蒸发预浓缩需控制在合适的浓度范围内,试验卤水蒸发率宜控制在40%附近。

2) 提出了预浓缩-吸附提锂的工艺,通过预浓缩强化吸附剂吸附效率,4 h后吸附剂对预浓缩卤水中

锂吸附容量达 4.25 mg/g,高于吸附剂对原卤中锂的吸附容量(3.39 mg/g)。

3) 吸附剂对卤水中 Li^+ 吸附过程符合伪二级动力学模型,吸附动力学方程拟合结果表明吸附剂在预浓缩后卤水中的吸附速率更快。随着初始锂浓度增加,锂回收率呈现先增大后减小的趋势,在初始锂浓度 60 mg/L 时达到最大,为 94.33%。

参考文献:

- [1] ZHANG T, BAI H Y, ZHAO Y L, et al. Precise Cation Recognition in Two-Dimensional Nanofluidic Channels of Clay Membranes Imparted from Intrinsic Selectivity of Clays[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4930-4939.
- [2] 曾小毛,樊磊. 高镁锂比盐湖老卤萃取提锂工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(6): 95-96.
- [3] 张丽芬,邢学永,王文娟,等. 高镁锂比盐湖卤水萃取提锂研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(5): 94-96.
- [4] Kenta O, Akinari S, Yoji M, et al. Recovery of lithium from salt-brine eluates by direct crystallization as lithium sulfate[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 6-12.
- [5] XIANG W, LIANG S, ZHOU Z, et al. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ FeCl_3 in methyl isobutyl ketone[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 27-32.
- [6] Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 172: 388-403.
- [7] 程鹏高,黄传峰,甘善甜,等. 铝基锂吸附剂制备及其在泰和地下卤水提锂中的应用[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 140-144.
- [8] 童敏. 锰系吸附剂对碳酸盐型盐湖卤水中锂的吸附性能研究[J]. *盐科学与化工*, 2022, 51(1): 17-22.
- [9] 许乃才,黎四霞,曹佳佳,等. 锰氧化物锂离子筛的掺杂改性及吸附性能研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(4): 37-41.
- [10] 陈周秦,赖先熔,彭嘉惠,等. 新型粒状锰基复合物 EVA/HMO 用于卤水提锂的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(6): 150-154.
- [11] 周喜诚. 吸附法从盐湖卤水中提锂及制备碳酸锂的工艺研究[D]. 长沙:中南大学冶金与环境学院, 2013.
- [12] 余小灿,刘成林,王春连,等. 江汉盆地大型富锂卤水矿床成因与资源勘查进展:综述[J]. *地学前缘*, 2022, 29(1): 108-123.
- [13] 陈侠,陈洁,苗淑兰,等. 江陵地下卤水富集锂的变化规律研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(7): 51-54.
- [14] 陈耶沙,董振,叶芝祥,等. 炼厂气中乙烯吸附剂变压吸附性能研究[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2021, 46(S01): 58-62.
- [15] ZHANG T, WANG W, ZHAO Y L, et al. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127574.

引用本文: 王梳桐,赵云良,陈立才,等. 预浓缩强化江汉盆地卤水吸附提锂的研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(1): 105-109.