引用本文：吕龙, 冀颖, 朱晓峰, 侯雪超, 尹立娜, 谢鹏, 李天玉. 颗粒状铝基锂吸附剂在察尔汗盐湖卤水提锂中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 408-417.
Citation: LYU Long, JI Ying, ZHU Xiao-feng, HOU Xue-chao, YIN Li-na, XIE Peng, LI Tian-yu. Application of Granular Aluminum-Based Lithium Adsorbent in Lithium Extraction from Qarhan Salt Lake Brine [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 408-417.

· 研究论文 ·

文章编号：1001-5493(2025)05-0408-10 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010026

颗粒状铝基锂吸附剂在察尔汗盐湖卤水提锂中的应用*

吕龙, 冀颖, 朱晓峰, 侯雪超, 尹立娜, 谢鹏, 李天玉**

(北京华特源科技有限公司,北京 108000)

摘 要：文章以商品化的颗粒状铝基锂吸附剂为研究对象，探讨其在察尔汗盐湖卤水中的锂吸附和提取性能。考察了吸附剂投加量、pH值和初始Li^+浓度对锂吸附性能的影响，并利用扫描电子显微镜 (SEM) 和X射线衍射 (XRD) 对吸附剂形貌进行了表征，评价其分离性能和循环稳定性。结果表明，当初始Li^+浓度为170 mg/L、反应温度为30 ℃时，随着投加量的增加，Li^+的吸附率从8.46%增至90.98%，且在pH值2~8范围内吸附能力受pH值变化的影响较小。SEM和XRD分析显示，吸附剂表面粗糙度较高，主要成分为锂铝层状氢氧化物。该吸附剂对Li^+的分配系数 (K_d=718.52) 显著高于其他阳离子，且在20次循环使用后仍保持良好的吸附性能，吸附容量稳定保持在约4 mg/g。吸附动力学拟合结果表明，相较于准一级动力学，准二级动力学的拟合度更好，这表明化学吸附可能是吸附剂吸附Li^+的主要速率限制步骤。吸附等温线分析表明，吸附过程是均相与非均相共同作用的结果。

关键词：颗粒状铝系锂吸附剂，盐湖提锂，吸附性能，分离性能，循环稳定性
中图分类号：O643 **文献标志码：**A

1 前 言

当前锂的主要供应来源包括锂矿石 (如锂辉石和锂云母) 以及卤水。据报道，这两类资源分别占世界锂储量的34%和66%[1]。相较于锂矿石提锂，从盐湖中提取锂具有更高的成本效益和能源效益。然而，由于不同地区的盐湖卤水成分存在显著差异，因此在提锂过程中需要采用不同的提锂技术。目前主要的提锂技术包括煅烧浸取法、溶剂萃取法、膜分离法、离子交换和吸附法等[2]。其中，煅烧浸取法存在能耗过高 (煅烧温度通常超过800 ℃) 的显著缺陷；溶剂萃取法则因有机试剂的昂贵成本及潜在的挥发性污染而受限；膜分离技术虽具有无相变、低能耗的优势，但面临膜组件投资成本高昂及易发生膜污染等问题；离子交换法操作条件温和，但存在树脂材料溶损率过高的技术瓶颈。相较而言，吸附法在环境兼容性方面表现突出，其工艺过程无须引入有机溶剂，且吸附剂可循环再生，经济效益显著。吸附法通过高选择性吸附剂吸附卤水中的Li^+，然后通过洗脱、浓缩、除杂纯化、碳化等工序获得锂产品。目前，市场上常用的提锂吸附剂主要包括铝基吸附剂、钛基吸附剂和锰基吸附剂。钛基和锰基吸附剂主要适用于西藏碳酸盐型盐湖卤水，但吸附过程较为复杂且需要使用酸，条件控制要求较高；铝基吸附剂则主要适用于青海氯化物型盐湖和少量硫酸盐型卤水，是目前青海地区从盐湖卤水中提取锂的唯一大规模成功工业化应用的吸附剂，其在中性溶液中即可实现解吸，稳定性较好且无溶损[3]。

* **收稿日期：**2025-04-01
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.
****通信作者：**李天玉, E-mail：bsy_litianyu@126.com.

铝基锂吸附剂是一种锂/铝层状双氢氧化物(Li/Al-LDH)，由金属-O八面体单元共边连接形成的板层、层间阴离子以及水分子构成[4]。其板层带有正电荷，Al^{3+}占据层板上2/3的八面空穴，剩余的空穴由Li^+填充。为了保证整体电中性，阴离子嵌入层间，并通过氢键、静电吸引力和范德华力与层板结合。通过去离子水洗脱，可以使Li/Al-LDH层板上的部分Li^+脱出，产生的空穴为Li^+吸附活性位点[5]。

诸多研究已报道了多种高效Li/Al-LDH粉体材料的合成，并通过掺杂改性提高其吸附性能[6]。然而，粉末吸附剂的使用在连续吸附操作中面临诸多挑战，例如在锂提取过程中存在粉末损失、压力下降大及回收困难等问题[7]。因此，在工业卤水提锂工艺中，将粉末吸附剂进行造粒是必不可少的步骤[8]。目前，大部分研究集中在Li/Al-LDH粉体材料造粒配方的开发，而对商业化产品在实际项目中的应用研究相对较少。为评估吸附剂在实际盐湖卤水中的性能表现及吸附规律，本文以商品化的颗粒状铝基锂吸附剂为研究对象，探究其在察尔汗盐湖卤水中对锂的吸附和提取性能。同时，本文对材料的形貌特征、物理化学性质、吸附影响因素及动力学特性等进行了研究，通过吸附剂投加量、pH值、动力学、等温线和浓度效应等多方面对颗粒状铝基锂吸附剂的吸附性能进行分析，以评价其工程应用潜力，为察尔汗盐湖提锂工业化发展提供技术指导。

2　实验部分

2.1　试验原料、试剂和仪器设备

试验原料：颗粒状铝基锂吸附剂(粒径1~2 mm，装填密度0.7 kg/L)，购自北京华特源科技股份有限公司；卤水，取自青海省察尔汗盐湖(离子含量见表1)。

试剂：氯化锂(LiCl)、氯化镁($MgCl_2$)、氯化钙($CaCl_2$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、氯化钾(KCl)、硼砂($Na_2B_4O_7•10H_2O$)，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

仪器设备：SmartLab-SE型X射线衍射仪(XRD)，日本理学Rigaku公司；Gemini SEM 300型扫描电子显微镜(SEM)，江苏金城国胜实验仪器厂；HZL-X100型恒温振荡培养箱，北京成萌伟业科技有限公司；JJ-1.90W型电动搅拌器，江苏金城国胜实验仪器厂；BT300-2J型蠕动泵，保定兰格恒流泵有限公司；Optima 8000型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)，珀金埃尔默仪器有限公司；傅里叶红外光谱仪(FTIR)，德国布鲁克公司。

表1　青海省察尔汗盐湖卤水离子含量.

Table 1　Halogen ion content in Qarhan Salt Lake, Qinghai Province.

离子	含量(g/L)
Li^+	0.17
Mg^{2+}	120
Ca^{2+}	14
Na^+	0.95
K^+	0.37
B^{3+}	0.16
Cl^-	321
SO_4^{2-}	0.75

2.2　试验方法

2.2.1　材料表征

通过粒度分析对材料的粒径分布进行测量。利用SEM对样品表面的微观形貌和结构特征进行研究。使用XRD对样品的成分和结构类型进行分析。采用消解处理对材料锂铝比进行测定。

2.2.2　铝基锂吸附剂吸附性能研究

2.2.2.1　烧杯实验　取一定量吸附剂于150 mL察尔汗盐湖卤水中，将其置于恒温摇床中，在搅拌速度150 r/min、反应温度(30±2) ℃条件下振荡16 h进行Li^+吸附，测定Li^+浓度。考察吸附剂投加量(0.5、1、2、4、7和10 g)和pH值(3、4、5、6、7和8)对吸附剂吸附性能的影响，每组实验至少重复3次，吸附量由式(1)计算。

$$q_t=\frac{(\rho_0-\rho_t)V}{m} \tag{1}$$

式中：q_t为t时刻吸附剂的吸附量，mg/g；ρ_0、ρ_t分别为初始和t时刻Li^+浓度，mg/L；V为卤水体积，L；m为吸附剂的质量，g。

2.2.2.2　柱实验　取100 mL经振动密实的吸附剂装填至有机玻璃柱内，检查连接管线和蠕动泵。以察尔汗盐湖卤水为进料液，通过蠕动泵以3 BV/h的进料流速进入反应柱(下进水形式)，每隔30 min取液，测定Li^+浓度，实验至少重复3次，取平均值。

2.2.3 铝基锂吸附剂分离性能研究

取4 g吸附剂于150 mL察尔汗盐湖卤水中，将其置于恒温振荡培养箱中，在振荡频率150 r/min、反应温度 (30±2) ℃条件下振荡 16 h 进行 Li^+吸附，测定溶液中 Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、B^{3+}的浓度。各离子的分配系数及Li^+与其他离子的分离因子分别按式 (2) 和式 (3) 计算。

$$K_d=(\rho_0-\rho_t)\times V/(\rho_t\times m) \tag{2}$$

$$\alpha_{Me}^{Li}=K_d^{Li}/K_d^{Me} \tag{3}$$

式中：K_d为分配系数，mL/g；α_{Me}^{Li}为Li^+与Me离子 (Me=Na^+, K^+, Ca^{2+} Mg^{2+}, B^{3+}) 的分离因子。

2.2.4 铝基锂吸附剂循环稳定性研究

取 4 g吸附剂于 150 mL 察尔汗盐湖卤水中，将其置于恒温振荡培养箱中，在振荡频率150 r/min、反应温度 (30±2) ℃条件下振荡16 h进行Li^+吸附，测定溶液中Li^+的浓度并计算吸附容量。然后用纯水对吸附后的吸附剂进行脱附：将吸附后的吸附剂置于400 mL纯水解吸液中，反应1.5 h，此为一个循环，重复循环吸附-脱附过程20次。

2.2.5 吸附动力学实验

取 30 g吸附剂于2400 mL察尔汗盐湖卤水中 (初始Li^+浓度分别调节至150、250和400 mg/L)，在温度 (30±2) ℃、搅拌速度150 r/min条件下搅拌反应，分别在反应0、5、10、30、60、120、240、480、720和1440 min时取样，测定溶液中Li^+的浓度。将所得动力学数据分别采用准一级动力学模型 (式 (4))、准二级动力学模型 (式 (5)) 和颗粒内扩散模型 (式 (6)) 进行拟合，得到相关方程参数。

$$q_t=q_e(1-e^{-k_1t}) \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t}=\frac{t}{q_e}+\frac{1}{k_2{q_e}^2} \tag{5}$$

$$q_t=k_{p,i}t^{1/2}+C_i \tag{6}$$

式中：t为反应时间，h；q_t为t时刻单位吸附剂的吸附量，mg/g；q_e为吸附平衡时单位吸附剂的吸附量，mg/g；k_1为一级动力学模型速率常数；k_2为二级动力学模型速率常数；$k_{p,i}$为颗粒内扩散模型的速率常数；C_i为颗粒内扩散动力学常数。

2.2.6 等温线和热力学实验

取4 g吸附剂于250 mL初始浓度分别为10、50、70、100、150、200、350、500和600 mg/L的察尔汗盐湖卤水中，分别在反应温度 (30±1)、(40±1)、(50±1) ℃下振荡 16 h 进行Li^+吸附，测定溶液中Li^+的浓度并计算吸附容量。将所得数据分别采用 Langmuir (式 (7) 和式 (8))、Freundlich (式 (9)) 和 Temkin (式 (10)) 吸附等温模型进行拟合，以得到相关方程参数。

$$\frac{\rho_e}{q_e}=\frac{1}{q_m b}+\frac{\rho_e}{q_m} \tag{7}$$

$$R_L=\frac{1}{1+bC_0} \tag{8}$$

$$\lg q_e=\lg K_f+\frac{1}{n}\lg\rho_e \tag{9}$$

$$q_e=B\ln A+B\ln\rho_e \tag{10}$$

式中：ρ_e为吸附平衡时吸附质的质量浓度，mg/L；q_e为吸附平衡时单位吸附剂的吸附量，mg/g；q_m为最大吸附量，mg/g；C_0为初始浓度；b、R_L为Langmuir常数；K_f、$1/n$为与吸附性能和吸附难易程度有关的Freundlich常数；A、B为Temkin常数。

2.2.7 误差分析

采用χ^2检验评价吸附动力学和吸附等温线的拟合优度，计算公式为[9]式 (11)。

$$\chi^2=\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\left(q_{e,exp}-q_{e,cal}\right)^2}{q_{e,cal}}\right] \tag{11}$$

式中：$q_{e,exp}$为吸附量的实测值，mg/g；$q_{e,cal}$为模型拟合后该点的吸附量，mg/g；n为取点的数量。

3 结果与讨论

3.1 材料结构表征

3.1.1 SEM分析

使用SEM对样品的表面微观形貌进行表征，颗粒状铝基锂吸附剂的SEM图像如图1所示。该吸附剂采用有机造粒成型，其表面形貌不规则，这为增加与吸附质的有效接触提供了充足的比表面积。同时，材料表面颗粒状的前驱体晶体结构并不显著，说明其被有机物料均匀包裹。此外，还可观察到明显的有机材料交联网状结构。

3.1.2 粒径分布

对颗粒状铝基锂吸附剂的粒径分布进行测定，结果如图2所示。结果表明，粒径分布符合正态分布 (R^2=0.9623)，粒径主要集中在0.5~2.5 mm，平均粒径约为1.245 mm。同时，通过消解处理对材料锂铝比进行测量，结果显示锂铝比为

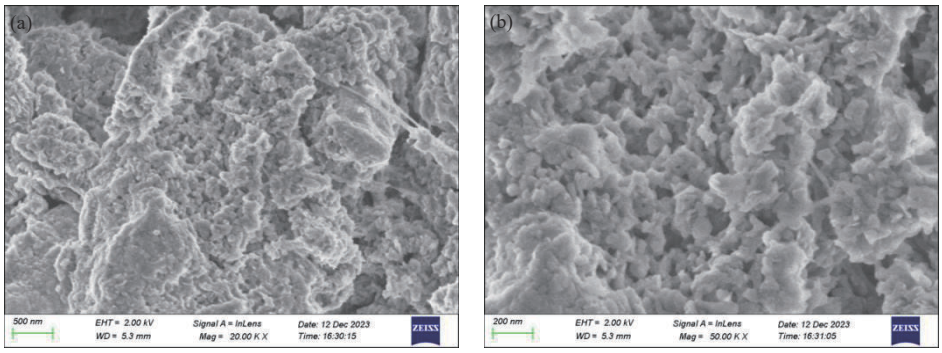

图1 颗粒状铝基锂吸附剂SEM图像.

Figure 1 SEM images of granular aluminum lithium adsorbent.

0.444。锂的原子半径较小，能够更容易地嵌入铝的晶格中，形成更为紧密的结构，高锂铝比在一定程度上提高了吸附剂结构的稳定性。

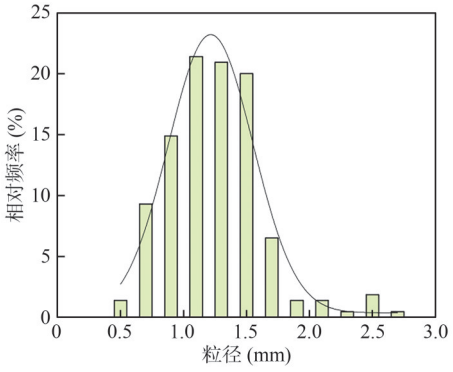

图2 颗粒状铝基锂吸附剂的粒径分布.

Figure 2 Grain size distribution of granular aluminum lithium adsorbent.

3.1.3 XRD分析

XRD是一种通过分析X射线与晶体相互作用产生的衍射图样来确定物质晶体结构的方法，利用该方法可以确定材料的成分及其内部原子或分子的排列方式[10]。颗粒状铝基锂吸附剂的XRD图谱如图3所示。可以看出，吸附剂活化前和活化后在11.4°、20.4°、23.2°、36.1°、40.5°、63.2°和64.5°处均有明显的衍射峰，这些峰值对应锂铝水滑石 ($LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_2O$) 的特征峰，分别对应PDF#31-0700中(003)、(101)、(006)、(112)、(115)、(300)和(303)晶面。这表明颗粒状铝基锂吸附剂的主要有效成分是锂铝层状氢氧化物。吸附剂活化前除了有锂铝水滑石的特征峰以外，还存在NaCl的特征峰，这可能是合成过程中残留的物质，在活化洗涤过程中析出[11]。

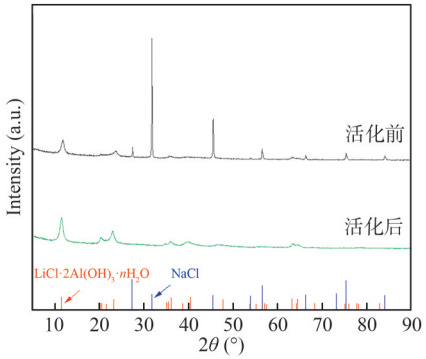

图3 颗粒状铝基锂吸附剂的XRD图谱.

Figure 3 XRD profile of granular aluminum lithium sorbent.

3.1.4 FTIR分析

FTIR是一种利用傅里叶变换原理进行红外光谱分析的仪器，主要用于获取物质的红外吸收光谱，进而分析其化学成分和结构。颗粒状铝基锂吸附剂的FTIR光谱图如图4所示。可以看出，吸附后3400 cm^{-1}处峰变窄，表明Li^+与羟基(—OH)发生离子交换；1640 cm^{-1}处的峰强减弱，该峰可能归属于吸附水中H—O—H的弯曲振动或残留有机物中C═O的伸缩振动，其强度下降表明Li^+取代了吸附剂表面配位的H_2O；1400 cm^{-1}处的特征峰衰减，该振动峰可能来源于Al—OH弯曲振动或羧酸根基团($—COO^-$)的不对称伸缩振动，其强度降低表明羟基可能通过离子交换 ($Al—OH + Li^+ \longrightarrow Al—O—Li + H^+$) 或配位作用与$Li^+$结合；960 cm^{-1}处的主峰发生位移，铝氧键(Al—O)的特征伸缩振动峰向低波数方向移动，直接证明Li^+与$Al—O^-$位点形成配位键，导致键长增加。上述吸附前后强度变化表明，该吸附剂的作用机制以配位作用为主，其次为离子交换，物理吸附的贡献相对最小。

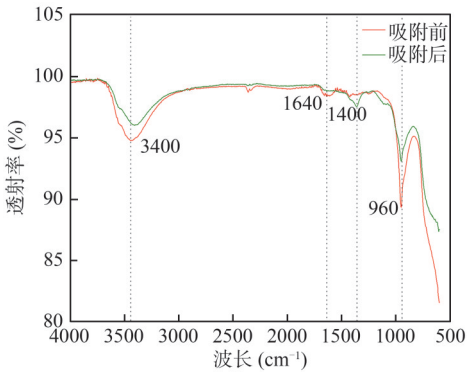

图4 颗粒状铝基锂吸附剂的FTIR图.

Figure 4 FTIR profile of granular aluminum lithium sorbent.

3.2 材料吸附特性研究

3.2.1 投加量

在初始Li^+浓度为170 mg/L、反应温度为(30±2) ℃、反应时间为16 h的条件下，吸附剂投加量对锂吸附性能的影响如图5所示。可以看出，随着投加量的增加，Li^+吸附率从8.46%显著提升至90.98%。这是由于投加量的增加使单位体积卤水中可利用的吸附位点增多，从而提高了Li^+的吸附效率。然而，吸附容量则随投加量的增加从4.63 mg/g逐渐下降至2.49 mg/g。这是由于当投加量较低时，吸附位点得到充分利用，对应的吸附容量相对较高；而投加量过高时，吸附剂之间接触重叠，导致部分吸附位点未被充分利用，从而降低了吸附位点的利用率[12]。因此，建议投加量不低于40 g/L，以达到较高的吸附率。

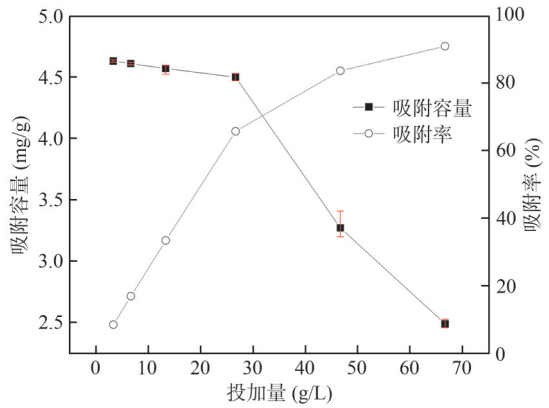

图5 投加量对吸附性能的影响.

Figure 5 Effect of dosage on adsorption properties.

3.2.2 卤水pH值影响

溶液的pH值是影响吸附过程的关键参数之一，因为pH值会影响卤水中离子的存在形态、吸附剂的表面电荷以及离子化程度[13]。在初始Li^+浓度为170 mg/L、反应温度为(30±2) ℃、反应时间为16 h的条件下，卤水pH值对锂吸附性能的影响如图6所示。可以看出，在pH值3~8范围内，随着pH值增加，吸附容量从3.92 mg/g略增加至3.99 mg/g，这表明吸附剂对Li^+的吸附能力受pH值变化的影响较小。这一结论也在其他研究中得到验证，即在氯化物型盐湖卤水中，pH值的变化对铝基吸附剂的吸附能力影响较小。

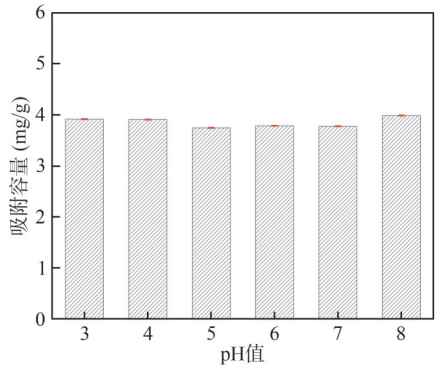

图6 pH值对吸附剂吸附Li^+的影响.

Figure 6 pH effect on the adsorption of the adsorbent on Li^+.

3.3 吸附动力学

吸附动力学实验在初始Li^+浓度为150、250和400 mg/L，反应温度为(30±2) ℃的条件下进行。采用准一级和准二级动力学模型对吸附过程进行动力学拟合，结果如图7所示，拟合相关参数见表2。拟合结果表明，不同初始Li^+浓度条件下，准一级动力学模型(R^2=0.917、0.868、0.853，χ^2=0.395、1.394、1.503)和准二级动力学模型(R^2=0.970、0.949、0.935，χ^2=0.151、0.558、0.742)均可以很好地描述颗粒状铝基锂吸附剂吸附Li^+的过程，这表明吸附过程中同时存在物理吸附和化学吸附，但相较于准一级动力学模型，准二级动力学模型的拟合度更好。这一结果表明，化学吸附(主要是配位作用、离子交换)可能是吸附剂吸附Li^+的主要速率限制步骤。

随着初始Li^+浓度从150 mg/L增加至400 mg/L，准一级和准二级动力学模型的拟合度均有所下降。这表明随着初始Li^+浓度的增加，吸附反应变得更复杂，不再是单纯的物理吸附或化学吸附占主导，可能受到多种因素(如离子水解等)的影响，从而影响整个吸附过程。

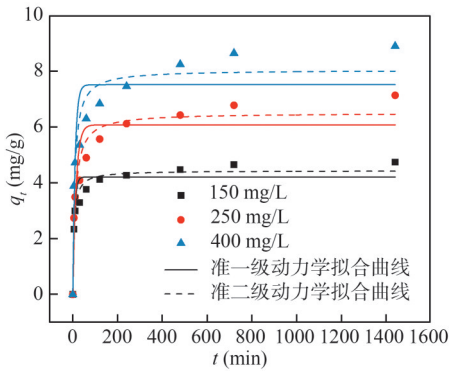

图7　不同初始Li⁺浓度吸附剂准一级和准二级动力学拟合曲线.

Figure 7　Fitting curves for quasi-first and quasi-second order dynamics of adsorbents at different initial Li^+ concentrations.

颗粒状铝基锂吸附剂吸附Li⁺颗粒内扩散模型拟合结果如图8所示，相关参数见表3。由图8可知，吸附剂对Li⁺的吸附主要在前3 h内。随着初始Li⁺浓度的增加，速率常数k增大，这主要是由于浓度梯度的增加加快了吸附速率[14]。同时，吸附过程可以分为3个主要阶段，即膜扩散、颗粒内扩散和渗透扩散，且这3个扩散步骤速率常数依次降低 (k_1>k_2>k_3) [15]。

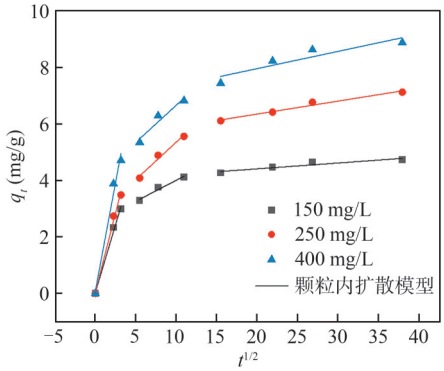

图8　不同初始Li⁺浓度颗粒内扩散模型拟合曲线.

Figure 8　Fitting curves for intracellular particle diffusion model at different initial Li^+ concentrations.

表2　吸附剂准一级和准二级吸附动力学拟合参数.

Table 2　Kitting parameters for quasi-first and quasi-second order dynamics of adsorbent adsorption.

初始Li⁺浓度 (mg/L)	准一级动力学模型				准二级动力学模型			
	k_1 (h^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	k_2 (h^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	χ^2
150	0.133	4.209	0.917	0.395	0.041	4.435	0.970	0.151
250	0.069	6.081	0.868	1.394	0.014	6.505	0.949	0.558
400	0.099	7.520	0.853	1.503	0.015	8.052	0.935	0.742

表3　吸附剂颗粒内扩散模型参数.

Table 3　Parameters of the diffusion model within the adsorbent particles.

初始Li⁺浓度 (mg/L)	k_1	R^2	k_2	R^2	k_3	R^2
150	0.963	0.994	0.149	0.970	0.021	0.894
250	1.126	0.993	0.266	0.977	0.046	0.975
400	1.538	0.985	0.263	0.937	0.061	0.850

3.4　吸附等温线

吸附等温线及热力学实验在不同初始Li⁺浓度，反应温度分别为(30±1)、(40±1)、(50±1) ℃，反应时间为16 h的条件下进行。通过Langmuir、Freundlich和Temkin吸附等温模型对实验数据进行拟合，结果如图9所示，相关参数见表4。Langmuir模型 (R^2=0.985、0.992、0.990，χ^2=0.619、0.361、0.398)、Freundlich模型 (R^2=0.934、0.939、0.932，χ^2=1.709、1.540、1.737)和Temkin模型 (R^2=0.992、0.993、0.988，χ^2=1.215、0.317、0.467) 均能较好地拟合实验数据，这表明吸附是一个均相与非均相共同作用的过程。Langmuir吸附等温模型中，平衡常数R_L反映了吸附反应的难易程度。结果表明，在30、40和50 ℃条件下计算得到的R_L范围均为0<R_L<1，说明吸附过程相对容易进行。Freundlich吸附等温模型中，K_f反映了吸附剂的吸附能力，其值越大，说明吸附能力越强；而n越大，则说明吸附作用越容易进行。根据表4，随着温度的升高，K_f从0.393提升至0.644，n从1.872提升至2.134，表明吸附能力增强，吸附过程也变得更加容易。Temkin吸附等温模型体现了吸附剂与吸附质分子之间的相互作用，拟合结果表明，该模型具有较高的决定系数 (R^2 =

0.988~0.993) 和较低的卡方值 (χ^2)，尤其在40 ℃和50 ℃条件下拟合优度最高，这说明Temkin模型能够较好地描述铝基吸附剂对锂的吸附行为。模型参数A和B均随温度升高而增大，这表明升温增强了吸附剂表面与锂离子之间的相互作用，从而提高了吸附能力。

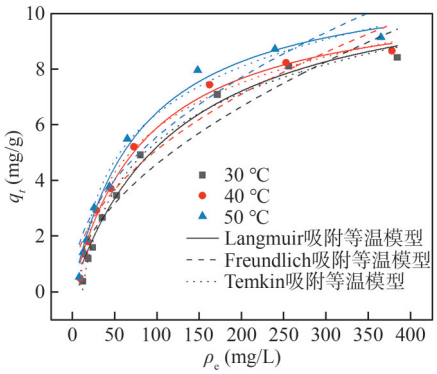

图9 不同初始浓度下吸附等温模型.

Figure 9 Adsorption isotherm models at different initial concentrations.

3.5 吸附分离性能研究

吸附剂对Li^+的选择性是在工程应用中衡量其性能的重要指标之一。在初始Li^+浓度为170 mg/L、反应温度为 (30±2) ℃、反应时间为16 h的条件下进行分离性能研究，表5列出了卤水中主要离子在颗粒状铝基锂吸附剂上的选择吸附参数。由表5可知，分配系数 (K_d) 由大到小的顺序为Li^+>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Na^+>K^+>B^{3+}，分离因子 (α_{Me}^{Li}) 由大到小的顺序为$\alpha_B^{Li}>\alpha_K^{Li}>\alpha_{Na}^{Li}>\alpha_{Ca}^{Li}>\alpha_{Mg}^{Li}$，表明吸附剂对$Li^+$具有较好的选择性。这主要归因于以下两点：

(1) 空位识别机制：在合成过程中，Li^+被引入Al (OH) $_3$晶格空位，形成对Li^+具有特异性识别的结构空穴；该选择性源于离子半径差异 (Li^+为0.068 nm、Na^+为0.095 nm、K^+为0.133 nm、Ca^{2+}为0.099 nm、Mg^{2+}为0.065 nm) 产生的空间位阻效应，其中空穴尺寸与Li^+的离子半径高度匹配，从而排斥半径过大 (如K^+) 或过小 (如Mg^{2+}) 的竞争离子。

(2) 表面电荷与吸附竞争：吸附剂表面负电荷通过静电作用优先吸附电荷密度较高的离子 (电荷/半径比顺序为Li^+ (14.71 nm^{-1}) > Na^+ (10.53 nm^{-1}) > K^+ (7.52 nm^{-1}))。然而，对于高价态离子 (Mg^{2+} (30.77 nm^{-1})、Ca^{2+} (20.20 nm^{-1}))，其较高的水合能导致脱水能垒升高，吸附剂可能无法提供足够的结合能，从而抑制了其在吸附剂表面的有效结合[16-17]。

这种特定的识别机制使得铝基吸附剂在锂提取工艺中表现出优越的选择性。

表4 Langmuir、Freundlich和Temkin吸附等温模型.

Table 4 Adsorption isothermal models of Langmuir, Freundlich and Temkin.

Langmuir吸附等温模型					
温度 (℃)	q_m (mg/g)	b	R_L	R^2	χ^2
30	11.700	8.04×10^{-3}	0.087~0.849	0.985	0.619
40	10.951	11.66×10^{-3}	0.085~0.795	0.992	0.361
50	11.538	12.66×10^{-3}	0.085~0.781	0.990	0.398
Freundlich吸附等温模型					
温度 (℃)	K_f	n	R^2	χ^2	
30	0.393	1.872	0.934	1.709	
40	0.570	2.101	0.939	1.540	
50	0.644	2.134	0.932	1.737	
Temkin吸附等温模型					
温度 (℃)	A	B	R^2	χ^2	
30	0.085	2.521	0.992	1.215	
40	0.125	2.330	0.993	0.317	
50	0.138	2.435	0.988	0.467	

表5　选择吸附参数.

Table 5　Selects the adsorption parameters.

离子	ρ_0 (mg/L)	ρ_e (mg/L)	q_e (mg/g)	K_d (mL/g)	α_{Me}^{Li}
Li^+	117.50	5.83	4.22	718.52	1
Na^+	4411.38	4272.26	5.22	1.22	588.37
K^+	2727.93	2667.67	2.26	0.85	848.20
Ca^{2+}	5373.51	5182.01	7.18	1.39	518.49
Mg^{2+}	110678.14	102078.54	322.52	3.16	227.41
B^{3+}	146.20	145.46	0.03	0.19	3751.01

3.6　吸附稳定性研究

3.6.1　柱实验-穿透曲线

为进一步评估吸附剂的工业化潜力，开展了固定床柱吸附实验，C_0为初始浓度，C_t为t时刻浓度，C_t与C_0的比值为t时刻溶液中剩余吸附质的比例，用来评估吸附效率，结果如图10所示。可以看出，随着运行时间的延长，出水瞬时浓度呈上升趋势，吸附能力相应降低。吸附过程可分为3个阶段：0~0.5 h (0~1.5 BV)，吸附剂活性位点在初始接触时迅速被占据；0.5~2.5 h (1.5~7.5 BV)，随着时间推移，污染物逐渐扩散至吸附剂内部孔隙，更多活性位点被利用，吸附效率高；2.5~4.0 h (7.5~12.0 BV)，吸附剂活性位点利用率达到动态平衡，出水浓度维持稳定。本文所得结论可为工程实践中的工艺参数决策提供数据支撑与理论依据，并对工程化应用提供可量化的参考基准。

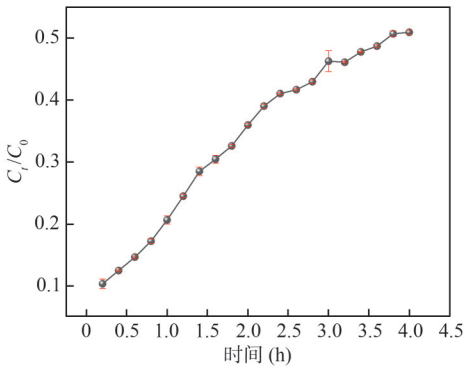

图10　吸附尾液C_t/C_0.

Figure 10　Adsorption tail liquid C_t/C_0.

3.6.2　长期稳定性

在初始Li^+浓度为170 mg/L、反应温度为(30±2) ℃、反应时间为16 h的条件下进行稳定性研究。图11展示了颗粒状铝基锂吸附剂在察尔汗盐湖卤水中进行20次重复循环吸附-脱附过程中吸附容量的变化趋势。可以看出，经过20次循环使用后，吸附容量稳定在约4 mg/g。这一结果证实了该吸附剂具有良好的锂吸附能力和稳定性。由此可推断，多次吸附-脱附循环并未导致吸附剂颗粒晶体结构的破坏，进一步证明了该材料在察尔汗盐湖锂提取工艺中的稳定性和可靠性，具有重要的实际应用价值。

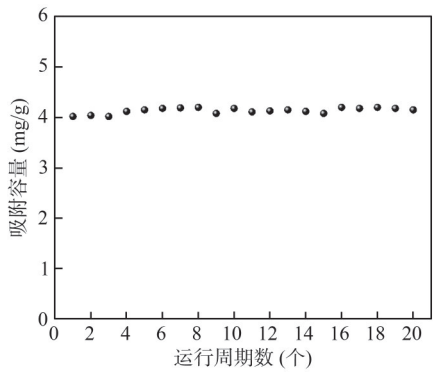

图11　吸附剂的循环稳定性.

Figure 11　Cycling stability of the sorbent.

4　结　论

本文以商品化的颗粒状铝基锂吸附剂为研究对象，探讨了其在察尔汗盐湖卤水中的锂吸附和提取性能，重点研究了吸附剂投加量、pH值和初始Li^+浓度对吸附性能的影响，并利用SEM和XRD对吸附剂进行了表征，考察了其分离性能和循环稳定性。本文的主要结论和应用价值如下：

(1) 工艺优化与工程指导意义：吸附剂的投加量对吸附效果影响显著，随着投加量增加，Li^+吸附率显著提高，建议投加量不低于40 g/L，以达到较高的吸附率。pH值对吸附剂的吸附效果影响较小，在pH值3~8范围内，随着pH值增大，吸附容量基本保持不变。该特性使得吸附剂可直接应用于察尔汗盐湖原卤，避免了常规工艺

中烦琐的pH值调节步骤，显著降低了运行成本。

(2) 技术创新与性能突破：材料表征结果显示，颗粒状铝基锂吸附剂表面形貌不规则，具有较高的粗糙度，观察到有机材料交联网状结构。吸附剂中的有效成分主要为锂铝层状氢氧化物，且吸附剂对Li^+的分配系数 (K_d=718.52) 显著高于其他阳离子 (Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}和B^{3+})，且在20次循环使用后仍保持良好的吸附性能，吸附容量稳定保持在约4 mg/g。

本文为察尔汗盐湖这类高镁锂比盐湖的提锂提供了新的技术选择，其工程化应用将显著提升我国盐湖锂资源的开发效率。

参考文献

1 Li H, Eksteen J J, Kuang G. Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives-A review[J]. *Hydrometallurgy*, **2019**,189: 105129.

2 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 从盐湖卤水中提取与回收锂的技术进展及展望[J]. 材料导报, **2019**,33(13): 2119-2126.

3 陈君, 钟静, 林森, 等. 铝基吸附剂固定床分离卤水锂资源过程研究[J]. 无机盐工业, **2023**,55(1):64-73.

4 Williams G R, O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**(30): 3065-3074.

5 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.

6 Zhu R, Wang S X, Srinivasakannan C, et al. Lithium extraction from salt lake brines with high magnesium/lithium ratio: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, **2023**, 21(3): 1611-1626.

7 Pan Y N, Zhang Y, Su H P, et al. Enhancing lithium extraction from low grade salt lake brines using high powder loading aluminum-based adsorbent granules[J]. *Desalination*, **2024**,583: 117696.

8 Yang J P, Na Y Y, Hu Y C, et al. Granulation of Mn-based perovskite adsorbent for cyclic Hg_0 capture from coal combustion flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 459: 141679.

9 Sarici-Özdemir ç, Önal Y. Error anlaysis studies of dye adsorption onto activated carbon from aqueous solutions[J]. *Particulate Science & Technology*, **2014**, 32: 20-27.

10 Jagaba A H, Kutty S R M, Hayder G, et al. A systematic literature review on waste-to-resource potential of palm oil clinker for sustainable engineering and environmental applications[J]. Materials, **2021**, 14(16): 4456.

11 Paranthaman M P, Li L, Luo J Q, et al. Recovery of lithium from geothermal brine with lithium-aluminum layered double hydroxide chloride sorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, **2017**,51(22): 13481-13486.

12 Senturk H B, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**,172(1): 353-362.

13 Peng Q, Liu Y, Zeng G, et al. Biosorption of copper (II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**,177(1/2/3): 676-682.

14 Oezer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 146(1/2): 262-269.

15 Ziarani P A, Dehkordi A M. Lithium extraction from an aqueous medium through in situ synthesis of aluminum hydroxide: A comprehensive study on adsorption and desorption processes, kinetics, isotherm models, and thermodynamic parameters[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2023**,63(1): 445-458.

16 Xue K, Liu H, Fan D C, et al. Selective recovery of lithium from aqueous solution with hydrophobic deep eutectic solvent based on quantum chemical calculations and experimental investigation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, **2024**, 192: 1566-1575.

17 Fan Z Q, Li R M, Zhang X, et al. Defect engineering: Can it mitigate strong coulomb effect of Mg^{2+} in cathode materials for rechargeable magnesium batteries?[J]. *Nano-Micro Letters*, **2024**, 17(1): 4.

Research paper

Application of Granular Aluminum-Based Lithium Adsorbent in Lithium Extraction from Qarhan Salt Lake Brine

LYU Long, JI Ying, ZHU Xiao-feng, HOU Xue-chao, YIN Li-na, XIE Peng, LI Tian-yu*
(*Beijing Huateyuan Technology Co., Ltd., Beijing 100080, China*)

Abstract The article focuses on a commercial granular aluminum-based lithium adsorbent, investigating its lithium adsorption and extraction performance in the brine of Qarhan Salt Lake. The effects of adsorbent dosage, pH, and initial Li^+ concentration on lithium adsorption performance were examined. The morphology of the adsorbent was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), and its separation performance and cyclic stability were evaluated. The results indicate that when the initial Li^+ concentration was 170 mg/L and the reaction temperature was 30 ℃, the Li^+ adsorption rate increased from 8.46% to 90.98% with an increase in adsorbent dosage. Additionally, the adsorption capacity was minimally affected by pH variations within the range of 2 to 8. SEM and XRD analyses revealed that the adsorbent has a high surface roughness and is primarily composed of lithium-aluminum layered double hydroxide. The distribution coefficient of the adsorbent for Li^+ (K_d = 718.52) was significantly higher than that for other cations. Moreover, the adsorbent maintained good adsorption performance after 20 cycles, with a stable adsorption capacity of approximately 4 mg/g. The adsorption kinetic fitting results showed that the pseudo-second-order kinetic model provided a better fit compared to the pseudo-first-order kinetic model, suggesting that chemical adsorption is likely the primary rate-limiting step in the Li^+ adsorption process. Adsorption isotherm analysis indicated that the adsorption process involves both homogeneous and heterogeneous interactions.

Keywords Granular aluminum-based lithium adsorbent, Salt lake lithium extraction, Adsorption performance, Separation performance, Cyclic stability

* **Corresponding author:** LI Tian-yu, E-main: bsy-litianyu@126.com.