

焙烧–碱浸–吸附耦合强化粉煤灰高效提锂

黄起焱^{1,2}, 刘畅^{1,2}, 郝佳瑜^{1,2,3,4}, 李治华^{1,2,3,4}, 徐文华^{1,2,3,4}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学 中原关键金属实验室, 郑州 450001; 3. 关键金属选冶与高纯制程全国重点实验室, 郑州 450001; 4. 关键金属矿产超常富集提取教育部重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 我国粉煤灰富含锂且年产量大, 对其进行开发利用对保障新能源产业可持续发展意义重大。然而, 粉煤灰中的锂品位较低, 且主要赋存于化学性质稳定的玻璃相中, 传统方法难以高效、选择性提取。针对这一技术瓶颈, 本研究提出一种集“活化焙烧–温和碱浸–吸附分离”于一体的多级提锂新策略。首先, 将粉煤灰与硫酸钠混合, 在 900 °C 下焙烧 2 h, 有效破坏玻璃相中的 Si–O–Al 键, 使晶格重构, 实现了锂及其载体矿物的热活化转型。随后, 焙砂再经温和碱浸(1 mol·L⁻¹ NaOH、70 °C、液固比 5 : 1)选择性释放锂离子。最后, 利用对锂具有特殊记忆效应的钛酸锂离子筛进行吸附, 实现了锂与杂质的高效特异性分离。新工艺的总锂回收率(R_{total})达 73.20%, $\alpha_{\text{Li/M}}$ 分离系数超 96, 所得净化液经富集后可直接制得纯度为 99.02% 的磷酸锂产品, 实现了粉煤灰锂资源的精准提纯。本研究为我国巨量粉煤灰的高值化利用及非常规锂资源的开发提供了一条绿色、高效的新思路, 具有重要的工业应用前景。

关键词: 粉煤灰; 活化焙烧; 温和碱浸; 钛基吸附; 选择性提锂

中图分类号: TQ131; O6-332

文献标志码: A

Integrated Roasting–Alkali Leaching–Adsorption Strategy for Highly Efficient Lithium Extraction from Coal Fly Ash

HUANG Qihan^{1,2}, LIU Chang^{1,2}, HAO Jiayu^{1,2,3,4}, LI Zhihua^{1,2,3,4}, XU Wenhua^{1,2,3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. State Key Laboratory of Critical Metals Beneficiation, Metallurgy and Purification, Zhengzhou 450001, China; 4. The Key Lab of Critical Metals Minerals Supernormal Enrichment and Extraction, Ministry of Education, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Since a vast amount of coal fly ash (CFA) with rich lithium was produced domestically each year, the extraction of this resource is of great importance for supporting the sustainable development of the new energy. However, conventional methods for lithium extraction from CFA are constrained by efficiency and selectivity, owing to the low grade of lithium and its encapsulation within a chemically stable glass phase. To overcome this technical bottleneck, this study proposes a novel multi-stage lithium extraction strategy integrating "activation roasting–mild alkaline leaching–adsorption separation." First, CFA was mixed with sodium sulfate and roasted at 900 °C for 2 h. This high-temperature roasting effectively disrupted the Si–O–Al bonds within the glass phase, inducing lattice reconstruction and enabling the thermal activation of lithium and its host minerals. Subsequently, the calcine underwent mild alkaline leaching (1 mol·L⁻¹ NaOH, 70 °C, liquid-to-solid ratio of 5 : 1) to achieve the selective release of lithium ions. Finally, a lithium titanate ion sieve, known for its specific memory effect towards lithium, was employed for adsorption, accomplishing the highly efficient and specific separation of lithium from impurities. The new process achieved a total lithium recovery of 73.20%

收稿日期: 2025-11-26; 收到修改稿日期: 2026-02-15; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 河南省科技研发计划联合基金 (242301420043); 国家自然科学基金(52404367); 中原关键金属实验室“高峰”攀登科技计划优秀青年科学家项目(GJJSFGFYQ202423)

Natural Science Foundation of Henan Province (242301420043); National Natural Science Foundation of China (52404367); Project of Zhongyuan Critical Metals Laboratory (GJJSFGFYQ202423)

作者简介: 黄起焱(2001 –), 女, 硕士研究生. E-mail: 15937751770@163.com

HUANG Qihan (2001 –), female, Master candidate. E-mail: 15937751770@163.com

通信作者: 徐文华 副研究员. E-mail: xuwenhua@zzu.edu.cn

XU Wenhua, associate professor. E-mail: xuwenhua@zzu.edu.cn

and a lithium/impurity separation factor exceeding 96. The purified solution can be concentrated to directly produce lithium phosphate with a purity of 99.02%, enabling the precise purification of lithium from CFA. This work provides a potential green and efficient approach for the high-value utilization of China's vast CFA reserves and the development of unconventional lithium resources.

Key words: coal fly ash; activation roasting; mild alkaline leaching; titanium-based adsorbent; selective lithium extraction

新能源行业的快速发展使得锂盐需求激增^[1-3]。我国是全球最大的锂消费国,年需求量达 80 万吨以上。然而,锂盐的对外依存度高达 75.7%^[4-7],这主要归因于我国常规锂资源中约 80%赋存于盐湖卤水中,盐湖提锂作为钾肥生产的副产品,其产量受钾肥生产制约,产能释放有限。因此,寻求非常规锂资源已成为保障锂盐安全供应的方向。值得注意的是,我国作为煤炭消费大国,每年燃煤产生的粉煤灰(CFA, Coal fly ash)高达数亿吨,其中锂含量普遍高达几十甚至几百毫克/公斤^[8-14]。如能高效提取粉煤灰中的锂,每年有望获得数十万吨锂盐,这将极大缓解我国锂盐高度依赖进口的局面^[15-16]。

锂在粉煤灰中并非以独立矿物形式存在,主要赋存于铝硅酸盐矿物中。铝硅酸盐则主要由莫来石、玻璃体或无定形相交织而成,空间网络极其稳定^[17-19]。因此,从惰性粉煤灰中提锂的关键在于破坏其中的 Si-O-Al 键,将致密、惰性的铝硅酸盐玻璃体转化成一系列可被酸/碱浸出的化合物,进而释放锂离子^[20-23]。具体地,利用金属离子在高温条件下与硅、铝反应生成金属硅酸盐和铝酸盐的特性,向粉煤灰中加入 NaF、NaCl、CaCl₂、CaO、Na₂CO₃、(NH₄)₂SO₄ 等添加剂进行高温活化,可促进铝硅酸盐三维网络骨架解离,强化释锂过程^[21, 24-26]。其中,氟化焙烧可在较低温度下实现铝硅酸盐解聚,但氟化物的毒性限制了其大规模应用^[26]。此外,氯化焙

烧易腐蚀设备;钙化焙烧易产生大量硅钙渣;纯碱焙烧虽可减少硅钙渣量,却面临高能耗的问题^[27]。相比之下,硫酸铵焙烧具有更低的焙烧温度,同时可有效减少硅钙渣的生成。然而,硫酸铵分解极易产生氨气和腐蚀性的二氧化硫气体,操作环境差,亟需采用更温和的硫酸盐替代硫酸铵^[28-30]。

针对粉煤灰锂含量低、赋存相稳定且传统提取工艺选择性差等难题,本研究提出了一种基于“活化焙烧-温和碱浸-吸附分离”的提锂工艺。首先,采用 Na₂SO₄ 辅助焙烧对 CFA 进行活化预处理,利用物相转变使莫来石及玻璃相转化为方钠石活性矿相,以促进锂离子的释放与浸出。随后,利用氢氧化钠溶液对焙砂进行浸出,实现了锂离子的有效溶出。针对得到的碱性浸出液,进一步利用纳米片状钛酸锂离子筛进行选择性吸附研究,并系统考察了工艺参数对锂回收效率的影响。通过揭示工艺过程中的矿相演变与锂元素的迁移规律,旨在为粉煤灰中锂资源的高效梯级回收提供实验依据与理论支撑。

1 实验方法

本研究所提粉煤灰制备磷酸锂新工艺主要分四步:硫酸钠焙烧、焙砂碱浸、钛酸锂吸附提锂以及沉淀法制备磷酸锂产品,具体流程见图 1。

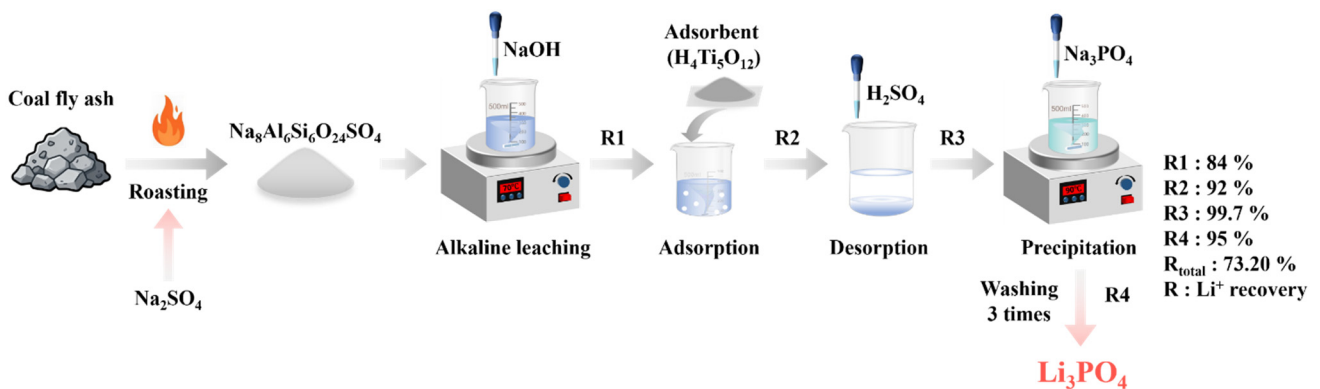


图 1 锂提取工艺全流程图

Fig. 1 Flowchart of the entire lithium extraction process

1.1 粉煤灰-硫酸钠混合焙烧

粉煤灰(新密市通用新能源有限公司, 表1)和硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)混合焙烧, 在空气气氛管式炉中焙烧得到焙砂, 研究硫酸钠与粉煤灰质量比(0.6:1、1:1、1.2:1、1.4:1)、焙烧温度(700、800、900、1000 °C)、焙烧时间(1、2、3 h)等参数对锂浸出率(R_1)的影响, 得到最佳焙烧条件。

1.2 焙砂碱浸

将焙砂置于 NaOH(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶液中, 研究碱浓度(1、2、3、5 mol·L⁻¹)、浸出温度(25、50、70、80、90 °C)以及液固比(2:1、3:1、5:1、10:1)等碱浸参数对 R_1 的影响, 得到最佳碱浸条件。

1.3 钛酸锂吸附剂制备及吸附

1.3.1 钛酸锂吸附剂制备

采用水热法结合高温煅烧工艺制备钛酸锂(Li₄Ti₅O₁₂)吸附剂。首先, 将 17.36 mL 钛酸四丁酯(>99%, 上海麦克林生物化学有限公司)水溶液加入 17 mL 无水乙醇(优级纯, 天津市永大化学试剂有限公司)中, 在持续搅拌条件下再缓慢滴加 22.5 mL 2 mol·L⁻¹ 的 LiOH(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶液。继续搅拌 0.5 h 后将白色悬浊液在 180 °C 水热反应釜中反应 12 h。待冷却至室温后, 将反应混合液抽滤分离, 所得白色固体产物水洗后在 80 °C 干燥箱烘干。固体研磨后在空气气氛、700 °C 管式炉中煅烧 6 h 得到钛酸锂粉末。

1.3.2 锂离子选择性吸附

首先对钛酸锂前驱体进行酸洗处理。80 °C 条件下按 10:1 的液固比将粉末置于 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸(优级纯, 上海麦克林生物化学有限公司)溶液中, 搅拌 6 h 后抽滤, 所得固体水洗至中性, 烘干备用。然后将酸洗后钛酸锂置于最佳碱浸条件下(1.2)得到的浸出液中, 在 50 °C 下搅拌 2 h(固液比 1:100), 进行吸附实验。

1.4 磷酸锂产品制备

依据 1.3.2 节所述工艺进行多级吸附-解吸富集实验, 收集第四次循环后所得的富锂解吸液($c(\text{Li}^+)=6.36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)为处理对象, 1.5 mol·L⁻¹ 磷酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)为沉淀剂, 90 °C 反应 1 h。所得沉淀经过滤、去离子水洗涤 3 次、70 °C 干燥 12 h 即得磷酸锂产品。

1.5 材料表征与分析

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Malvern Panalytical, Zetium, 英国)对样品的主次量元素组成进行半

定量分析, 采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab SE, Rigaku, 日本)鉴定样品的物相组成与晶体结构。利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS, Sigma560, 英国)观测材料的微观形貌特征, 并配合电子探针显微分析仪(EPMA, EMPA-8050G, Shimadzu, 日本)解析主要元素的微区分布规律。前驱体在升温过程中的热解行为及热稳定性通过热重分析仪(TGA, STA 449, Netzsch, 德国)进行测试。此外, 使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Agilent 5800, America)定量测定溶液中的锂及其他离子浓度。

1.6 相关参数计算

锂离子浸出率利用公式(1)计算^[31]:

$$R_1 = \frac{c \cdot V}{m \cdot \lambda} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_1 为锂离子浸出率(%), c 为浸出液中锂离子浓度(mol·L⁻¹), V 为浸出液体积(L), m 为粉煤灰质量(g), λ 为粉煤灰中锂的质量分数(%)。

钛酸锂的吸附容量利用公式(2)计算^[32-33]:

$$q = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V_t}{m_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为吸附容量(mg·g⁻¹), c_0 、 c_t 分别为初始溶液和 t 时刻溶液中锂离子浓度(mg·L⁻¹), V_t 为溶液体积(L), m_s 为吸附剂用量(g)。

锂与杂质离子的分离系数利用公式(3)计算^[34]:

$$\alpha_{\text{Li}/\text{M}} = \left(\frac{c_{\text{Li}}}{c_{\text{M}}} \right)_t / \left(\frac{c_{\text{Li}}}{c_{\text{M}}} \right)_0 \quad (3)$$

式中, $\alpha_{\text{Li}/\text{M}}$ 为锂与杂质 M 离子(本研究中主要为 Na⁺、Al³⁺、Si⁴⁺)的分离系数, $(c_{\text{Li}}/c_{\text{M}})_t$ 和 $(c_{\text{Li}}/c_{\text{M}})_0$ 分别为 t 时刻和初始锂与 M 离子浓度比。

基于质量守恒定律定义了各阶段的锂回收率。

图 1 中, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_{total} 分别为吸附率、解吸率、沉淀率和总锂回收率。其中, $R_{\text{total}} = R_1 \times R_2 \times R_3 \times R_4$ 。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰-硫酸钠在焙烧过程中的相变行为

本研究采用 Na₂SO₄ 作为焙烧助剂, 通过高温固相反应打破粉煤灰的化学稳定状态(图 2(a))。TG/DTG 结果表明, 相比于纯粉煤灰, Na₂SO₄/CFA(质量比 1.4:1)混合物在 850 °C 左右发生了显著失重(图 2(b, c))。结合不同温度下焙烧产物的 XRD 谱图, 700 和 800 °C 所得焙砂的物相与纯粉煤灰基本一致(图 2(d, e)), 当温度升至 900 °C 时, 焙砂中出现了方钠石(Na₈Al₆Si₆O₂₄SO₄)的特征衍射峰。

进一步结合 EPMA 结果可知(图 2(f, g)), 在 900 °C 高温条件下, 纯粉煤灰焙砂的主要物相为石英(SiO₂)

和铝硅酸盐(Si-O-Al)。相较而言,虽然混合焙烧产物中心区域仍主要为石英和铝硅酸盐,但边缘区域的Na、Al、Si、O和S元素的信号发生了明显重叠,

进一步证明方钠石新相会先在粉煤灰与硫酸钠相接触处生成。上述结果说明 Na_2SO_4 可有效破坏 CFA 中的 Si-O-Al 键,有利于后续浸出(图 2(a))。

表 1 粉煤灰组分

Table 1 Chemical composition of CFA									
Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Li ₂ O
Content/(in mass)	64.22	19.62	1.594	3.42	4.37	3.77	2.36	0.518	0.128

*Li content measured by ICP-OES; Other elements tested by XRF

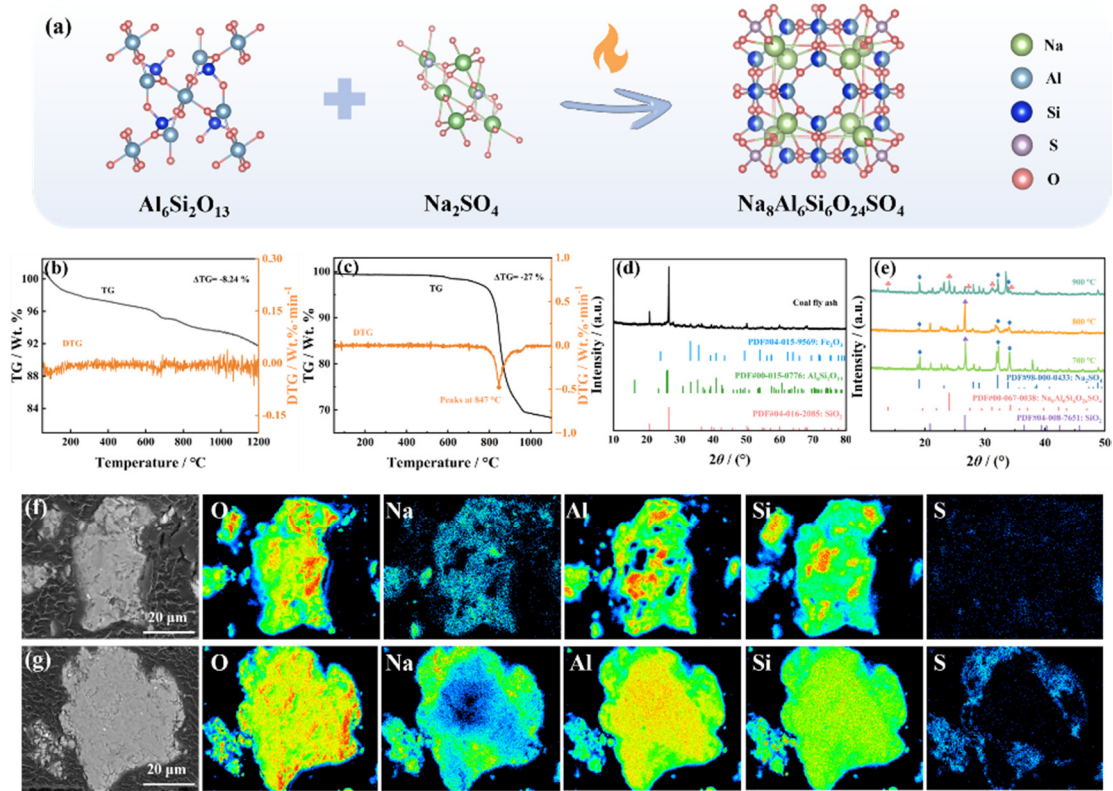


图 2 CFA 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$ 的焙烧过程中的相变行为

Fig. 2 Phase transition behavior during the calcination CFA and $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$

(a) Schematic diagram of the phase transformation mechanism; TG/DTG curves of (b) CFA and (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$; XRD patterns of calcine from (d) CFA and (e) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$; EPMA elemental mapping of calcine from (f) CFA and (g) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$

2.2 粉煤灰-硫酸钠焙砂中锂的碱浸行为

采用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液浸出,保持 10:1 的液固比在 90 °C 浸出 10 h,本节系统研究了焙烧条件对 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$ 焙砂中锂碱浸行为的影响。结果表明,在固定焙烧条件为 900 °C、2 h 下,随着硫酸钠与粉煤灰的质量比从 0.6:1 提高至 1.4:1, R_1 由 39% 提升至 94%(图 3(a))。考虑到继续增加质量比至 1.6:1 时 R_1 无明显提升,故确定最佳质量比为 1.4:1。XRD 谱图(图 3(b))表明,新相 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ 的特征衍射峰随硫酸钠比例的增加而增强,而石英相(SiO_2)的峰则逐渐减弱,说明适当增加硫酸钠有

助于释锂。质量比固定为 1.4:1 后,随着焙烧温度由 700 °C 升到 900 °C, R_1 由 11% 提高至 94%,继续升温至 1000 °C 浸出率无明显变化(图 3(c)),确定 900 °C 为最佳焙烧温度。在 900 °C 下,将焙烧时间延长至 2 h(图 3(d)), R_1 随之提高并达到峰值(94%),说明适当延长有利于锂浸出,而过度焙烧可能出现死烧的情况。此外,XRD 验证了(图 3(e, f))新相 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ 的出现是实现粉煤灰高效提锂的关键^[35]。综上,最佳焙烧条件为:质量比 1.4:1,焙烧温度 900 °C,焙烧时间 2 h。

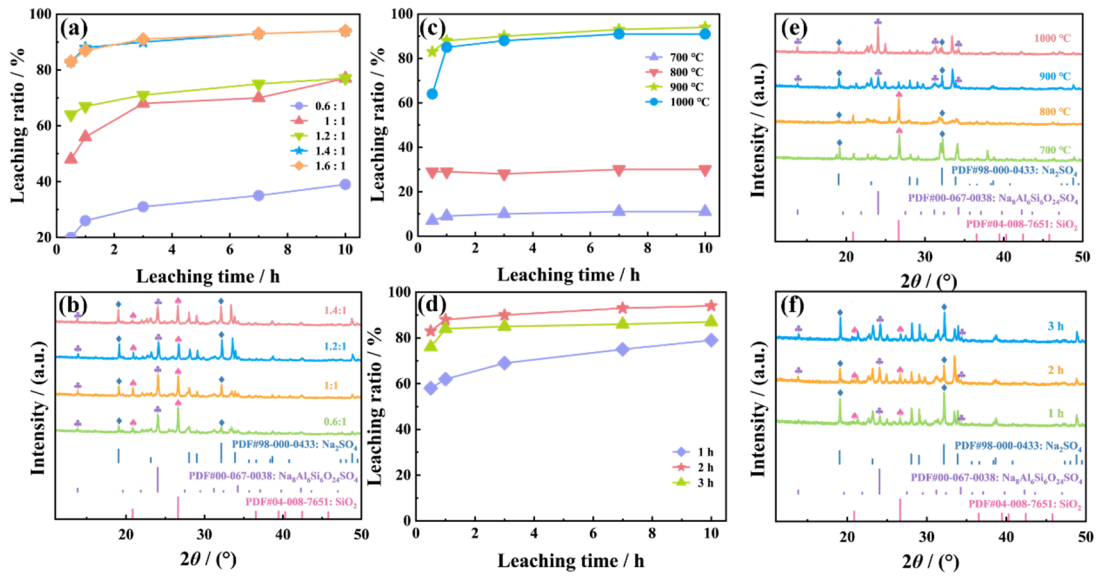


图 3 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$ 混合物在不同焙烧条件下的 R_1 (a, c, d)和对应焙砂的 XRD 谱图(b, e, f)

Fig. 3 R_1 (a, c, d) from the $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CFA}$ mixture under different calcination conditions and XRD patterns of the corresponding calcine (b, e, f)

Colorful figures are available on website

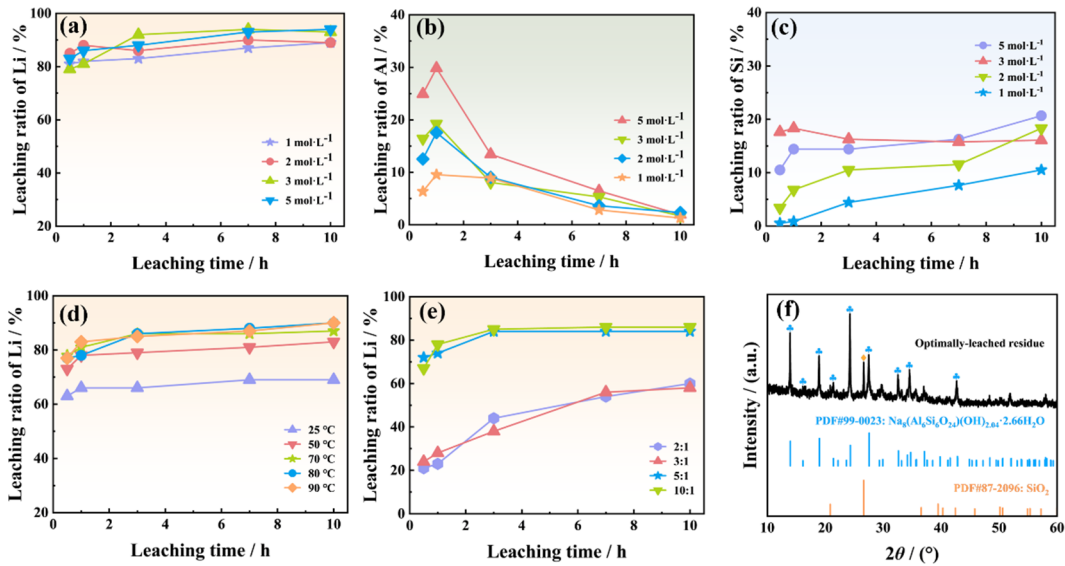


图 4 不同碱浸条件下 Li/AlSi 的浸出行为

Fig. 4 Leaching behavior of Li/AlSi under different alkaline conditions

(a) Leaching ratio of Li, (b) Al and (c) Si under different NaOH concentrations; Leaching behavior of Li under different (d) leaching temperatures and (e) liquid-to-solid ratios; (f) XRD pattern of optimally-leached residue

在最佳焙烧条件基础上进一步探究合适的碱浸参数，浸出液中的杂质含量会对后续吸附分离纯化造成影响，本研究同时综合考虑了锂的浸出率与杂质(Al、Si)的溶出行为(图 4)。研究发现，尽管强碱环境($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH)能将锂浸出率提升至 94%(图 4(a))，但此时铝的共浸出率显著升高至 40%以上，大幅增加了后续分离纯化的负荷(图 4(b))。且在高碱浓度下，溶液中的铝酸根离子易与硅酸根离子发生二次反应，生成难溶的水合铝硅酸钠($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)并沉淀回到渣中^[21,36-37]，导致铝的浸出率随时间延长而出现“先增后降”的现

象。此外，硅的浸出率随碱浓度的增加整体呈现单调上升趋势(图 4(c))。相比之下，采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液浸出时，虽然 R_1 微降至 84%，却将铝的溶出率控制在 10%以下，显著提升了 $\alpha_{\text{Li}/\text{Na}}$ 。此外，图 4(d, e)显示，当温度超过 70°C 或液固比大于 5:1 时，锂浸出率的增幅趋于平缓，表明体系已接近动力学平衡状态，进一步提升碱浸参数对浸出率的贡献十分有限。综上确定最佳工艺条件为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH、 70°C 、液固比 5:1、浸出时间 3 h，在此条件下 R_1 为 84%，而铝、硅等杂质的溶出率均低于 2%，获得了高质量的富锂液。最优浸出渣的 XRD 结

果表明(图 4(f)), 焙烧生成的 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ 已与 NaOH 充分反应, 转化为 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_{2.04} \cdot 2.66\text{H}_2\text{O}$ 。

基于对焙烧与碱浸阶段的综合分析,“活化焙烧-温和碱浸”释锂机制的核心在于: Na_2SO_4 焙烧活化诱导 CFA 中致密、惰性的铝硅酸盐玻璃相发生生物相重构, 通过固相反应生成方钠石($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$)新相, 破坏了原本稳定的硅铝酸盐骨架结构, 实现了锂的初次活化和迁移; 后续的碱浸过程则通过温和和破解方钠石骨架, 实现了锂离子的高效、选择性溶出。

2.3 钛酸锂对碱浸液中锂的选择性吸附行为

本节采用可耐强碱环境的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)分离浸出液中的锂与杂质, 实现锂的特异性捕集^[38-39]。钛酸锂材料选择性提锂的本质是 H^+ 与 Li^+ 的离子交换^[40-42], 因此需先将制得的钛酸锂酸洗获得 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 再以 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为吸附剂进行提锂。由于 2.2 所得一次碱浸液锂浓度较低($0.042 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 为模拟工业循环富集过程, 本研究采用多级循环浸出工

艺(即利用同一浸出液连续浸取 5 批新鲜焙砂), 以此所得的富集液($\text{Li}^+ 0.215 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}^+ 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Al}^{3+} 0.330 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Si}^{4+} 0.171 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)作为钛酸锂吸附分离的原料液。

研究发现, 吸附锂处理后, 溶液锂浓度从 $0.215 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $0.0174 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 锂吸附率 R_2 达 92%(图 5(a))。经酸洗解吸脱锂后, 所得净化后的溶液组成为 $2.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}^+$, $2.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}^+$, $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$, $0.019 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Si}^{4+}$ 。计算发现, 锂的解吸率 R_3 达 99.7%, 锂钠、锂铝和锂硅的分离系数分别为 $209.76(\alpha_{\text{Li}/\text{Na}})$ 、 $176.51(\alpha_{\text{Li}/\text{Al}})$ 和 $96.28(\alpha_{\text{Li}/\text{Si}})$ 。结合 XRD 可知, 锂离子筛在洗脱和吸附/解吸过程中晶体结构基本保持不变, 即保持钛酸锂的单斜晶系结构, 未出现明显的杂相衍射峰或结构坍塌, 表明钛酸锂材料在吸锂-脱锂过程中具有极高的结构稳定性(图 5(b))^[43-44]。如表 2 所示, 经过 5 次吸附/解吸循环测试, 吸附剂的吸附量(q)由 $19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 略微下降至 $17.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率 93.2%), 单周期钛离子的溶损率基本控制在 0.053%以下。

表2 吸附剂的循环稳定测试结果
Table 2 Cycling stability of adsorbent

Cycle number	$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R_3/\%$	Ti^{4+} dissolution rate /%
1	19	99.7	0.04
2	19.2	99.48	0.039
3	18.3	98.6	0.042
4	18	98.05	0.048
5	17.7	97.75	0.053

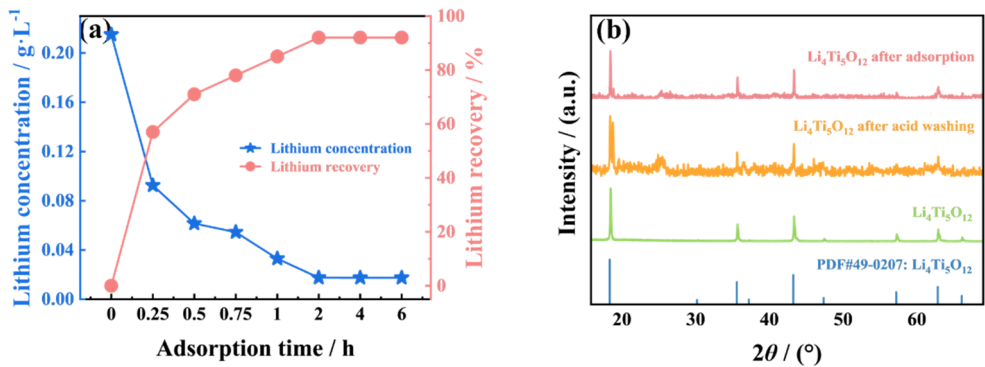


图 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 对碱浸液中锂离子的选择性吸附行为

Fig. 5 Selective adsorption behavior of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ions in alkaline leachate

(a) Lithium concentration and recovery during adsorption process; (b) XRD patterns of samples

2.4 磷酸锂产品的磷酸盐沉淀法制备

尽管在 2.3 节的最佳单次解吸条件下, 锂浓度已达 $2.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 但为了进一步满足沉锂工艺对前驱

体溶液高饱和度的要求($c(\text{Li}^+) > 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[45], 在此基础上进行了多级循环解吸富集。该工艺利用上一级的解吸液对新一批吸附饱和的离子筛进行梯次解吸。如图 6(a)所示, 经 4 级循环富集后, 解吸液中锂浓

度由 $2.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 提升至 $6.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随后以该第 4 级富集解吸液为沉锂母液，缓慢滴加 Na_3PO_4 溶液。沉淀过程中 Li^+ 浓度由 $6.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速降至 $0.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，锂离子沉淀率超过 95%。同时 Na^+ 浓度因沉淀剂引入增至 $33.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，但由于 Na_3PO_4 溶解度远高于 Li_3PO_4 ，未发生明显共沉淀现象(图 6(b, c))。

为进一步提升磷酸锂产品纯度，对粗沉淀进行多次水洗，随着水洗次数的增加，产品的杂质含量显著下降， Li_3PO_4 产品的纯度可达 99.02%，表明洗涤能有效去除产品表面吸附的杂质离子(图 6(d))。

此外，产品的衍射峰与 Li_3PO_4 标准卡片完全匹配(图 6(e))，且微观形貌呈簇状多晶结构，长度约 500 nm，晶面清晰，尺寸分布均匀(图 6(f))。

进一步结合图 1 可知，本研究所提活化焙烧-温和碱浸-吸附分离提锂策略可有效强化粉煤灰的提锂效果，在碱浸过程中， R_1 为 84%，吸附过程中 R_2 为 92%，解吸过程中 R_3 为 99.7%，随后的沉淀工段 R_4 值超过 95%，全流程的总锂回收率 R_{total} 达 73.20%，远高于传统碱浸法(回收率为 55%)^[46]

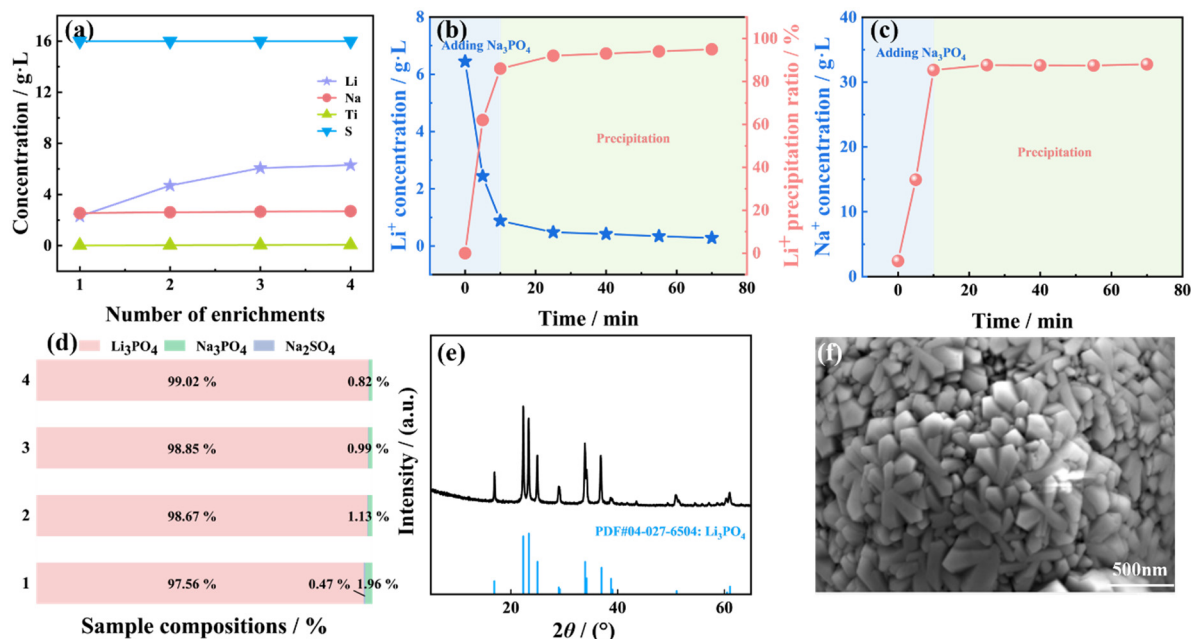


图 6 磷酸盐沉淀法制备磷酸锂

Fig. 6 Phosphate precipitation to prepare lithium phosphate

(a) Evolution of ion concentrations during enrichment; (b) Li^+ concentration, Li^+ recovery rate, and (c) Na^+ concentration during Li_3PO_4 precipitation; (d) Compositions during water washing; (e) XRD pattern and (f) SEM image of obtained Li_3PO_4

3 结论

本研究提出一种集“活化焙烧-温和碱浸-吸附分离”于一体的多级提锂新策略，为粉煤灰的高值化利用提供了新途径。其中，粉煤灰释锂的核心在于首先通过硫酸钠焙烧诱导粉煤灰中惰性的铝硅酸盐玻璃相转变为方钠石($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$)新相，后续再采用温和碱浸选择性解构该新相，进而高效释放锂离子。具体而言，质量比 1:1.4 的粉煤灰/硫酸钠经 900°C 焙烧 2 h 后，所得焙砂在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中 70°C 碱浸 3 h，锂浸出率达 84%。碱浸液再经钛酸锂吸附，锂吸附率为 92%，最终吸附剂解吸所得净化液经富集后可直接制得纯度为 99.02% 的磷酸锂产品。相比于传统碱浸法，新工艺可大幅提高粉煤灰中锂的回收率(73.2%)。制得注意的是，活

化后的粉煤灰中的氧化铝活性较高，易被盐酸浸出，有利于后续进行锂、铝共收。综上，本研究为粉煤灰的高值化利用提供了一条新思路。

参考文献:

- [1] WANG X, WANG, X Y, ZHANG R, *et al.* Hydrothermal preparation and performance of LiFePO_4 by using Li_3PO_4 recovered from spent cathode scraps as Li source. *Waste Management*, 2018, **78**: 208.
- [2] MA Y, LI T, JIANG F, *et al.* Effect of particle size of Li_3PO_4 on LiFePO_4 cathode material properties prepared by hydrothermal method. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, **17**(4): 220453.
- [3] ZHANG Y T, LI X B, LIU Z Y, *et al.* Composite yolk-shell $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@ \text{TiO}_2@ \text{NC}$ material as anode for lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(11): 1221.
- [4] FU X F, ZHU T, HAO X F, *et al.* Global lithium mineral resource exploration, development, supply and demand analysis. *Mineral exploration*, 2025, **16**(1): 245.
- [5] WEN J H, DAI H Z, CHEN C H, *et al.* The supply and demand status and resource guarantee degree of lithium in China. *Geological Bulletin of China*, 2025, **44**(2/3): 245.

- [6] XUE L, CHUN L W, XUE L L, *et al.* Main types, distribution, development and utilization of lithium deposits in China. *Geology in China*, 2024, **51**(3): 811.
- [7] ZHANG Q, HUANG Z Y, LIU B Y, *et al.* Sustainable lithium supply for electric vehicle development in China towards carbon neutrality. *Energy*, 2025, **320**: 135243.
- [8] LIU T, CHEN J H, LI X Y, *et al.* Recycling and resource utilization of coal fly ash: a review. *Separation and Purification Technology*, 2025, **375**: 133791.
- [9] GOLLAKOTA A R K, VOLLI V, SHU C M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: a review. *Science of The Total Environment*, 2019, **672**: 951.
- [10] JIN S X, ZHAO Z H, JIANG S F, *et al.* Comparison and summary of relevant standards for comprehensive utilization of fly ash at home and abroad. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, **621**: 012006.
- [11] GAO K, ILIUTA M C. Trends and advances in the development of coal fly ash-based materials for application in hydrogen-rich gas production: a review. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **73**: 485.
- [12] HANANI ISMAIL A, KUSBIANTORO A, TAJUNNISA Y, *et al.* A review of aluminosilicate sources from inorganic waste for geopolymer production: sustainable approach for hydrocarbon waste disposal. *Cleaner Materials*, 2024, **13**: 100259.
- [13] TIAN X M, GUO Z Q, ZHU D Q, *et al.* Recovery of valuable elements from coal fly ash: a review. *Environmental Research*, 2025, **282**: 121928.
- [14] ZHANG W C, NOBLE A, YANG X B, *et al.* Lithium leaching recovery and mechanisms from density fractions of an Illinois Basin bituminous coal. *Fuel*, 2020, **268**: 117319.
- [15] CHEN J W, YUAN B L, SHI J W, *et al.* Reduced graphene oxide and titania nanosheet cowrapped coal fly ash microspheres alternately as a novel photocatalyst for water treatment. *Catalysis Today*, 2018, **315**: 247.
- [16] WU S M, ZHANG Y L, LIANG H C, *et al.* In-situ electrochemical customization of solid electrolyte interphase for fast-charging and long-cycle-life graphite anodes. *Energy Storage Materials*, 2025, **75**: 104024.
- [17] XU F, QIN S J, HAO L L, *et al.* Mechanistic insights into the co-extraction of lithium and gallium from high-alumina fly ash via Na_2CO_3 roasting and HCl leaching: a thermodynamic perspective. *Separation and Purification Technology*, 2025, **378**: 134698.
- [18] XU F, QIN S J, LI S Y, *et al.* Distribution, occurrence mode, and extraction potential of critical elements in coal ashes of the chongqing power plant. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **342**: 130910.
- [19] HU P P, HOU X J, ZHANG J B, *et al.* Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash. *International Journal of Coal Geology*, 2018, **189**: 27.
- [20] NIE Y M, MA H W, YANG J, *et al.* Mechanism of polymerization during the solidification of fly ash-based geopolymers. *Geoscience*, 2006(2): 340.
- [21] CAO P X, LI G H, JIANG H, *et al.* Extraction and value-added utilization of alumina from coal fly ash via one-step hydrothermal process followed by carbonation. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **323**: 129174.
- [22] ZHIHAN Z H, ZHI W, DONG W, *et al.* A green process for selective REEs recovery from rare earth waste through mechanochemical activation. *Separation and Purification Technology*, 2023, **315**: 123654.
- [23] YANG C N, ZHANG J B, LI S P, *et al.* Mechanisms of mechanochemical activation during comprehensive utilization of high-alumina coal fly ash. *Waste Management*, 2020, **116**: 190.
- [24] DING J, MA S H, XIE Z L, *et al.* Formation mechanism of an undesirable by-product in the mild hydro-chemical process for the extraction of alumina from fly ash and its mitigation. *Hydrometallurgy*, 2019, **186**: 292.
- [25] SHI Y, JIANG K X, ZHANG T A. A cleaner electrolysis process to recover alumina from synthetic sulfuric acid leachate of coal fly ash. *Hydrometallurgy*, 2019, **191**: 105196.
- [26] XU H Q, LIU C L, MI X, *et al.* Extraction of lithium from coal fly ash by low-temperature ammonium fluoride activation-assisted leaching. *Separation and Purification Technology*, 2021, **279**: 119757.
- [27] WU G Q, WANG T, CHEN G, *et al.* Coal fly ash activated by NaOH roasting: rare earth elements recovery and harmful trace elements migration. *Fuel*, 2022, **324**: 124515.
- [28] NSIAH-GYAMBIBI R, SOKAMA-NEUYAM Y A, BOAKYE P, *et al.* Valorization of coal fly ash (CFA): a multi-industry review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, **20**: 12807.
- [29] VILAKAZI A Q, NDLOVU S, CHIPISE L, *et al.* The recycling of coal fly ash: a review on sustainable developments and economic considerations. *Sustainability*, 2022, **14**(4): 1958.
- [30] PRIHUTAMI P, PRASETYA A, SEDIWAN W B, *et al.* Study on rare earth elements leaching from magnetic coal fly ash by citric acid. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2021, **7**: 1241.
- [31] LI C D, LIANG Z P, WANG Y Y, *et al.* Efficient leaching and selective cobalt extraction from waste lithium-ion battery cathodes. *JOM*, 2026, **78**(1): 1053.
- [32] LI J S, YANG X Y, YIN Z L. Recovery of manganese from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium ion batteries and synthesis of lithium ion-sieve. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**: 6407.
- [33] LEE S, PARK H, LEE M, *et al.* Impact of adsorption inhibitory phenomenon of microplastics on lithium recovery using adsorbents from liquid lithium resources. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, **151**: 513.
- [34] GAO Y, ZHANG H P, LEI P L, *et al.* A deep eutectic solvent extraction strategy based on primary ammonium and β -diketone for separating Li from high Na/Li brine. *Desalination*, 2025, **614**: 119123.
- [35] LI S Y, BO P H, KANG L W, *et al.* Activation pretreatment and leaching process of high-alumina coal fly ash to extract lithium and aluminum. *Metals*, 2020, **10**(7):893.
- [36] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A, CRIADO M. Micro-structure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**(6): 1204.
- [37] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **393**: 122383.
- [38] HUANGFU C Y, YU S N, TONG B, *et al.* Efficient lithium extraction from aqueous solutions by MIL-100(Fe): a study on adsorption kinetics, thermodynamics and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2023, **322**: 124365.
- [39] WU F Q, TSENG R L, JUSANG R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **153**(1/2/3): 1.
- [40] ZARGHAMI Z, AKBARI A, LATIF A M, *et al.* Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 2016, **205**: 230.
- [41] TANG M H, HUANG X L, PENG Y Q, *et al.* Hierarchical porous carbon as a highly efficient adsorbent for toluene and benzene. *Fuel*, 2020, **270**: 117478.
- [42] WU Q H, DING Z Z, WANG C J, *et al.* Hollow laminar $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers with polycrystalline property facilitate super-high and ultrafast extraction of lithium ions. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **498**: 155531.
- [43] ZHAO B, QIAN Z Q, QIAO Y J, *et al.* The $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ dehydration behavior influences the Li^+ ion adsorption on $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different facets exposed. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **451**: 138870.
- [44] XIAO C, ZENG L. Thermodynamic study on recovery of lithium using phosphate precipitation method. *Hydrometallurgy*, 2018, **178**: 283.
- [45] DU Z C, LI H Q, BAO W J, *et al.* Reaction mechanism of desilification process of high aluminum fly ash by alkali solution. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, **11**(3): 442.
- [46] HAN H J, HUANG S S, FU B Y, *et al.* Research progress of lithium extraction from fly ash. *Modern Chemical Research*, 2022(15): 16.