

# 以 PAC 为原料合成锂吸附剂的工艺研究

张文丁<sup>1,2,3</sup>, 邓小川<sup>1,2</sup>, 朱朝梁<sup>1,2</sup>, 樊发英<sup>1,2</sup>, 张 毅<sup>1,2,3</sup>,  
樊 洁<sup>1,2</sup>, 史一飞<sup>1,2</sup>, 卿彬菊<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;  
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:**研究了聚合氯化铝(PAC)为原料合成锂吸附剂的基本工艺路线,并探究了加料方式、反应物配比、反应温度、反应时间和加料速度等对所合成吸附剂吸附量的影响,研究结果表明配比是影响吸附剂吸附量的最主要因素,得到了最佳合成条件,在此条件下所合成吸附剂对锂离子的吸附容量为 6.1 mg/g。推断吸附剂的主要成分为晶态或非晶态的  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,同时含有  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  等成分。从吸附结果来看,结晶度较差的片状  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和非晶态的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  为主成分的吸附剂吸附性能最好。

**关键词:**PAC; 吸附剂; 锂

**中图分类号:**TQ424

**文献标识码:**A

**文章编号:**1008-858X(2019)04-0055-07

我国锂资源约有 80% 赋存于盐湖卤水等液体矿中<sup>[1]</sup>。柴达木盆地盐湖卤水中锂储量巨大,但卤水均属高镁锂比盐湖<sup>[2]</sup>,由于镁、锂浓度比高达几百甚至上千,加之镁和锂化学性质极其相近,镁锂分离非常困难。吸附法<sup>[3]</sup>提锂,可以通过吸附剂的优化设计合成,提高其对锂的选择性吸附,可以在富集锂的过程中同时实现实现镁锂分离,是一种适合特殊卤水且非常有前景的工艺方法。

许多多价金属的氢氧化物、多元酸盐、离子筛型氧化物对于锂都有一定的吸附能力,目前对锰系、钛系离子筛<sup>[4-5]</sup>吸附剂的研究比较多。但锰系、钛系离子筛合成过程复杂,成本较高,且在洗脱过程中会消耗大量的酸,实际应用并无优势。铝系包括氢氧化铝、铝盐吸附剂虽然吸附量较低,但由于合成成本低、且对环境污染小,是有望获得大规模应用的锂离子吸附剂之一。目前文献及专利报道的铝盐吸附剂一般表示为  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup>,基本都采用锂盐与铝盐混合

后与碱反应得到<sup>[7]</sup>,或以氢氧化铝为原料进行插层转化得到<sup>[8]</sup>,但吸附剂的吸附容量低,且镁锂分离能力较差<sup>[9]</sup>,吸附剂溶损较为严重。文献查询到仅有一篇美国专利报道了以聚合氯化铝为原料合成铝盐吸附剂<sup>[10]</sup>。聚合氯化铝是介于  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之间的一种水溶性无机高分子混凝剂,简称聚铝,英文缩写为 PAC (poly aluminum chloride),本文进行了以 PAC 为原料合成锂吸附剂的工艺研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:聚合氯化铝(PAC)(98% 上海麦克林); $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR 国药沪试); $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR 国药沪试);无水乙醇(AR 天津富宇)。

仪器:赛默飞 NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞 X'pert Pro X 射线衍射仪,FEI

收稿日期:2019-01-21;修回日期:2019-02-02

基金项目:国家自然科学基金(21471157);青海省科技厅应用基础研究项目(2017-Zj-726);2015 年西部之光 A 类项目(Y610081035)

作者简介:张文丁(1995-),男,硕士,主要从事盐湖锂资源的分离与提取。Email:1099473995@qq.com。

通信作者:卿彬菊(1969-),女,博士,副研究员,主要从事盐湖资源分离提取和开发利用。Email:qbj@isl.ac.cn。

NanoSEM400 型扫描电镜, 麦克 ASAP2020 全自动比表面分析仪, 赛默飞 Icap6500 电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 磁力加热搅拌器, 蠕动泵, 电热恒温鼓风干燥箱等。

## 1.2 实验方法

**吸附剂合成方法** 以 PAC 和 LiOH 为原料, 水相中反应制得含锂复合铝盐, 通过洗涤将锂离子脱除, 得到铝盐吸附剂  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。在探索实验基础上初步确定基本实验条件为, PAC、LiOH 分别溶于 200 mL 高纯水中, 将其中一种溶液在 15 min 内加入另一种溶液中进行反应, 在 25 °C 下反应 2 h, 搅拌速度为 400 rpm, 经离心分离、水洗、醇洗后, 在 75 °C 下干燥得到吸附剂。

**吸附剂合成单因素条件实验** 分别研究了加料方式、反应物配比、反应温度、反应时间和加料速度对所合成吸附剂吸附量的影响。

**吸附试验方法** 配制锂离子浓度为 1.8 g/L 的氯化锂溶液(用稀 HCl 调节 pH 为 3 左右)用作吸附溶液, 称取 2 g 干燥的吸附剂加入 100 mL 吸附溶液中, 30 °C 水浴恒温振荡吸附 24 h, 测定吸附前后锂离子浓度, 计算吸附量  $E$ 。计算公式如下:

$$E = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{m}$$

其中,  $C_1$  为吸附前溶液锂离子浓度;  $C_2$  为吸附后溶液锂离子浓度;  $V$  为吸附溶液的体积;  $m$  为吸附剂的质量。

**吸附剂的表征** 进行了傅里叶红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、BET 分析等系统表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂合成单因素条件实验

1) 加料方式及反应物对比对吸附剂性能的影响 实验采用的两种加料方式。将 PAC 溶液加入 LiOH 溶液(以下简称“加料方式 1”), 将

LiOH 溶液加入 PAC 溶液(以下简称“加料方式 2”)。

由于聚合氯化铝无确定分子量, 配比采用反应物的质量比 ( $M_{\text{PAC}}/M_{\text{LiOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}}$ ), 分别为 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7.5:1。

对上述条件下得到的吸附剂进行吸附实验, 对比吸附量, 结果如图 1 所示。

加料方式和反应物对比对所合成吸附剂的吸附量都有影响, 但配比的影响更为显著。两种加料方式下随着配比的增加, 吸附量均逐步增大, 当配比为 4:1 时, 吸附量达到最大, 随后则随配比增加吸附量反而逐渐减小。对比后, 选择最大吸附量时的合成条件(加料方式 2, 反应物配比为 4:1)作为后续实验的条件。

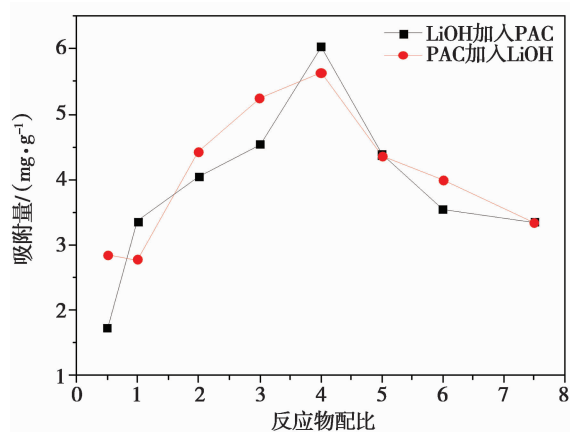


图 1 不同加料方式和反应物配比时的吸附量

Fig. 1 Adsorption capacity for different feeding methods and reactant ratios

2) 反应温度对吸附性能的影响 对比不同反应温度下所合成吸附剂的吸附量, 如表 1 所示, 温度对所合成吸附剂的吸附量影响很明显, 且随着反应温度的升高, 吸附量大体呈下降趋势。在 65 °C 时制得的吸附剂结构不稳定, 在吸附过程中本身结构被破坏, 无吸附能力。后续实验将反应温度定为 25 °C。

表 1 不同反应温度时吸附剂的吸附量

Table 1 Adsorption capacity of adsorbents with different reaction temperatures

| 反应温度/°C                   | 25  | 35  | 45  | 55  | 65  | 75  | 85  |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> ) | 5.3 | 4.9 | 4.2 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 2.3 |

3)反应时间对吸附性能的影响 不同反应时间所合成吸附剂的吸附量的变化如表 2 所示,随着反应时间的增长,吸附量也有小幅增加,但是在 2 h 以后,吸附量反而下降。这是由于反应时

间过长,所得到的吸附剂颗粒增大,其比表面积减小,相应降低了吸附量。因此,后续反应时间定为 2 h。

表 2 不同反应时间时吸附剂的吸附量

Table 2 Adsorption capacity of adsorbents with different reaction time

| 反应时间/h                    | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> ) | 4.8 | 4.9 | 5.1 | 5.3 | 3.6 | 3.2 |

4)加料速度对吸附性能的影响 不同加料速度对吸附剂的吸附量的变化如表 3 所示。LiOH 溶液以 40、20、13.33、10、8、6.67 mL/min 的

速度加入。加料速度对吸附量一定影响,但不显著,加料速度为 20 mL/min 时,吸附量最大,因此后续实验加料速度为 20 mL/min。

表 3 不同加料速度时吸附剂的吸附量

Table 3 Adsorption capacity of adsorbents with different dropping speed

| 加料速度/(mL·min <sup>-1</sup> ) | 40.0 | 20.0 | 13.3 | 10.0 | 8.0 | 6.7 |
|------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| 吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )    | 5.8  | 6.1  | 5.3  | 4.8  | 4.2 | 4.8 |

5)验证实验 选取上述单因素条件实验所获得的最佳合成条件,加料方式 2,反应物配比为 4:1,加料速度为 20 mL/min,25 ℃ 下反应 2 h 合成吸附剂,吸附量达到 6.1 mg/g,与单因素条件下合成的吸附剂比较,吸附量为最大。

时,所得到的吸附剂的比表面积均为最大,配比为 4:1 时为最小,对比对所合成吸附剂的比表面积影响很大,加料方式也有一定影响。

2)XRD 结果分析 不同加料方式及反应物配比条件下所合成吸附剂的 XRD 图谱如图 2 所示。

结果表明,反应物配比是决定所合成吸附剂组成、形貌的最主要因素,加料方式对吸附剂的合成也有显著影响。两种加料方式下,当反应物配比 0.5:1 时,吸附剂均结晶较好,为 LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 与 (CaO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的混合物,吸附实验表明其吸附量最低;当配比为 2:1 时,所得到的吸附剂为 LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 与 Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O 的混合物,其结晶度也较高,这种组成的吸附剂其吸附量也较小;而配比为 4:1 时,吸附剂为结晶度较低的 LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O、Al(OH)<sub>3</sub> 和非晶态化合物的混合物,吸附试验结果表明这种吸附剂其吸附量最大;配比为 7.5:1 时,不同加料方式所得到的吸附剂组成发生了变化,加料方式 1 所得到的吸附剂为结晶度低的 LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O、Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及非晶态化合物的混合物,加料方式 2 所得到的吸附剂为 LiCl·H<sub>2</sub>O 和非晶态化合物的混合物,两种吸附剂吸附量均较低。

2.2 吸附剂的表征结果及分析

1)比表面积分析 不同加料方式及反应物配比条件下所合成吸附剂的比表面积对比结果如表 4 所示。

表 4 不同加料方式及反应物配比时吸附剂的比表面积

Table 4 Specific surface area of adsorbent with different feeding methods and reactant ratios

| 反应物配比 | 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |         |
|-------|-----------------------------------------|---------|
|       | 加料方式 1                                  | 加料方式 2  |
| 0.5:1 | 44.376                                  | 26.932  |
| 2:1   | 44.563                                  | 41.534  |
| 3:1   | 53.884                                  | 48.561  |
| 4:1   | 9.826                                   | 16.881  |
| 5:1   | 78.171                                  | 128.529 |
| 6:1   | 125.773                                 | 167.121 |
| 7.5:1 | 84.642                                  | 118.723 |

从结果可看出两种加料方式下,当配比为 6:1

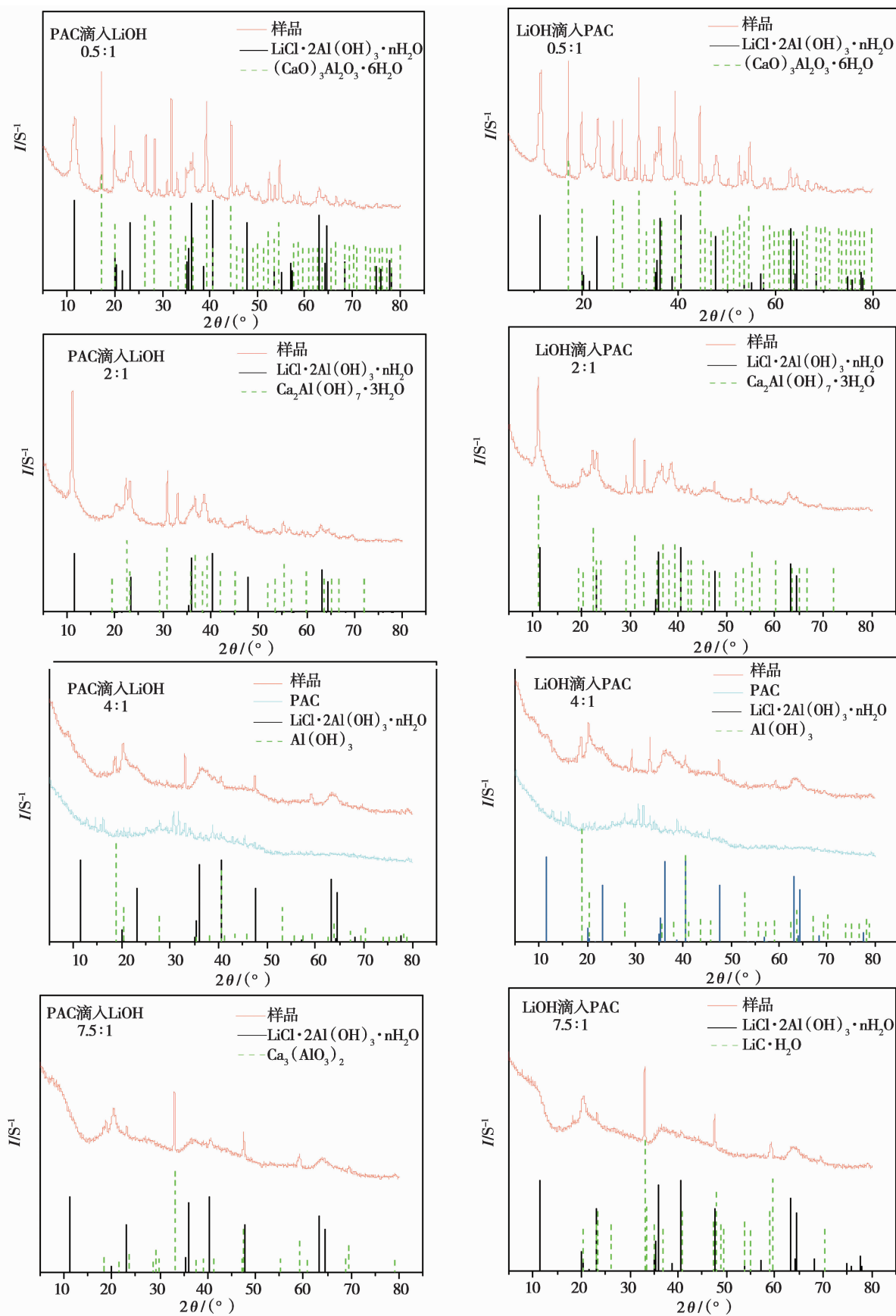


图2 不同加料方式、配比时吸附剂的XRD图谱  
Fig. 2 XRD patterns of adsorbents under different ratios and reactants

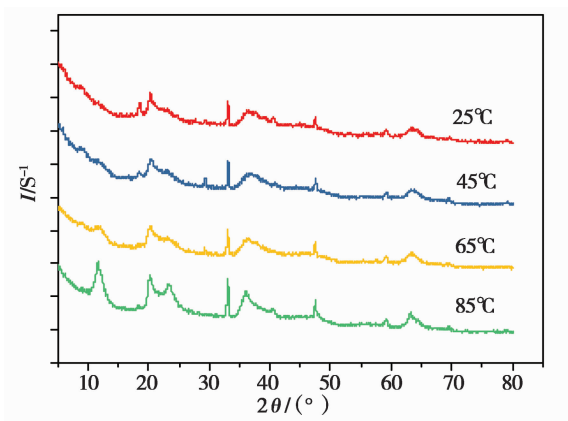


图3 不同温度所合成吸附剂的 XRD 图谱对比

Fig. 3 XRD patterns of adsorbents in different temperature

不同反应温度合成吸附剂的 XRD 对比结果如图 3 所示。

结果表明配比和加料方式相同的条件下,反应温度超过 65 ℃,形成新的物相,从而影响吸附剂的吸附性能,这个结论与吸附试验的结果相一致。

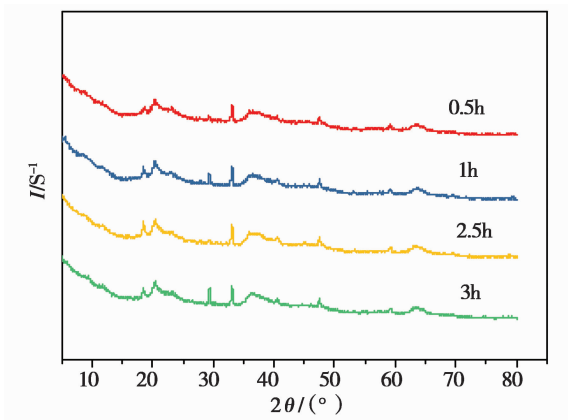


图4 不同反应时间吸附剂的 XRD 图谱对比

Fig. 4 XRD patterns of adsorbents with different reaction times

不同反应时间所合成吸附剂的 XRD 对比结果如图 4 所示。结果表明,当配比及加料方式确定时,反应时间从 0.5 h 延长到 2.5 h,所得到的吸附剂 XRD 结果没有差别,说明合成反应很快,在 0.5 h 以内就已完成。

不同加料速度所合成吸附剂的 XRD 对比结果如图 5 所示:

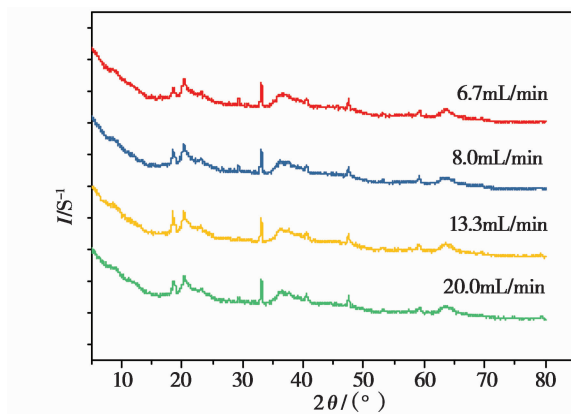


图5 不同加料速度时吸附剂的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of adsorbents at different drop velocities

结果表明,在不同加料速度下所合成吸附剂的 XRD 图谱并无区别,加料速度对产物本身的结晶无明显影响。由于 PAC 水溶液呈酸性, LiOH 水溶液呈碱性,物料持续加入的过程中,溶液的 pH 值在不断变化,这也间接证明在一定的 pH 范围内,溶液 pH 值对吸附剂合成的影响不显著。

3) 红外结果分析 最佳条件下所合成吸附剂的红外谱图如图 6 所示,谱图中 3 456.76  $\text{cm}^{-1}$  是羟基的伸缩振动产生的吸收峰, 1 640.45  $\text{cm}^{-1}$  为水分子的剪式振动峰, 1 422.45  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$  的振动峰, 995.07  $\text{cm}^{-1}$  为 Al - OH 键振动峰、755.38  $\text{cm}^{-1}$  为 Al - O 键振动峰, 537.68  $\text{cm}^{-1}$  为 Li - O 键振动峰。将红外结果与 XRD 结果进行对照,推测 XRD 结果中未确定的非晶态物质为非晶态的  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

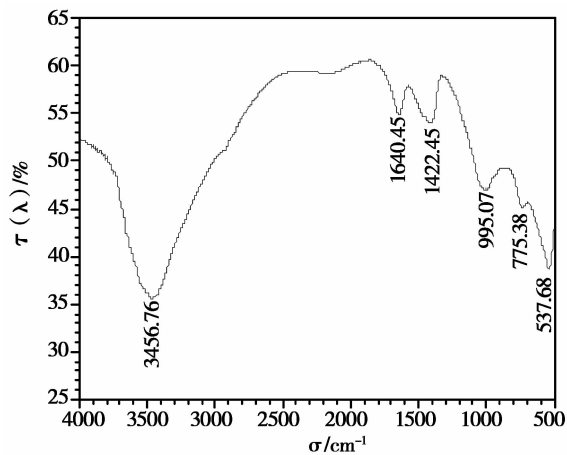


图6 吸附剂的红外谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of the adsorbent

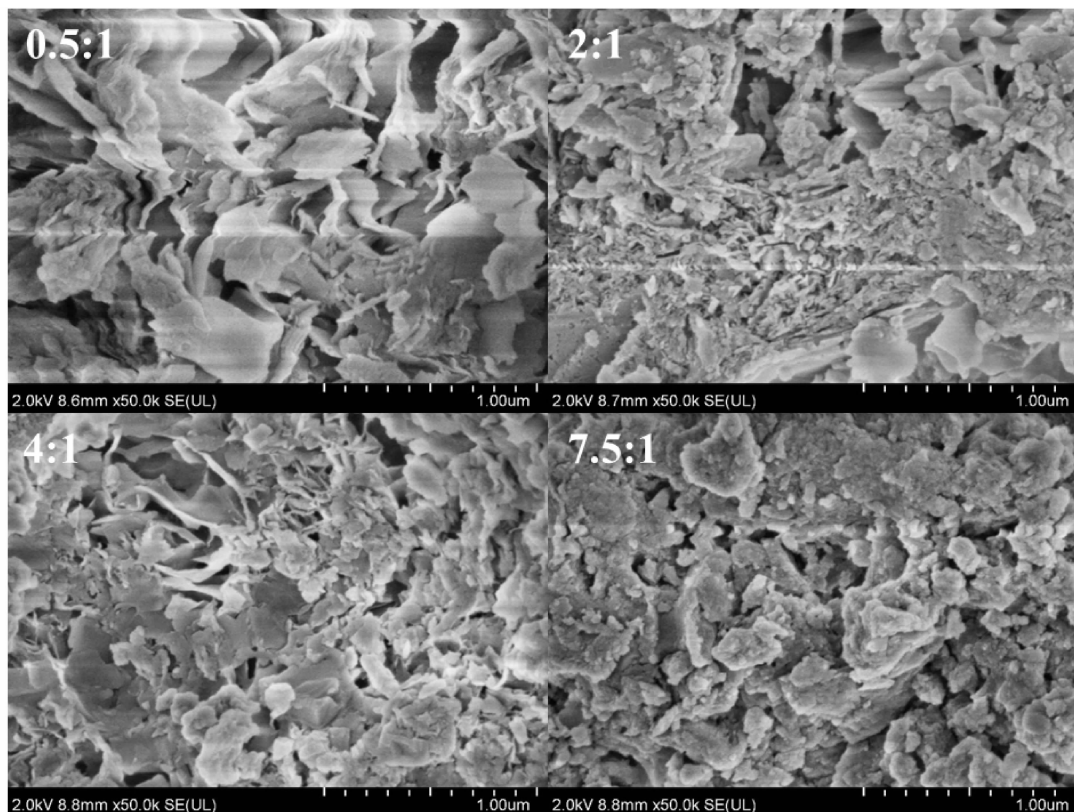


图 7 不同反应物配比时吸附剂的 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of adsorbent with different reactant ratios

4) SEM 结果分析 不同配合成的吸附剂的电镜结果如图 7 所示。可看出不同配比时,吸附剂形貌和结构差异较大。其中 0.5:1 时以较大尺寸的片状结构为主,尺寸在  $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ ,片状结构为结晶度较好的  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; 2:1 时颗粒较多,颗粒为  $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体; 4:1 时以片状结构为主,且片状结构尺寸为  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ,还有大量颗粒物,片状结构为结晶度较

差的  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,颗粒则为非晶态的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。配比为 7.5:1 时,吸附剂主要是由形状和尺寸不均的颗粒组成,颗粒主要是非晶态的  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

最佳条件所制备吸附剂的 SEM 照片如图 8 所示,可看出吸附剂是片状结构和颗粒的混合物,结合 XRD 结果,分析认为吸附剂由结晶度不同的片状  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  组成。

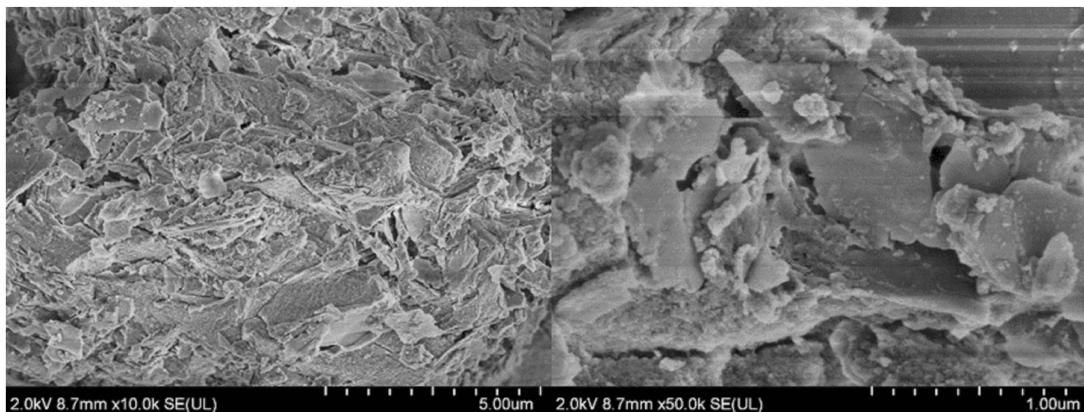


图 8 最佳条件下吸附剂的 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of the adsorbent under optimal conditions

### 3 结 论

本文进行了以 PAC 为原料合成铝盐吸附剂工艺的研究。单因素条件实验结果得到的最佳合成工艺条件为:加料方式为 LiOH 加入 PAC 中,配比( $M_{\text{PAC}}/M_{\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}$ )为 4:1,温度为 25 ℃,加料速度为 20 mL/min,反应时间为 2 h;所合成吸附剂对锂离子的吸附容量为 6.1 mg/g。影响吸附剂合成的最主要因素是配比;温度对合成吸附剂的性质也有较大影响,加料速度以及反应时间对吸附剂性质影响较小,合成反应在 0.5 h 内即可完成。综合分析表征结果,推测所合成吸附剂的成分以结晶度不同甚至非晶态的  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  为主,同时含有  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  等成分。最佳条件制备的吸附剂,其组成为结晶度较低和非晶态的  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。从吸附结果来看,结晶度低的  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  为主成分的吸附剂吸附性能最好。

#### 参考文献:

[1] 王秋舒,元春华,许虹. 全球锂矿资源分布与潜力分析

[J]. 中国矿业,2015,24(2):10-17.

- [2] 罗莎莎,郑绵平. 西藏地区盐湖锂资源的开发现状[J]. 地质与勘探,2004,(3):11-14.
- [3] 肖小玲,戴志锋,祝增虎,等. 吸附法盐湖卤水提锂的研究进展[J]. 盐湖研究,2005,13(2):66-69.
- [4] 岳德宇,张蕾,徐占武,等. 无机锰吸附材料的制备及其锂离子吸附性能[J]. 无机盐工业,2014,46(8):21-27.
- [5] 唐大海,周加贝,周大利,等. 富钛料制备  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  型锂离子吸附剂及其吸附性能研究[J]. 钢铁钒钛,2017,38(2):53-58.
- [6] Isupov V P, Kotsupalo N P, Nemudry A P, et al. Aluminium hydroxide as selective sorbent of lithium salts from brines and technical solutions[J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 1999, 120(99):621-652.
- [7] 李杰. 铝盐锂吸附剂制备工艺及吸附性能研究[D]. 成都:成都理工大学,2011.
- [8] Ryabtsev A D, Menzheres L T, Ten A V. Sorption of Lithium from Brine onto Granular  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  Sorbent under Dynamic Conditions[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, 75(7):1069-1074.
- [9] Ryabtsev A D. Beneficiation technology for lithium-containing hydrogenic mineral products[J]. Journal of Mining Science, 2005, 41(6):573-582.
- [10] Harrison, Stephen, Sharma V, et al. Lithium extraction composition and method of preparation thereof: US, 8637428 [P]. 2001.

### Study on the Process of Synthesizing Lithium Adsorbent from PAC

ZHANG Wen-ding<sup>1,2,3</sup>, DENG Xiao-chuan<sup>1,2</sup>, ZHU Chao-liang<sup>1,2</sup>, FAN Fa-ying<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Yi<sup>1,2,3</sup>, FAN Jie<sup>1,2</sup>, SHI Yi-fei<sup>1,2</sup>, QING Bin-ju<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** The basic process route of poly aluminum chloride (PAC) as a raw material for synthesizing lithium adsorbent was studied. The effects of feed mode, reactant ratio, reaction temperature, reaction time and feed rate on the adsorption capacity of the synthesized adsorbent were investigated. The results show that the ratio is the most important factor affecting the adsorption capacity of the adsorbent, and the optimal synthesis conditions are obtained. Under this condition, the adsorption capacity of the synthesized adsorbent for lithium is 6.1 mg/g. It is inferred that the main component of the adsorbent is crystalline or amorphous  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , and contains  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . From the adsorption results, the best adsorption performance is in the lamellar  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  and amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  as the main component is the best.

**Key words:** PAC; Asorbent; Lithium