

锰系吸附剂对自贡地下卤水低品位锂的 吸附性能研究

唐彬彬^{1,2} 蒋文杰^{1,2} 杨晓军^{1,2} 刘加杰³ 唐显军³ 冯振华^{1,2}

(1. 四川省自然资源实验测试研究中心, 四川 成都 610081;

2. 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都 610081;

3. 四川省非金属(盐业)地质调查研究所, 四川 自贡 643000)

[摘要] 通过静态、动态吸附和解吸试验研究锰系吸附剂对四川自贡地下卤水低品位Li⁺的吸附性能。结果表明,锰系吸附剂对卤水中低品位Li⁺的吸附容量随着pH值升高逐渐增大,且在pH值为7.0左右时锰的溶损最小;温度对吸附效果的影响较小,吸附剂在常温下便具有良好的吸附效果;随着时间的延长,吸附剂的吸附容量增大,在2h时吸附达到平衡,吸附容量达到7.85 mg/g;吸附过程符合伪二级动力学模型和单分子层吸附的Langmuir等温吸附模型,且对Li⁺有较好的吸附选择性和稳定性;以0.08 mol/L硫酸解吸2h后,吸附剂的解吸率达到96%;在动态吸附过程中,不同流速下,在流出液体积达到40 BV之前,吸附剂的吸附效率较高,在70 BV时达到吸附平衡;在动态解吸过程中,解吸液Li⁺浓度先增大再减小,可收集3~4 BV解吸液作为合格液可用于后续浓缩生产。

[关键词] 卤水; 锰系吸附剂; 锂; 吸附; 解吸

[中图分类号] TF826+.3; TQ131.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)02-0018-08

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.02.004

0 前言

锂作为地球上最轻的金属,在陶瓷、油脂、航空航天、聚合物、金属添加剂、电池等领域都有各种重要应

用^[1-3],被称为“21世纪最重要最清洁的能源金属”,又被称为“白色石油”^[4-5]。近年来,由于可充电锂电池在便携式电子设备、电动工具、电动汽车和电网存储中的广泛应用,其中的锂消耗量显著增加^[6-8]。

锂及其化合物主要存在于海水、卤水、锂矿石中,其中液态卤水的锂含量达到65%^[9]。我国四川盆地卤水具有分布广、层位多、资源量丰富、品质优、高承压易开采以及气卤同产等特点,含卤构造从川东-川中-川西至川东北-川西南-川西北均有分布,仅川西南地区的自贡地区,地下黄卤、黑卤总量达到17.5亿m³以上,氯化锂储量达到60万t以上。因此,对自贡卤水中锂资源进行开发利用,具有较高的社会效益和经济价值。

目前,国外进行卤水提锂的盐湖较多,如智利阿塔卡玛盐湖和阿根廷的霍姆布雷托盐湖,国内进行锂资源开发的盐湖主要位于青海柴达木盆地和西藏地区^[10]。盐湖提锂的方法主要有沉淀法、萃取法、电渗析法、膜分离法、电化学法以及吸附法等^[11-17]。其中,吸附法因具有工艺简单、回收率高、选择性好、

[收稿日期] 2023-11-05

[基金项目] 四川盆地地下深层天然卤水提锂工艺优选及现场选冶实验项目(SCIGS-CZDZX-2023001);自贡地区卤水锂溴综合利用关键技术研究项目。

[作者简介] 唐彬彬(1989—),男,硕士,工程师,研究方向:矿产资源综合利用。

[通讯作者] 冯振华(1984—),男,博士,高级工程师,研究方向:矿产资源综合利用。

[引用格式] 唐彬彬,蒋文杰,杨晓军,等. 锰系吸附剂对自贡地下卤水低品位锂的吸附性能研究[J]. 绿色矿冶, 2024,40(2):18-25.

TANG Binbin, JIANG Wenjie, YANG Xiaojun, et al. Study on adsorption performance of manganese based adsorbent for low grade lithium in underground brine from Zigong[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024,40(2):18-25.

极具绿色前景等优点^[18-19],被广大的学者研究和运用。目前,吸附法提锂采用的吸附剂主要有铝系锂吸附剂、锰系吸附剂、钛系锂吸附剂^[12],锰系吸附剂相对铝系和钛系具有吸附效率高的优点。本文选用锰系吸附剂对自贡黑卤进行提Li⁺的性能研究,为四川盆地卤水提锂工作提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原料:自贡地下黑卤经脱硫除杂后卤水,pH值为7.44,呈中性。主要元素分析详见表1。

表1 自贡卤水主要元素分析

元素	铯	溴	碘	镁	锂	铷
含量/(mg·L ⁻¹)	0.32	646.88	13.5	678	86.62	8.27
元素	钾	氯	钠	钙	硼	
含量/(g·L ⁻¹)	2.6	140.4	71.7	2.62	0.87	

试剂:锰系吸附剂(四川某公司)、硫酸(分析纯,成都科隆)、氢氧化钠(分析纯,成都科隆)、碳酸钠(分析纯,成都科隆)。

设备:分析天平(FA1604,上海舜宇恒平科学仪器)、pH计(PHS-3C,上海仪天科学仪器)、恒温磁力搅拌器(85-2,金坛市双捷试验仪器)、恒温水浴振荡器(SHA-B,杭州旌斐仪器)、ICP-MS(Agilent 7850,安捷伦科技)、蠕动泵(BT100-2J,保定兰格恒流仪器)。

1.2 试验方法

1.2.1 静态吸附和解吸试验

吸附:准确称取1g锰系吸附剂置于250mL具塞锥形瓶中,分别加入100mL卤水,将具塞锥形瓶水平放置于恒温水浴振荡器(振荡速度100r/min)中,分别考察卤水不同pH值^[20]、温度以及时间对吸附剂吸附效果的影响。待每组反应完全后吸取上层清液,测定平衡液中Li⁺含量,计算锰系吸附剂的吸附容量。

解吸:称取3份锰系吸附剂各1g,分别放置于干净250mL具塞锥形瓶中,加入100mL卤水后,置于恒温水浴振荡器(振荡速度100r/min)中,振荡一定时间后取样测定剩余Li⁺含量,并取不同浓度的硫酸进行解吸试验,对解吸液定时取样测定其中Li⁺与Mn²⁺的浓度。

1.2.2 吸附动力学热力学试验

吸附等温线试验:称取若干份锰系吸附剂各1g,分别放置于干净的250mL具塞锥形瓶中,加入

150mL不同锂浓度溶液(浓度为600mg/L、450mg/L、300mg/L、150mg/L,pH=7.50)后,将具塞锥形瓶水平放置于恒温水浴振荡器(振荡速度100r/min)中,分别在温度25℃、40℃、55℃振荡吸附,定时取样测定其中剩余Li⁺的浓度,并计算其吸附效率与吸附容量。

吸附动力学试验:称取3份锰系吸附剂各1g,分别放置于干净的250mL具塞锥形瓶中,加入100mL卤水(pH分别调为7.5、10.0、12.0)后,将具塞锥形瓶水平放置于恒温水浴振荡器中(振荡速度100r/min),在常温振荡吸附,分别于0.5h、1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、4.0h、5.0h定时取样测定其中剩余Li⁺浓度,计算其吸附效率与吸附容量。

1.2.3 锰系吸附剂分离性能研究

称取锰系吸附剂1g,放置干净250mL具塞锥形瓶中,加入100mL卤水后,置于恒温水浴振荡器(振荡速度100r/min)中,振荡一定时间后取样测定其中剩余Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Li⁺、Rb⁺、Cs⁺含量。

1.2.4 吸附剂循环使用的稳定性

吸附:在常温状态下,称取5g吸附剂置于500mL pH值为7.44的卤水中,吸附2h,测定吸附前后溶液中Li⁺的浓度,考察吸附容量的变化。

解吸:将吸附完成后的吸附剂采用蒸馏水洗涤后置于500mL浓度为0.08mol/L的硫酸中,解吸2h后测定解吸液中Li⁺的浓度,考察解吸率的变化。重复以上吸附和解吸操作15次,计算吸附容量的变化。

1.2.5 动态柱吸附和解吸试验

动态柱吸附:通过吸附剂的静态吸附与解吸试验,确定了吸附剂的最佳使用条件,为了实现工业生产,对吸附剂进行动态柱式吸附试验。称取锰系吸附剂25g装填在吸附柱中,用蠕动泵将4000mL自贡脱除杂后的卤水以不同的流速自下而上泵入吸附柱,每隔一定时间收集流出液进行取样测定,并计算锰系吸附剂的吸附容量与吸附效率。

动态柱解吸:在动态吸附完成后进行不同流速的解吸试验,待吸附剂达到吸附平衡后,用蠕动泵泵入蒸馏水冲洗吸附柱内残留的卤水,冲洗干净后,将浓度0.08mol/L的硫酸以不同流速泵入吸附柱进行动态解吸,每隔一定时间收集流出液进行取样测定,计算解吸率。

1.3 分析方法

1.3.1 吸附与解吸

根据式(1)和式(2)计算锰系吸附剂的吸附容

量、吸附效率和锰损失率。

$$q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \quad (1)$$

$$v = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \quad (2)$$

$$w = \frac{\rho V}{\eta m} \quad (3)$$

式中: q 为吸附容量,mg/g; v 为吸附效率; w 为锰损失率,%; C_0 为原卤水中 Li^+ 浓度,mg/L; C_1 为吸附后溶液中剩余 Li^+ 浓度,mg/L; V 为所用卤水的体积,mL; m 为所用吸附剂的质量,g; η 为粉体吸附剂在造粒成型吸附剂中的质量分数,%; ρ 为解析液中锰的浓度,mg/L。

根据式(4)和式(5)计算解吸率与溶损率。

$$J = \frac{(C_{\text{Li}} \times V)}{qm} \times 100\% \quad (4)$$

$$R = \frac{C_{\text{Mn}} \times V}{ma} \times 100\% \quad (5)$$

式中: J 为解吸率,%; R 为锰溶损率,%; C_{Li} 为解吸液中 Li^+ 浓度,mg/L; V 为硫酸的体积,mL; q 为吸附剂本次的吸附容量,mg/g; C_{Mn} 为解吸液中 Mn^{2+} 浓度,mg/g; m 为吸附剂的质量,g; a 为锰元素与锰吸附剂之间的换算系数。

1.3.2 吸附等温线

吸附等温线是指在一定温度下,溶质分子在两相界面上吸附达到平衡时,在两相中的浓度之间的关系曲线,常采用 Langmuir(式(6)) 和 Freundlich(式(7))两种模型^[21-22]。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK_b} + \frac{C_e}{Q} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

式中: Q 为饱和吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时 Li^+ 的浓度; q_e 为吸附平衡时的吸附容量; K_f 、 K_b 分别为 Freundlich 吸附平衡常数和 Langmuir 吸附平衡常数; n 为 Freundlich 常数。

1.3.3 吸附动力学

吸附动力学是研究吸附速率和动态平衡的理论,是研究吸附剂吸附速率的模型。常用伪一级模型和伪二级模型进行动力学分析。其中,伪一级吸附动力学模型基于假定吸附受扩散步骤控制,吸附速率与平衡吸附容量和 t 时刻吸附容量的差值成正比,见式(8);伪二级吸附动力学模型假设吸附速率由吸附剂表面未被占用的吸附空位数的平方值决

定,吸附过程受化学吸附控制,见式(9)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

式中: q_e 为吸附剂吸附完成时的吸附容量,mg/g; q_t 为反应时间为 t 时吸附剂的吸附量,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,g/mg·h。

1.3.4 吸附剂选择性分离系数

各离子的分配系数和吸附剂选择性分离系数计算公式见式(10)和式(11)。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\alpha_{M_2}^{M_1} = \frac{K_d(M_1)}{K_d(M_2)} \quad (11)$$

式中: K_d 为离子分配系数,L/g; C_e 为吸附平衡时溶液中离子的浓度,mg/L; q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; α 为选择性分离系数, $K_d(M_1)$ 、 $K_d(M_2)$ 分别为离子 M_1 和 M_2 的分配系数。

1.4 试验原理

锰吸附剂具有特定金属离子的筛选性能,主要源于含有目标金属离子的前驱体。该前驱体具有稳定的分子框架,即使目标离子从晶体框架中脱离,空的晶体位置仍可保留,但是形成的空晶位只能容纳离子半径小于或等于目标离子半径的离子。以锂离子和锰离子为模板合成的锰系吸附剂,因锂离子的离子半径是所有金属离子中最小的,当吸附剂放置在不同种类金属离子水溶液中,只有锂离子可以重新进入空位。

首先,利用酸中的 H^+ 将吸附剂前驱体(填充态)中的 Li^+ 剥离,形成充氢态的吸附剂,该过程为锰系吸附剂的转型活化过程;其次,在吸附溶液中利用活化吸附剂选择性吸附 Li^+ ,这是基于吸附剂的空间位阻效应,该过程为锰系吸附剂的吸附过程;最后,利用酸液将完成吸附的吸附剂洗脱,即利用酸液中的 H^+ 将吸附嵌入的 Li^+ 再次剥离,该过程为锰系吸附剂的解吸再生过程^[23]。锰系吸附剂整个工作过程主要进行 $\text{Li}-\text{H}$ 离子的交换,其工作原理如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 锰系吸附剂吸附与解吸条件讨论

2.1.1 锰系吸附剂吸附条件

2.1.1.1 pH 的影响

pH 值对吸附效果的影响如图2所示。

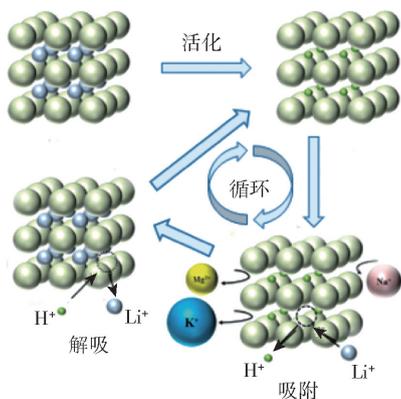


图1 锰系吸附剂工作原理图

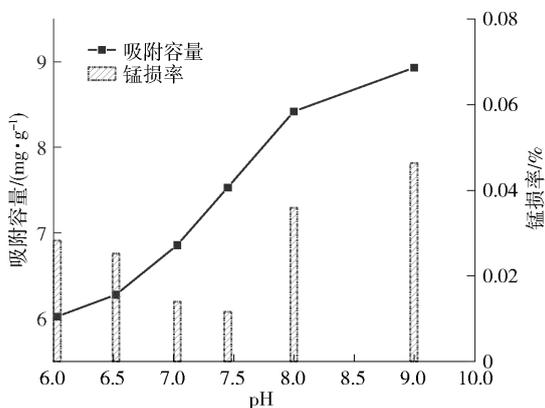


图2 不同pH条件对吸附容量的影响

由图2可知,随着溶液pH的逐渐升高,锰系吸附剂的吸附容量也逐渐升高;锰损先降低后升高。因为锰吸附剂对Li⁺的吸附是溶液中的Li⁺和吸附剂中H⁺发生交换的过程,pH过低会导致H⁺浓度增加,从而使锰的溶损增加,破坏吸附剂晶体的结构,而且溶液中的H⁺浓度过大,会抑制吸附剂中H⁺与卤水中Li⁺的交换效率;而在碱性溶液中,吸附剂表面上少量的Mn(IV)发生歧化反应,产生锰酸根离子进入溶液,导致少量吸附剂晶体结构破坏,从而出现锰损增大的现象,这与毛强等^[24]的研究结论一致。当卤水pH为7.5时,吸附容量为7.32 mg/g,锰溶损最小。为延长吸附剂的使用寿命,加之试验所用卤水的pH为7.44,卤水可不调节pH即可用于提锂,减少生产成本,且有助于减少废液的排放,具有良好的经济价值与环保价值。

2.1.1.2 时间的影响

时间对吸附效果的影响如图3所示。

由图3可知,在吸附刚开始的1 min内吸附速率较大,吸附容量就达到3.02 mg/g;随着时间的推移,吸附容量和吸附效率增加,在2 h时基本达到反

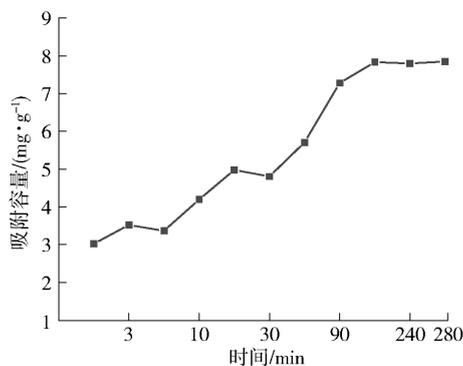


图3 吸附时间对吸附容量的影响

应平衡,此时的平衡吸附容量为7.85 mg/g。

2.1.1.3 温度的影响

温度对吸附效果的影响如图4所示。

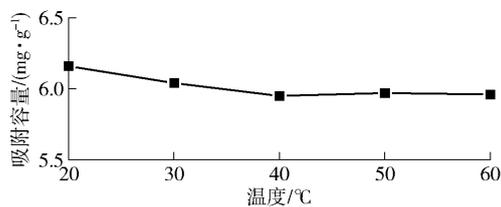


图4 不同温度对吸附容量的影响

由图4可知,随着温度由20℃升至60℃,锰系吸附剂的总体吸附容量虽然有一定的下降趋势,但是变化不大,主要是因为锰系吸附剂具有特殊的尖晶石结构,所以温度对吸附剂的影响较小,但是温度的升高也降低了吸附剂的活性,从而导致吸附容量略有降低,这与童敏^[25]的研究结果一致。以上结果表明,温度对吸附剂的影响较小,该吸附剂在常温时便具有良好的吸附效果,不需要额外增添加热装置,便于调控和节约成本。

2.1.2 锰系吸附剂解吸条件

以不同浓度硫酸溶液对吸附完成的锰吸附剂进行解吸,测定解吸率与锰溶损率随时间的变化情况,试验结果如图5所示。

由图5可知,在开始的1 h内解吸迅速;当时间为1 h时,解吸率都在78%以上;随着时间的推移,解吸速度变缓;在解吸时间2 h时,采用0.04 mol/L的硫酸,解吸率仅有89%,而采用0.08 mol/L与0.12 mol/L硫酸,解吸率分别为96%与99%。通过锰溶损变化曲线可知,随着解吸时间的推移,锰损失率也在增加;在解吸时间2 h时,采用浓度0.12 mol/L硫酸,其锰损失率高于0.04 mol/L和0.08 mol/L的硫酸,表明锰系吸附剂在解吸过程中存在一定

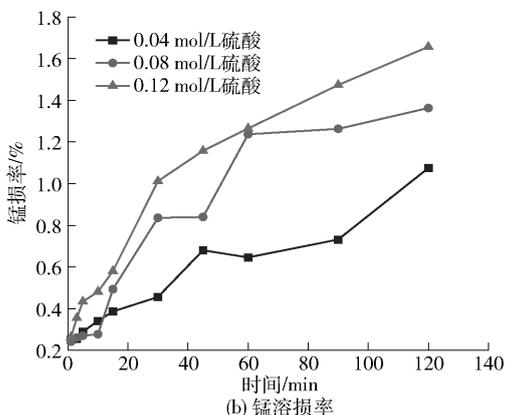
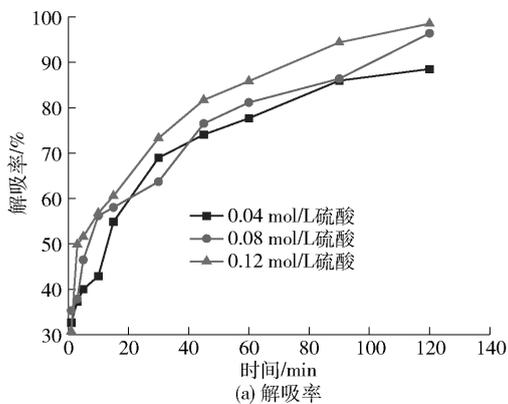


图5 解吸率与锰溶损随时间的变化

的锰溶损。根据静态解吸试验结果,综合考虑硫酸的解吸效果及锰溶损的情况,选用浓度 0.08 mol/L 硫酸作为解吸液。

2.2 锰系吸附剂的吸附动力学和热力学研究

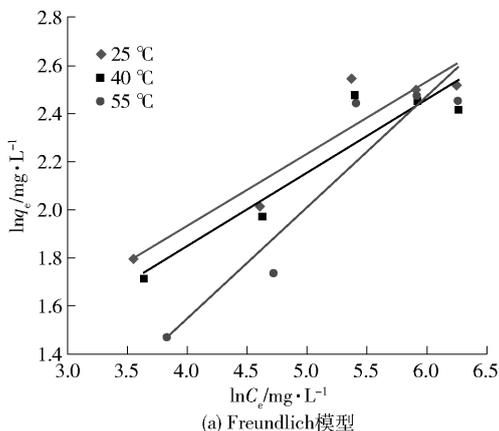
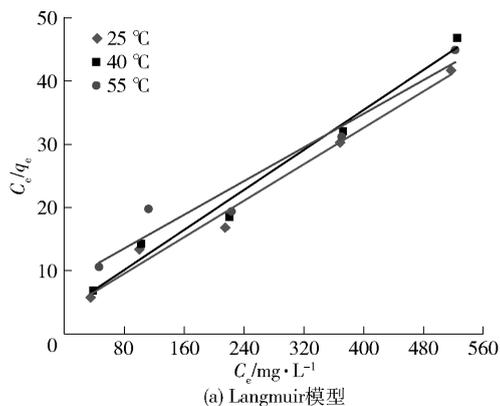
2.2.1 吸附等温线

研究锰吸附剂对 Li^+ 的吸附等温线,试验结果如表 2 和图 6 所示。

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合参数

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q	K_b	R^2	n	K_f	R^2
25	13.88	0.272 3	0.985 1	3.328	2.077 4	0.876 8
40	12.66	0.300 9	0.983 3	3.271	1.871 0	0.870 1
55	15.04	0.546 3	0.946 4	2.156	0.735 1	0.888 4

由表 2 和图 6 可知,不同吸附温度下锰系吸附剂对自贡卤水中锂的吸附更加符合 Langmuir 模型,这表明锰系吸附剂的表面均匀,各处的吸附能无差异,对 Li^+ 的吸附为独立、可逆的单分子层化学吸附,主要发生在吸附剂颗粒外层,靠近球心部分交换量很少,即锰系吸附剂表面达到饱和吸附时的吸附量最大^[25-26]。

图6 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 Li^+ 吸附的拟合曲线

2.2.2 吸附动力学

研究锰吸附剂对 Li^+ 的动力学吸附模型,结果如表 3 和图 7 所示。

表3 动力学方程拟合参数

pH 值	伪一级动力学			伪二级动力学		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
7.5	7.81	0.399 1	0.296 1	7.82	0.953 2	0.997 4
10.0	4.93	0.459 3	0.462 4	4.88	0.745 8	0.983 1
12.0	4.12	0.537 8	0.766 1	4.16	1.193 9	0.995 7

由表 3 和图 7 可知,在不同的 pH 值下,该吸附剂的伪一级动力学模型和伪二级动力学模型函数的拟合度分别为 $R^2 = 0.296 1 \sim 0.766 1$ 和 $R^2 = 0.983 1 \sim 0.997 4$,故该吸附剂对 Li^+ 的吸附更符合伪二级动力学方程,吸附过程受化学吸附控制为主^[27-28]。且根据拟合函数计算的吸附容量与之前的试验结果相吻合。

2.3 卤水体系中锰系吸附剂分离性能评价

2.3.1 吸附剂分离系数的测定

自贡卤水中含有多种金属离子,为了更有效从

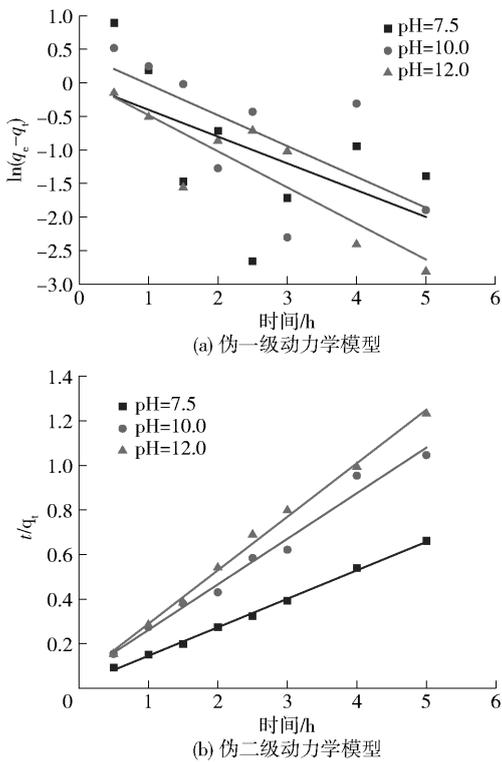


图7 伪一级动力学拟合模型与伪二级动力学拟合模型

复杂卤水体系中提取分离 Li^+ , 考察锰系吸附剂对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的分离性能, 采用分配系数 (K_d) 和分离系数 (α) 对分离性能进行考量。分配系数反映复杂体系中各离子在液固两相中的迁移能力和分离的效果; 分离系数反映吸附剂对不同离子分离的难易程度。由表4可知, 分配系数 $K_d(\text{Li}^+) > K_d(\text{Cs}^+) > K_d(\text{Rb}^+) > K_d(\text{Ca}^{2+}) > K_d(\text{Mg}^{2+}) > K_d(\text{Na}^+) > K_d(\text{K}^+)$, 分离系数 $\alpha_{\text{K}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Mg}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Ca}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Rb}}^{\text{Li}} > \alpha_{\text{Cs}}^{\text{Li}} > 1$ 。通过分析自贡卤水共存金属离子的分配系数及吸附剂分离系数可知, 该吸附剂在吸附过程中对锂离子具有较高的选择性。

表4 锰系吸附剂对卤水金属离子的分配系数和分离系数

离子	$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_d/$ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\alpha_{\text{M}}^{\text{Li}}$
Li^+	86.62	26.69	5.69	0.19175	1
Na^+	71.730	70.780	95	0.00134	142.87
K^+	2.588	2.586	0.2	0.00008	2479.4
Ca^{2+}	2.624	2.538	8.6	0.00339	56.59
Mg^{2+}	678	665.4	1.28	0.00192	99.68
Rb^+	8.27	7.89	0.038	0.00482	39.79
Cs^+	0.32	0.29	0.0034	0.01168	16.41

2.3.2 循环使用的稳定性

吸附剂的循环再生性能是决定其能否工业化应用的关键, 而循环使用次数、吸附性能是衡量其循环稳定性最重要的指标。循环吸附容量和解吸率见表5。由表5可知, 吸附剂15次循环的吸附容量为5.12 ~ 7.09 mg/g , 每次循环的解吸率均能达到86.28%以上, 吸附容量在下降后也有提高, 并且吸附剂颗粒外观未见明细的破损, 具有较好的溶胀性能, 表明锰系吸附剂具有较好的稳定性。

表5 锰系吸附剂循环吸附容量和解吸率

循环次数	吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	解吸率/ %	循环次数	吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	解吸率/ %
1	5.54	98.51	9	5.33	98.75
2	5.32	97.65	10	5.36	98.86
3	6.09	102.56	11	5.81	97.72
4	5.22	97.56	12	5.12	98.34
5	5.51	98.33	13	6.27	99.12
6	5.88	112.31	14	6.15	108.9
7	6.6	99.04	15	7.09	97.95
8	7.01	86.28			

2.4 锰系吸附剂动态吸附和解吸条件讨论

2.4.1 动态吸附条件

锰系吸附剂动态吸附试验结果如图8所示。

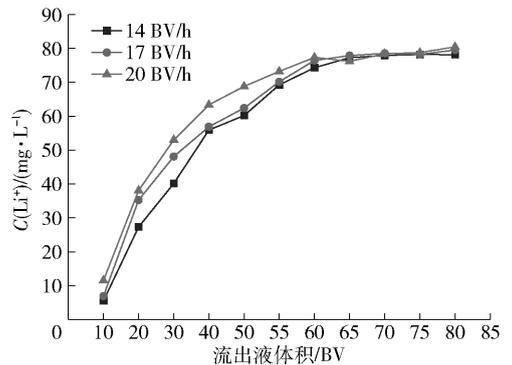


图8 不同流速下动态吸附曲线图

当流出液中的交换离子浓度达到进料离子浓度的95% ~ 97%, 即可认为吸附剂达到吸附饱和。由图8可知, 在14 BV/h、17 BV/h及20 BV/h的流速下, 锂的吸附趋势大致相同, 但是低流速的曲线斜率大于高流速的曲线斜率; 在流出液体积达到40 BV之前, 吸附曲线斜率较大; 随着吸附的进行, 斜率变小; 当流出液体积达到70 BV时, 不同流速下吸附剂均达到吸附平衡。在流出液体积达到40 BV之前, 吸附效率较高, 且较低流速下, 卤水在吸附柱内的停留时间越长, 吸附剂的吸附效果更好。

2.4.2 动态解吸条件

锰系吸附剂动态解吸试验结果如图9所示。

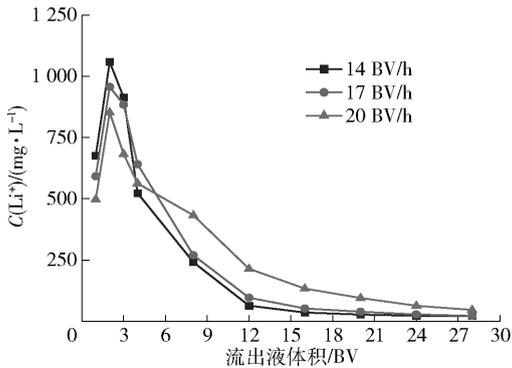


图9 不同流速下动态解吸曲线图

由图9可知,随着解吸液体积的增加,流出液中锂的浓度先增大再减小,最后在流出液体积达到28 BV时解吸完成,且较低流速下解吸效果优于高流速的解吸效果。可收集体积为3~4 BV时的解吸液作为合格液,用于后续浓缩生产碳酸锂产品,收集其余的解吸液用于下一次吸附柱锂的解吸,如此循环可提高锂总回收率及节约酸用量,从而节约成本。

3 结论

通过系统地研究锰系吸附剂在不同条件下的吸附和解吸情况,得出如下结论。

1) 吸附剂对卤水中低品位Li⁺的吸附容量随着pH值升高逐渐增大,且在pH值为7.0左右时锰的溶损最小;温度影响较小;随着吸附时间的延长,吸附剂的吸附容量增大,在吸附2 h达到平衡,吸附容量为7.85 mg/g。经预处理后的卤水pH在7.44左右,可不调节pH直接用于吸附提锂。

2) 以硫酸作为解吸溶液,静态解吸2 h可解吸完全。硫酸浓度升高会使锰溶损率升高,考虑硫酸的解吸效果及锰溶损的情况,选用浓度0.08 mol/L硫酸作为解吸液,解吸率可达到96%。

3) 锰系吸附剂对Li⁺的吸附更符合伪二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,为单分子层吸附。对于自贡卤水中共存的Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Li⁺、Rb⁺、Cs⁺金属离子的复杂体系,锰系吸附剂对Li⁺具有很好的吸附选择性和解吸稳定性。

4) 动态吸附与解吸试验表明,流出液体积达到40 BV之前吸附剂的吸附效率较高;流出液体积为70 BV时,不同流速下吸附剂均可达到吸附平衡;且较低流速下,卤水在吸附柱内的停留时间越长,吸附

剂的吸附效果更好;在解吸过程中,随着解吸液体积的增加,解吸液中的Li⁺浓度先增大再减小,可收集体积为3~4 BV的解吸液作为合格液用于后续浓缩生产。

[参考文献]

- [1] KAVANAGH L, KEOHANE J, CANELLOS G G, et al. A. Global lithium sources-industrial use and future in the electric vehicle industry: a review[J]. Resources, 2018, 7(3): 57.
- [2] KESLER S E, GRUBER P W, MEDINA P A, et al. Global lithium resources; Relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. Ore Geol. Reviews, 2012, 48: 55 - 69.
- [3] MESHRAM P, PANDEY B D, MANKHAND T R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review[J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 192 - 208.
- [4] LU Languang, HAN Xuebing, LI Jianqiu, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2013, 226: 272 - 288.
- [5] 王冬斌,梁精龙,邓孝纯,等. 锂资源提取与回收及锂制备工艺研究现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(6): 8 - 12.
- [6] GROSJEAN C, MIRANDA P H, PERRIN M, et al. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(3): 1735 - 1744.
- [7] MARTIN G, RENTSCH L, HÖCK M, et al. Lithium market research-globalsupply, future demand and price development [J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 171 - 179.
- [8] 杨俊峰,余跃,于娟,等. 我国锂电储能产业发展趋势与对策建议[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(2): 28 - 30.
- [9] 宋彭生,李武,孙柏,等. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学学报, 2011, 27(5): 801 - 815.
- [10] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: A review [J]. Sep Purif Technol, 2017, 172: 388 - 403.
- [11] 朱加乾,徐宝金,宋学文,等. 提锂技术进展[J]. 金属矿山, 2018(8): 62 - 69.
- [12] 刘东帆,孙淑英,于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与进展[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 141 - 155.
- [13] 刘向磊,钟辉,唐中杰. 盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在的问题[J]. 无机盐工业, 2009, 41(6): 4 - 6, 16.
- [14] 任世中,曾英,李陇岗,等. 盐湖卤水提锂方法研究进展[J]. 广州化工, 2013, 41(1): 35 - 37, 50.
- [15] PRAMANIK B K, ASIF M B, KENTISH S, et al. Lithium enrichment from a simulated salt lake brine using an

- integrated nanofiltration-membrane distillation process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019,7(5):103395.
- [16] 赵晓昱. 海卤水提锂新技术研究现状及展望[J]. *高校化学工程学报*, 2017,31(3):497-508.
- [17] 张皓,张超磊,王倩,等. 吸附法盐湖卤水提锂专利分析[J]. *河南科技*, 2016(12):88-91.
- [18] 叶流颖,曾德文,陈驰,等. 卤水提锂吸附剂应用研究进展[J]. *无机盐工业*, 2019,51(3):16-19.
- [19] 卞维柏,潘建明. 选择性吸附提锂材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2020,39(6):2206-2216.
- [20] 董殿权,张凤宝,张国亮,等. $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成及对 Li^+ 的离子交换选择性[J]. *无机化学学报*, 2004(9):1126-1130.
- [21] 尹世豪. 锰系锂离子筛钛掺杂改性工艺及其性能研究[D]. 长沙:中南大学. 2014.
- [22] 吉国佳. $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 中锂离子的洗脱及离子筛的吸附性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学. 2015.
- [23] KITAJOU A, SUZUKI T, NISHIHAMA S, et al. Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO_2 type adsorbent. II-enhancement of lithium ion selectivity of the adsorbent[J]. *ARS Sep Acta*, 2003(2):97-106.
- [24] 毛强,李敬. 锰基吸附剂用于新疆某盐湖卤水提锂工艺[J]. *化学工程*, 2023,51(6):24-28.
- [25] 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.
- [26] 赵丽丽,王榕树. 锂离子交换剂制备及交换反应动力学[J]. *物理化学学报*, 2003,19(10):933-937.
- [27] TAN I, HAMEED B H, AHMAD A L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007,127(1):111-119.
- [28] TATY-COSTODES V C, FAUDUET H, PORTE C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003,105(1):121-142.

Study on Adsorption Performance of Manganese Based Adsorbent for Low Grade Lithium in Underground Brine from Zigong

TANG Binbin^{1,2}, JIANG Wenjie^{1,2}, YANG Xiaojun^{1,2}, LIU Jiajie³, TANG Xianjun³, FENG Zhenhua^{1,2}

(1. Sichuan Experimental Testing Research Center of Natural Resources, Chengdu 610081, China;

2. Key Laboratory of Evaluation and Utilization of Rare Earth Strategic Resources, Sichuan Province, Chengdu 610081, China;

3. Sichuan Institute of Nonmetallic (Salt Industry) Geological Survey, Zigong 643000, China)

Abstract: The adsorption performance of manganese based adsorbents for low-grade Li^+ in Sichuan Zigong underground brine was studied by static and dynamic adsorption and desorption experiments. The results show that the adsorption capacity of the adsorbent for low-graded Li^+ in brine increases with the increase of pH value, and the dissolution loss of manganese is the smallest when the pH value is about 7. The temperature has little effect on the adsorption effect, and the adsorbent has a good adsorption effect at room temperature. With the prolongation of time, the adsorption capacity increased, and the adsorption reached equilibrium at 2 h, and the adsorption capacity reached 7.85 mg/g; the adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model of monolayer adsorption, and has good adsorption selectivity and stability for Li^+ . After desorption with 0.08 mol/L sulfuric acid for 2 h, the desorption rate of the adsorbent reached 96%. In the dynamic adsorption process, the adsorption efficiency of the adsorbents at different flow rates were higher before effluent volume reached 40 BV, and the adsorbents reached the adsorption equilibrium at 70 BV. In the dynamic desorption process, the concentration of Li^+ in the desorption solution increased first and then decreased, and 3~4 BV desorption solution could be collected as a qualified solution for subsequent concentration production.

Key words: brine; manganese based adsorbent; Li^+ ; adsorption; desorption