

引文格式:彭珊,石瑀,章佳豪,等.固相法合成高效锂离子筛及其性能研究[J].中国有色冶金,2025,54(1):105-113.

PENG Shan, SHI Yu, ZHANG Jiahao, et al. Synthesis of high-efficiency lithium ion sieve by solid-phase method and its performance[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1):105-113.

固相法合成高效锂离子筛及其性能研究

彭珊^{1,2}, 石瑀^{1,2}, 章佳豪^{1,2}, 王乾坤^{1,2}, 谢洪珍^{1,2}, 许晓阳^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361101;

2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

[摘要] 针对钛系锂离子筛在实际应用中锂吸附容量低、吸附速率慢和吸附剂稳定性差等问题,本文以碳酸锂、二氧化钛、乙酸锂为原料,采用改进高温固相法合成锂离子筛,对合成后的锂离子筛前驱体的表观形貌、晶相组成等进行了表征,并以国内某盐湖卤水为原料,开展锂离子筛性能测试,着重考察了锂离子筛的杂质离子选择性、循环吸附性能及钛溶损原因,得到以下主要结论。锂离子筛前驱体较优制备工艺条件为合成煅烧温度 699 °C、 $n_{\text{TiO}_2}/n_{(\text{Li}_2\text{O}+\text{TiO}_2)}$ 比值 0.45、煅烧时间 24 h、 $n_{\text{CH}_3\text{COOLi}}/n_{(\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{CH}_3\text{COOLi})}$ 比值 0.2:1,此时锂离子筛对卤水的最大饱和吸附量为 27.42 mg/g;经多次循环吸附-解吸试验后,锂离子筛工作吸附量为 8 mg/g(市面吸附剂 30 min 吸附量均为 6 mg/g 左右), Li^+ 解吸率约 85%;杂质离子选择性较好, $\text{Li}/\text{Na}=4.5$ 、 $\text{Li}/\text{K}=25$ 、 $\text{Li}/\text{Mg}=13$ 、 $\text{Li}/\text{Ca}=40$,杂质离子分离系数排序为 $\alpha_{\text{Li}/\text{K}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Mg}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Na}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Ca}}$;锂离子筛中钛的溶出属于偏钛酸锂结构性溶出。

[关键词] 锂离子筛; 吸附容量; 吸附剂稳定性; 吸附速率; 助熔剂; 离子选择性; 溶损

[中图分类号] TF826⁺.3; TF803.9 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0105-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2025.01.012

0 引言

锂及其化合物既可用于传统工业领域,也可用于医药、新能源和新材料等新兴产业领域^[1]。盐湖提锂是获取锂资源的重要方向,吸附法是常用的提锂方法之一,现阶段锂吸附剂的研究主要集中在铝盐吸附剂和锂离子筛,其中铝盐吸附剂虽已得到产业化应用,但其存在吸附容量低的问题;与之相比,锂离子筛型吸附剂对 Li^+ 吸附能力明显提高。

锂离子筛型吸附剂材料主要有锰锂氧化物和钛锂氧化物等。锰系吸附剂具有吸附容量大、吸附效

率高^[2]等优点,但该类吸附材料存在解吸过程中 Mn 溶损率较高的问题,不利于工业化应用。钛系锂离子筛吸附剂(HTO-LIS)具有结构稳定、耐酸性能好、Ti 溶解损失低、吸附性能相对稳定、可多次循环等优点,但实际应用中存在锂吸附容量低、吸附速率慢和吸附剂稳定性差等问题,阻碍了工业化应用。为解决上述问题,部分研究者^[3]通过改进粉体脱嵌-嵌入的微观结构、掺杂金属元素^[4-5](Fe、Ce、Zr)等方式使产物颗粒尺寸减小,但产品饱和吸附容量提高效果不显著,仅为 4.5 mmol/g^[6]。此外,也有少量研究^[7]采用熔点较低(339 K)的锂源,焙烧初期反应物形成了熔融态,可抑制颗粒团聚,在此基础上添加助熔剂 LiCl ^[8],能制备出具有更高比表面积及更小尺寸的产品(70 nm);产品 Li^+ 扩散路径缩短, Li^+ 的吸附容量和吸附速率得以提高。然而,该方法在提高 Li^+ 吸附率的同时,助熔剂中的氯离子会残留在前驱体中,影响后期产品的稳定性及杂质离子选择性。

上述文献报道中,仅考察了锂离子筛吸附量,未

[收稿日期] 2024-08-16

[第一作者] 彭珊(1993—),女,江西萍乡人,硕士,工程师,研究方向为湿法冶金。

[通信作者] 王乾坤(1964—),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为湿法冶金。

[基金项目] 国家科技项目-中央引导地方科技发展专项(2022L3095)。

尝试以低熔点的乙酸锂为助熔剂进行掺杂并对锂离子筛性能进行详细研究。基于此,本文研究以碳酸锂、二氧化钛、乙酸锂为原料,采用改进高温固相法合成锂离子筛,对合成后的锂离子筛前驱体的表观形貌、晶相组成采用 SEM、XRD 等手段进行分析;并以国内某盐湖卤水为原料,开展锂离子筛性能测试,着重考察了锂离子筛的杂质离子选择性、循环吸附

性能及钛溶损原因。

1 试验原料、试剂及设备

试验用到的含锂卤水来自西藏某盐湖,卤水 pH 值 9.1,具体成分见表 1;制备离子筛用到的主要试剂及其规格等信息见表 2。

表 1 西藏某盐湖卤水主要元素成分表

Table 1 The main element composition table of a salt lake brine in Tibet g/L

成分	Li	Na	K	Ca	Mg	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻
含量	0.238	15.7	2.23	0.023	0.76	0.71	11.59	19.14	3.1

表 2 主要试剂成分表

Table 2 Main reagent composition table

试剂名称	分子式	纯度	厂家
碳酸锂	Li ₂ CO ₃	A. R.	西陇科学股份有限公司
乙酸锂	CH ₃ COOLi	A. R.	上海麦克林生化科技股份有限公司
二氧化钛	TiO ₂	A. R.	西陇科学股份有限公司
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	A. R.	西陇科学股份有限公司
浓盐酸	HCl	A. R.	西陇科学股份有限公司

试验用到的主要仪器和设备包括:X 射线衍射仪(荷兰帕纳科(Panalytical)公司,X'Pert PRO);高温节能箱式炉(洛阳市博莱曼特试验电炉有限公司,BLMT-1400℃);行星式球磨机(长沙米琪仪器设备有限公司,YXQM-8L);电感耦合等离子体发射光谱仪(德国斯派克分析仪器公司,SPECTRO GREEN SOP);电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司,DHG 型 9623A);集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司,DF-101S);pH 便携计(上海仪电科学仪器有限公司,PHS-3C)。

用酸洗脱置换出 Li⁺,即可得到钛系离子筛。

利用 FactSage 软件,绘制 Li₂O-TiO₂-O₂ 相图(图 1),结合 TiO₂/(Li₂O+TiO₂)(mol/mol) 相图^[9]分析可知,Li₂O-TiO₂相图系统包含四个稳定相:Li₄TiO₄、Li₂TiO₃、Li₄Ti₅O₁₂和 Li₂Ti₃O₇,锂离子筛前驱体(Li₂TiO₃)可通过调整 Li₂O 及 TiO₂ 配比值、温度、时间等条件进行煅烧试验获取,反应见式(1)^[10]。

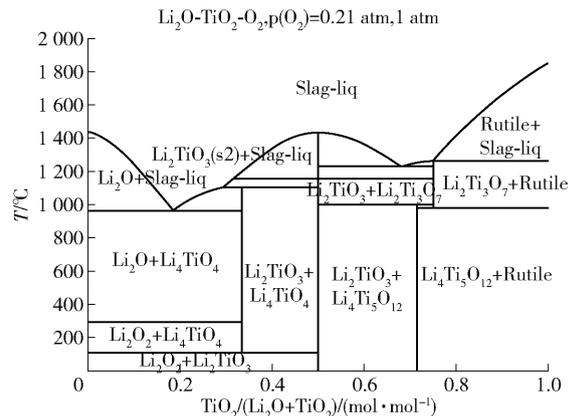


图 1 TiO₂/(Li₂O+TiO₂)(mol/mol) 相图

Fig.1 TiO₂/(Li₂O + TiO₂)(mol/mol) phase diagram

2 试验原理及方法

2.1 试验原理

钛系离子筛是一种具有特殊记忆效应的材料,由具有特定晶体结构的钛基材料组成,这种结构提供了大量的孔隙和表面活性位点,用于吸附和释放锂离子,其制备和工作原理涉及多步化学过程。钛系锂离子筛通常以 TiO₂ 或 Ti(OC₄H₉)₄ 为钛源,LiOH、Li₂CO₃或 CH₃COOLi 为锂源,经高温固相、水热/溶剂热、溶胶-凝胶等技术反应生成前驱体,再

2.2 试验方法及条件

1)锂离子筛前驱体制备及活化转型试验。以碳酸锂、二氧化钛及乙酸锂为原料,在一定温度下进行煅烧制备锂离子筛前驱体,将冷却后锂离子筛前驱体置于烧杯内,并于恒温加热磁力搅拌器中进行酸洗,酸洗温度为 40℃,控制 pH 值为 1.5 左右,过程补加 20% 盐酸,直至 pH 值保持不变,酸洗结束后

得到锂离子筛(以下简称“HTO”)。

2) 吸附试验。以 HTO、西藏某盐湖卤水为原料,在常温下搅拌吸附,吸附时间 24 h,搅拌速度 200 r/min,中间过程取样过滤,测量滤液中 Li^+ 浓度及其吸附原液中的 Li^+ 浓度。

3) 循环吸附-解吸试验。以 HTO、西藏某盐湖卤水为原料,在常温下搅拌吸附,液固比为 90,搅拌速度 300 rpm,吸附时间 30 min;搅拌吸附结束后过滤,采用纯水洗涤 4 次。洗涤结束后,将负载后的 HTO 与 0.05 mol/L 的稀盐酸,液固比 36:1 mL/g,解吸时间 1 h,解吸温度 50 °C,阶段取样,测解吸液中锂离子与杂质离子浓度并测量 pH 值的变化。

4) 钛溶损试验。以 HTO、未反应完全的锐钛型 TiO_2 为原料,分别与 300 mL 的 0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L 以及 1 mol/L 的盐酸溶液搅拌,搅拌速度 200 r/min,温度为 40 °C,分阶段取样送检,测原液中的 Ti^{4+} 浓度。

2.3 计算方法

吸附剂吸附容量 $Q(\text{mg/g})$ [11-12] 计算见式(2)。

$$Q = (\rho_o - \rho_e) V / m \quad (2)$$

“ K_d ”表示在一定 P、T 下,组分在固定相和流动相之间分配达到平衡时的浓度之比,计算分配系数 K_d 的表达式见式(3)。

$$K_d = (\rho_o - \rho_e) V / \rho_e m \quad (3)$$

“ α ”表示某一组分分离或者某一分离流程将两种物质分离的程度,其值大于 1,组分越容易被分离,计算分离系数 α 表达式见式(4)。

$$\alpha = K_{d,\text{Li}} / K_{d,\text{Me}} \quad (4)$$

式(2)~(4)中: ρ_o 为卤水中锂离子初始质量浓度,mg/L; ρ_e 为吸附尾液中锂离子质量浓度,mg/L; V 为实际吸附卤水溶液体积,mL; m 为锂离子筛质量,g。

3 结果与讨论

3.1 锂离子筛前驱体制备工艺条件研究

3.1.1 煅烧温度的影响

在 $n_{\text{TiO}_2} / n_{(\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2)}$ 为 0.65、焙烧时间 8 h 条件下,考察煅烧温度对锂离子筛吸附量的影响,所制备锂离子筛的 XRD 谱图及对锂离子的吸附情况如图 2 所示。

由图 2(a) 可知,在 550 °C 时 Li_2TiO_3 波峰已经开始生成,但杂峰较多,包含未反应的锐钛矿型 TiO_2 、 Li_2CO_3 ,随着焙烧温度由 600 °C 提高至 650 °C,

Li_2TiO_3 波峰逐渐显现且峰型更尖锐。从图 2(b) 可知,锂离子筛吸附量随焙烧温度升高而增加,且煅烧温度为 600 °C 时,前 360 min 内吸附量均高于其他煅烧温度;当煅烧温度超过 700 °C 时,锐钛矿二氧化钛逐步向金红石型二氧化钛转变,影响 Li_2TiO_3 的合成,进而造成锂离子筛吸附量呈下降趋势,这是由于温度过高而造成的结晶现象。因此煅烧温度为 600 °C 较适宜。

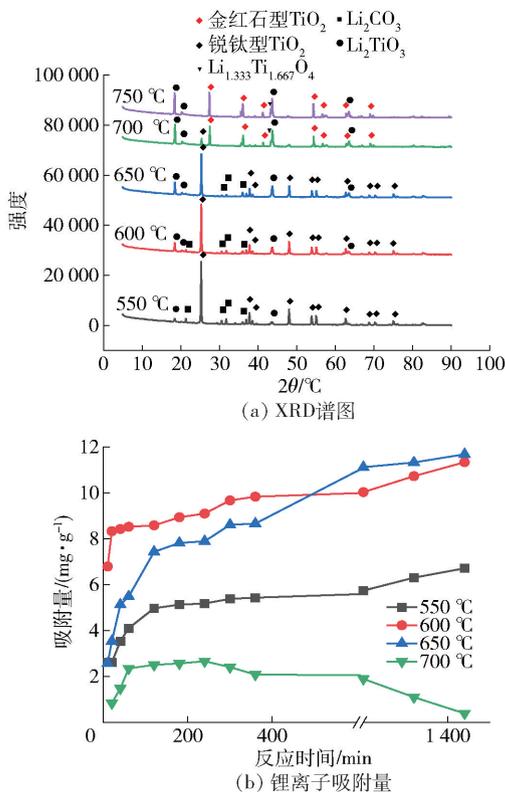


图 2 不同焙烧温度下制得锂离子筛的 XRD 谱图及锂离子吸附量

Fig. 2 XRD patterns and adsorption capacity of products calcined at different temperatures

3.1.2 锂钛比(物质的量比)的影响

在煅烧温度 600 °C、焙烧时间 8 h 的条件下,考察不同 $n_{\text{TiO}_2} / n_{(\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2)}$ 对锂离子筛吸附量的影响,所制得产物的 XRD 谱图及对锂离子吸附情况如图 3 所示。

从图 3(a) 可知,在 $n_{\text{TiO}_2} / n_{(\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2)}$ 大于 0.5 之后,产物中 Li_2TiO_3 波峰强度逐渐减小且存在杂峰,说明反应不完全;图 3(b) 中锂离子筛吸附量随物质的量比增加而降低,当 $n_{\text{TiO}_2} / n_{(\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2)}$ 小于 0.5,产物中 Li_2TiO_3 波峰强度逐渐增强,吸附量对应升高。

最佳 $n_{TiO_2}/n_{(Li_2O+TiO_2)}$ 为 0.45 mol。

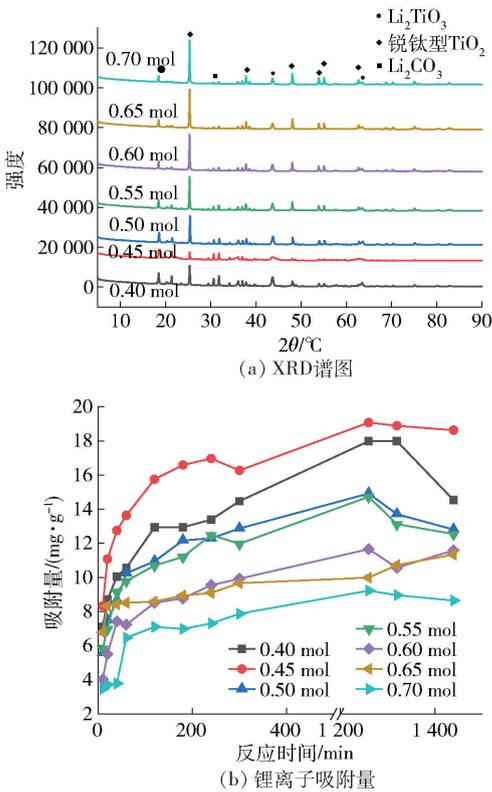


图3 不同物质的量比下制得锂离子筛的 XRD 谱图及锂离子吸附量

Fig. 3 XRD spectra and adsorption capacity of products with different molar ratios

3.1.3 煅烧时间的影响

在煅烧温度为 600 °C、 $n_{TiO_2}/n_{(Li_2O+TiO_2)}$ 为 0.45 的条件下,考察不同煅烧时间对锂离子筛吸附量的影响,所制得锂离子筛的 XRD 谱图及对锂离子的吸附情况如图 4 所示。

从图 4(a)可知,随煅烧时间的延长, Li_2TiO_3 波峰强度逐渐增强,锐钛型 TiO_2 波峰强度逐渐减弱;图 4(b)锂离子筛吸附量随煅烧时间的延长而升高(吸附 300 min 时,焙烧 12 h 的样品取样分析误差,导致吸附量突然降低)。当煅烧时间达到 24 h 后,两者波峰变化不大且产物对实际卤水的吸附容量均在 25 mg/g 左右,但仍存在杂峰,说明反应物反应不完全。最佳煅烧时间为 24 h。

3.1.4 助熔剂的影响

为减少锂离子筛前驱体 Li_2TiO_3 的晶体尺寸和聚集,提高 Li^+ 吸附速率,本文采用乙酸锂(熔点 280 ~ 285 °C)为助熔剂,利用加热形成的熔融形态抑制锂

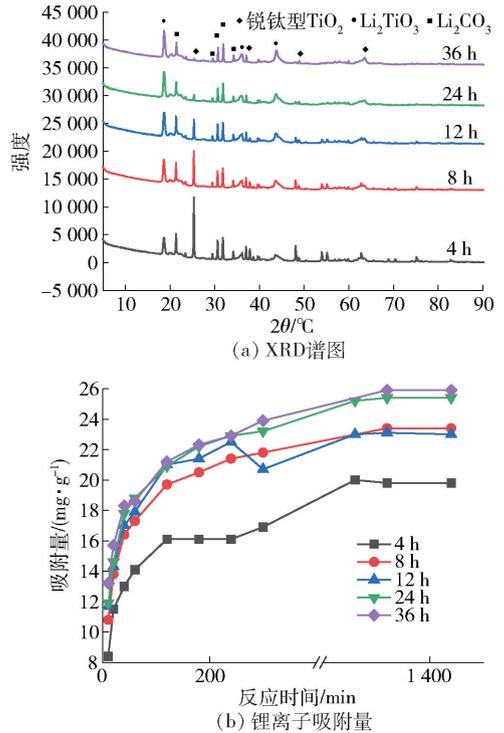


图4 不同焙烧时间下制得锂离子筛的 XRD 谱图及锂离子吸附量

Fig. 4 XRD patterns and adsorption capacity of products with different calcination time

离子筛前驱体团聚,制备高比表面积和小晶粒尺寸的单斜晶系的 Li_2TiO_3 前驱体。考察助熔剂添加量对锂离子筛吸附量的影响,所制得产物的 XRD 谱图及对锂离子的吸附情况如图 5 所示。

图 5(b)锂离子筛吸附量随助熔剂加入而升高,当助熔剂中的锂含量与反应物料中锂总量的物质的量比为 1:5 时,产物对实际卤水的吸附容量为 26.07 mg/g,但图 5(a) XRD 图中,仍存在杂峰,存在反应物反应不完全问题。

3.1.5 锂离子筛的 TD-DTA、晶相及形貌分析

上述试验较佳工艺参数为煅烧温度 600 °C、 $n_{TiO_2}/n_{(Li_2O+TiO_2)} = 0.45$ 、煅烧时间 24 h、助熔剂中锂含量与反应物料中锂总量的物质的量比 1:5 的条件下,所得产物总 C 量为 4.2%,未反应 Li_2CO_3 占比为 36.83%,存在物料反应不充分问题。基于此,采用热重分析方法考察初步合成条件,试验采用 $n_{TiO_2}/n_{(Li_2O+TiO_2)} = 0.45$,详见图 6。

由图 6 可知,将原料进行热分解,低于 250 °C 的吸热峰与物理和化学吸附水分的去除有关,重量损

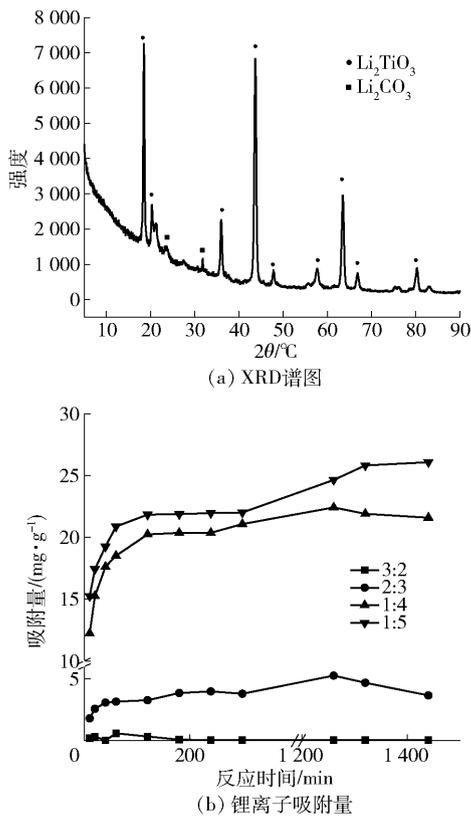


图5 不同助熔剂添加量下制得锂离子筛的XRD谱图及吸附量

Fig.5 XRD and adsorption capacity of the product synthesized by flux addition

失很小;从图可以看出,从446℃升到697℃样品重量显著下降27%左右,后续基本趋于平缓,反应达到平衡。图中显示570~700℃附近有一个宽的吸热峰,这可能是由于 Li_2CO_3 的熔化(熔点为723℃)后与 TiO_2 反应形成 Li_2TiO_3 ,在较低的温度下释放 CO_2 。

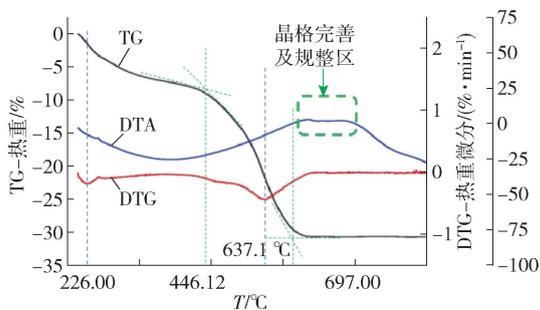


图6 原料热重曲线图

Fig.6 Thermogravimetric curve of raw materials

图7为产物XRD谱图及吸附情况。从图7(a)、(b)可知,随着煅烧温度升高至675℃, Li_2TiO_3 波峰逐渐强烈,此时产物总C量减至2.46%,未反应 Li_2CO_3 占比减至22.67%,该粉体吸附量提升至27.42 mg/g。对锂离子筛前驱体进行活化及吸附-解吸试验,解吸后液中的杂质离子行为情况如图7(c)所示。结果表明,提高煅烧温度至750℃,吸附容量呈下降趋势, Li/Na 仅从4.22提升至5.65,且 Li/K 、 Li/Ca 、 Li/Mg 呈现先升高后降低趋势,升高温度对吸附选择性并无直接影响,故选取煅烧温度675℃。

实际试验中煅烧温度为675℃时,与原料差热分析所得煅烧温度并未保持一致,但锂离子筛吸附性能处于最佳,为探究其原因,对实验室马弗炉进行校温实验,结果表明:炉内温度较屏幕显示温度高24℃左右,炉内实际温度为699℃,该煅烧温度与上述差热分析保持一致,反应趋于平缓即达到平衡。

因此,最佳锂离子筛前驱体制备试验条件参数为煅烧温度699℃、 $n_{\text{TiO}_2}/n_{(\text{Li}_2\text{O}+\text{TiO}_2)}=0.45$ 、煅烧时间24 h,助熔剂中锂含量与反应物料中锂总量的物质的量比为0.2。

对基于上述方法制备的锂离子筛产品进行表征,结果如图8所示。采用Cu K α 辐射($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$),步长为 0.02° 进行了晶格参数表征,所得结果与文献报道值^[11]($a=5.13 \text{ \AA}$, $b=8.83 \text{ \AA}$, $c=9.78 \text{ \AA}$, $\beta=99.94$)吻合较好。经酸洗后, Li_2TiO_3 前驱体的(133)、(206)和(062)衍射峰消失,发生 Li^+/H^+ 离子交换反应,形成层状单斜结构的锂离子筛。

图9为锂离子筛前驱体形貌及粒度分布图,结果表明产品颗粒粒度分布相对均匀,无明显团聚且分散状态良好,累计分布90%所对应的粒径值为15.95 μm ,重量比表面积为2039.771 m^2/kg ,市面上钛系锂离子筛重量比表面积通常在500~1500 m^2/kg 区间内,其值越大,表明吸附能力越强。

3.2 锂离子筛性能考察

3.2.1 循环性能及杂质离子选择性

由于西藏某盐湖卤水成分复杂,不仅含有 Li^+ ,而且含有大量杂质金属离子,如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。锂离子筛在吸附试验过程中,对锂离子的特性及试验过程中吸附量和解吸量维持不变至关重要,因此考察锂离子筛产品循环性能及杂质离子选择性。

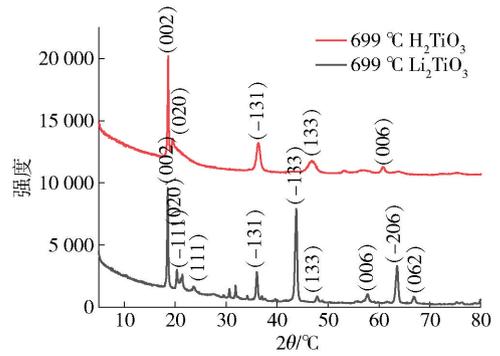
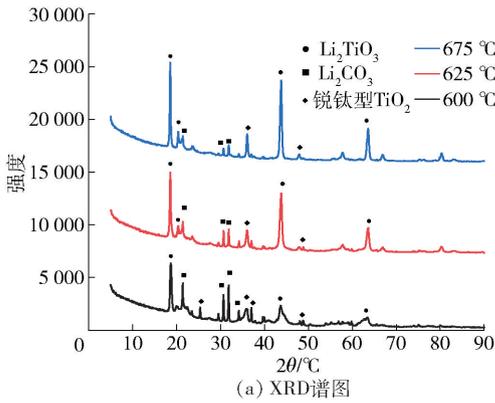
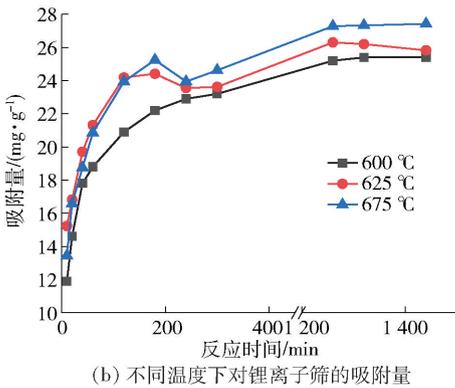
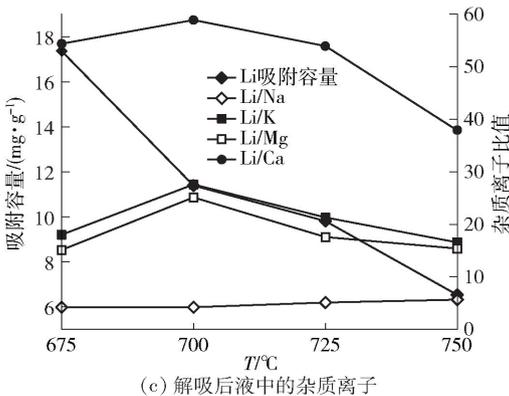


图8 锂离子筛 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of lithium ion sieve



(b) 不同温度下对锂离子筛的吸附量



(c) 解吸后液中的杂质离子

图7 产物 XRD 谱图及吸附量图

Fig.7 XRD spectra and adsorption capacity of the product

对所制备的锂离子筛进行多次循环吸附-解吸试验,逐一对比吸附量及 Li⁺ 解吸率的变化,运用分配系数和分离系数研究 HTO 吸附剂在卤水中对 Li⁺ 的吸附选择性,考察锂离子筛半小时内吸附-解吸对 Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 的选择性情况,并通过式(3)~(4)计算出相应的分配系数和分离系数,结果见图10和表3。

试验结果表明,锂离子筛经多次循环吸附-解吸试验后,吸附30 min时吸附量达8 mg/g左右, Li⁺

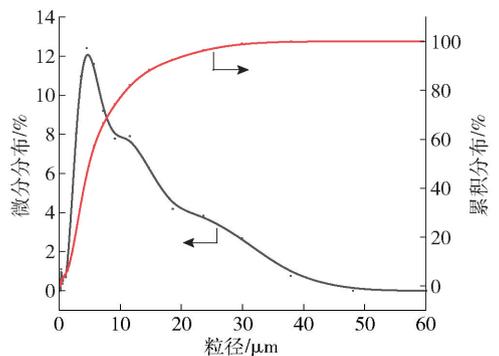
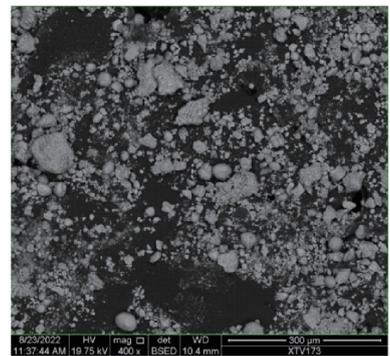


图9 锂离子筛前驱体形貌及粒度分布图

Fig.9 The morphology and particle size distribution of lithium ion sieve precursor

解吸率达85%左右;该离子筛对盐湖卤水中的锂离子具有较好选择性,解吸液锂离子与杂质离子浓度比值大约为 Li/Na = 4.5、Li/K = 25、Li/Mg = 13、Li/Ca = 40,对卤水中主要杂质离子分离系数排序为 $\alpha_{Li/K} > \alpha_{Li/Mg} > \alpha_{Li/Na} > \alpha_{Li/Ca}$ 。

3.2.2 锂离子筛钛溶损

在上述最佳试验条件下, Li₂TiO₃ 前驱体产品进行酸洗转型的过程中,酸洗液出现钛溶出情况。为

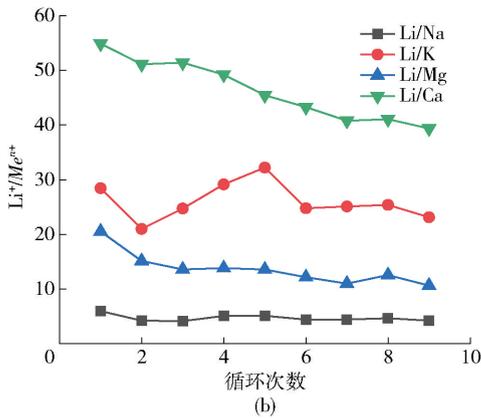
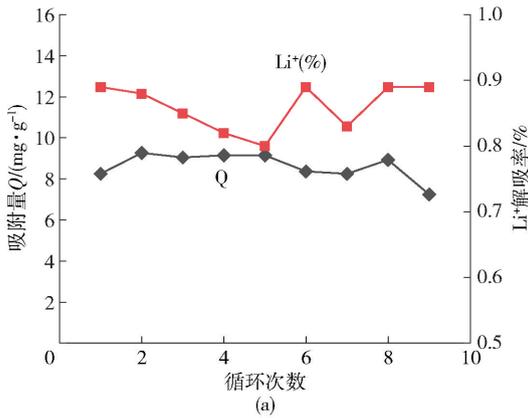


图 10 锂离子筛经多次循环试验吸附容量、Li⁺解吸率及杂质离子比值图

Fig. 10 The adsorption capacity, Li⁺ desorption rate and impurity ion ratio of lithium ion sieve after multiple cycle tests

判断钛溶出是结构中偏钛酸锂骨架中钛溶出,还是

在制备产品过程中原料存在未反应的锐钛型 TiO₂ 溶出,开展了锂离子筛钛溶损试验,结果见表 4、表 5。为保持试验一致性,取适量锐钛型二氧化钛,在同等煅烧试验条件下进行煅烧。

试验结果表明,随着酸浓度的升高, Li₂TiO₃ 前驱体酸洗液中钛离子浓度逐渐升高,当酸浓度为 1 mol/L 时,酸洗 150 min 后溶液中钛浓度为 940ppm; 在不同酸浓度下,煅烧后 TiO₂ 酸洗 150 min 后,溶液中钛浓度均小于 2ppm (远小于 940ppm)。由上可知,高酸度的 H⁺ 破坏 Ti—O—Ti 键,对 1 mol/L 盐酸中破坏后的锂离子筛进行物相分析,如图 11 所示,并未出现金红石型二氧化钛峰,均为锐钛型二氧化钛峰,锂离子筛中钛的溶出属于偏态酸锂结构性溶出,为后续减少偏钛酸锂结构钛溶损进行元素掺杂提供理论基础,溶解过程可用方程式(5)~(7)表示^[13]。

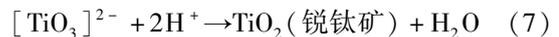
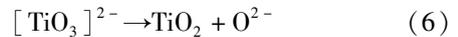
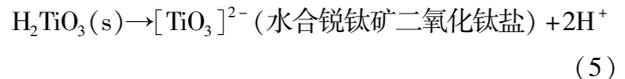


表 3 杂质离子的 K_d、α 系数表

Table 3 K_d, α coefficient table of main impurity ions

离子类别	Li	Na	K	Ca	Mg
分配系数 K _d /(mg·L ⁻¹)	56.4	6.97	1.81	48	0.596
离子比值	α _{Li/Na}	α _{Li/K}	α _{Li/Ca}	α _{Li/Mg}	—
分离系数 α	8.09	69.26	1.18	31.13	—

表 4 不同酸浓度下锂离子筛钛溶损数据表

Table 4 Data table of titanium dissolution loss of lithium ion sieve at different acid concentrations

取样时间	0.1 mol/L		0.3 mol/L		0.5 mol/L		1 mol/L	
	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg
10 min	0.0597	0.02	5.9	1.797	76	22.8	218.5	65.55
20 min	0.0141	0	<0.0015	<0.00045	96.5	28.95	340.5	102.15
30 min	0.0663	0.02	<0.0015	<0.00045	108	32.4	432	129.6
40 min	0.056	0.02	<0.0015	<0.00045	121.5	36.45	505	151.5
60 min	<0.0015	<0.00045	<0.0015	<0.00045	143.5	43.05	645	193.5
120 min	<0.0015	<0.00045	<0.0015	<0.00045	162	48.6	830	249
150 min	<0.0015	<0.00045	<0.0015	<0.00045	173.5	52.05	940	282

表5 不同酸浓度下煅烧后 TiO₂ 钛溶损数据表Table 5 Data table of TiO₂ titanium dissolution loss after calcination at different acid concentrations

取样时间	0.1 mol/L		0.3 mol/L		0.5 mol/L		1 mol/L	
	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg	C _{Ti4+} /(mg·L ⁻¹)	溶损/mg
10 min	<0.001 5	<0.000 45	0.176	0.053	0.201	0.060	0.138 7	0.042
20 min	<0.001 5	<0.000 45	0.235	0.071	0.151	0.045	1.14	0.342
30 min	<0.001 5	<0.000 45	0.399	0.120	0.214	0.064	3.637 5	1.091
40 min	<0.001 5	<0.000 45	0.926	0.278	0.429	0.129	0.516 2	0.155
60 min	<0.001 5	<0.000 45	1.184	0.355	0.856	0.257	0.733 7	0.220
120 min	<0.001 5	<0.000 45	1.005	0.302	0.573	0.172	1.5	0.450
150 min	0.007 4	0.00	1.375	0.413	1.044	0.313	1.9	0.570

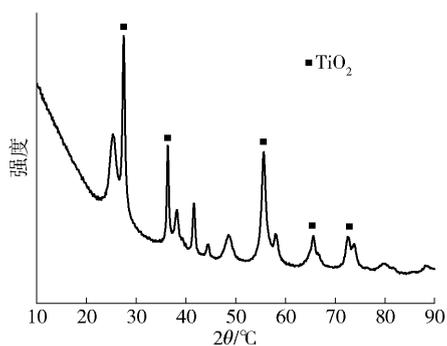


图11 锂离子筛溶损后 XRD 图

Fig. 11 XRD pattern of lithium ion sieve after dissolution loss

4 结论

针对钛系锂离子筛实际应用中存在的吸附容量低、吸附速率慢、吸附剂稳定性差的等问题,本文以低熔点的乙酸锂为助熔剂,以碳酸锂、二氧化钛为原料,采用改进高温固相法合成锂离子筛,并以国内某盐湖卤水为原料,开展锂离子筛性能测试,得到以下主要结论。

1) 锂离子筛前驱体最佳制备工艺条件为煅烧温度 699 °C、 $n_{\text{TiO}_2}/n_{(\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2)} = 0.45$ 、煅烧时间 24 h、 $n_{\text{CH}_3\text{COOLi}}/n_{(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{COOLi})} = 0.2:1$,将制得的前驱体在 pH 值 1.5 左右的盐酸中进行酸洗,即得到锂离子筛产品。

2) 将制得的锂离子筛对西藏某盐湖卤水进行 24 h 静态吸附,饱和吸附量为 27.42 mg/g;经多次循环吸附-解吸试验后,在常温吸附 30 min 条件下,吸附量为 8 mg/g(市面吸附剂 30 min 吸附量均为 6 mg/g 左右),Li⁺解吸率约 85%。

3) 该锂离子筛产品对杂质离子选择性较好,解析液中 Li/Na = 4.5、Li/K = 25、Li/Mg = 13、Li/Ca = 40,杂质离子分离系数排序为 $\alpha_{\text{Li}/\text{K}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Mg}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Na}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Ca}}$ 。

4) 酸洗液中锂离子筛中钛的溶出属于偏钛酸锂结构性溶出。

基于上述制备方法,钛系锂离子筛虽以粉末形式存在,但其性能优异,后续可采用造粒、发泡等工艺的方式,将粉末状的锂离子筛材料加工成型,可提高工业应用性,该产品在盐湖卤水的分离富集具有较好的应用前景。

[参考文献]

- [1] 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.
YE Liuying, ZENG Dewen, CHEN Chi, et al. Research progress in application of absorbent of lithium extraction from brine[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(3): 16-19.
- [2] 赵元元,陈海峰,刘云云,等. 锰系锂离子筛的制备与改性的研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(2): 21-29.
ZHAO Yuanyuan, CHEN Haifeng, LIU Yunyun, et al. Research progress on preparation and modification of manganese based lithium ion sieve[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(2): 21-29.
- [3] WEI Shudan, WEI Yuanfeng, CHEN Tao, et al. Porous lithium ion sieves nanofibers: General synthesis strategy and highly selective recovery of lithium from brine water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379, 122407.
- [4] WANG S L, CHEN X, ZHANG Y, et al. Lithium adsorption from brine by iron-doped titanium lithium-ion sieves[J]. Particology, 2018, 41: 40-47.
- [5] 袁艺珈,赖先熔,孙豪,等. 掺铈钛系离子筛的合成及性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(2): 226-234.
YUAN Yijia, LAI Xianrong, SUN Hao, et al. Preparation and

- properties of Ce-doped titanium based ion sieve [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2022, 36(2): 226–234.
- [6] 孟祥坤, 贺帅, 刘银凤, 等. 固相法合成掺杂型锂钛系离子筛及其吸附性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 66–72.
- MENG Xiangkun, HE Shuai, LIU Yinfeng, et al. Solid-state synthesis of doped lithium-titanium ion-sieve and its absorption properties [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(2): 66–72.
- [7] GU Donglei, SUN Wenjun, HAN Guofei, et al. Lithium ion sieve synthesized via an improved solid state method and adsorption performance for West Taijinar Salt Lake brine [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 474–483.
- [8] HAYASHI F, OGAWA K, MORIYA Y, et al. Growth of β - Li_2TiO_3 nanocrystals from LiCl and LiOH fluxes [J]. Crystal Growth Design, 2018, 19: 1377–1383.
- [9] KLEYKAMP H. Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li_2TiO_3 [J]. Fusion Engineering Design, 2002, 61–62: 361–366.
- [10] 刘文涛, 刘亦凡. 锂离子交换体 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.625}\text{O}_4$ 的研究(Ⅲ)—— $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.625}\text{O}_4$ 的造粒、改型及油田咸水中锂的回收[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(4): 353–358.
- LIU Wentao, LIU Yifan. Study on $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.625}\text{O}_4$ as Li-ion exchanger (Ⅲ)—Granulation and modification of $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.625}\text{O}_4$ and recovery of lithium from oilfield salt water [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2011, 27(4): 353–358.
- [11] WANG Shulei, LI Ping, ZHANG Xin, et al. Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using HxTiO_3 ion sieve [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 21–28.
- [12] 周苏禹. LTO型锂离子筛的改性与成型[D]. 上海师范大学, 2022.
- ZHOU Suyu. Modification and molding of LTO lithium ion sieve [D]. Shanghai Normal University, 2022.
- [13] SHLIMAS D, KOZLOVSKIY A L, ZDOROVETS M. Study of corrosion resistance and degradation mechanisms in LiTiO_2 – Li_2TiO_3 Ceramic [J]. Crystals, 2021, 11(7): 753.

Synthesis of high-efficiency lithium ion sieve by solid-phase method and its performance

PENG Shan^{1,2}, SHI Yu^{1,2}, ZHANG Jiahao^{1,2}, WANG Qiankun^{1,2}, XIE Hongzhen^{1,2}, XU Xiaoyang^{1,2}

(1. State Key laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Xiamen 361101, China;

2. Xiamen Zijin Mining and Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China)

Abstract: In response to the challenges posed by low lithium adsorption capacity, slow adsorption rates, and poor stability of titanium-based lithium ion sieves in practical applications, this study synthesizes a lithium ion sieve utilizing lithium carbonate, titanium dioxide, and lithium acetate as raw materials through an improved high-temperature solid-state method. The synthesized precursor of the lithium ion sieve was characterized with respect to its morphological appearance and crystalline phase composition. Performance tests were conducted using brine sourced from a domestic salt lake as the raw material, focusing on selectivity for impurity ions, cyclic adsorption performance, and the mechanisms underlying titanium leaching. The following key conclusions were drawn: The optimal preparation conditions for the precursor of the lithium ion sieve include a calcination temperature of 699 °C, a $n_{\text{TiO}_2}/n_{(\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2)}$ ratio of 0.45, a calcination time of 24 h, and an $n_{\text{CH}_3\text{COOLi}}/n_{(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{COOLi})}$ ratio of 0.2:1. Under these conditions, the maximum saturated adsorption capacity for brine reached 27.42 mg/g; after multiple cycles of adsorption-desorption tests, the working adsorption capacity was determined to be 8 mg/g (in comparison to approximately 6 mg/g for commercially available adsorbents with a 30-minute adsorption period), with an Li^+ desorption rate around 85%. The selectivity towards impurity ions is relatively favorable with ratios such as $\text{Li}/\text{Na} = 4.5$, $\text{Li}/\text{K} = 25$, $\text{Li}/\text{Mg} = 13$, and $\text{Li}/\text{Ca} = 40$; thus indicating that separation coefficients rank as $\alpha_{\text{Li}/\text{K}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Mg}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Na}} > \alpha_{\text{Li}/\text{Ca}}$. Furthermore, the leaching of titanium from the lithium ion sieve is attributed to structural dissolution associated with lithia-titanate formation.

Key words: lithium-ion sieve; adsorption capacity; adsorbent stability; adsorption rate; fluxing agent; ion selectivity; corrosion