

用 H_2TiO_3 型锂离子筛从盐湖卤水中提锂试验研究

朱晓峰¹, 吕 龙^{1,2}, 李天玉¹, 侯雪超¹, 冀 颖¹, 彭文娟¹

(1. 北京华特源科技有限公司, 北京 100089;

2. 北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101400)

摘要:针对西藏碳酸型盐湖,采用吸附法进行连续离子交换提锂试验研究,考察了 H_2TiO_3 型锂离子筛在盐湖卤水提锂的吸附—解吸过程,采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对吸附前后锂离子筛的晶型和形貌进行了表征。结果表明:造粒后 H_2TiO_3 锂离子筛表面颗粒分散性良好,孔道疏松,晶体结构稳定,循环使用后结构未发生明显变化;在连续离子交换系统中,按吸附—洗料—解吸—洗酸 4 段工序将 30 柱分配为 6:1:2:1, H_2TiO_3 型锂离子筛在吸附进料流速 12 BV/h、三级吸附、吸附时间 3 h、洗料流速 10 BV/h、冲洗时间 30 min、解吸过程盐酸为 0.1 mol/L、解吸温度 30~40 °C、循环解吸 1 h、洗酸流速 8 BV/h、冲洗时间 30 min 条件下连续吸附卤水运行 30 个周期,吸附性能稳定,吸附量约 6.67 mg/g,吸附率约 80%,富锂解吸液中 Li^+ 质量浓度约为 1.2 g/L, $\rho(Li^+)/\rho(Na^+)$ 约为 1。该法具有一定工业化推广应用价值。

关键词: H_2TiO_3 ; 锂离子筛; 吸附法; 盐湖提锂

中图分类号: TF826.3; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)03-0275-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.009

锂是新能源电动汽车的重要原料,随着电动汽车的高速发展,锂资源市场供不应求,不断刺激上游锂资源的开发,带动锂资源开发技术的革新^[1]。经探明,我国锂资源储量丰富,主要分布于硬岩矿物与盐湖卤水,其中盐湖卤水中的锂资源占比高达 80%^[2]。盐湖提锂技术主要有沉淀法、煅烧法、萃取法、膜分离法、吸附法^[3-4]。其中,吸附法因具有选择性高、对环境污染小等优点逐渐成为研究热点。吸附法的核心是吸附材料,主要包括铝系吸附剂^[5]、钛系^[6]和锰系^[7]锂离子筛等。钛系锂离子筛为锂钛氧化物,焙烧后通过酸洗,使 H^+ 取代其中的 Li^+ ,洗脱后得到具有特定尺寸的空位^[8],由于尺寸效应,以及不同离子的水合离子半径不同,对 Li^+ 的选择性良好^[9-10],且在使用过程中 Ti 溶损低,结构稳定,相较其他吸附材料具有良好的循环使用性能。但粉体吸附剂在应用过程中普遍存在固液分离困难、工艺条件复杂等问

题。针对上述问题,研究人员提出通过造粒提高吸附量,增强应用便捷性,实现快速固液分离,提高吸附效率^[11-12]。为实现造粒后吸附剂的工业应用,将造粒后吸附剂装填至吸附柱内,解决固液分离困难问题。连续离子交换装置拥有多个吸附柱,将多个吸附柱分配至吸附—洗料—解吸—洗酸 4 段工序同时吸附。该法吸附剂利用率较高,且连续离子交换装置占地面积小,自动化程度高,目前已成功应用于化工、医药等领域^[13-15]。

目前,关于钛系吸附剂用于盐湖卤水提锂的工业化应用研究较少,因此,试验研究了用成型钛系锂离子筛从西藏某碳酸型盐湖卤水中吸附—解吸提锂,探究了不同参数下钛系锂离子筛的性能及最佳工艺应用条件,考察了在连续离子交换装置中连续运行的稳定性,以期对钛系锂离子筛的工业化应用提供技术支持,对开发西藏碳酸型盐湖提供可选择的技术路线。

收稿日期:2024-02-23

第一作者简介:朱晓峰(1996—),男,硕士,工程师,主要研究方向为化工分离及盐湖资源综合利用。

通信作者简介:吕龙(1989—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为盐湖资源综合利用。E-mail:lvlong612@163.com。

1 试验部分

1.1 材料与设备

卤水：来自西藏某碳酸型盐湖，pH=9.5，水质分析结果见表1。

钛系吸附剂为成型 H₂TiO₃ 型锂离子筛^[16]，

取自北京碧水源膜科技有限公司，中空纤维状，颗粒尺寸 1~2 mm，堆积密度 0.35 kg/L；吸附柱单柱为长度 200 mm、内径 30 mm 的有机玻璃柱；连续离子交换装置配有 30 个吸附柱，每个吸附柱为长度 400 mm、内径 30 mm 的有机玻璃柱。

表 1 盐湖卤水的水质分析结果

								g/L	
Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
0.26	44.00	8.00	0.01	0.08	0.71	12.00	60.00	17.6	

1.2 试验方法

1.2.1 单柱试验

将 50 g 造粒吸附剂装填到吸附柱内，对吸附时间、进料流速、串联级数、解吸时间、温度、盐酸浓度及洗酸和洗料过程进行一系列研究，获得吸附剂在单柱测试过程中的吸附—解吸性能，以此为基础在连续离

子交换装置中合理分配 30 柱，进行稳定性工艺测试。

1.2.2 连续离子交换装置试验

连续离子交换装置运行步序依次为吸附—洗料—解吸—洗酸 4 段步序，随连续离子交换装置的步进运行，吸附柱向设定方向转动，系统运行参数见表 2。

表 2 连续离子交换系统运行参数

转动频率/ min	吸附进料流速/ (BV·h ⁻¹)	解吸循环流速/ (BV·h ⁻¹)	盐酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	洗料流速/ (BV·h ⁻¹)	洗酸流速/ (BV·h ⁻¹)
10	12	20	0.05~0.1	10~12	8~10

连续离子交换工艺流程如图 1 所示。4 个功能区同时运行：吸附段采用六并三串联形式，正向进料，即自上而下进料，尾液从 13#~18# 吸附柱出口混合排出；洗酸与洗料段分别为三柱串联，自上而下进行冲洗；解吸段为六柱串联

反向进料，即自下而上进行解吸，解吸过程中，盐酸同时从 22#、25# 进料，以确保盐酸利用率及离子交换柱内 pH 稳定。整个流程采用正交替进料，避免长期运行过程上下两端出料口板结堵塞。

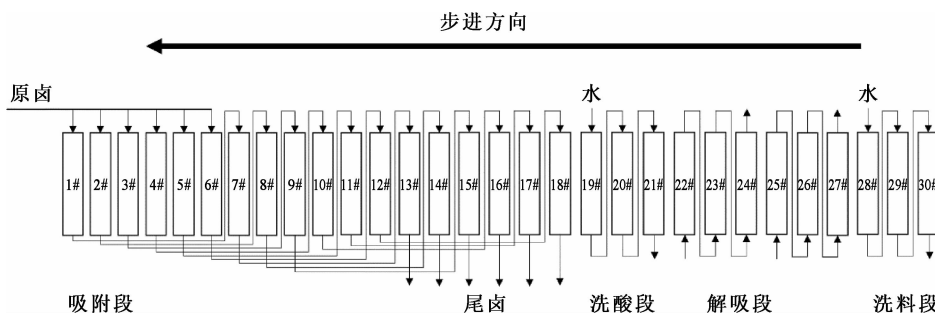


图 1 连续离子交换工艺流程

1.2.3 计算方法

吸附量 q 计算公式如下：

$$q = \frac{(\rho_{in} - \rho_{out})V}{m} \quad (1)$$

式中： q —吸附量，mg/g； ρ_{in} —卤水进料液中锂质量浓度，mg/L； ρ_{out} —吸附尾液中锂质量浓度，mg/L； V —卤水进料量，L； m —吸附剂装填质量，g。

吸附收率 η 的计算公式如下:

$$\eta = \frac{\rho_{in} - \rho_{out}}{\rho_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

解吸率 θ 计算公式如下:

$$\theta = \frac{\rho_q V_q}{qm} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ_q —解吸液中锂质量浓度, mg/L; V_q —解吸液体积, L。

Ti 溶损率 R 计算公式如下:

$$R = \frac{\rho(Ti)V_q}{m(Ti)} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\rho(Ti)$ —解吸液中 Ti 质量浓度, mg/L; V_q —解吸液体积, L; $m(Ti)$ —装填吸附剂中钛质量, g。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射分析仪(X'pertPro 型, 荷兰帕纳科公司)分析成型钛系锂离子筛使用前后的晶体结构, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。通过超高分辨率场发射扫描电镜(Gemini Sigma 300/VP 型, 德国卡尔蔡司股份公司)分析样品形貌结构。通过电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000 型, 珀金埃尔默公司)分析测定溶液中离子含量。

2 试验结果与讨论

2.1 形貌与晶体结构表征

2.1.1 形貌表征

采用扫描电子显微镜(SEM)对 H_2TiO_3 型锂离子筛吸附锂前、后的微观形貌进行表征, 结果如图 2 所示。可以看出: 吸附前, H_2TiO_3 型锂离子筛呈颗粒状, 粒径为 $300 \sim 400$ nm, 有轻微团聚现象, 颗粒具有疏松孔道, 疏松孔道及较小的颗粒粒径有利于卤水中 Li^+ 在锂离子筛表面的接触与扩散, 从而促进 Li^+ 与锂离子筛内 H^+ 位点的交换; 吸附后, 锂离子筛颗粒粒径减小至 $200 \sim 300$ nm, 具有良好的分散性, 这是由于长周期的吸附—解吸使得材料表面发生磨损及酸洗导致。

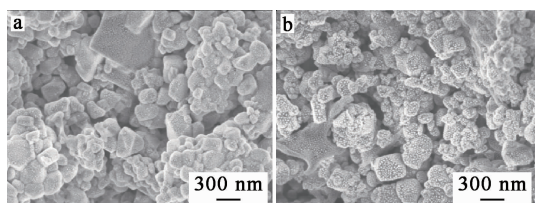


图 2 H_2TiO_3 型锂离子筛吸附前(a)、后(b)的微观形貌

2.1.2 晶体结构表征

采用 X 射线衍射(XRD)对 H_2TiO_3 型锂离子筛的结构进行表征, 结果如图 3 所示。前驱体(Li_2TiO_3)衍射谱图在(002)、(110)、(-131)、(-133)、(-204)、(006)、(-206)、(062)处均表现出明显的衍射特征峰, 与标准卡片 JCPDS33-0831 对比, 具有良好的一致性, 属于单斜晶相^[17]。特征峰峰形尖锐, 半峰宽较窄, 说明结晶度较高。由于酸洗使得 Li^+ 与 H^+ 发生交换, 导致(-133)、(006)、(062)处特征峰消失^[18]。在长周期吸附—解吸过程中, H_2TiO_3 锂离子筛材料晶体结构未发生明显改变, 表明锂离子筛具有良好的稳定性。

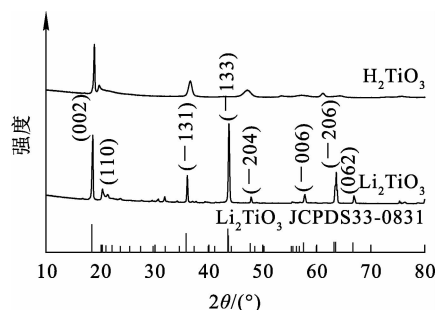


图 3 Li_2TiO_3 和 H_2TiO_3 样品的 XRD 图谱

2.2 各因素对 H_2TiO_3 型锂离子筛吸附锂的影响

2.2.1 吸附时间的影响

在进料流速 12 BV/h、温度 $20^\circ C$ 条件下, 吸附时间对锂吸附量的影响试验结果如图 4 所示。可以看出: 随吸附时间延长, 吸附量逐渐提高; 吸附过程集中在前 $3 \sim 4$ h, 吸附 3 h 时, 吸附量达 8 mg/g; 继续延长吸附时间, 吸附量提高缓慢, 经过 24 h 后吸附量趋于平衡, 吸附 48 h 时, 吸附量为 13.56 mg/g。综合考虑锂离子筛利用率, 确定吸附时间以控制在 $3 \sim 4$ h 为宜。

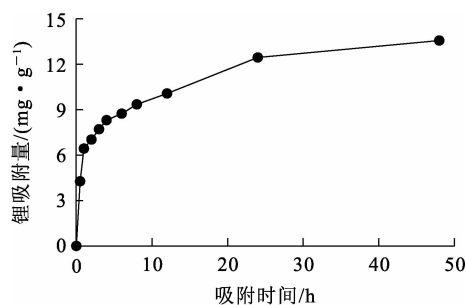


图 4 吸附时间对锂吸附量的影响

为进一步明确 H_2TiO_3 锂离子筛的吸附行为,采用准一级动力学和准二级动力学模型^[10]对吸附过程进行拟合,准一级和准二级动力学模型方程如式(5)、(6)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (6)$$

式中: q_e —平衡吸附量,mg/g; q_t —吸附 t 时间时的吸附量,mg/g; k_1 —准一级动力学模型平衡速

率常数, h^{-1} ; k_2 —准二级动力学模型平衡速率常数, $g/(mg \cdot h^{-1})$ 。

准一级和准二级动力学拟合曲线如图5所示,拟合参数见表3。可以看出:准二级动力学相关系数 R^2 为 0.998,高于准一级动力学相关系数,且吸附量试验值约 13.56 mg/g,与理论平衡吸附量 12.903 mg/g 接近。表明准二级动力学更适合模拟钛系锂离子筛对 Li^+ 的吸附行为,且吸附主要通过化学作用完成。

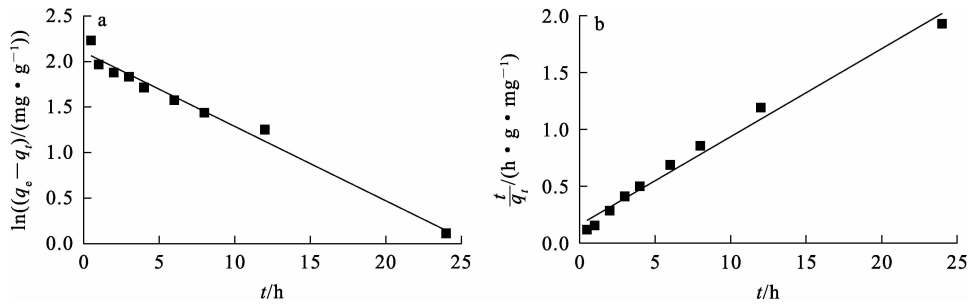


图5 H_2TiO_3 锂离子筛吸附 Li^+ 的准一级(a)和准二级(b)动力学拟合曲线

表3 H_2TiO_3 锂离子筛吸附 Li^+ 的准一级和准二级动力学模型参数

$q_{e, 试验} /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	准一级动力学模型				准二级动力学模型			
	线性方程式	$q_{e, 理论} /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	k_1 / h^{-1}	R^2	线性方程式	$q_{e, 理论} /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k_2 /$ ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	R^2
13.56	$y = -0.0817x + 2.1044$	8.202	0.0817	0.842	$y = 0.0775x + 0.1604$	12.903	0.0775	0.998

2.2.2 温度的影响

在进料速度 12 BV/h、吸附时间 3 h 条件下,温度对锂吸附量的影响试验结果如图6所示。可以看出:随温度升高,加快 Li^+ 在卤水和锂离子筛之间的扩散速度,即使在 $0^\circ C$ 时锂吸附量仍可达 3.73 mg/g。

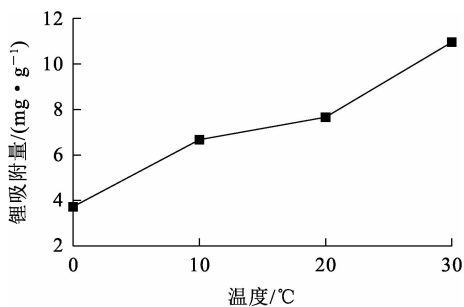


图6 温度对锂吸附量的影响

2.2.3 进料流速的影响

在温度 $20^\circ C$ 、吸附时间 3 h 条件下,锂吸附量

及锂吸附率随进料流速的变化曲线如图7所示。

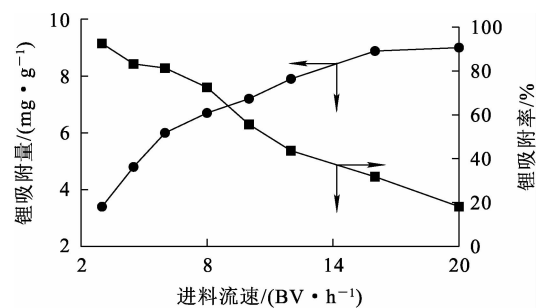


图7 进料流速对锂吸附量及锂吸附率的影响

由图7看出,随进料流速增大,吸附量逐渐升高,吸附率下降;卤水进料流速由 3 BV/h 增至 16 BV/h 时,吸附量由 3.4 mg/g 提高至 8.8 mg/g,吸附率由 92.15% 降至 31.77%;流速进一步增大,吸附量基本趋于稳定。该结果与熊福军等^[19]的研究结论一致,锂离子筛吸附剂未达到饱和状

态,吸附剂中存在大量的 $Li^+ - H^+$ 交换位点,一定时间内较低的进料流速导致可交换的 Li^+ 不足,吸附量较低,但吸附率较高;随进料流速增大,吸附量逐渐增加,但同时吸附尾液中大量 Li^+ 未与吸附剂进行离子交换即排出,导致 Li^+ 吸附率较低。

2.2.4 串联级数的影响

为提高锂离子筛的利用效率,对连续离子交换装置 30 个吸附柱进行合理分配。在温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、进料流速 12 BV/h 、吸附时间 3 h 条件下,串联级数对锂吸附量和锂吸附率的影响试验结果如图 8 所示。

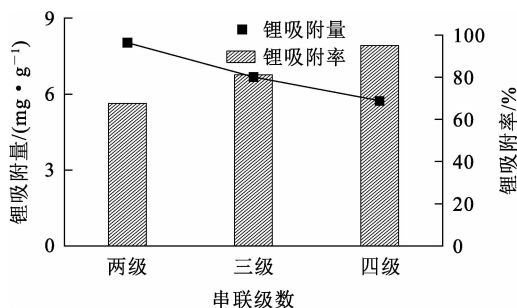


图 8 串联级数对锂吸附量及锂吸附率的影响

由图 8 看出:两柱串联吸附量 8.03 mg/g ,吸附率 67.5% ;三柱串联吸附量约 6.8 mg/g ,吸附率约 81.18% ,四柱串联吸附量 5.73 mg/g ,吸附率 94.99% ,锂离子筛利用率较低。综合考虑吸附量及吸附率,确定吸附柱串联级数为三级。

2.3 锂的解吸

2.3.1 解吸时间与温度对解吸效果的影响

解吸过程是解吸液中 H^+ 与吸附剂中吸附的 Li^+ 进行置换,锂离子筛失去 Li^+ 获得 H^+ 完成转型。采用 0.1 mol/L 盐酸在 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下循环解吸,解吸率随时间的变化曲线如图 9(a) 所示。可以看出:解吸率随时间延长而提高,解吸过程集中在 $10\sim 45\text{ min}$,至 1 h 趋于平稳。采用 0.1 mol/L 盐酸循环解吸 1 h ,解吸率与 Ti 溶损率随温度的变化如图 9(b) 所示。可以看出:随温度升高,解吸越来越彻底,但 Ti 溶损率逐渐提高;温度为 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,解吸率为 $80\%\sim 90\%$,Ti 溶损率 $< 0.006\%$;温度升至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,解吸率为 $90\%\sim 100\%$,Ti 溶损率约 0.0132% 。可见温度变化对 Ti 溶损的影响明显,控制解吸温度在 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 之间较为合适。

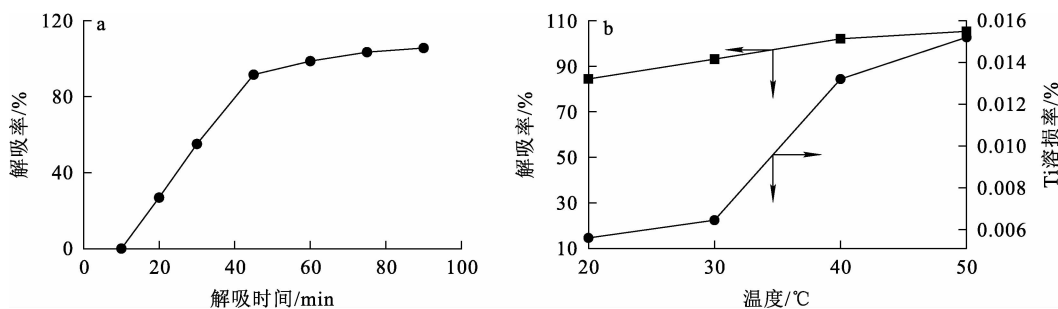


图 9 解吸时间(a)与温度(b)对解吸效果的影响

2.3.2 解吸剂浓度对解吸效果的影响

图 10 为不同盐酸浓度,在 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 循环解吸 1 h 条件下,解吸率和 Ti 溶损率随盐酸浓度的变化曲线。可以看出:解吸率与 Ti 溶损率均随盐酸浓度增大而提高,这是因为 H^+ 浓度影响解吸率及材料寿命,钛系锂离子筛为 $Li-Ti-O$ 层间结构,Ti 作为骨架支撑结构,当酸浓度过高时,会导致 H^+ 与 Li^+ 交换的同时出现 Ti 溶损^[20]。在不同盐酸浓度下解吸时,可用 Ti 溶损率间接评价锂离子筛使用寿命:盐酸浓度增至 0.02 mol/L 时,Ti 溶损率

较低,但不能完全解吸;盐酸浓度增至 0.1 mol/L 时,解吸率提高至 90% 左右,Ti 溶损率提高至 0.0052% ;进一步提高盐酸浓度至 0.3 mol/L ,可保证完全解吸,但锂离子筛的 Ti 溶损加剧,严重影响材料的稳定性。此变化趋势与文献^[20]的研究结论一致。酸浓度是造成 Ti 溶损的关键因素之一,增大盐酸浓度导致材料晶型由锐钛矿型向金红石型转化,影响吸附剂的吸附量和稳定性^[21]。综合考虑解吸效率及 Ti 溶损程度,控制盐酸浓度在 $0.05\sim 0.1\text{ mol/L}$ 之间为宜。

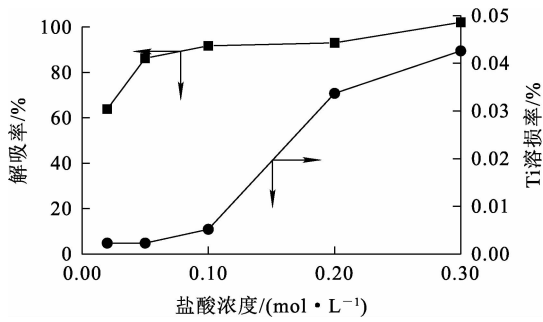


图 10 盐酸浓度对解吸率和 Ti 溶损率的影响

2.3.3 解吸工艺对比

为提高解吸合格液中 Li^+ 质量浓度, 缩短解吸时间, 降低 Ti 溶损率, 对比研究了 5 个周期过流解吸和循环解吸对解吸效果的影响, 结果如图 11 所示。可以看出: 循环解吸效果的解吸率和解吸液中 Li^+ 质量浓度高于过流解吸, 同时还能避免过流解吸因使用高浓度酸作为解吸剂导致的 Ti 溶损加剧问题。

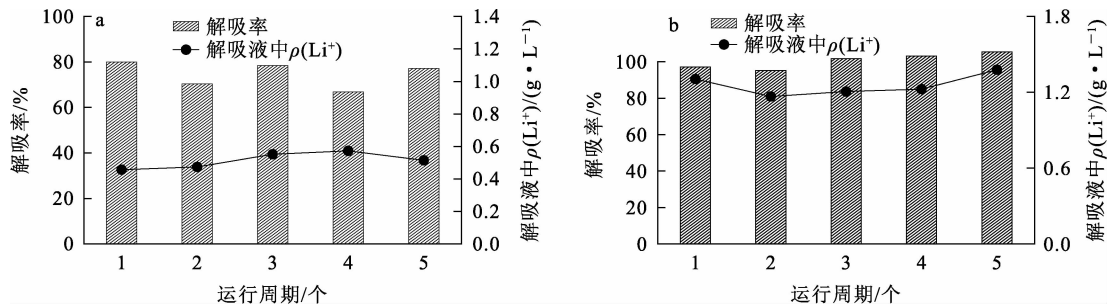


图 11 过流解吸(a)和循环解吸(b)对解吸效果的影响

2.4 洗料流速和时间对洗料效果的影响

吸附过程结束后, 执行吸附功能的离子交换柱步进至洗料段, 采用纯水自上而下彻底清洗柱内残余卤水, 洗脱大量杂质离子, 同时将柱内的碱性环境洗至偏中性, 可有效减少解吸过程因中和碱而消耗的酸量, 有利于解吸快速进行。洗料流速和时间对洗料效果的影响试验结果如图 12 所示。可以看出: 洗料流速在 8~12 BV/h 条件下, 冲洗 30~45 min 即可保证材料表面吸附的 Li^+ 质量浓度降至较低水平。综合考虑冲洗效果及耗水量, 选择洗料流速为 8~12 BV/h, 冲洗时间为 30 min。

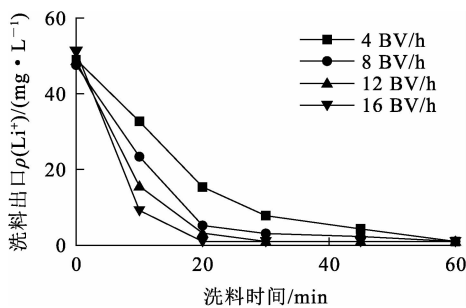


图 12 洗料流速和时间对洗料效果的影响

2.5 洗酸流速和时间对洗酸效果的影响

解吸过程结束后, 离子交换柱步进至洗酸段, 采用纯水自上而下冲洗柱内残余解吸液, 实现离子交换柱内环境由酸性转至中性, 以利于吸附过程快速进行, 冲洗水回流至富锂解吸液收集 Li^+ 。洗酸流速和时间对洗酸效果的影响试验结果如图 13 所示。可以看出: 洗酸流速在 4 BV/h 条件下冲洗 30 min, 洗酸出口仍有较高浓度的 Li^+ ; 流速增至 8 BV/h, 冲洗 30 min, 洗酸出口中 Li^+ 质量浓度明显降低, 洗至 45 min 可基本冲洗干净。综合考虑洗酸水量及解吸液中 Li^+ 质量浓度, 选择洗酸流速为 8~12 BV/h, 冲洗时间为 30 min。

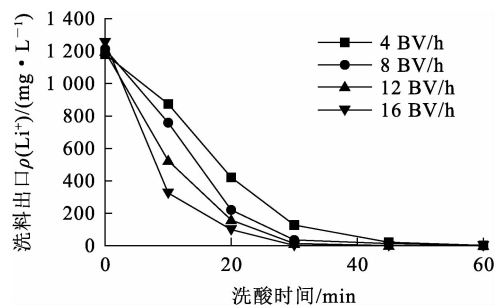


图 13 洗酸流速和时间对洗酸效果的影响

2.6 系统的稳定性评价

为考察锂离子筛在连续离子交换装置中的运行稳定性,根据上述吸附—解吸研究结果,确定最佳试验条件为:连续离子交换装置中 30 柱按 6 : 1 : 2 : 1 比例分配,即 18 柱吸附(六并三串),3 柱串联洗料,6 柱并联循环解吸,3 柱串联洗酸,控制步进时间为 10 min;吸附过程中进料流速 12 BV/h,吸附时间 3 h,洗料流速 10 BV/h,冲洗时间 30 min;解吸过程盐酸浓度 0.1 mol/L,循环解吸 1 h,解吸温度 30~40 °C,洗酸流速 8 BV/h,冲洗时间 30 min。在该条件下连续运行 30 个周期所得解吸液水质元素质量浓度比如图 14 所示。可以看出: $\rho(Li^+)/\rho(Na^+)$ 约为 1, $\rho(Li^+)/\rho(K^+)$ 约为 3, $\rho(Li^+)/\rho(Mg^{2+})$ 约为 3.5, $\rho(Li^+)/\rho(Ca^{2+})$ 约为 9.5。运行稳定性评价结果如图 15 所示。可以看出:锂平均吸附量约 6.67 mg/g,吸附率约 80%。说明锂离子筛性能未发生衰减,解吸液水质稳定。

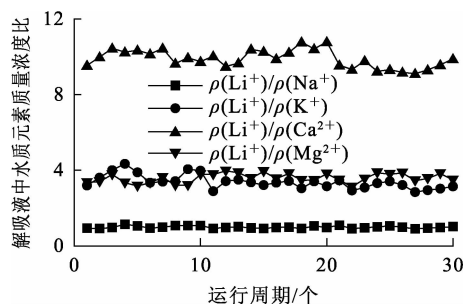


图 14 运行周期内解吸液水质元素质量浓度比例

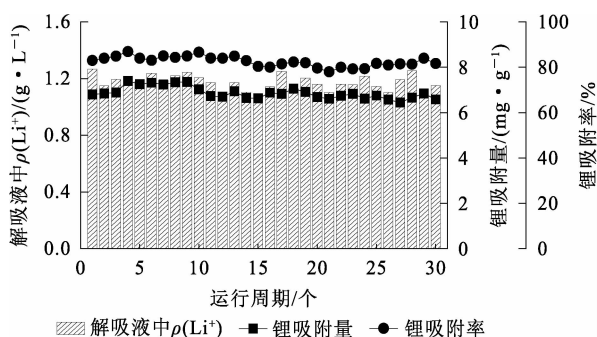


图 15 运行稳定性评价结果

3 结论

研究了采用吸附法对 H_2TiO_3 型锂离子筛在

碳酸型盐湖中提锂,在连续离子交换装置中考察了运行工艺稳定性和材料的循环使用性能,得出如下结论:

1)成型后钛系锂离子筛颗粒粒径约 300~400 nm,经过长周期循环使用后的颗粒粒径减小至 200~300 nm,归结于多次吸附—解吸导致材料表面磨损及酸洗导致。前躯体 Li_2TiO_3 经过酸洗脱 Li^+ 后得到具有特定位点的 H_2TiO_3 型锂离子筛,形成的吸附位点在尺寸效应下,限制水合离子半径较 Li^+ 大的离子进入锂离子筛,实现在含有多种阳离子的卤水中选择性吸附 Li^+ 。XRD 结果表明,在 Li^+ 的循环嵌入和脱出过程中,仍保持稳定的晶体结构,具有良好的循环使用性能。

2)钛系锂离子筛在碳酸型盐湖中饱和吸附量达 13.56 mg/g。在吸附时间 3 h、进料流速 12 BV/h、温度约 20 °C 条件下,采用三柱串联方式,锂吸附率约 81.18%,吸附量约 6.8 mg/g;解吸率随解吸时间延长可完全解吸,在盐酸浓度 0.1 mol/L、解吸温度 30~40 °C 条件下循环解吸时间 1 h,锂解吸率大于 90%,Ti 溶损小于 0.006%;洗料过程以 10 BV/h 流速冲洗吸附后离子交换柱 30 min 可彻底清洗柱内残余卤水,洗脱大量杂质离子,有利于快速进入解吸过程,降低 H^+ 中和碱过程的损耗从而降低成本;洗酸过程以 8 BV/h 流速冲洗解吸后离子交换柱 30 min,可彻底清洗柱内残余解吸液,实现离子交换柱内环境由酸性转至中性,有利于吸附的快速进行。

3)根据吸附—洗料—解吸—洗酸工序的特性及确定的最佳试验条件,合理分配 30 柱连续离子交换装置,将各步序整合到一个系统中连续稳定运行 30 个周期, H_2TiO_3 型锂离子筛表现出良好的稳定性和循环使用性能,锂吸附量约 6.67 mg/g,吸附率约 80%,富锂解吸液锂质量浓度约 1.2 g/L,各元素质量浓度比为 $\rho(Li^+)/\rho(Na^+) \approx 1$, $\rho(Li^+)/\rho(K^+) \approx 3$, $\rho(Li^+)/\rho(Mg^{2+}) \approx 3.5$, $\rho(Li^+)/\rho(Ca^{2+}) \approx 9.5$ 。该法可为钛系锂离子筛的应用工艺及工业化推广提供一条新途径。

参考文献:

[1] 张亮,杨卉芑,柳林,等.全球提锂技术进展[J].矿产保护与利用,2020,40(5):24-31.
 [2] 蒋晨啸,陈秉伦,张东钰,等.我国盐湖锂资源分离提取进展[J].化工学报,2022,73(2):481-503.
 [3] 葛涛,徐亮,孟金伟,等.盐湖卤水提锂工艺技术研究进展

- [J]. 有色金属工程, 2021, 11(2): 55-62.
- [4] 王琪, 赵有璟, 刘洋, 等. 高镁锂比盐湖镁锂分离与锂提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 2905-2921.
- [5] ZHANG L J, ZHANG T T, ZHAO Y L, et al. Doping engineering of lithium-aluminum layered double hydroxides for high-efficiency lithium extraction from salt lake brines[J]. Nano Research, 2023. DOI: 10. 1007/s12274-023-5950-1.
- [6] HE G, ZHANG L Y, ZHOU D L, et al. The optimal condition for H_2TiO_3 -lithium adsorbent preparation and Li^+ adsorption confirmed by an orthogonal test design[J]. Ionics, 2015, 21: 2219-2226.
- [7] LI X, TAO B, JIA Q, et al. Preparation and adsorption performance of multi-morphology $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ for lithium extraction[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 34: 68-76.
- [8] LIU M X, WU D, QIN D L, et al. Spray-drying assisted layer-structured H_2TiO_3 ion sieve synthesis and lithium adsorption performance[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 45: 258-267.
- [9] 作档, 秦冬玲, 孙朋飞, 等. 多孔-亲水性 H_2TiO_3 离子筛微球的制备及其对 Li^+ 的吸附性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2022, 44(2): 148-154.
- [10] WANG S L, LI P, ZHANG X, et al. Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using H_xTiO_3 ion sieve[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 21-28.
- [11] LAWAGON C P, NISOLA G M, CUEVAS R A I, et al. Development of high capacity Li^+ adsorbents from H_2TiO_3 /polymer nanofiber composites: systematic polymer screening, characterization and evaluation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 70: 124-135.
- [12] LIN H Y, YU X P, LI M L, et al. Synthesis of polyporous ion-sieve and its application for selective recovery of lithium from geothermal water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(29): 26364-26372.
- [13] LI Z F, YANG Y, YU J G. Modeling and application of continuous ion exchanges process for lithium recovery from salt lake brine[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 124841.
- [14] 顾俊杰, 李增荣, 唐发满, 等. 用于盐湖卤水吸附法提锂的连续离子交换工艺研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(7): 46-51.
- [15] 黄根树, 徐美娟, 杨套伟, 等. 连续离子交换法分离发酵液中的 L-精氨酸[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(6): 1-7.
- [16] 胡月, 莫恒亮, 李天玉, 等. 钛系锂离子筛粉体与 PVDF 树脂纺丝成型及性能研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(11): 58-63.
- [17] 陈旺, 蒋磊, 潘巧珍, 等. 钛系锂离子筛的制备及其吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10): 47-51.
- [18] XU X, ZHOU Y, FAN M H, et al. Lithium adsorption performance of a three-dimensional porous H_2TiO_3 -type lithium ion-sieve in strong alkaline Bayer liquor [J]. RSC Advances, 2017, 7(31): 18883-18891.
- [19] 熊福军, 陈星宇, 张许, 等. 钛系锂离子筛在沉锂母液锂回收上的连续离子交换工艺研究[J]. 广东化工, 2022, 49(3): 8-11.
- [20] ZHANG L, HE G, ZHOU D, et al. Study on transformation mechanism of lithium titanate modified with hydrochloric acid[J]. Ionics, 2016, 22(11): 2007-2014.
- [21] ZHANG L, ZHOU D, HE G, et al. Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H_2TiO_3 -lithium adsorbent [J]. Materials Letters, 2014, 135: 206-209.

Extraction of Lithium from Salt Lake Brine by H_2TiO_3 Lithium Ion Sieves

ZHU Xiaofeng¹, LYU Long^{1,2}, LI Tianyu¹, HOU Xuechao¹, JI Ying¹, PENG Wenjuan¹

(1. Beijing Huateyuan Technology Co., Ltd., Beijing 100089, China;

2. Beijing Origin Water Membrane Technology Co., Ltd., Beijing 101400, China)

Abstract: The adsorption—resolution process of H_2TiO_3 lithium sieves for lithium extraction from salt lake brine was investigated. The crystal shape and morphology of the screen before and after adsorption were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The results show that the surface of H_2TiO_3 lithium ion screen has good particle dispersion, loose pores and stable crystal structure after granulation, and the structure does not change significantly after recycling. In the continuous ion exchange system, the 30 columns are divided into 6 : 1 : 2 : 1 according to the four steps of adsorption—washing material—desorption—acid washing, under the optimal conditions of the adsorption feed flow rate of 12 BV/h, the adsorption time of 3 h, the washing flow rate of 1 BV/h, the rinsing time of 30 min, the hydrochloric acid in the analytical process of 0.1 mol/L, analytical temperature of 30~40 °C, the cyclic analytical time of 1 h, the acid washing flow

rate of 8 BV/h, the washing rate of 30 min, the continuous operation of 30 cycles, the adsorption performance is stable, the adsorption capacity is about 6.67 mg/g, the adsorption rate is about 80%, and the Li-rich analytical liquid Li^+ mass concentration is about 1.2 g/L, $\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+)$ is about 1. The method has a certain value of industrial popularization and application.

Key words: H_2TiO_3 ; lithium ion sieves; adsorption method; lithium extraction from salt lake

~~~~~  
(上接第 274 页)

### Preparation of Magnetic Mesoporous Carbon Loaded Hydroxyapatite and Its Adsorption Performance of U(VI)

ZENG Dongling<sup>1</sup>, CHEN Lei<sup>1</sup>, ZHENG Zhiyang<sup>2</sup>, ZHANG Zhibin<sup>1</sup>, CAO Xiaohong<sup>1</sup>,

WANG Youqun<sup>1</sup>, LIU Yunhai<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, East China Institute of Technology,  
Nanchang 330000, China;

2. Institute of Nuclear Industry 290, Shaoguan 512029, China)

**Abstract:** Magnetic mesoporous carbon (MMC) and hydroxyapatite (HAP) composite materials with different mass ratios were prepared by co-precipitation method (MMC@HAP- $x$   $x=1, 4$ , and 6), and used for the removal of radioactive U(VI) in aqueous solution. The structure, functional groups and surface potential of the MMC, HAP and MMC@HAP- $x$  were characterized by XRD, FT-IR, Zeta. The kinetics, thermodynamics, and the mechanism of MMC@HAP- $x$  adsorption of U(VI) by the aforementioned materials were systematically studied. The results show that the optimal pH of MMC@HAP- $x$  for U(VI) is 4.0, and the time required to reach adsorption equilibrium is less than 10 min. The theoretical saturated adsorption capacity of MMC@HAP-6 is 1164.62 mg/g, and the adsorption process is a spontaneous chemisorption process. The fixation of U(VI) in MMC@HAP- $x$  is due to the interaction between HAP and  $\text{UO}_2^{2+}$  to form  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . MMC@HAP-6 is a fast uranium adsorbent with the potential to be used for the removal of uranium from radioactive wastewater.

**Key words:** magnetic mesoporous carbon; hydroxyapatite; U(VI); adsorption