

基于铝土矿的矿物复合材料的制备及其在川宣地 1井深部卤水提锂中的应用

钱程¹, 郑绵平^{1,2,3}, 张永生^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037; 2. 中国地质科学院自然资源部深地科学与探测技术实验室, 北京 100037; 3. 中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘要: 以天然铝土矿为原料, 制备了以 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为核心成分的铝土矿基矿物复合材料 (bauxite-based mineral composites, BMC), 并用于川宣地 1 井深部卤水中锂的分离和富集, 并探讨了模拟溶液和真实卤水中 BMC 对 Li^+ 的吸附和解吸性能。模拟 Li^+ 溶液吸附结果表明, 拟二级动力学模型和 Langmuir 模型能较好地描述吸附过程, 且 298 K 时 Li^+ 饱和容量为 2.78 mg/g。川宣地 1 井深部卤水中 Li^+ 分离和富集研究表明, BMC 用量 1.0 g/25 mL 时, 卤水中 Li^+ 的吸附率达到 86.38%, 在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等竞争离子存在的情况下, 对 Li^+ 具有良好的选择性吸附, 经过 5 次吸附和再生后, 吸附容量下降了 10.64%。洗脱液经过离子交换树脂除杂后, 采用 Na_2CO_3 沉淀的方式对洗脱液中 Li^+ 进行富集, Li_2CO_3 产率最高可达 80% 以上, 且制备的 Li_2CO_3 与商用分析纯 Li_2CO_3 具备相当的品质, 表明铝土矿基矿物复合材料在卤水提取 Li^+ 方面具备一定的应用潜力。

关键词: 铝土矿; 矿物复合材料; 卤水; 提锂

中图分类号: TD985; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)01-0181-13

Preparation of bauxite-based mineral composites and its application to lithium extraction from deep brine in CXD 1 well

QIAN Cheng¹, ZHENG Mian-ping^{1,2,3} and ZHANG Yong-sheng^{1,2,3}

(1. MNR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2. SinoProbe Laboratory, CAGS, Beijing 100037, China; 3. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: Bauxite-based mineral composites (BMC) with $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as the core component were prepared from natural bauxite and used for the separation and enrichment of lithium in deep brine of CXD 1 well. The adsorption and desorption properties of Li^+ of BMC were investigated in simulated solution and real brine. The simulated Li^+ solution adsorption results demonstrated that the adsorption kinetics were well simulated by the pseudo-second-order model, and the Langmuir model was compatible with the adsorption data, with a maximum Li^+ capacity of 2.78 mg/g at 298 K. The results of the separation and enrichment study of Li^+ in the deep brine of CXD 1 well showed that the adsorption rate of Li^+ in the brine reached 86.38% at the dosage of 1.0 g/25 mL of BMC, and

收稿日期: 2024-04-01; 接受日期: 2024-05-14; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20230037)

作者简介: 钱程 (1989-), 男, 博士研究生, 从事卤水锂资源开发和利用研究, E-mail: qiancheng30@163.com; 通讯作者: 张永生 (1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事盐类矿床与“油钾兼探”研究, E-mail: zys_601@126.com。

网络首发时间: 2024-05-20; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.p.20240517.1531.002.html>

that Li^+ was adsorbed with good selectivity in the presence of competing ions, such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . After 5 times of adsorption and regeneration, the adsorption capacity decreased by 10.64%. After the removal of impurities by ion exchange resin, the Li^+ in the eluate was enriched by Na_2CO_3 precipitation, and the Li_2CO_3 yield could reach up to more than 80%. The prepared Li_2CO_3 had comparable properties with commercial analytical purity Li_2CO_3 . It can be seen that the BMC used in this paper had potential application in the extraction of Li^+ from real brine.

Key words: bauxite; mineral composites; brines; lithium extraction

Fund support: Geological Survey Project of China Geological Survey (DD20230037)

锂是一种重要的资源,锂及其化合物被广泛应用于合金、玻璃、陶瓷和电池技术等领域 (Swain, 2017; Guo *et al.*, 2017)。近年来,随着节能减排要求的提高和新能源产业的快速发展,锂的消费和需求也逐年增加,伴随而来的是全球锂资源供需矛盾日益突出 (Qian *et al.*, 2015; Wiśniewska *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2019),加大对锂资源的开发和利用意义重大。研究表明,自然界中的锂资源主要存在于含锂固体矿石和含锂卤水中,66%的锂资源主要存在于卤水中 (郑绵平等, 2017),因此有效分离卤水中的锂资源至关重要。

从卤水中提取锂有多种方法,如梯度太阳池法、沉淀法、萃取法、膜分离法、电化学法和吸附法 (Wang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019; 丁涛等, 2020; Sun *et al.*, 2021, 2022),其中,吸附法具有经济、高效和易操作性等优势,正逐渐成为一种前景广阔的卤水提锂途径 (Zhou *et al.*, 2020)。在众多 Li^+ 吸附剂中,研究较多的包括锰基离子筛 (LMOs) (Zhao *et al.*, 2021; Kamran and Park, 2022)、钛基离子筛 (LTOs) (Zhang *et al.*, 2016)、 Li^+ 印迹化合物 (Li-IIPs) (Hashemi *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2017) 和锂铝层状双氢氧化物 (Li/Al-LDHs) (Hu *et al.*, 2020; 盛冰纯等, 2023)。相比之下, Li/Al-LDHs 再生过程不需要酸碱,且吸附剂结构稳定,回收性能好,是目前工业化应用的一种吸附剂。Li/Al-LDHs 多以铝的无机盐为主要原料,并在一定条件下采用固相法、共沉淀法或水热合成法制备,这种利用纯化学试剂合成吸附剂的成本相对较高。因此,探讨以富铝的天然矿物为原料制备 Li^+ 吸附剂,对降低其成本具有积极的意义。

在众多天然矿物中,铝土矿是一种富铝、易获取的天然矿物 (Salifu *et al.*, 2016),是铝及其化合物的常见铝源,由于其质地坚硬,可以克服固定床分离系统中堵塞的问题,并且价格较低,是一种理想的铝

基吸附分离材料的原料。目前,研究者们以铝土矿作为基础,开发多种类型的吸附和分离材料,用于去除废水中的 As(V) (Debasish *et al.*, 2008)、磷酸盐 (Altundogan and Tümen, 2002) 和氟化物 (Thole *et al.*, 2012; Malakootian *et al.*, 2017; Cherukumilli *et al.*, 2018) 等,取得了一定的效果。针对铝土矿的改良方法多集中于浸渍、高温煅烧和表面功能化,也有一些研究将两种或两种以上的处理方法相结合 (Rivera *et al.*, 2019; Gu *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2021; Valeev *et al.*, 2023),以强化吸附材料对目标物的分离能力。可见,铝土矿经过系列物理化学处理,能有效改善其理化性能,并作为矿物基分离材料,应用到相应的领域。同时,考虑到化学试剂合成 Li/Al-LDHs 中所使用的铝无机盐也是天然铝土矿经采矿、选矿、冶炼、提取和合成等系列过程得到的产物,因此,笔者认为以天然铝土矿为原料直接制备铝基复合 Li^+ 吸附剂具备可行性。

川宣地 1 井位于宣化县普光地区,已发现嘉陵江组嘉四-五段 4 个富钾锂卤水层 (黑卤) 和须家河组 4 个含钾锂卤水层 (黄卤),卤水层累计厚度 63.75 m,川宣地 1 井的黑卤 Li^+ 含量为 0~90 mg/L,镁锂比为 3~8 (张永生等, 2020)。本次研究进行了铝土矿的矿物复合材料的制备,并对模拟 Li^+ 溶液和川宣地 1 井的黑卤进行了 Li^+ 的吸附提取实验,探讨了卤水中 Li 的选择性、吸附动力学、矿物材料的可循环利用性和吸附机理。本项工作可为矿物基铝基 Li^+ 吸附剂的制备和铝土矿在卤水提锂中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

本次研究使用的铝土矿产自中国山西省沁源县,铝土矿各组分的质量分数为 Al_2O_3 62.48%、 SiO_2

22.06%、TiO₂ 3.82%、Na₂O 1.24%、Fe₂O₃ 0.86%、K₂O 1.82%、CaO 0.21%、SO₃ 0.22%，研究所用川宣地 1 井卤水的采卤井深范围为 3 076.85~3 098.1 m，其主要阳离子的质量浓度为 Li⁺ 86.20 mg/L、Na⁺ 23 265.00 mg/L、K⁺ 7 211.60 mg/L、Ca²⁺ 4 441.70 mg/L、Mg²⁺ 299.28 mg/L。使用前，铝土矿经过清洗、干燥、粉碎并收集 80~100 目的颗粒。研究中所用化学试剂 NaOH、LiCl、AlCl₃ 和 HCl 等试剂均购自国药集团化学试剂有限公司且均为分析纯，水为去离子水。

1.2 铝土矿基矿物复合材料制备方法

铝土矿的铝系复合矿物材料 (bauxite-based mineral composites, BMC) 的具体制备过程如下:

第 1 步: 将 500 g 天然铝土矿与 300 g 的 NaOH 固体混合均匀, 放入镍坩埚并置于马弗炉中 200℃ 温度下保温 2 h, 冷却至室温。

第 2 步: 称取 200 g 的 AlCl₃, 将其与 8.4 g LiCl 溶解于 500 mL 去离子水中, 加入第 1 步中的碱活化后的铝土矿, 搅拌反应 1 h 后, 调节 pH 值至中性, 继续搅拌反应 3 h。将产物过滤和洗涤后, 固相在 60℃ 下干燥至恒重, 所得即为铝土矿的铝系复合矿物材料 (BMC)。

1.3 Li⁺ 提取的研究方法

对模拟 Li⁺ 溶液和川宣地 1 井深部卤水采用吸附的方式, 分离卤水中的 Li⁺, 在温控摇床中开展吸附研究, 具体步骤为: 将一定质量的 BMC 加入到 150 mL 锥形烧瓶中, 与含 Li⁺ 的待吸附溶液混合后, 于一定条件下震荡吸附。将吸附后的溶液通过装有 0.22 μm PES 过滤头的注射器过滤后, 收集 Li⁺ 溶液, 用 ICP-OES 测定液体中 Li⁺ 的浓度。吸附过程中, 吸附剂用量为 0.1 g, Li⁺ 溶液体积为 25.00 mL, 室温, pH = 7.0, 振荡速率为 150 r/min, 使用 1.0 mol/L HCl 或 1.0 mol/L NaOH 调节 pH 值。在吸附实验中, 采用 ICP-OES 法测定金属离子的浓度, 根据式 (1) 计算吸附容量:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附量 (mg/g), C_0 和 C_e 分别为 Li⁺ 的初始和平衡浓度 (mg/L), V 为溶液体积 (L), m 为 BMC 质量 (g)。

1.3.1 模拟 Li⁺ 溶液研究

(1) 吸附动力学

为了评估吸附时间对 Li⁺ 的吸附性能的影响, 将吸附剂分别加入装有 10、25、50 mg/L 的 Li⁺ 溶液的锥形瓶中, 连续震荡吸附, 分别在不同的时间点采集

水样, 采集时间分别为 20、40、60、90、120、150、180 和 240 min, 测量所采集的水样中 Li⁺ 浓度, 并计算 Li⁺ 吸附量。吸附动力学研究可从动态角度确定由宏观到微观分子水平的化学反应速率和机理。数据采用拟一级和拟二级模型进行拟合分析, 拟一级动力学模型假设溶质吸收随时间变化的速率与饱和度浓度的差成正比, 而拟二级动力学模型认为吸附过程受表面反应控制, 模型的数学表达如公式 (2) 和 (3) (Wang *et al.*, 2016; Kamran and Park, 2022):

$$\text{拟一级动力学模型: } q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

$$\text{拟二级动力学模型: } q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量 (mg/g), t 为吸附时间 (min), q_t 为 t 时的吸附量 (mg/g), k_1 、 k_2 分别为拟一级动力学模型 (1/min) 和拟二级动力学模型 [g/(mg · min)] 的吸附速率常数。

(2) 等温吸附线

为了研究不同 Li⁺ 浓度下吸附材料对 Li⁺ 的吸附能力并计算理论最大吸附容量, 将吸附剂加入装有不同浓度的 Li⁺ 溶液的锥形瓶中, Li⁺ 溶液浓度控制为 5、10、25、50、75 和 100 mg/L, 经连续震荡吸附 360 min 后, 分别在不同的时间点采集水样, 测量所采集的水样中 Li⁺ 浓度, 并计算 Li⁺ 吸附量。

在吸附等温模型研究中, 采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对不同条件下 Li⁺ 平衡浓度和平衡吸附容量进行了非线性拟合 (Wang *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017), 模型的数学表达如式 (4) 和 (5)。

$$\text{Langmuir 模型: } q_e = q_{\max} k_L C_e / (1 + k_L C_e) \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, C_e 和 q_e 分别为吸附平衡时溶液中 Li⁺ 浓度 (mg/L) 和平衡吸附量 (mg/g); q_{\max} 为吸附饱和时的理论最大吸附量 (mg/g); k_L 为 Langmuir 系数 (L/mg); K_F 和 n 分别为 Freundlich 吸附常数和特征系数。

(3) 共存阳离子的影响

将 NaCl、KCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 分别溶于一定的浓度的 Li⁺ 溶液, 制得含有 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 的待吸附的 50 mg/L 的 Li⁺ 储备液, 并控制 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 的浓度为 Li⁺ 的 5 倍。将吸附剂加入待吸附溶液中, 并将其置于恒温震荡水浴水浴锅中吸附 360 min 后, 测定锥形瓶中剩余液体 Li⁺ 浓度, 并计算 Li⁺ 吸附量。

在共存阳离子对 Li⁺ 吸附影响研究中, 吸附过程

是在不同的 Li^+/Me ($\text{Me} = \text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Ca}^{2+}$ 和 Mg^{2+}) 条件下进行的。分布系数 (K_d) 和分离因子 ($\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$) 由以下公式确定 (Zhu *et al.*, 2021)。

$$K_d = Q_e / C_e \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}} = K_{d,\text{Li}} / K_{d,\text{Me}} \quad (7)$$

其中, Q_e 为离子平衡吸附容量 (mg/g), C_e 是溶液中的残余阳离子浓度 (mg/L)。

1.3.2 川宣地1井卤水中的 Li^+ 提取和富集

川宣地1井卤水中 Li^+ 的提取研究中, 主要讨论了处理时间和 BMC 投加量对卤水中 Li 的分离性能影响以及 BMC 的再生性能和 Li^+ 的富集。

(1) 吸附时间的影响: 研究吸附时间对卤水中 Li^+ 吸附过程的影响中, 吸附条件控制为: 吸附剂用量 0.1 g, Li^+ 溶液体积 25.00 mL, 温度为室温, pH 值为卤水的原始 pH 值 7.8, 振荡速率为 150 r/min, 取样时间点控制为 20、40、60、90、120、150、180、240 和 360 min。

(2) 吸附材料用量的影响: 为了进一步研究吸附剂对实际卤水中 Li^+ 的吸附-解吸性能, 在 200 mL 卤水中加入一定质量的吸附剂, 吸附 360 min 后, 取样检测卤水中的 Li^+ 浓度并计算吸附容量, 吸附剂和卤水的比例控制为 0.2 g/25 mL、0.4 g/25 mL、0.6 g/25 mL、0.8 g/25 mL、1.0 g/25 mL、1.2 g/25 mL 和 1.4 g/25 mL。

(3) 吸附材料再生: 按照本小节步骤 2 中最佳的吸附剂用量和卤水用量的比例, 进行 5 次吸附-解吸循环操作, 再将吸附平衡后吸附剂投加到洗脱液中, 于恒温水浴震荡器中解吸 360 min, 振荡速率为 150 r/min, 洗脱所用的洗脱液体积与吸附液相同。在 5 次循环解吸过程中, 第一次解吸采用去离子水, 后续解吸操作采用上一次洗脱液作为下一次洗脱液使用。

(4) Li^+ 的富集: 研究采用 Na_2CO_3 沉淀法制备 Li_2CO_3 , 主要考察了 Li^+ 溶液浓度和反应时间对碳酸锂产率的影响, 并对研究中制备的 Li_2CO_3 进行了表征分析。本节研究中使用的 Li^+ 富集的溶液为第 5 次解吸后的洗脱液。由于洗脱过程中被吸附于铝土矿上的 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Ca}^{2+}$ 和 Mg^{2+} 不可避免地进入洗脱液中, 而采用 Na_2CO_3 沉淀法时, $\text{Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}$ 和 Li^+ 共同沉淀会对 Li_2CO_3 引入杂质, 因此在进行沉淀反应前, 采用离子交换树脂去除洗脱液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 后, 再通过加入 10 g/L Na_2CO_3 溶液, 实现 Li 的富集, 其中 Na_2CO_3 用量为 Li^+ 转化成 Li_2CO_3 所需 Na_2CO_3 理

论值的 1.05 倍。

1.4 材料表征

使用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-2600PC, Japan) 研究材料的矿物组成及晶体结构, XRD 测试结果使用 Jade 6.0 软件进行分析。使用扫描电子显微镜 (FESEM, SUPRA 40, ZEISS, Germany) 对样品的表面形貌进行观察和分析。采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, EDX-7000, Shimadzu, Japan) 对铝土矿的化学组分含量进行检测。采用能谱仪 (EDS, Oxford 65, UK) 和其 Mapping 功能用来测定铝土矿表面的元素种类、含量以及元素分布情况。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Optima 8000, PerkinElmer, USA) 检测溶液中阳离子浓度。采用飞行时间-二次离子质谱仪 (TOF-SIMS, TOF.SIMS 5, IONTOF, Germany) 检测分析样品的 Li 元素和 Al 元素的分布特征。使用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher, USA) 探测材料的表面化学组成和原子价态, 数据使用 XP-SPEAK 软件分析。采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Nicolet-iS10, Thermo Fisher, USA) 对其表面官能团进行表征。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

(1) XRD 分析

XRD 分析结果表明, 铝土矿原料 (BX) 样品中一水硬铝石 (PDF 05-0355) 和高岭石 (PDF 10-0446) 为主要成分 (图 1), 衍射峰窄而尖锐, 表明一水硬铝石和高岭石具备较高的结晶度。BMC 中一水硬铝石和高岭石的衍射峰明显减弱甚至部分消失, 表明 BMC 制备过程中高岭石和部分一水硬铝石参与了反应。此外, BMC 中出现了新的衍射峰, 即 $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-0700) 的衍射峰, 表明 BMC 是以一水硬铝石和 $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的复合矿物材料。

(2) SEM、EDS 和 Mapping 分析

图 2 为 BX (a) 和 BMC (b) 的 SEM 图。由图 2a 可以看出铝土矿样品整体呈现不规则颗粒状, 边缘棱角分明, 具备显著的片状结构, 整体表现出大片层堆积的特点, 且片状结构的表面相对平整。而由图 2b 可见, BMC 表面分布明显的片状物质, 其厚度和宽度均为纳米级, 呈致密的堆积状, 纳米片在颗粒上

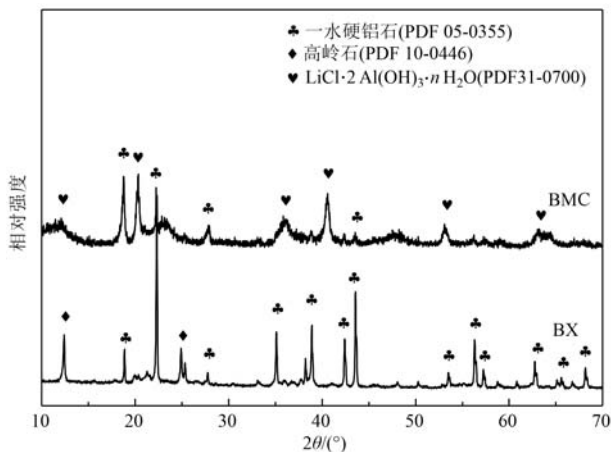


图 1 BX 和 BMC 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of BX and BMC

均匀分布并呈现彼此交叉分布的特征。图 2c 和图 2d 分别为 BMC 的 EDS 谱图和 Mapping 图,从 EDS 谱图发现,材料表面主要分布 Al、O、Si 和 Cl 等元素, Mapping 图显示 Cl 和 Al 元素的分布情况相似。由于 Cl 元素主要存在于 $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 中,这进一步也佐证了 BMC 中存在 $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) TOF-SIMS 分析

采用 TOF-SIMS 对 BX 和 BMC 表面 Al 元素和 Li 元素进行成像,发现铝土矿样品中 Li 元素颜色偏暗,偏红的程度较低,局部有零星的红色和亮黄斑点(图 3a),表明铝土矿中存在 Li 元素,但是含量较低。BMC 中的 Li 元素颜色整体偏橙色并局部呈现亮黄

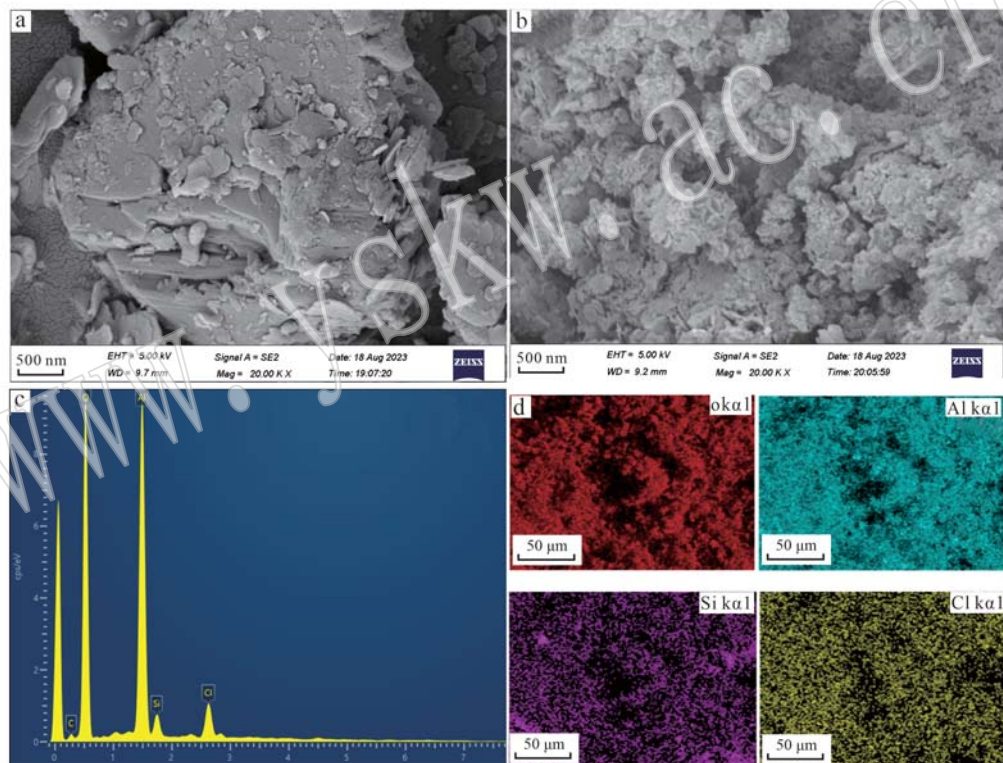


图 2 BX(a)和 BMC (b)的 SEM 图、BMC 的 EDS 谱图(c)和 Mapping 图(d)

Fig. 2 SEM images of BX(a) and BMC (b), EDS spectrum (c) and Mapping image(d) of BMC

色,Al 元素的成像颜色也较原料 BX 更加偏亮偏黄(图 3b),表明功能化后的铝土矿中 Al 和 Li 的含量均高于 BX。对比 BMC 中 Al 和 Li 的分布情况可知,Al 和 Li 的色彩区域和明暗区域呈现高度的相似性。

(4) BET 分析

BX 和 BMC 属于 IV 型吸附等温线(图 4),且当相对压力 $p/p_0 > 0.4$ 时,出现了滞后现象,表明 BX 和

BMC 存在介孔。从表 1 可知,BX 的比表面积、平均孔径和总孔体积分别为 $13.24 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 16.62 nm 和 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$, BMC 的比表面积、平均孔径和总孔体积分别为 $76.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 18.74 nm 和 $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。对比 BX 和 BMC 的 BET 数据发现,BMC 比表面积明显增加,原因可能是 BMC 表面负载了大量的纳米片,且颗粒表面更为粗糙,比表面积增加在一定程度上利于吸附的进行。

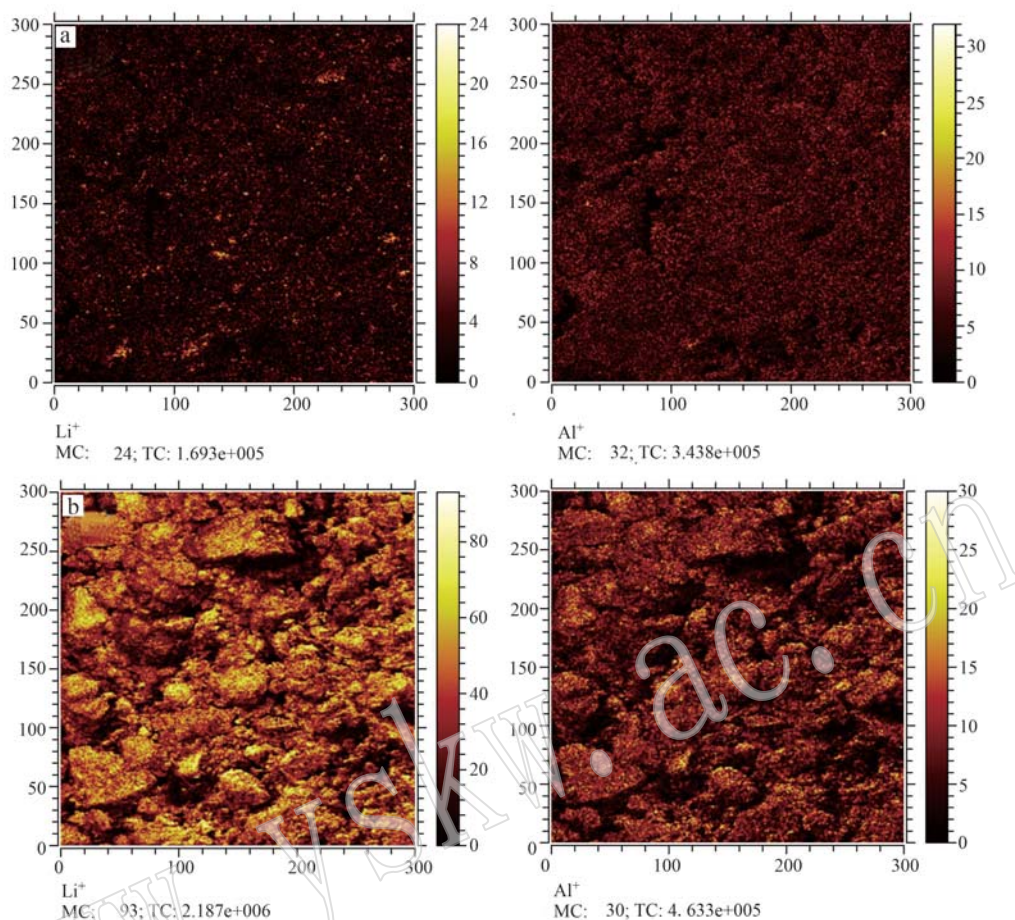


图3 BX(a)和BMC(b)的TOF-SIMS图

Fig. 3 TOF-SIMS images of BX (a) and BMC (b)

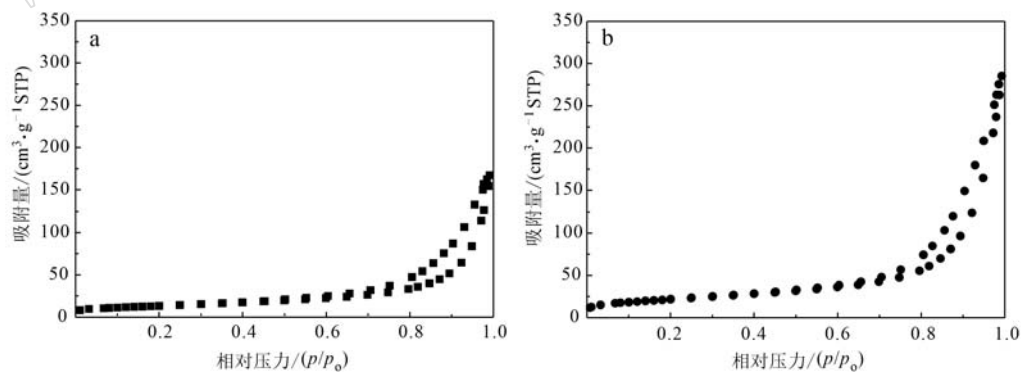
图4 BX (a)和BMC (b)的N₂等温吸附-脱附曲线Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of BX (a) and BMC (b)

表1 BX和BMC的比表面积、平均孔径和总孔体积参数

Table 1 The S_{BET} , average pore size and total pore volume parameters of BX and BMC

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm	总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
BX	13.24	16.62	0.05
BMC	76.66	18.74	0.34

(5) FT-IR

由FT-IR谱图(图5)可以看出, 3692 cm^{-1} 和 3617 cm^{-1} 处吸收峰为铝土矿结构中的—OH伸缩振动(苏欢欢等, 2023), 在 1096 cm^{-1} 处的吸收带为Si—O基团伸缩振动(Faghihian and Mohammadi, 2013;

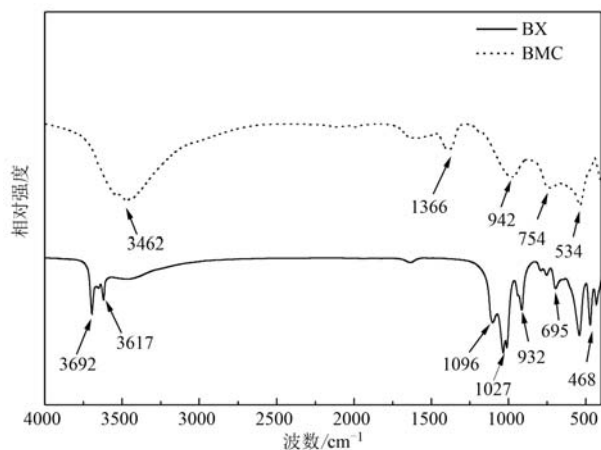


图5 BX和BMC的傅里叶红外光谱图
Fig. 5 FT-IR spectra of the BX and BMC

苏欢欢等, 2023), $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 的峰为 Al—OH 的变形振动 (Zhong *et al.*, 2021), 932 cm^{-1} 处的峰为 Al—OH 的伸缩振动, 695 cm^{-1} 属于 Si—O—Al 的不对称伸缩振动, 468 cm^{-1} 处的吸收带为 Si—O—Si 的弯曲振动 (兰叶等, 2007)。对于 BMC, 波数 $3\,462\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的峰为材料表面物理吸附的 H_2O 的—OH 伸缩振动 (Chen *et al.*, 2020), $1\,366\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为锂铝层状氢氧化物层间的 H_2O 的—OH 弯曲振动 (王丁等, 2023), 942 cm^{-1} 为锂铝层状氢氧化物结构中

Al—OH 的变形振动 (Zhong *et al.*, 2021), 754 cm^{-1} 和 534 cm^{-1} 处的峰为 Al—O₆ 八面体结构中 Al—O 的变形振动和拉伸振动 (Chen *et al.*, 2020)。从 FT-IR 谱图可见, 功能化后铝土矿结构发生明显变化, 出现了锂铝层状氢氧化物中 Al—O、Al—OH 和层间水的结构, 表明 BMC 中 $\text{LiCl} \cdot 2\text{ Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{ H}_2\text{O}$ 的存在。

2.2 模拟含 Li⁺ 溶液中 BMC 吸附性能研究

2.2.1 时间对 Li⁺ 吸附的影响和吸附动力学

初始 Li⁺ 浓度为 10 mg/L (图 6a)、 25 mg/L (图 6b) 和 50 mg/L (图 6c) 时, Li⁺ 吸附量与吸附时间均呈现快速增加—缓慢增加—趋于平衡的变化趋势, 且在 150 min 后均能达到吸附平衡。这是由于在吸附过程的初始阶段, BMC 表面有足够的活性吸附位点能与 Li⁺ 接触。随着吸附的进行, 活性位点逐渐被占据, 从而导致吸附速率下降并逐渐趋于平衡。此外, 通过 Li⁺ 吸附量随吸附时间的变化可以看出, 当 Li⁺ 初始浓度较高时达到吸附平衡所需的时间较低浓度时更少。这是由于待吸附溶液的浓度增加, 体系的传质推动力较大, 导致平衡时间缩短。

由动力学拟合的参数 (表 2) 可知, 在 Li⁺ 初始浓度分别为 10 、 25 和 50 mg/L 时, 采用拟二级动力学模型拟合得到的 R^2 分别为 0.936 、 0.964 和 0.906 ,

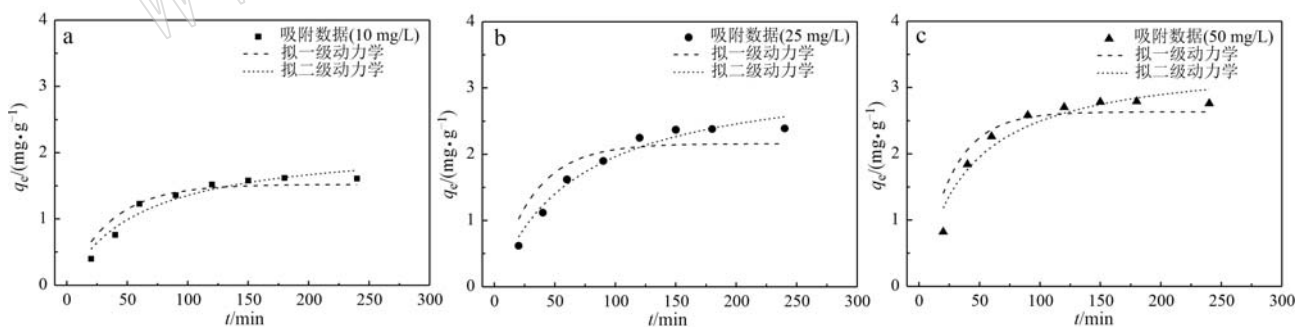


图6 BMC对Li⁺的吸附动力学曲线图

Fig. 6 Adsorption kinetics of Li⁺ onto BMC

表2 Li⁺吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for Li⁺ adsorption

Li ⁺ /(mg·L ⁻¹)	拟一级动力学模型		拟二级动力学模型			$q_{\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	
10	0.021	0.884	0.005 2	1.84	0.936	1.62
25	0.030	0.812	0.006 4	2.56	0.964	2.38
50	0.038	0.836	0.007 5	3.12	0.906	2.74

均高于一阶动力学模型的 0.884、0.812 和 0.836。此外,采用拟二级动力学模型拟合得到的吸附量分别为 1.84、2.56 和 3.12 mg/g,实验得到的饱和吸附量分别为 1.62、2.38 和 2.74 mg/g,两者较为接近。可见,拟二级动力学模型能更好地描述 Li^+ 在 BMC 上的吸附过程。

2.2.2 Li^+ 浓度对吸附的影响和等温吸附

为了研究不同 Li^+ 浓度下 BMC 铝土矿对 Li^+ 的吸附能力并计算理论最大吸附容量,在吸附等温模型研究中,采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对不同条

件下 Li^+ 平衡浓度和平衡吸附容量吸附数据进行了非线性拟合。图 7 中 Langmuir 模型拟合的曲线比 Freundlich 模型更接近实验数据的变化趋势,此外,在 298、308 和 318 K 的绝对温度条件下,随着初始 Li^+ 浓度的增加, Li^+ 的平衡浓度逐渐增加,平衡吸附量呈先增加后趋于不变的趋势。其原因可能是 BMC 的活性位点有限,吸附剂的吸附能力有限,随着溶液中 Li^+ 浓度的逐渐增加,且当 Li^+ 浓度增加到一定程度后,吸附位点被占据,继续增加 Li^+ 浓度,吸附剂无法吸附多余的 Li^+ ,导致平衡浓度增加,而吸附量却变化较小。

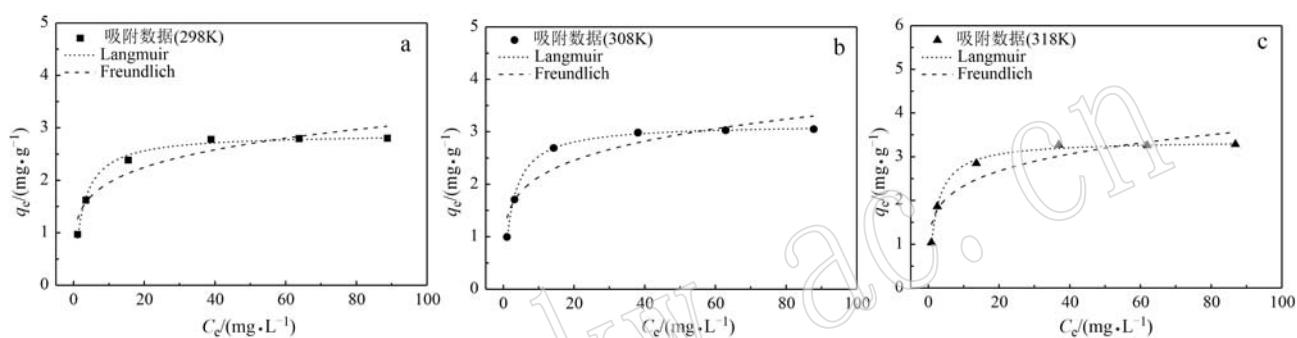


图 7 BMC 对 Li^+ 的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of Li^+ onto BMC

从表 3 可见,在 298、308 和 318 K 条件下,Langmuir 模型的拟合系数分别为 0.989、0.984 和 0.986,明显高于 Freundlich 模型的 0.895、0.868 和 0.870,表明 Langmuir 模型更符合 Li^+ 在 BMC 上的吸附过程。这也说明 Li^+ 在 BMC 上的吸附过程主要以单层

吸附为主 (Huang *et al.*, 2015)。此外,根据 Langmuir 模型计算出的 BMC 在 298、308 和 318 K 下的 Li^+ 饱和吸附容量分别为 2.88、3.15 和 3.37 mg/g,这与实际吸附量的 2.78、3.04 和 3.26 mg/g 接近,这表明升高温度,能一定程度提高 BMC 对 Li^+ 的吸附。

表 3 Li^+ 吸附等温线拟合参数

Table 3 Parameters obtained from Langmuir and Freundlich model for Li^+ adsorption on BMC

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			
	$K_L/(L \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$q_{\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
298	0.393	2.88	0.989	2.78	1.228	4.970	0.895
308	0.429	3.15	0.984	3.04	1.346	4.989	0.868
318	0.464	3.37	0.986	3.26	1.488	5.117	0.870

2.2.3 共存阳离子对 Li^+ 吸附的影响和选择性

由于实际卤水成分较为复杂,且包含多种阳离子,研究共存阳离子对 Li^+ 吸附性能和 Li^+ 吸附选择性的影响对于吸附剂的实际应用意义重大。鉴于卤水中 Li^+ 通常与 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 共生 (张永生等, 2021),因此分别研究了 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 BMC 吸附 Li^+ 的影响。如图 8 所示, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在均在一定程度上降低了 Li^+ 的吸附量,当共存离子的浓度为 Li^+ 的 5 倍时,BMC 对 Li^+ 的吸附

量分别为 2.68、2.62、2.49 和 2.32 mg/g,相比于无竞争离子条件下 Li^+ 吸附量 2.78 mg/g,分别下降了 3.58%、5.56%、7.94% 和 10.32%,表明 Mg^{2+} 对 Li^+ 的影响更为显著。

为进一步研究 BMC 对 Li^+ 吸附的分布系数 (K_d) 和分离因子 ($\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$),采用公式 (6) 和公式 (7) 的方法计算,相关数据如表 4 所示。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 分别为 127.39、104.86、68.46 和 51.15, BMC 的离子选择性顺序为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,由此可

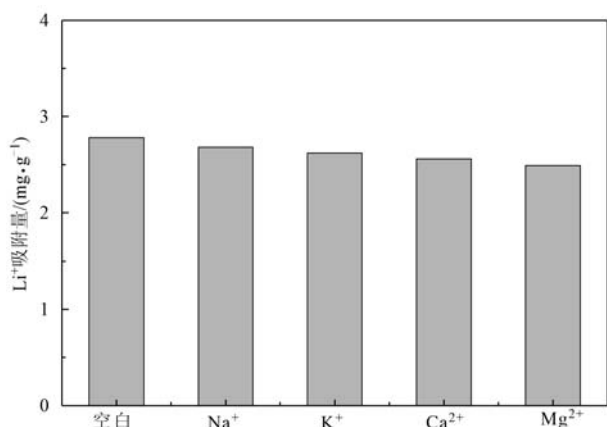


图 8 不同共存离子条件下 Li⁺ 的吸附量

Fig. 8 Li⁺ adsorption in the presence of different coexisting ions

表 4 不同共存离子存在条件下的离子选择性

Table 4 Ionic selectivity in the presence of different coexisting ions

离子	$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_d/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$
Li ⁺	50	38.88	2.78	71.50	-
Na ⁺	250	249.44	0.14	0.56	127.39
K ⁺	250	249.32	0.17	0.68	104.86
Ca ²⁺	250	248.96	0.26	1.04	68.46
Mg ²⁺	250	248.62	0.35	1.40	51.15

见, BMC 对 Li⁺ 具有选择性吸附, 因此, 其在实际卤水中对 Li⁺ 的吸附有一定的潜在适用性。

2.3 川宣地 1 井卤水中 Li⁺ 提取和富集

为了进一步探讨 BMC 实际卤水中对 Li⁺ 的吸附特性, 以川宣地 1 井卤水为研究对象, 开展 Li⁺ 吸附性能研究, 主要涉及吸附时间、吸附剂投加量和吸附

材料的再生性能等内容。

2.3.1 吸附时间的影响

川宣地 1 井卤水 Li⁺ 吸附经历了快速吸附、缓慢吸附和吸附平衡的阶段(图 9)。当吸附时间超过 150 min 后, 吸附基本趋于平衡。从表 5 可以看出, BMC 对 Li⁺ 的吸附过程, 拟二级动力学方程的 R^2 值为 0.954, 高于拟一级动力学模型的 0.876。此外, 采用拟二级动力学模型拟合得到的 Li⁺ 吸附量分别为 2.04 mg/g, 这与实际饱和吸附量 1.88 mg/g 较接近, 表明拟二级动力学模型功能描述川宣地 1 井卤水中 Li⁺ 的吸附过程。同时, 对比 2.2.1 节中纯 Li⁺ 体系中吸附动力学规律, BMC 对川宣地 1 井卤水中 Li⁺ 的吸附行为与其具备一致性。此外, 2.2.2 小节中 BMC 对 Li⁺ 的饱和吸附量为 2.78 mg/g (298K), 高于真实卤水中平衡吸附量 1.88 mg/g, 原因可能是真实卤水盐度较高, 其中共存的阳离子与 Li⁺ 产生了竞争吸附。

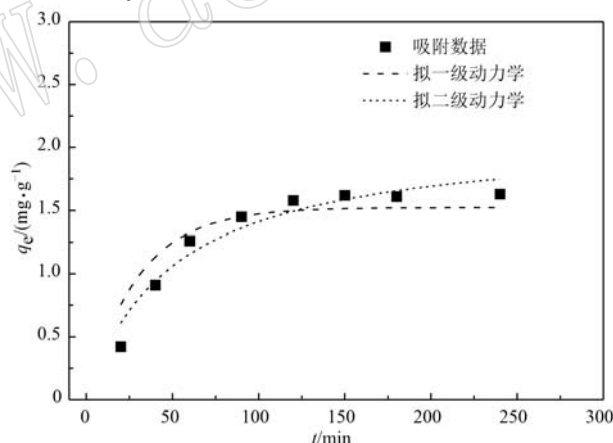


图 9 BMC 对卤水中 Li⁺ 的吸附动力学曲线

Fig. 9 Adsorption kinetic curves of Li⁺ in brine by BMC

表 5 Li⁺ 吸附动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of Li⁺ adsorption

吸附材料	拟一级动力学模型		拟二级动力学模型			$q_{\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R_2	$k_2/[g \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	
BMC	0.024	0.876	0.008 1	2.04	0.954	1.88

2.3.2 BMC 添加量的影响

本次工作研究了不同吸附剂/卤水的质量体积比下 BMC 对真实卤水中 Li⁺ 的吸附性能, 结果如图 10 所示。BMC 用量增加一定幅度可有效提高卤水对 Li⁺ 的吸附率, 当固液比为从 0.4 g/25 mL 增加到 1.0 g/25 mL 时, BMC 对卤水中 Li⁺ 的吸附率从

31.56% 增加到 86.38%, 继续增加吸附剂用量, Li⁺ 的吸附率变化较小。表 6 为吸附剂添加量为 1.0 g/25 mL 时, Li⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度和对应的吸附率。从表 6 数据可知, BMC 对实际卤水中的 Li⁺ 具有选择性吸附作用。

2.3.3 吸附材料再生和循环利用

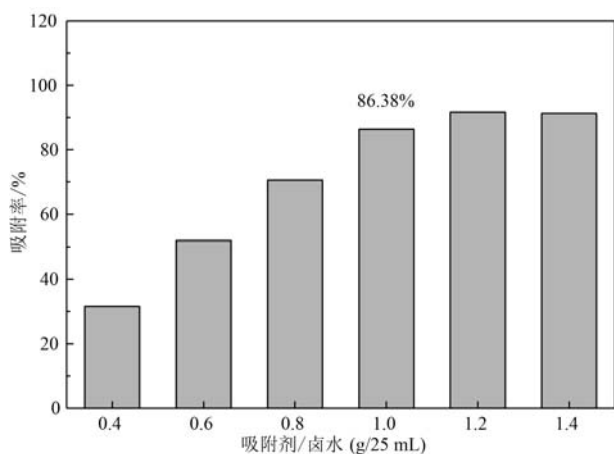
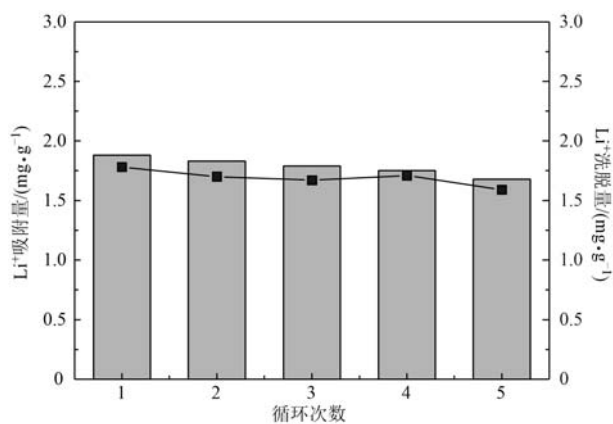
图 10 BMC 添加量对卤水中 Li^+ 吸附率影响Fig. 10 Effect of BMC additions on Li^+ adsorption in brine

表 6 吸附前后卤水组成 (吸附剂添加量 = 1.0 g/25 mL)

Table 6 The composition of brine before and after adsorption (adsorbent/brine = 1.0 g/25 mL)

吸附剂	离子	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		吸附率/%
		吸附前	吸附后	
BMC	Li^+	86.20	11.74	86.38
	Na^+	23 265.00	23 157.25	0.46
	K^+	7 211.60	7 160.46	0.71
	Ca^{2+}	4 441.70	4 412.78	1.01
	Mg^{2+}	299.28	295.12	1.39

吸附剂吸附-洗脱过程中, Li^+ 吸附能力呈现一定程度的下降, 经过 5 次再生后, BMC 对 Li^+ 的吸附量从 1.88 mg/g 降至 1.68 mg/g (图 11), 降幅为 10.64%, 这可能是由于在多次的吸附-解吸过程中, 吸附剂的活性位点被卤水中阳离子占据。结合表 6

图 11 BMC 对 Li^+ 的 5 次循环吸附和解吸Fig. 11 5 cycles of Li^+ adsorption and desorption by BMC

中 BMC 吸附后, 卤水中对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度变化和吸附率可知, Mg^{2+} 在吸附-解吸过程中可能起到主要的负面作用 (Zhong *et al.*, 2021)。此外, 解吸过程中, BMC 对 Li^+ 解吸率保持在 90% 以上, 表明 BMC 具备良好的吸附-解吸性能和再生能力。

2.3.4 洗脱液中 Li^+ 的富集

本节研究中使用的用于 Li^+ 富集的溶液为第 5 次解吸后的洗脱液, 采用离子交换树脂去除洗脱液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 洗脱液中 Li^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度分别为 340.60、0.08 和 0.06 mg/L 。沉淀过程中采用的是 10 g/L Na_2CO_3 溶液, 用量为 Li^+ 转化成 Li_2CO_3 所需 Na_2CO_3 理论值的 1.05 倍。研究中采用蒸发洗脱液的方式控制 Li^+ 溶液浓度, 因此 Li^+ 浓度是蒸发后液体中实际的 Li^+ 浓度。

不同浓度 Li^+ 下 Li_2CO_3 产率随时间变化关系如图 12a。如图所示, 在洗脱液浓度为 3 408.0、6 955.1、12 622.2、15 146.7、18 933.3 和 22 720.0 mg/L 的 6 种浓度条件下, 产率随时间的增加而升高, 实验浓度下, Li_2CO_3 最高产率在 80% 以上, 可见 Li^+ 浓度对产率有一定影响。此外低浓度条件下产率达到最高需要时间更长, 这是由于高浓度下反应推动力更大, 从而缩短了沉淀所需时间。 Li^+ 浓度为 3 408.0 和 6 955.1 mg/L 时, Li_2CO_3 产率达到最大所需时间相近, 为 360 min 左右。当 Li^+ 浓度为 12 622.2 和 15 146.7 mg/L 条件下, 所需时间约 300 min。 Li^+ 浓度为 18 933.3 和 22 720.0 mg/L 条件下, 所需时间约为 240 min。可见浓度 Li^+ 浓度为 18 933.3 和 22 720.0 mg/L 在保证较高 Li_2CO_3 产率下需要时间最短。

采用 SEM 和 XRD 对 Li^+ 浓度为 18 933.3 mg/L 、反应 240 min 的 Li_2CO_3 进行表征和分析。图 12b 为商用分析纯的 Li_2CO_3 和本研究中制备的 Li_2CO_3 的 XRD 谱图, 由图可以看出, 两者的衍射峰均较为尖锐, 且特征峰的位置和峰强度无明显差异, 此外, 对比两者可见, 研究制备的 Li_2CO_3 无杂峰, 表明制备的 Li_2CO_3 与商用 Li_2CO_3 具备几乎相同的晶体结构和成分。

商用分析纯的 Li_2CO_3 和本研究中制备的 Li_2CO_3 具备相似的形貌特征 (图 12c、12d), 颗粒尺寸差异不大, 且均为表面平整的不规则多边形的颗粒, 并堆积分布。可见本研究中的方法能制备与商用分析纯相当的 Li_2CO_3 。

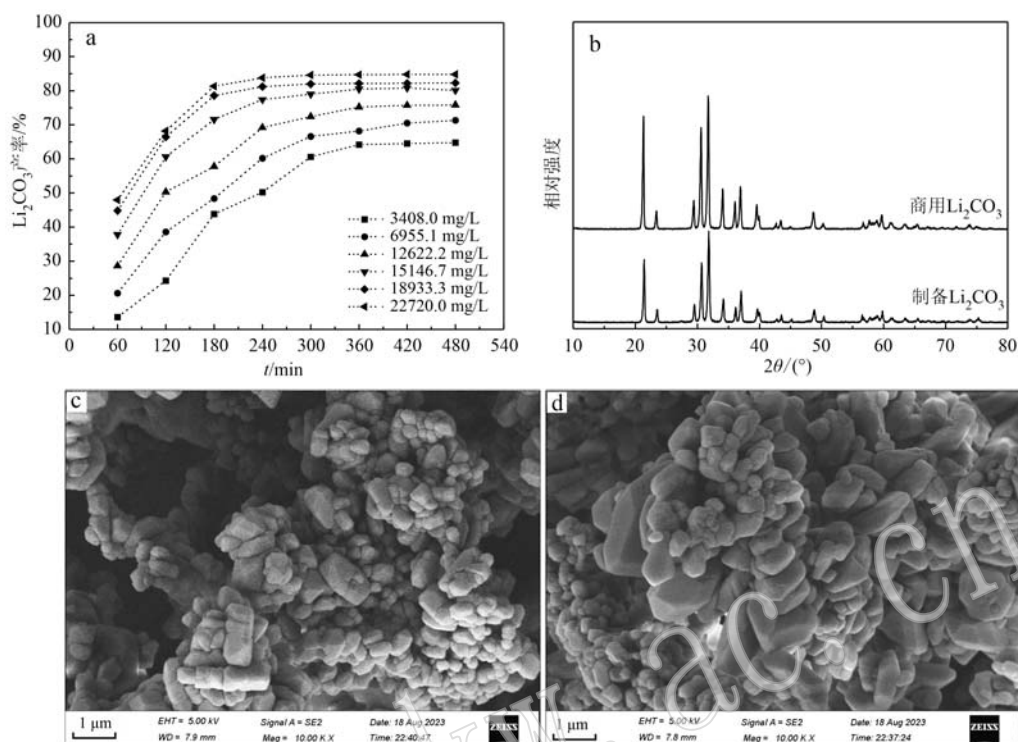


图 12 不同浓度 Li^+ 下 Li_2CO_3 产率随时间变化关系图(a)、商用 Li_2CO_3 和本研究制备的 Li_2CO_3 的 XRD 谱图(b)、商用 Li_2CO_3 的 SEM 图(c)和制备的 Li_2CO_3 的 SEM 图(d)

Fig. 12 Li_2CO_3 productivity at different time under different Li^+ concentrations(a), XRD spectra of commercial Li_2CO_3 and prepared Li_2CO_3 (b), SEM images of commercial Li_2CO_3 (c) and prepared Li_2CO_3 (d)

3 结论

(1) 本研究制备的铝土矿基矿物复合材料(BMC)能用于模拟 Li^+ 溶液和川宣地 1 井深部卤水中 Li^+ 的分离和富集, XRD、SEM、TOF-SIMS、BET 和 FT-IR 的分析结果表明, BMC 是一种以 $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的矿物材料。相比于铝土矿原料, BMC 的组分和理化性质明显改变。

(2) 模拟 Li^+ 溶液吸附过程符合拟二级动力学模型和 Langmuir 模型, 298 K 下 Li^+ 饱和吸附容量为 2.78 mg/g。川宣地 1 井深部卤水中 Li^+ 分离和富集研究表明, BMC 对 Li^+ 分离具有良好的选择性, 且用量 1.0 g/25 mL 时, 卤水中 Li^+ 的分离率达到 86.38%。经过 5 次循环利用后, 吸附容量保持在原有的 89.36%。

(3) 除杂后的洗脱液经浓缩后, 采用 Na_2CO_3 沉淀的方式对洗脱液中 Li^+ 进行富集, Li_2CO_3 产率最高可超过 80%, 该方式制备的 Li_2CO_3 与商用分析纯

Li_2CO_3 具备相当的性质, 表明 BMC 在川宣地 1 井深部卤水提锂方面具备一定应用潜力。

References

- Altundoğan H S and Tümen F. 2002. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1): 77~85.
- Chen J, Lin S and Yu J G. 2020. Quantitative effects of Fe_3O_4 nanoparticle content on Li^+ adsorption and magnetic recovery performances of magnetic lithium-aluminum layered double hydroxides in ultrahigh Mg/Li ratio brines [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 388: 122101.
- Cherukumilli K, Maurer T, Hohman J N, *et al.* 2018. Effective remediation of groundwater fluoride with inexpensively processed indian bauxite[J]. *Environmental Science & Technology*, 52(8): 4 711 ~ 4 718.

- Debasish M, Debaraj M and Ho P K. 2008. A laboratory scale study on arsenic(V) removal from aqueous medium using calcined bauxite ore [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(6): 683~689.
- Ding Tao, Zheng Mianping, Zhang Xuefei, *et al.* 2020. Development of lithium extraction technology and industrialization in brines of salt lake [J]. *Science & Technology Review*, 38(15): 16~23 (in Chinese with English abstract).
- Faghihian H and Mohammadi M H. 2013. Surface properties of pillared acid-activated bentonite as catalyst for selective production of linear alkylbenzene[J]. *Applied Surface Science*, 264: 492~499.
- Gu H N, Guo T F, Wen H J, *et al.* 2020. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone [J]. *Minerals Engineering*, 145: 106076.
- Guo X Y, Cao X, Huang G Y, *et al.* 2017. Recovery of lithium from the effluent obtained in the process of spent lithium-ion batteries recycling [J]. *Journal of Environmental Management*, 198: 84~89.
- Hashemi B, Shamsipur M and Seyedzadeh Z. 2016. Synthesis of ion imprinted polymeric nanoparticles for selective pre-concentration and recognition of lithium ions [J]. *New Journal of Chemistry*, 40(5): 4 803~4 809.
- Hu F P, Lin S, Li P, *et al.* 2020. Quantitative effects of desorption intensity on structural stability and readsorption performance of lithium/aluminum layered double hydroxides in cyclic Li^+ extraction from brines with ultrahigh Mg/Li ratio [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(30): 13 539~13 548.
- Huang W Y, Yu X, Tang J P, *et al.* 2015. Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217: 225~232.
- Kamran U and Park S J. 2022. Hybrid biochar supported transition metal doped MnO_2 composites: Efficient contenders for lithium adsorption and recovery from aqueous solutions [J]. *Desalination*, 522: 115387.
- Malakootian M, Javdan M and Iranmanesh F. 2017. Use of bauxite from active Iranian mines for the removal of fluoride from drinking water [J]. *Environmental Health Engineering and Management*, 4(4): 217~224.
- Lan Ye, Wang Yuhua and Hu Yemin. 2007. Mechanisms on the Adsorption of Chromium(VI) with Modified Bauxite Flotation Tailings by FeCl_3 [J]. *Journal of Hunan University of Science And Technology: Natural Science Edition*, 22(1): 102~106 (in Chinese with English abstract).
- Qian J F, Henderson W A, Xu W, *et al.* 2015. High rate and stable cycling of lithium metal anode [J]. *Nature communications*, 6(1): 1~9.
- Rivera R M, Xakalash B, Ounoughene G, *et al.* 2019. Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue [J]. *Hydrometallurgy*, 184: 162~174.
- Salifu A, Petrusevski B, Mwampashi E S, *et al.* 2016. Defluoridation of groundwater using aluminum-coated bauxite: Optimization of synthesis process conditions and equilibrium study [J]. *Journal of Environmental Management*, 181: 108~117.
- Sheng Bingchun, Yu Jianguo and Lin Sen. 2023. Study on lithium resource separation from underground brine with high concentration of sodium by aluminum-based lithium adsorbent [J]. *CIESC Journal*, 74(8): 3 375~3 385 (in Chinese with English abstract).
- Su Huanhuan, Kang Zeshuang, Yan Kun, *et al.* 2023. Experimental study on recovery of silicate minerals from bauxite by flotation [J]. *Light Metals*, 5: 1~10 (in Chinese with English abstract).
- Sun D S, Zhu Y Z, Meng M J, *et al.* 2017. Fabrication of highly selective ion imprinted macroporous membranes with crown ether for targeted separation of lithium ion [J]. *Separation and Purification Technology*, 175: 19~26.
- Sun N, Dou P J, Zhai W T, *et al.* 2022. Polyethylene separator supported thin-film composite forward osmosis membranes for concentrating lithium enriched brine [J]. *Water Research*, 216: 118297.
- Sun Y, Wang Q, Wang Y H, *et al.* 2021. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine [J]. *Separation and Purification Technology*, 256: 117807.
- Swain B. 2017. Recovery and recycling of lithium: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 172: 388~403.
- Thole B, Mtalo F and Masamba W. 2012. Groundwater defluoridation with raw bauxite, gypsum, magnesite, and their composites [J]. *Clean-Soil Air Water*, 40(11): 1 222~1 228.
- Valeev D, Shoppert A, Dogadkin D, *et al.* 2023. Extraction of Al and rare earth elements via high-pressure leaching of boehmite-kaolinite bauxite using NH_4HSO_4 and H_2SO_4 [J]. *Hydrometallurgy*, 215: 105994.
- Wang Ding, Hu Yujia, Li Zhonglin, *et al.* 2023. Adsorption performance of lithium-aluminum layered hydroxide for lithium [J]. *Hydrometallurgy of China*, 42(1): 37~44 (in Chinese with English abstract).
- Wang H Y, Zhong Y, Du B Q, *et al.* 2018. Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process [J]. *Hydrometallurgy*, 175: 102~108.
- Wang Z H, Shen D K, Shen F, *et al.* 2016. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar [J]. *Chemosphere*, 150: 1~7.
- Wiśniewska M, Fijałkowska G, Ostolska I, *et al.* 2018. Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural

- and synthetic zeolites applying poly (acrylic acid) [J]. *Journal of Cleaner Production*, 195: 821~830.
- Xu P, Wang W, Qian X M, *et al.* 2019. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio [J]. *Desalination*, 449: 57~68.
- Zhang C, Li Y Q, Wang F H, *et al.* 2017. Performance of magnetic zirconium-iron oxide nanoparticle in the removal of phosphate from aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 396: 1 783~1 792.
- Zhang G T, Hai C X, Zhou Y, *et al.* 2022. Al and F ions co-modified $\text{Li}_1.6\text{Mn}_1.6\text{O}_4$ with obviously enhanced Li^+ adsorption performances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 450: 137912.
- Zhang L Y, Zhou D L, Yao Q Q, *et al.* 2016. Preparation of H_2TiO_3 -lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance [J]. *Applied Surface Science*, 368: 82~87.
- Zhang Y, Hu Y H, Sun N, *et al.* 2019. A novel precipitant for separating lithium from magnesium in high Mg/Li ratio brine [J]. *Hydrometallurgy*, 187: 125~133.
- Zhang Yongsheng, Xing Enyuan, Su Kui, *et al.* 2020. New Progress in Finding Lithium-rich Potassium Brine in Triassic Period in CXD 1 well [EB/OL]. (2020-9-14). https://www.cgs.gov.cn/gzdt/zs-dw/202009/t20200914_654735.html (in Chinese).
- Zhang Y S, Zhang J, Wu L, *et al.* 2021. Extraction of lithium and aluminium from bauxite mine tailings by mixed acid treatment without roasting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 404: 124044.
- Zhang Yongsheng and Zheng Mianping. 2021. Metallogenic models of potassium ore deposits in China and demonstration of deep exploration technology [J]. *Earth Science Frontiers*, 28(6): 1~9 (in Chinese with English abstract).
- Zhao B, Qian Z Q, Guo M, *et al.* 2021. The performance and mechanism of recovering lithium on $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adsorbents influenced by (110) and (111) facets exposed [J]. *Chemical Engineering Journal*, 414: 128729.
- Zhao C L, He M M, Cao H B, *et al.* 2019. Investigation of solution chemistry to enable efficient lithium recovery from low concentration lithium-containing wastewater [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14: 639~650.
- Zheng Mianping and Hou Xianhua. 2017. Comprehensive utilization of Qinghai Salt Lake resources and sustainable development strategy [J]. *Science & Technology Review*, 35(12): 11~13 (in Chinese with English abstract).
- Zhong J, Lin S and Yu J G. 2021. Li^+ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines [J]. *Desalination*, 505: 114983.
- Zhou Z Y, Fan J H, Liu X T, *et al.* 2020. Recovery of lithium from salt-lake brines using solvent extraction with TBP as extractant and FeCl_3 as co-extraction agent [J]. *Hydrometallurgy*, 191: 105244.
- Zhu X L, Yue H H, Sun W J, *et al.* 2021. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves [J]. *Separation and Purification Technology*, 274: 119099.

附中文参考文献

- 丁涛, 郑绵平, 张雪飞, 等. 2020. 盐湖卤水提锂技术及产业化发展 [J]. *科技导报*, 38(15): 16~23.
- 兰叶, 王毓华, 胡业民. 2007. 铝土矿浮选尾矿的 FeCl_3 改性及对铬(VI)吸附的机理研究 [J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 22(1): 102~106.
- 盛冰纯, 于建国, 林森. 2023. 铝基锂吸附剂分离高钠型地下卤水锂资源过程研究 [J]. *化工学报*, 74(8): 3 375~3 385.
- 苏欢欢, 康泽双, 闫琨, 等. 2023. 铝土矿中硅酸盐矿物浮选回收试验研究 [J]. *轻金属*, 5: 1~10.
- 王丁, 胡雨佳, 李中林, 等. 2023. 层状铝氢氧化物吸附锂的性能试验研究 [J]. *湿法冶金*, 42(1): 37~44.
- 张永生, 邢恩袁, 苏奎, 等. 2020. “川宣地1井”三叠纪富锂钾卤水找矿新进展 [EB/OL]. (2020-9-14). https://www.cgs.gov.cn/gzdt/zs-dw/202009/t20200914_654735.html.
- 张永生, 郑绵平. 2021. 中国钾盐矿产基地成矿规律与深部探测技术示范 [J]. *地学前缘*, 28(6): 1~9.
- 郑绵平, 侯献华. 2017. 青海盐湖资源综合利用与可持续发展战略 [J]. *科技导报*, 35(12): 11~13.